

Nanoselüloz üretim teknolojisi

Ayhan Tozluoğlu^{a,*}, Yalçın Çöpür^a, Ömer Özyürek^a, Sema Çıtlak^a

Özet: Son yıllarda teknolojik gelişmeler nanoteknoloji çalışmalarıyla büyük bir atılım göstermiştir. Konu ile ilgili olarak ülkemizde medikal ve tekstil alanlarındaki araştırmalar dikkat çekmektedir. Buna karşılık orman ürünleri alanındaki araştırmalar dünya bazında önem kazanırken ülkemizde konu hakkında oldukça kısıtlı araştırmalar yürütülmektedir. Bu derlemenin amacı orman ürünleri alanında çalışma yapan araştırmacıları nanoselüloz konusunda bilgilendirmektir. Bu derleme kapsamında odunun ana kimyasal bileşenlerinden biri olan selülözün nano boyuta indirilmesi, elde edilen nanoselülozların morfolojik, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanım alanları detaylı olarak irdelemiştir.

Anahtar kelimeler: Nanoteknoloji, Nanoselüloz, Kağıt, Malzeme

Nanocellulose production technology

Abstract: In recent years, technological developments in the area of nanotechnology have dramatically improved the technology. Some research have particularly been accomplished on medical and textile industries in Turkey. Even studies in forest industry on the subject have gained importance in the world, there is so limited research in Turkey. The aim of this review is to inform researches specifically studying on wood science about nanocellulose production and uses. This review includes methods of nanocellulose production from wood cellulose and its physical and morphological and chemical properties. In addition, the nanocellulose utilization areas are detailed.

Keywords: Nanotechnology, Nanocellulose, Paper, Material

1. Giriş

Geçmişten günümüze kadar yapılan tüm çalışmalar insanoğlunun doğayı işleyebildiği oranda medeniyetleştirdiğini göstermektedir. Özellikle yakın zamanda bilim ve teknolojide yaşanan gelişmeler inanılmaz bir seviyeye ulaşmıştır. 1800'lerde yaşanan sanayi devrimi, 1900'lerin başında otomotiv alanında yaşanan büyük gelişmeler ve 1950'lerde fizikte kuantum mekaniği kuramlarının ortaya çıkması ile beraber bilgisayar sektöründe görülen inanılmaz hızlanmalar, bilişim devrimi diyebileceğimiz önemli yenilikler olarak dikkat çekmektedir. Yaşanan bu gelişmeler ile birlikte insanoğlunun malzemeye olan ilgisi gittikçe artmış ve malzeme teknolojisinin toplumların kalkınmasında büyük bir potansiyele sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Günümüzde nanoteknoloji olarak adlandırılan ve maddeyi atomik boyutlarda inceleyip işleme esasına dayanan bu yeni devrim ise oldukça yeni ve tüm dünya bilim adamlarınca araştırma konusu olmuştur. İnsanoğlu son 60 yıl içerisinde metre-milimetre büyüklüğündeki malzemeyi çeşitli yöntemlerle şekillendiren imalat teknolojisinden, atomik düzeyde malzemeyi tasarlayıp yeni moleküller oluşturmaya yönelik bir imalat yöntemine geçmiş ve nanoteknoloji ile tanışmıştır.

Nanoteknoloji günümüzde internetin icadından sonra endüstriyel üretim uygulamalarında en büyük buluş ve bilim adamlarınca ikinci sanayi devrimi olarak kabul edilmektedir. Nanoteknoloji içinde bulunduğumuz yüzyılda global ekonomik büyüme ve gelişmede kritik bir rol

üstlenmektedir. Nanoteknoloji araştırmaları için gelişmiş ülkelerde kamu sektörü oldukça fazla sayıda yatırımlar yapmaktadır. Örneğin ABD'nin Federal Araştırma Fonu (NSF), nanoteknolojinin gelecek yıllar içerisinde birçok kişiye yeni iş alanı oluşturacağını tahmin etmekte olup bu sektöre önümüzdeki yıllarda ortalama 1 milyar \$/yıl bütçe ayracağını bildirmiştir (Candan, 2011). Nanoteknoloji ülkeler için stratejik bir önem taşımaya başlamış olmakla birlikte, gelişmiş ülkeler öncelikli alanlarını belirleyip çalışma ve eğitim programlarını geliştirirken, ülkemizde ise nanoteknoloji araştırmalarının çoğu kurumsal ya da bireysel düzeyde devam etmektedir. Geleceğin teknolojisi olarak kabul gören nanoteknoloji dalında çağın gerisinde kalmak istemeyen ülkemiz, çeşitli ulusal programlar ve yatırımlar ile henüz dünya çapında emeklemekte olan bu teknolojide rekabet edebilecek düzeye gelmek istemektedir. Konu ile ilgili olarak TÜBİTAK tarafından hazırlanan Vizyon 2023 Programına Nanoteknoloji konuları öncelikli alanlardan biri olarak kabul görmüştür.

Ülkemizde hâlihazırda medikal ve tekstil alanlarında konu ile ilgili araştırmalar üniversiteler ve kurumlar bağlamında devam etmektedir. Orman ürünleri alanında nanoteknoloji araştırmaları yapan kurum ve/veya firma sayısı ise yok denecek kadar azdır. Ahşap kompozit levha ve mobilya endüstrisinde yaygın kullanılan termoset ve termoplastik tutkallar, boya, vernik gibi malzeme özellikleri nanopartiküllerin belirli oranlarda bu ürünlere katılması ile geliştirilmektedir (Candan, 2011). Diğer bir çalışmada selülozik nano/makro partiküller ile desteklenmiş stiren

✉ ^a Düzce Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Konuralp Yerleşkesi, Düzce

@ ^{*} **Corresponding author** (İletişim yazarı): ayhantozluoglu@düzce.edu.tr

✓ **Received** (Geliş tarihi): 09.10.2014, **Accepted** (Kabul tarihi): 24.06.2015



Citation (Atıf): Tozluoğlu, A., Çöpür, Y., Özyürek, Ö., Çıtlak, S., 2015. Nanoselüloz Üretim Teknolojisi. Turkish Journal of Forestry, 16(2): 203-219.

DOI: [10.18182/tjf.09718](https://doi.org/10.18182/tjf.09718)

maleik anhidrit (SMA) kompozitlerinin köpüklendirilmesi ve karakterizasyonu araştırılmıştır (Aydemir, 2012). Bir diğer çalışmada ise kavak odunundan nanokristalit üretimi gerçekleştirilmiş ve üretilen nanokristalitin morfolojik yapısı incelenmiştir (Özmen vd., 2013). Buna karşılık yaygın uygulama alanına sahip olan ve bol miktarda ve süreklilik arz eden biyokütleden nanoselüloz üretimi konusunda ülkemizde henüz herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Nanoselüloz lignoselülozik hammadde kaynaklarından elde edilebilen ve fiziksel, kimyasal ve morfolojik özellikleri dolayısıyla elde edilen son ürünlere olumlu etkiler kazandıran ve orman ürünleri alanında bu potansiyeli ile büyük önem arz eden bir hammadde kaynağıdır. Bu çalışma kapsamında ise nanoselülozun üretim yöntemleri ve kullanım yerleri hakkında detaylı bilgiler verilecek olup edinilen bilgilerin ülkemizde bu alanda yürütülecek çalışmalara kaynak olacağı düşünülmektedir.

2. Literatür özetleri

2.1. Nanoteknoloji

Yunanca “nannos” kelimesinden gelen ve “cüce” anlamı taşıyan nano, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri olarak tanımlanmakta ve genellikle metre ile birlikte kullanılmaktadır. Nanometre, 5 ila 10 atomun ardı ardına dizilmesinden oluşan, metrenin 1 milyarda biri ölçüsündeki uzunluğu temsil etmektedir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 50 bin, dna molekülünün ise 2,5 nanometre olduğu düşünüldüğünde, oldukça küçük bir ölçekten bahsedilmektedir (Poole ve Owens, 2003).

Nanoteknoloji ise en az bir boyutu nanometre ölçeğinde olan materyal ve aletlerin tasarımı, sentezi, karakterize edilmesi ve uygulanmasıyla ilgili mühendislik ve bilim dalı şeklinde tanımlanır. Nanometre ölçekli yapıların analizi, nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması, nanometre ölçekli yapıların imalatı, nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi, uygun yöntemler bulunarak nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki bağın kurulması, nano ölçekli cihazların geliştirilmesi nanoteknolojinin başlıca amaçları arasında yer almaktadır (Poole ve Owens, 2003).

Malzemelerin nano-boyutta makrodünyadan farklı davranmaları nanoteknolojiyi ilginç kılan bir unsur haline dönüştürmektedir. Külçe şeklindeki altın başka maddelerle reaksiyona girmek istemezken, nanoboyuttaki altında bu durumun tam tersi gözlemlenmektedir. Kuantum etkileri yüzünden maddeler, nanoboyutta farklı özellikler göstermektedir. Bu özellik yüzünden, bilim adamları malzemelerin nanoboyuttaki hallerini araştırıp, sorunlara çözüm bulmaya çalışmaktadırlar (Buzea vd., 2007).

Nanoteknoloji gelecekte insanlığın kökten değişimlere hazırlıklı olması gerektiğini şimdiden birçok uygulaması ile göstermektedir. Herkesin kendi bilgisayarını ürettiği ve emirler verdiği sistemler düşleyelim. Atomların sonsuz kere tekrar tekrar dönüştürülebilir olması ile birlikte sermayeler, para birimleri, ticaret hayatı ne şekilde şekillenir; bunlar da merak konusudur. Bilim adamlarının hayal ve bilgi dünyasına açık birçok yenilikle, belki de doğada taklit edilemeyen hiçbir şey kalmayacak. Maddelerin nano dünyalarının makro dünyalarından farklı olduğunu

düşündüğümüzde kimyasal birçok reaksiyonun da açığa çıkma olasılığı doğmuş olacaktır (Taniguchi, 1974).

2.1.1. Nanoteknolojinin tarihsel gelişimi

Nanoteknoloji kelimesini ilk defa kullanan Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Taniguchi olmuştur. 1974'de yayınlanan bir makalede Taniguchi'nin tanımı şöyledir: "Nanoteknoloji" genel olarak malzemelerin atom ya da molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır." Nanoteknoloji, kelimesinin ortaya çıkmasından önce fikir olarak dile getirilmiştir. Bunlardan en erkeni Richard Feynman'ın "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmasıdır. Feynman bu konuşmasında atomları ve molekülleri kontrol etmeyi becerebileceğimizden, bunu yapabilmek için de yeni aletlere ihtiyacımız olduğundan bahsetmiştir. Atomik seviyede yer çekimi kuvvetinin öneminin azalacağına, Van der Waals gibi zayıf kuvvetlerin öneminin artacağını da belirtmiştir. Feynman'ın yanında bir başka bir bilim adamı ise Eric Drexler'dir. 1986'da yayınladığı "Yaratma Motorları: Nanoteknolojin Yaklaşan Devri" ve "Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama" kitaplarında istediğimiz maddeyi atom atom dizerek oluşturan nanorobotların varılabileceğini ispat etmeye ve bu teknolojinin etkilerini ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Ayrıca "Yaratma Motorları: Nanoteknolojin Yaklaşan Devri" yayınlanan ilk nanoteknoloji kitabıdır. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş ise Tarama Tünelleme Mikroskobu'nun keşfedilmesidir. Bu mikroskop sayesinde iletken bir yüzeydeki atomların yerleri değiştirilebilmiştir. Bu gelişmeyi 1986'da fullerinelerin ve karbon nanotüplerin keşfi izlemiştir. 2000'de ABD'nin nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu tüm Dünya'nın birçok ülkesinde nanoteknoloji araştırmaları başlamıştır (Taniguchi, 1974; Edwards, 2006).

Son yıllarda nanoteknoloji alanındaki hızlı gelişmeler bu teknoloji ürünlerinin günlük yaşantımıza daha fazla oranda girmesine yol açmaktadır. 2011 yılında nano materyallerin dünyadaki üretimi 1.7 milyar \$ ve son 5 yıl içerisindeki büyüme oranı %10.4 olarak tespit edilmiştir. 2016 yılı itibariyle ise nano materyal pazarının artan uygulama alanları potansiyeline bağlı olarak 5.8 milyar \$ ve büyüme hızının %23'lere ulaşacağı tahmin edilmektedir (Anonim, 2011). Bugün itibariyle 1000'den fazla çeşit nanoteknoloji ürününün günlük kullanılan ürünler arasında yerlerini aldığı görülmektedir. Kir tutmaz bebek elbiseleri, leke tutmaz masa örtüleri, su tutmaz-ıslanmaz-kirlenmez boyalar, tıraş losyonları, güneş kremleri, hatta tanı ve tedavi amacıyla yapılan bir takım ilaç-tıbbi uygulamalar bunlardan bazılarıdır. Nanoteknolojiye dayalı ekonominin 2015 yılında 1 trilyon doları aşacağı tahminleri yapılmaktayken, bu beklentinin 3 trilyon doları aşacağı ifade edilmeye başlanmıştır (Roco, 2005; Anonim, 2008). Nanoteknolojideki bu akıl almaz hızlı gelişmeler bu teknolojinin özünü oluşturan nanopartiküllere dikkatleri çevirmiş ve ilk deneysel gözlemler bu kuşkuyla haklı çıkaracak boyutlara ulaşmaya başlamıştır.

2.1.2. Nanoteknolojinin kullanım alanları

Nanoteknolojinin alanı oldukça geniş ve genişlemektedir. Günümüzde fizik, kimya, biyoloji, bilgisayar, malzeme bilimi, elektronik gibi alanlarda

kullanımının yanında, tıp alanında da oldukça çarpıcı gelişmelere imkân sağlamaya başlamıştır. Bunun yanında, her yeni teknolojiye olduğu gibi, nanomalzemelerin de sağlık ve çevre üzerindeki etkileri merak edilmektedir (Anonim, 2005).

Bu teknolojiyle üretilebilecek birçok mikroskobik aygıtlar belki de damarlarımızda dolaşacak ve birer uzman gibi tedavi sağlayacaklardır. Nano boyuta sahip yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması ile yeni bir nanoskopik dünya ile bir köprü kurulabilecektir. Nanomateryallerin üretimi ile birlikte çok daha dayanıklı ulaşım araçları ve kirlenmeyen, paslanmayan eşyalar; hatta kendi kendini temizleyen giysiler üretilebilecektir. Gelecekte en büyük sorunlardan biri olacak olan kullanılabilir su kaynakları da, bu teknoloji ile kendisini yenileyebilecektir. Belki de yakın bir tarihte insan vücudunda çalışabilecek biyolojik ve farmakolojik bilgisayarlar bu şekilde üretilebilecektir (Anonim, 2013a).

Nanoteknolojinin kullandığımız aletler, bilgisayarlar, yapılar, elbiseler ve materyalleri değiştirecek ve yeni ürünler, piyasalar ve yaşam tarzını gündeme getireceği yapılan birçok çalışma ile desteklenmekte olup devlet ya da devlet büyüklüğündeki işletmeler nanoteknolojiyi mutlaka bir adım ileriye götürecek atılımlar içerisinde olmak zorundadırlar.

2.2. Nanomateryallerin üretim teknikleri

Nanomateryallerin elde edilmesinde 2 yöntem bulunmaktadır. Aşağıdan yukarıya (bottom-up) (Picciotto vd., 2007; Balzani, 2008) ve yukarıdan aşağıya (top-down) (Serkov, 2008) olarak adlandırılan bu iki yaklaşım şu şekilde özetlenebilir. Bottom-up; Aşağıdan yukarıya yaklaşım (küçükten-büyüğe) moleküler nanoteknolojiyi belirtir ve organik veya inorganik yapıları, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder. Bu metot kimyasal sentez veya tam kontrollü mineral gelişime dayalı kimya ve fizik türevli teknolojileri kullanır (Kelsall vd., 2005). Top-down ise; yukarıdan aşağıya yaklaşımı (büyükten-küçüğe), makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade eder. Makroskopik materyallerin nano boyuta dönüşümünde kullanılan mekaniksel (öğütme), kimyasal (kısmi asit veya baz hidrolizi), enzimatik (selüloz, hemiselüloz, pektin ve lignini hidrolize eden enzim muameleleri) ve fiziksel (iyon saçılımı ve yüksek güçlü lazerleri kullanan teknikler) metotları kapsar. Teknolojinin bugünkü seviyesi sebebi ile yapılan çalışmaların birçoğu yukarıdan aşağıya (Top-down) klasmanında değerlendirilmektedir (Kelsall vd., 2005).

2.3. Nanolifler

Nanolifler insan saç telinden birkaç bin kez daha küçük (<100 nm) yapılar olmakla birlikte yalnızca elektron mikroskobu altında tespit edilebilirler. Benzersiz özelliklere sahip olup, bu yapıları çou kez geleneksel fizik kurallarıyla tanımlamak imkânsızdır. Nanolifler geniş bir yüzey alanına sahip olmakla birlikte 1 m²'si 0.1-1 gram ağırlığında gelmektedir (Anonim, 2007).

Nanolifler çoğunlukla polimer solüsyonlarının (PVA (Anonim, 2006) ve PLA (Yamashita vd., 2007) gibi sentetik

polimerler veya bunların karışımları ve selüloz, çitosan, keratin, nişasta veya bunların karışımlarını kapsayan işlenmiş hammaddeler) elektro çekim metodunu kapsayan bottom-up teknolojiyle elde edilmektedir (Fan vd., 2009; Cardamone ve Martin, 2008; Martin vd., 2011; Adomavičiūtė vd., 2009; Alemdar ve Sain, 2008; Šukytė vd., 2010).

Nanoliflerin elde edilmesinde top-down üretim teknikleri de kullanılabilir. Bu durumda biyokütle içerisindeki doğal lifler termal, kimyasal (Fujisawa vd., 2011; Isogai vd., 2011; Iwamoto vd., 2010) veya biyoliflendirme (Hayashi vd., 2005) gibi biyoteknolojik yöntemler kullanılarak nano boyuta parçalanmaktadır.

2.4. Selüloz kaynaklı nanolif üretimi

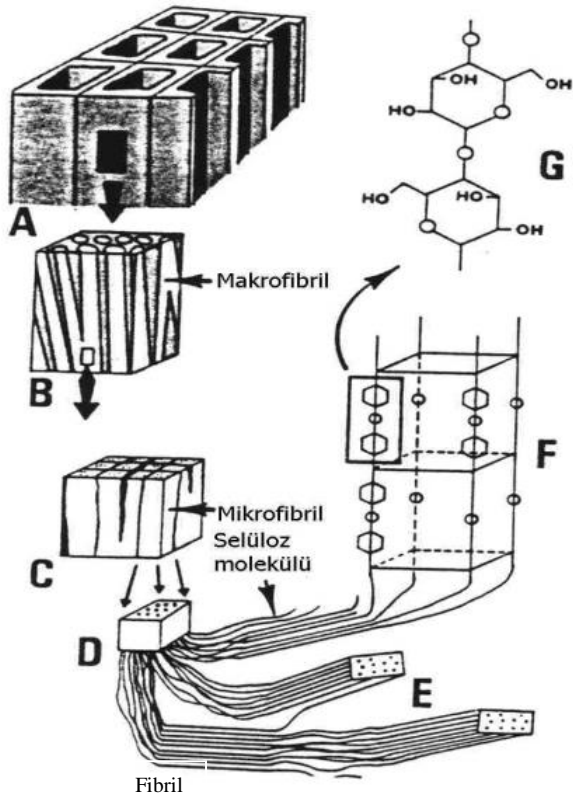
Odun lifleri hücre çeperinin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz (polyoz) ve lignindir. Bunlar büyük moleküllü, yapısal olarak kompleks ve güçlükle analiz edilebilen bileşiklerdir. Hücre çeperinin iskeleti selüloz fibrillerinden (lifleri) meydana gelir. Hemiselüloz, lignin ve pektin buna karşın bu iskeleti çevreleyen ve boşlukları dolduran ara maddeyi meydana getirmektedirler.

Selüloz sistemi, glukoz anhidrit birimlerinden (C₆H₁₀O₅) oluşan zincir biçimindeki selüloz moleküllerinden meydana gelmektedir. Bir selüloz molekülünde ortalama 10.000 glukoz birimi bulunur. Selüloz molekülleri demetler biçiminde bir araya gelerek daha büyük yapılar meydana getirir ve bu yapılar genel olarak fibril olarak isimlendirilmektedir. En küçük demet, elementer fibril olarak adlandırılmakta ve çapı 3.5 nm olup, aynı yönde uzanan 40 selüloz molekülünden meydana gelmektedir. Elementer fibriller de bir araya gelerek daha büyük demetleri, mikro fibrilleri oluştururlar. Onlarda bir araya gelerek lamelleri meydana getirmekte olup, lameller ışık mikrobuyla görülebilirler. Şekil 1'de selüloz molekülünden makrofibrillerin meydana gelmesi görülmektedir.

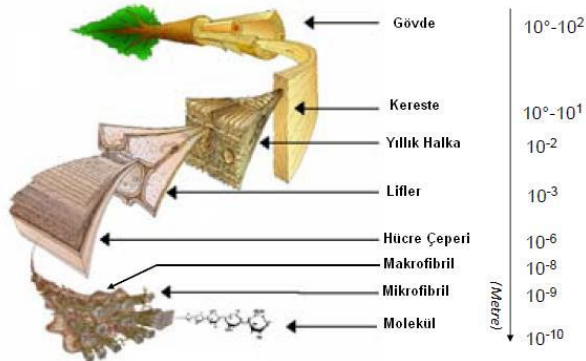
Elektron mikroskobu ile görülebilen en küçük yapısal birim mikrofibrildir (Şekil 2). Mikrofibrillerin yapısına ilişkin görüşler arasında farklılıklar bulunmakta olup bazı araştırmacılara göre mikrofibriller silindirik olup, çapı 20-30 nm, diğerlerine göre ise yassı bir şerit biçimindedir. Şeridin genişliği 10-30 nm, kalınlığı 5-10 nm ve uzunluğu ise birkaç mikrondur. Mikrofibriller arasında dar koridorlar yer almakta ve genişliği 10 nm olan bu aralıkları lignin ve diğer ara maddeler doldurmaktadır. Ayrıca mikrofibrillerin içinde kapılar boşluklar (genişlik 1 µm) yer almakta ve bu boşluklara sadece su ve diğer küçük moleküllü bileşikler girebilmektedir.

2.5. Nanoselüloz

Nanoselüloz mikrofibrillenmiş selüloz (MFC), nanokristalin selüloz (NCC) ve bakteriyel nanoselüloz (BNC) olmak üzere üç farklı tipte üretilmekte ve bu ürünler farklı boyutlarda olup, farklı özellikleri ve farklı üretim metotlarını kapsamaktadırlar (Çizelge 1).



Şekil 1. Selüloz moleküllerinin oluşturduğu elementer fibriller (Deniz ve Hafizoğlu, 2012)



Şekil 2. Ağaçtan selüloza yapısal birimler (Da Silva Perez ve Dufresne, 2009)

BNC *Gluconacetobacter (Acetobacter xylinum)* türü aerobik bir bakteri türünden elde edilmektedir. BNC diğer iki nanoselüloz türünden farklı olarak "biyoteknolojik build-up" yöntemleriyle elde edilmektedir. MFC ve NCC ise mikrofibriller materyalleri ayırmak ve izole etmek için doğal liflerin delaminasyonu ile elde edilmektedirler. Lifler ise odun ve odun bazlı hammaddelerde birbirlerine sıkı bir şekilde bağlanmakta ve bu yapıyı dağıtmak ancak iki şekilde mümkün olabilmektedir.

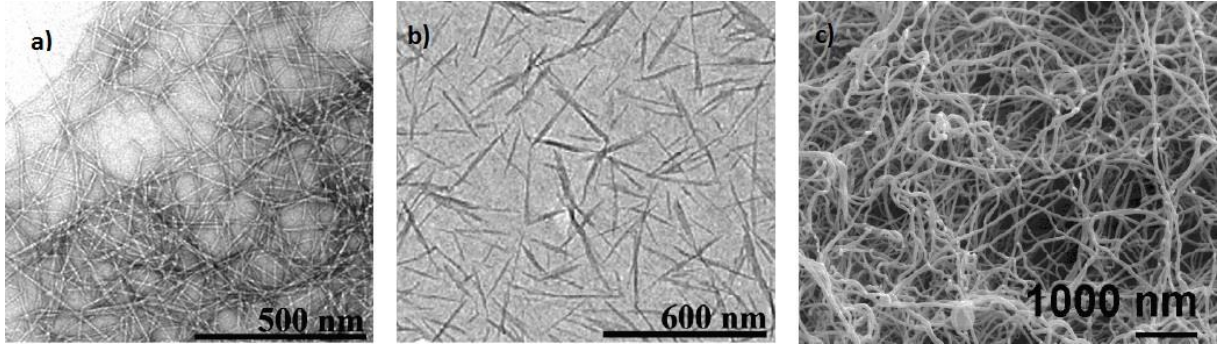
1. Kuvvetli asidik koşullarda hidroliz
2. Homojenizatör (fluidizer) yardımıyla mekanik parçalama

Birinci işlem kuvvetli asidik koşullar altında gerçekleşmekte olup, asit özellikle liflerin kristal olmayan bölgelerine etki etmekte ve böylece selüloz zincirinin polimerizasyon derecesi (DP) düşürülmektedir. Asit hidrolizinde daha çok hidroklorik asit (HCl) kullanılmakta ve üretilen ürün mikrokristalin selüloz (MCC) olarak isimlendirilmektedir. Hidroliz işlemi ayrıca sülfürik asitte (H₂SO₄) kullanılabilir olup, kullanılan bu asit selüloz üzerinde sulfat ester gruplarının oluşmasına neden olmakta bu ise liflerin ayrımını ve stabilizasyonu kolaylaştırıcı bir rol oynamaktadır (Rånby, 1949; Revol vd., 1994; Dong vd., 1996). Asit hidrolizini takiben materyal sonikasyon olarak isimlendirilen ses dalgalarının etkisine maruz kaldığında yapı parçalanmakta, lifler birbirinden ayrılmakta ve elde edilen ürün selüloz kristalitleri, selüloz nanokristalitleri veya nanokristalin selüloz (NCC) olarak isimlendirilmektedir. Elde edilen bu ürün kristalin olmayan alanların degradasyonu nedeniyle yüksek kristallik derecesine sahip olup (Şekil 3 ve 4), nispeten düşük en boy oranına sahiptir (Battista, 1950; Winter, 1987; Araki vd., 1998; Fleming vd., 2001; Lima ve Borsali, 2004). Düşük en boy oranı sıvı ortamlarda kiral nematik fazların hazırlanmasında yararlı olmakta (Lima ve Borsali, 2004; Orts vd., 1998) ancak nispeten mekanik özellikler bakımından zayıf jellerin oluşumuna sebebiyet vermektedir.

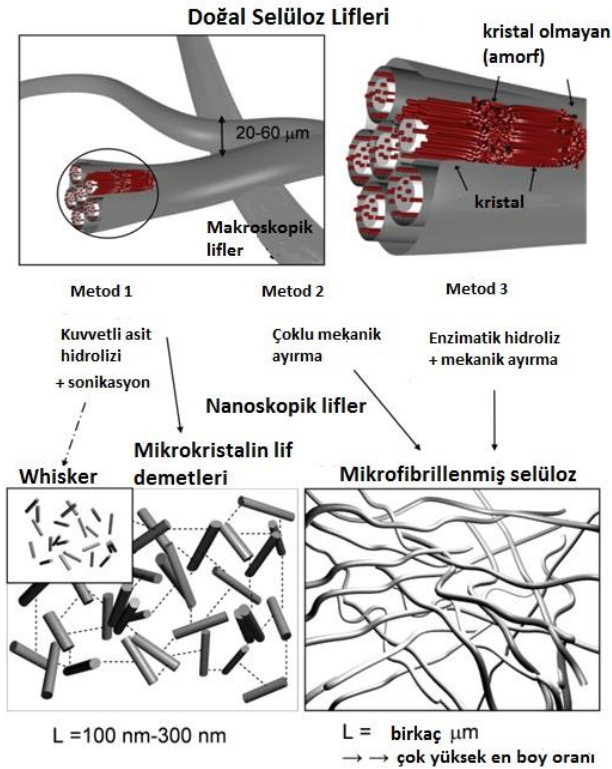
İkinci işlemde ise lifler yüksek basınçlı homojenizatörler yardımıyla birbirinden ayrılmakta olup, elde edilen ürün MFC, NFC veya basitçe nanoselüloz olarak isimlendirilmektedir (Turbak ve Snyder, 1983; Herrick vd., 1983). Elde edilen ürün kristalin olmayan amorf bölgelerin önemli bir kısmının bozunmadan kalması sebebiyle NCC'a nazaran daha düşük DP derecesine sahiptir. Bunun dışında yüksek DP ve en boy oranına sahip MFC'lar liflerin daha yüksek oranda bağlantı oluşturabiliyor olması sebebiyle daha güçlü jellerin üretimine imkân vermektedir. Bu yöntemle üretilen ürünlerdeki en büyük sorun ise yüksek enerji tüketimidir.

Çizelge 1. Nanoselüloz türleri (Klemm vd., 2011)

Nanoselüloz türü	Literatürde karşılaşılan diğer isimleri	Elde edilen kaynak	Formasyon ve ortalama boyutları
MFC	Mikro fibrillenmiş selüloz, selüloz nanofibrilleri, nanofibrillenmiş selüloz, nanofibriller selüloz ve mikro fibriller	Odun, şeker pancarı, patates, kenevir ve keten	Kimyasal veya enzimatik muamele öncesi ve/veya sonrasında odun hamurunun mekanik bir etki sonucu delaminasyonu (parçalanması) Çap: 5-60 nm Uzunluk: birkaç µm
NCC	Selüloz nanokristalleri, kristalitler, selüloz nanokristalitleri (whisker) ve çubuk benzeri selüloz mikrokristalleri	Odun, pamuk, kenevir, keten, buğday sapı, dut kabuğu, hasır ve bakteri veya yosun bazlı selüloz	Selülozun asit hidrolizi Çap: 5-70 nm Uzunluk: 100-250 nm (bitkisel selüloz) 100 nm-birkaç µm (ve bakteri veya yosun bazlı selüloz)
BNC	Bakteriyel selüloz, mikrobiyal selüloz ve biyoselüloz	Düşük moleküler şeker ve alkoller	Bakteriyel sentez Çap: 20-100 nm



Şekil 3. Transmission elektron mikroskobu a)MFC, b)NCC, c)BNC (Rånby, 1949).



Şekil 4. MCC, NCC ve MFC arasındaki farklılıklar (Pääkko vd., 2007)

2.5.1. MFC 'nin tarihsel gelişimi ve terminoloji

MFC üretimi ile ilgili ilk çalışmalar 1980'lerin başlarında Turbark ve Snyder (1983) ve Herrick vd. (1983) tarafından Amerika'daki ITT Rayonnier Inc.'de yürütülmüştür. Yapılan çalışmalarda odun bazlı selüloz lif süspansiyonu yüksek basınçlı homojenizatörden geçirildiğinde jelimsi bir malzeme elde edilmiş ve bu ürün MFC olarak isimlendirilmiştir. ITT Rayonnier o yıllarda bu konuyla ilgili olarak üretim yöntemlerini ve uygulamalarını kapsayan birçok patent çalışmasına sahip olmuştur.

Turbark ve Snyder (1983) ve Herrick vd. (1983)'dan ilham alan Lindström ve Winter (1988) ise 1980'lerin ortalarında İsveç'teki STFI AB (şuanki ismi Innventia AB)'de MFC ile ilgili çalışmalara başlamışlardır. Bu ikili yaptıkları çalışmaları daha çok MFC'nin kâğıt üretiminde özellikle kuru direnç özelliklerini artırıcı ıslak son katkı

materyali olarak kullanılabilirliği üzerinde yoğunlaştırmışlardır.

ITT Rayonnier ve STFI'daki araştırmacılar MFC ile ilgili olarak yaptıkları çalışmalarda liflerin homojenizatörü tıkanmasına bağlı olarak üretimin sık sık durduğuna ve liflerin MFC üretimi için homojenizatörden birkaç kez geçirilmesine bağlı olarak yüksek enerji tüketimi (yaklaşık olarak 27,000 kWh/ton) gibi sorunların ortaya çıktığına işaret etmişlerdir (Lindström ve Winter, 1988). Mevcut sorunları gidermek amacıyla yapılan ilk çalışmalarda kullanılan hamur türü üzerine yoğunlaşmış ve sülfite hamurunun homojenizatörde MFC üretimi için daha uygun olduğu ve yüksek sıcaklıklarda lif delaminasyonunun arttığı belirlenmiştir. Bunun yanında hidrofilik olmayan polimerlere ek olarak karboksimetil selüloz (CMC), metil selüloz, hidroksipropil selüloz (HPC), poliakrilik asit, karrajenin ve arap zamkı gibi hidrofilik polimerlerinde delaminasyonu kolaylaştırdığı tespit edilmiştir (Turbak vd., 1982). Zaman içerisinde yürütülen çalışmalar mevcut sorunları çözmeye istenilen başarıyı sağlayamamış ve ITT Rayonnier ve STFI bu alandaki çalışmalarını 1990'ların ortalarında Japonya'daki DaiCel şirketine devretmişlerdir (Berglund, 2005). 2000'li yıllardan sonra MFC üretimi ile ilgili nanoteknolojik çalışmalar tekrar hız kazanmış ve İsveç'teki STFI-Packforsk AB'de (şuanki adı Innventia AB) Lindström vd. ve KTH Royal Enstitü Teknolojisinde Berglund vd. mevcut sorunları ortadan kaldırmak amacıyla tekrar çalışmalara başlamışlar ve çalışmalarını nanokompozit materyaller ile ilişkilendirerek yürütmüşlerdir. Buna ek olarak Japonya'da Kyoto Üniversitesinde Yano vd. ve Tokyo Üniversitesinde Isogai MFC üretimi ile ilgili uygulamalarını elektronik ve kâğıt sektörü üzerinde yoğunlaşarak sürdürmüşlerdir. Birkaç yıl içerisinde ise dünya üzerindeki birçok araştırmacı bu alan üzerinde çalışmalara başlamışlardır. Yürütülen çalışmalar sonrasında elde olunan materyal artık nanoselüloz veya nanofibrillenmiş selüloz olarak ifade edilmeye başlanmıştır. Zaman içerisinde elde edilen materyalin ismindeki değişiklikler aslında üretilen ürünün kalitesindeki bir değişikliği ifade etmeyip sadece nano ölçekli boyutlarını ifade etmek amacıyla kullanılmıştır. Günümüzde ise MFC alanında yürütülen oldukça fazla çalışma yer almakta olup, araştırmacılar yeni nanoteknolojik yaklaşımlarını çalışmalarında uygulamaktadırlar (Rånby, 1949; Siro ve Plackett, 2010; Aulin ve Lindström, 2011; Lavoine vd., 2012). Elde edilen teknolojik gelişmeler sonrasında günümüzde MFC üretimini pilot tesis haline getiren İsveç'te Innventia AB, Japonya'da Nippon Paper, DaiCel Chemical ve Oji Paper, Almanya'da J. Rettenmaier&Söhne,

Finlandiya'da UPM ve Stora Enso ve Norveç'te Borregaard firmaları MFC'nin ticari bir ürün haline gelmesine büyük katkı sağlamışlardır (Anonim, 2013b).

2.5.2. MFC üretimi

Son yıllarda yürütülen çalışmalar MFC'nin üretim yöntemlerinden daha çok üretilen materyalin uygulama alanları üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak üretim yöntemleri üzerinde yapılan birçok çalışmada ise kullanılan ön muamele yöntemlerinin enerji tüketimini ciddi bir şekilde düşürdüğü belirlenmiş olup (Lindström ve Ankerfors, 2009) (<1 MWh/ton), karboksimetilasyon (Wågberg vd., 1987; Cash vd., 2003; Wågberg vd., 2008), mekanik/enzimatik muamele (Henriksson vd., 2007; Pääkko vd., 2007; Ankerfors vd., 2009), TEMPO oksidasyonu (2,2,6,6-tetrametil 1-1-piperidinyoxy) (Saito vd., 2006; Saito vd., 2007; Saito ve Isogai, 2007), 2,3-epoksipropil trimetilamonyumklorit kationizasyonu (EPTMAC) (Olszewska vd., 2011) ve persülfat oksidasyonunun yanında oksidatif/geçiş metal iyonlarının kombinasyonu (Banker ve Kumar, 1995; Cash vd., 2003; Hejnesson-Hultén, 2006; Tan vd., 2007) gibi ön muamele yöntemlerinin MFC üretiminde olumlu sonuçlar verdiği ortaya konmuştur. Homojenizatör kullanılarak MFC üretiminde yürütülen çalışmalarda ise yüksek basınçlı homojenizatör (Herrick vd., 1983; Lindström ve Winter, 1988; Turbak vd., 1982), mikrofluidizers (Henriksson vd., 2007; Pääkko vd., 2007; Zimmermann vd., 2004), süper öğütücü/rafinör tipi sistemler (Taniguchi, 1996a; Taniguchi, 1996b; Taniguchi ve Okamura, 1998; Iwamoto vd., 2005), dövme+sürtme+homojenleştirme kombinasyonları (Matsuda, 2000; Matsuda vd., 2001), high shear/cryocruşing konfigürasyonları (Janardhan ve Sain, 2006; Wang ve Sain, 2007a; Wang ve Sain, 2007b; Wang vd., 2007), ball mill sistemleri (Ishikawa ve Ide, 1993; Curtol ve Eksteen, 2006; Anonim, 2013c), sıkıştırıcı mikserler (Cash vd., 2003) ve ultrasonifikasyon (Zhao vd., 2007) sistemleri son yıllarda yürütülen birçok çalışmada denenmiştir. Günümüzde en çok kullanılan homojenizatörler ise yüksek basınçlı homojenizatörler ve mikrofluidizerlar olarak dikkat çekmektedir (Anjerfors, 2012). Üretimde yüksek enerji tüketiminden kaynaklı maliyetleri düşürmenin yolu homojenleştirme işlemini öncesinde veya sonrasında bir kısım muamele işlemleriyle kombine etmekten geçmektedir (Anjerfors, 2012).

MFC üretiminde kullanılan en önemli selüloz kaynağı şüphesiz odun materyalidir. Bunun dışında mısır, buğday, pirinç, sorgum, arpa, şeker kamışı, ananas, muz ve patates gibi odun dışı bitkilerin özellikle yan ürünleri doğal lif kaynağı olarak kullanılabilir. Odun dışı bitkiler oduna nazaran daha az lignin içerdiklerinden dolayı ağartma işlemine gerek kalmaksızın MFC üretimi için kullanılabilirler (Siro ve Plackett, 2010). Öte yandan bu hammaddelerin primer çeperinde yer alan selüloz mikrofibrilleri odunun sekonder çeperinde yer alan mikrofibrillere nazaran daha az sıkı bağlantı oluşturmakta dolayısıyla MFC üretimi için daha az enerji gereksinimi ortaya çıkarmaktadırlar (Dinand vd., 1996). Bunun dışında bu hammadde kaynaklarının yan ürünleri yakacak olarak değerlendirilmekte ya da düşük değerli hayvan yiyeceği olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu hammadde kaynaklarının MFC üretiminde değerlendirilmesi çevresel

açıdan da ayrıca bir önem taşımaktadır. Şimdiye kadar yapılan birçok çalışmada MFC üretiminde soya kabağı ve buğday sapı (Alemdar ve Sain, 2008), şeker kamışı (Dinand vd., 1996; Dufresne vd., 1997; Habibi ve Vignon, 2008), patates (Dufresne vd., 2000), sarı şalgam kökü (Bruce vd., 2005), bagasse (küspe) (Bhattacharya vd., 2008), sisal (Morán vd., 2008), kaktüs (Malainine vd., 2005), armut suyu (Habibi vd., 2009), muz atıkları (Zuluaga vd., 2007), havuç (Siqueira vd., 2010) ve bambu (Chen vd., 2011) gibi odun dışı hammadde kaynaklarının ve bunların yan ürünlerinin değerlendirildiği gözlemlenmiştir.

Lignoselülozik materyallerden MFC üretiminde asıl amaç yapıda var olan lignini uzaklaştırmaktır. Ancak elde edilen son materyal uygulanan üretim yöntemine ve hammadde kaynağına bağlı olarak bir kısım atık hemiselülozları da yapısında ihtiva etmektedir (Iwamoto vd., 2008). Elde edilen son üründe hemiselülozların olması içerdikleri karboksilik gruplar dolayısıyla liflere negatif yük katmakta ve bu durumda lifler arasında oluşan itme etkisiyle liflerin kümelenmesini önlemektedir. Dolayısıyla hemiselüloz içeren MFC'ler ek bir dispersiyon işlemi gerektirmekte, aksi halde sıvı ortamda birbirinden ayrılmamış MFC lifleri kalitesi düşük son ürünün elde edilmesine sebebiyet vermektedir (Fall vd., 2011).

2.5.3. Hücre çeperinin delaminasyonu

Lignoselülozik materyallerden elde edilen hamur lifleri kullanılan hamur üretim ve ağartma metoduna bağlı olarak yapılarında var olan karboksilik grupların ve sülfonik asit gruplarının etkisiyle negatif yüklerle yüklenmiş durumdadırlar. Liflerde ozmatik şişmeye (liflerdeki OH⁻ gruplarının H₂O'ya bağlanması) ek olarak yapılarında var olan elektriksel negatif yükler arasındaki itme etkisi sonucunda ekstra bir şişme etkisi söz konusu olmaktadır. Daha önceden bahsedildiği üzere, odun liflerinin hücre çeperi tabakalardan oluşmuştur ve lifler şiştiğinde tabakalar birbirinden ayrılmaktadır (Şekil 5). Şişme oranı lif çeperi içerisindeki elektriksel yükün büyüklüğüne ve çeper yapısı içerisindeki bağlantı kuvvetlerine bağlıdır. Scallan ve Tigerström (1992) basit bir metotla elektriksel yükün lifi nasıl şişirdiğini formülize etmişlerdir.

$$P_{\text{şişme}} = RT \frac{n_c}{V}$$

$P_{\text{şişme}}$ şişme oranını (N/m²), n_c negatif yüklerin molekül ağırlığını (mol/g) ve V ise hücre çeperinin sıvı hacmini (m³/g) ifade etmektedir.

Bazı durumlarda ise lif çeperi polielektrolit bir jel olarak tanımlanabilir ve düşük pH'ta jelin elektrolit konsantrasyonunun artması, elektrostatik titreşimi ve lifin şişmesini azaltmaktadır. Bu durumda pozitif yüklü iyonlar lifin şişmesi üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Negatif yüklü life +1 (monovalent) yüklü bir iyon (örneğin sodyum) geldiğinde şişme maksimumdur, +2 (divalent) yüklü bir iyon (örneğin kalsiyum) geldiğinde şişme daha azdır, +3 (trivalent) yüklü bir iyon (örneğin alüminyum) geldiğinde ise şişme en azdır. Kationik polimerlerde moleküler ağırlıkları hücre çeperine girecek kadar küçükse liflerin şişmesini azaltmaktadır. Öte yandan lignin içeren odun hamurların şişmesi ligninin üç boyutlu yapısı ve hücre

çeperini birarada tutması dolayısıyla daha düşüktür. Hamur üretim işlemlerinde uygulanan pişirme ve ağartma metotları hamur verimini azaltırken lignini yapıdan uzaklaştırmakta ve böylelikle hücre çeperinin sertliğini azaltmakta; ayrıca ortamdaki elektriksel yüklü grupların sayısını artırarak hücre çeperinin elektriksel yük yoğunluğunu artırmaktadırlar. Artan elektriksel yük yoğunluğu ise liflerin şişmesini artırıcı rol oynamaktadır (Swerin ve Wagberg, 1994). Hamur veriminin belli bir değerin altına düşmesi ise liflerin şişmesini azaltmaktadır. Swerin ve Wagberg (1994) yaptıkları çalışmalarda belli bir verimde maksimum şişme olduğu gözlemlenmiştir.

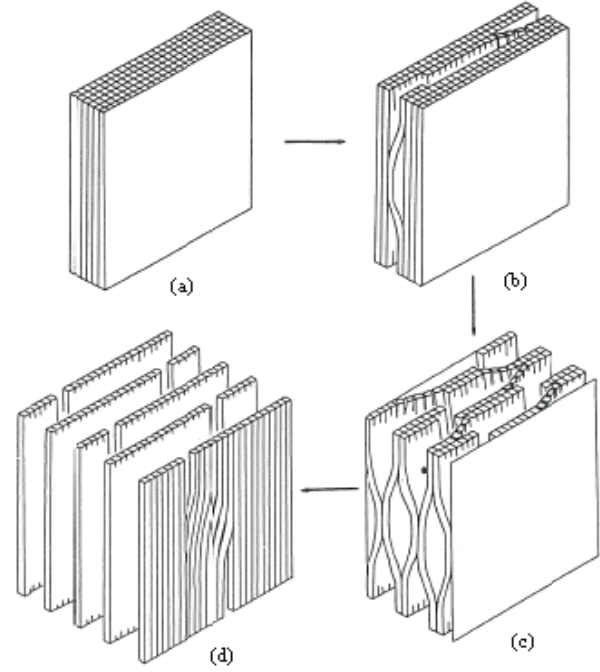
Bahsedilen tüm bu bilgiler doğrultusunda daha güçlü bir life nazaran, şişmiş zayıf bir liften MFC üretiminin daha kolay olduğu görülmektedir. Yani yüksek oranda elektriksel yük içeren liften MFC üretmek daha kolaydır. MFC üretiminde dövme etkisiyle (homojenizatör) lif çeperinin delaminasyonunun sağlanması bu noktada önem arz etmektedir. Lignoselülozik materyallerin yapısında var olan hemiselülozların dövme etkisini artırdığı ve buna bağlı olarak MFC üretimindeki ilk çalışmaların sülfite hamurları üzerinde yoğunlaştığı belirtilmektedir (Pääkko vd., 2007). Karboksümetilasyon yöntemiyle elde edilen hamur lifleri ise yapılarında daha fazla miktarda karboksil grupları içermekte ve bu yapılar hamurun dövülmesini kolaylaştırmakta ve böylelikle liflerin elektriksel yük yoğunluklarını artırmaktadırlar. Walecka (1956) yaptığı çalışmada elektrisel yük miktarının artmasının liflerin şişmesini artırdığını ve liflerin dövme sonucu daha kolay fibrillendiğini ortaya koymuştur.

Lignine ek olarak hücre çeperi içerisindeki selülozun fibriller yapısı da lifin şişmesini azaltabilmektedir. Dövme etkisiyle fibriller yapı zarar görmekte, fakat lif çeperi içerisindeki yapı tam olarak dağılımadığından ötürü lifin şişmesi çok fazla olmamaktadır (Stone vd., 1968). Bu yapının tamamen dağılması ise kimyasal veya enzimatik bir etkiyle mümkün olabilmektedir.

2.5.4. Nanoselülozun boyutları ve kristallinitesi

MFC üretiminde elde edilen son materyal kullanılan selülozik hammadde kaynağına bağlı olarak (uzunluk, mikrofibril açısı, kalıntı hemiselüloz ve lignin miktarı gibi) farklı özellikler göstermektedir. Farklı üretim metotlarına bağlı olarak elde edilen MFC'ler benzer morfolojik özellikler göstermekle birlikte çap ve uzunluk gibi boyutsal özelliklerinde farklılıklar gözlemlenmektedir. Çizelge 2'de odun hammaddesi kullanıldığında mekanik (homojenleştirme)+ön muamele işlemleri sonrasında elde edilen son MFC ürününün çap değerleri verilmiştir.

Çizelge 2 genel olarak incelendiğinde ön muamele yöntemlerinin nanoselüloz boyutları üzerinde etkin olduğu gözlemlenmekte olup, elde edilen bu denli düşük çap değerleri (3-5 nm gibi) fibrillenme sonrası daha geniş MFC liflerinin santrifüj yoluyla elimine edilmesine bağlı olarak da elde edildiği düşünülmektedir.



Şekil 5. Hücre çeperinin tabakasal yapısı (Scallan, 1974)

Odun dışı lignoselülozik kaynaklardan elde edilen MFC'ler oduna nazaran daha yüksek ya da daha düşük boyutlara sahip olabilmektedirler. Hammadde olarak buğday sapı kullanıldığında MFC çapı 10-80nm iken, soya kabuğundan elde edilen MFC'lerde ise çap değeri 20-120 nm olarak tespit edilmiştir. Öte yandan sisal nanoselülozu 20-65nm (Siqueira vd., 2010; Siqueira vd., 2011), havuç nanoselülozu 3-36nm (Chen vd., 2011), şeker kamışı nanoselülozu 30-100nm (Habibi ve Vignon, 2008; Leitner vd., 2007) ve Luffa cylindrical nanoselülozu ise 40-70nm (Siqueira vd., 2010) çap değerleri vermiştir.

MFC üretiminde elde olunan son ürünün kalıntı hemiselüloz ve lignin miktarı da morfolojik özellikleri etkilemekte olup, lignin içeren MFC'lerde yapılan ölçümlerde çap değerinin kullanılan selülozik hammadde kaynağına bağlı olarak daha geniş olduğu gözlemlenmiştir (Spence vd., 2010; Spence vd., 2010). Öte yandan hemiselülozlar selüloz nanofibrilleri arasındaki bağlantıyı engellediğinden MFC üretiminde daha küçük boyutlarda nanoselüloz elde edilmesine sebebiyet vermektedirler (Alemdar ve Sain, 2008; Fall vd., 2011; Lavoine vd., 2012; Hult vd., 2001).

Farklı kaynaklardan elde edilen nanoselülozun ultra yapısı (morfolojik yapı) Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM-Transmission Electron Microscope), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), Atomik kuvvet mikroskobu (AFM-Atomik Force Mikroskobu), Geniş açılı x-ışınları saçılımı (WAXS- Wide-angle x-ray scattering), küçük açılı x-ışınları kırınımı (small incidence angle x ray diffraction) veya CP (cross polarization)/MAS (magic angle spinning) Nükleer magnetik rezonans (NMR-Nuclear Magnetic Spectroscopy) gibi cihazlarla belirlenmektedir. Belirtilen tüm bu cihazlarla kuru haldeki nanoselülozun morfolojisi incelenmektedir (Anonim, 2013d).

Görüntü analizleri ile birlikte uygulanan mikroskobik teknikler nanoselülozlardaki lif genişliğini ölçmede problem

oluşturmamakta; ancak lifler arasındaki karışıklık ve bireysel nanoliflerin bitiş (uç) noktaları tam olarak tespit edilemediğinden nanolif uzunluklarını belirlemede birtakım zorluklar yaşanmaktadır (István ve Plackett, 2010). Elde edilen çalışmalar neticesinde nanoselüloz süspansiyonunun selüloz nanofibrilleri ve nanofibril demetlerini içermesine bağlı olarak homojen olmayabileceği tespit edilmiştir (Chinga-Carrasco vd., 2011). Kuru haldeki nanoselülozun morfolojik özelliklerinin tespit edilmesine ek olarak enzimatik ön muameleye tabi tutulmuş nanolifler süspansiyon halinde cryo-TEM cihazına verilmiş venanoliflerin boyut ve boyutsal dağılımı böylece belirlenmiştir (Ankerfors vd., 2009). Yürütülen son çalışmalarda AFM ile yapılan ölçümlerde oksidatif ön muamele ile ultrasonifikasyon muamelesinin kombinasyonu ile elde edilen selüloz mikrofibrillerinin yan boyutlarının 1nm'nin altında ve kalınlığının 0.4 nm olduğu belirlenmiştir (Chinga-Carrasco vd., 2011).

Nanoselülozların genişlikleri SEM ve TEM'e ek olarak İsveç'teki Innventia AB tarafından geliştirilen CP/MAS NMR cihazıyla da belirlenebilmekte olup daha ince nanoliflerin ölçülmesinde daha uygun sonuçlar ortaya koymaktadır. Yürütülen bir çalışmada NMR ölçümleri neticesinde nanoselülozun lif genişliği 5-15 nm ve yük yoğunluğu yaklaşık 0.5 meq/g olarak tespit edilmiştir (Henriksson vd., 2007). Diğer bir çalışmada ise TEMPO oksidasyonu sonrasında elde edilen nanoselülozlarda lif genişlikleri 3-5 nm ve yük yoğunluğu 1.5 meq/g olarak gözlemlenmiştir (Chinga-Carrasco, 2011). Nanoselülozun mikro yapısı üzerinde selüloz kimyasının etkin olup olmadığını belirlemek amacıyla Innventia AB'de enzimatik ön muameleye uğramış nanoselüloz ve karboksimetillenmiş nanoselüloz örnekleri AFM cihazı kullanılarak incelenmiş ve karboksimetillenmiş nanoselüloz örneklerinin yapılarının diğer örnekten çok daha farklı olduğu ve lif yüzeylerinde oldukça fazla sayıda yük tespit edildiği ve buna bağlı olarak nanoselülozların daha kolay serbest hale getirilebildiği ve daha küçük ve daha uniform lif genişliklerinin tespit edildiği belirlenmiştir. Öte yandan enzimatik ön muameleye uğramış nanoselüloz örneklerinin lif genişliği 10-30 nm iken karboksimetillenmiş nanoselüloz örneklerinin lif genişlikleri 5-15 nm olarak tespit edilmiştir (Qingqing ve Renneckar, 2011). Bunun dışında nanoselülozların kristallik derecesinin belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmalarda nanoselülozun selüloz kristal I düzeninde olduğu ve kristallik derecesinin nanoselülozun üretim yöntemine bağlı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda kristallik derecesi %63'ler civarında gözlemlenmiştir (Siqueira vd., 2011).

Bahsedilen tüm bu bilgiler nanolif boyutları üzerinde rol oynayan tüm faktörlerin tam olarak bilinmesinin zor olduğuna işaret etmekte olup, kullanılan selülozik hammadde kaynağı yanında üretim yöntemleri arasındaki değişimler dahi morfolojik özellikleri doğrudan etkilemektedir.

Çizelge 2. Farklı üretim metotları sonrasında elde edilen MFC'lerde çap değerleri

Mekanik muamele	Ön muamele	Çap (nm)
Homojenizatör	-	20-40 (Nakagaito ve Yano, 2004; Lee vd., 2009)
	-	15-50 (Iwamoto vd., 2007; Abe vd., 2007)
Blender	-	15-20 (Uetani ve Yano, 2010)
	TEMPO oksidasyonu	3-5 (Saito vd., 2006; Eichhorn vd., 2010)
	-	10-30 (Aulin vd., 2009)
Microfluidizer	Karboksimetilasyon	10-15 (Lertner vd., 2007)
	Enzimatik	20-30 (Ankerfors vd., 2009)

2.5.5. Nanoselülozun yapısal karakterizasyonu

Viskozite (Reolojik) Özellikleri

MFC'nin sulu süspansiyonları son derece karışık bir network oluşturmakta ve yapay bir jel gibi davranış göstermektedirler (Pääkko vd., 2007; Herrick vd., 1983). Üretim sırasında süspansiyonun daha fazla sayıda homojenizatörden geçirilmesinin viskoziteyi büyük ölçüde artırdığı tespit edilmiştir (Herrick vd., 1983). MFC'nin reolojik özellikleri süspansiyon veya emülsiyonlarda (yiycek, boya, kozmetik ve ilaç sanayinde) kalınlaştırıcı veya stabilizatör olarak kullanımına imkan sağlamaktadır (Andresen ve Stenius, 2007; Xhanari vd., 2011).

Öte yandan MFC'nin dinamik reolojik özellikleri detaylı olarak incelenmiş ve %0.125-5.9 nanoselüloz konsantrasyonu aralıklarında elastik modülü (storage modulus, E') ve kayıp-viskoz modülün (loss modulus, E'') açıl frekanstan bağımsız olduğu tespit edilmiştir. %3 konsantrasyondaki nanokristalitler (102 Pa) (Hayaka vd., 2009) ile karşılaştırıldığında nanoselüloz (104 Pa) (Herrick vd., 1983) daha yüksek elastik modülü vermiştir. Konsantrasyonun %0.125'ten %5.9'a artması durumunda ise elastik modülün 105 kat şeklinde artış gösterdiği tespit edilmiştir (Herrick vd., 1983).

Nanoselüloz jelleri oldukça yüksek incelleme (shear thinning) özelliğine sahip olup, bu özellikleri nedeniyle kaplama üretimi uygulamalarında fazlaca tercih edilmektedirler (Herrick vd., 1983).

Polimerizasyon derecesi ve mekanik özellikleri

Selülozun polimerizasyon derecesi ile nanoliflerin en boy oranı arasında doğrudan ilişki olup, daha uzun liflerin daha yüksek DP derecesine sahip olduğu tespit edilmiştir. MFC üretimi sırasında materyalin homojenizatörden geçirilerek parçalanmaya tabi tutulması DP değerini %30-50 düşürmektedir (Pääkko vd., 2007; Zimmermann vd., 2010). Öte yandan DP değeri ile üretilen MFC'nin çekme direncini de etkilemekte olup, yüksek DP değerinin yüksek çekme direnci gösterdiği gözlemlenmiştir (Pääkko vd., 2007).

Kristalin selülozun çekme direnci alüminyuma benzer olarak 500 MPa olarak tespit edilmiştir. Öte yandan kristalin selülozun sertlik değeri (140-220 GPa) plastik üretiminde direnç özelliklerini artırıcı materyaller olarak kullanılan cam lifi ve kevlar ile karşılaştırılabilir seviyededir. Nanoselülozdan elde edilen filmlerin yüksek direnç (>200

MPa), yüksek sertlik (yaklaşık 20 GPa) ve yüksek gerilme (%12) özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Direnç/ağırlık oranının ise paslanmaz çeliğin 8 katı olduğu yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir (Anonim, 2013e).

Koruyucu özellikleri

Yapılan çalışmalar neticesinde nanoselülozların nispeten yüksek kristallik derecesine sahip olması (István ve Plackett, 2010) ve ayrıca yapılarında lifler arası bağlantının oldukça fazla olması sebebiyle bu materyallerin koruyucu (bariyer) materyal olarak kullanılabilmesi (Lavoine vd., 2012; Aulin vd., 2009 ; Daisuke vd., 2002) ve kristal bölgelerin özellikle gaz sızdırmaz bir yapı sağlayabileceği tespit edilmiştir. Oksijen geçirgenliğinin de oldukça düşük olduğu belirlenmiş olup, 23 °C'de, %0 rutubette 5 µm kalınlığındaki nanoselüloz filmlerinin oksijen geçirgenliği 0.0006 cm³ µm/m² gün kPa olarak tespit edilmiştir (Lavoine vd., 2012). Diğer bir çalışmada ise poliaktid (PLA) filmlerine nanoselüloz eklendiği durumlarda oksijen geçirgenliğinin 700 kattan daha fazla düşüş gösterdiği belirtilmiştir (Aulin vd., 2009). Üretilen filmlerin oksijen geçirgenliği üzerinde nanoselüloz film yoğunluğu ve porozitesinin etkisi ise son yapılan çalışmalarda belirlenmeye çalışılmıştır (Christian vd., 2010). Oksijen geçirgenliği üzerinde yürütülen diğer bazı çalışmalarda ise bahsedilen bu çalışmalara çelişkili olarak nanoselüloz filmlerinin porozitesinin yüksek olduğu tespit edilmekle birlikte, Aulin ve ark. kristalin selülozun yoğunluğuna yakın yoğunlukta (1.63 g/cm³) (Anna vd., 2007) nanoselüloz filmleri üzerinde yaptıkları çalışmalarda porozitenin sifira yakın olduğunu ortaya koymuşlardır (Lavoine vd., 2012).

Selüloz nanopartiküllerinin yüzey işlevselliklerinin değiştirilmesi üretilen nanoselüloz filmlerinin geçirgenliğini etkileyebilmektedir. Öyleki, negatif yüklü selüloz nanokristallerinden oluşturulan filmlerin negatif iyonların film içerisine geçirgenliğini azalttığı, pozitif yüklü iyonların membran içerisinde kalmasını sağladığı, nötr iyonlarla ise hemen hemen etkileşmediği belirtilmiştir (Marielle vd., 2008).

Nanoselülozun kuru formdaki özellikleri

MFC'ler sulu solüsyon halinde üretilir ve depolanırlar. Çünkü kurutma sırasında suyun uzaklaşmasına bağlı olarak lifler üzerinde geri dönüşümlü değişiklikler oluşmakta (hornifikasyon) (Fernandes Diniz vd., 2004) ve lifler topaklanmaktadır. Kurutma sırasında komşu lifler arasındaki OH- grupları arasında hidrojen bağı oluşmakta ve bu durumda tekrar ısıtılrsa bile lifler üzerinde geri dönüşümlü değişiklikler oluşmaktadır (Aulin vd., 2009; Young, 1994). Liflerin bahsedilen bu durumdaki özelliklerinden farklı kuru formlarda NFC üretiminde (aerojel, film ve toz NFC üretimi gibi) yararlanılmaktadır.

MFC jellerinden dondurarak kurutma tekniği ile su uzaklaştırıldığında esnek, şekil verilebilir ve oldukça gözenekli (250-389 m²/g) bir aerojel elde edilmektedir (Paakko vd., 2008). Üretilen bu oldukça yüksek gözenekli aerojeller ise filtrasyon, kataliz, ilaç taşıyıcı sistemler ve sıvı paketleme ürünlerinde kullanılmaktadırlar (Fischer vd., 2006; Liu vd., 2012).

Öte yandan sulandırılmış MFC süspansiyonundan spray kurutma tekniğiyle toz halinde MFC üretilebilmektedir

(Peng vd., 2012a; Peng vd., 2012b). MFC'nin kuru halindeki özellikleri filtrasyon (Nogi vd., 2009; Henriksson vd., 2008), döküm (Syverud ve Stenius, 2009; Andresen vd., 2007) veya spin kaplama (Iwamoto vd., 2007) yoluyla üretilen MFC filmlerinde etkili olmaktadır. Elde edilen bu filmler ise çoğu kez nanofiber kağıt veya nanokağıt olarak ifade edilmektedir (Henriksson vd., 2008; Syverud ve Stenius, 2009; Andresen vd., 2007;). MFC liflerinin çapına bağlı olarak üretilen filmler farklı transparan (saydam) özellik göstermektedirler (%90) (Nogi ve Yano, 2009; Fukuzumi vd., 2008).

İyonik özellikleri

MFC'lerin spesifik elektriksel yük özellikleri önem arz etmekte olup, bu özellikleri nanoliflerin hem polielektrolit ve katkı maddeleri gibi diğer yüklü partiküllerle olan etkileşimlerini hem de şişme özelliklerini de etkilemektedir. Nanoselülozların iyonik özellikleri dikkate alındığında liflerin anyonik özellik gösterdiği ve bunun yapılarında var olan hemiselülozlardan kaynaklandığı belirtilmektedir. Ksilan içerisinde yer alan 4-O-metil glukouüronik asit ve pektin içerisinde yer alan galactouüronik asitler yapılarında karboksil grupları içermekte ve bu gruplar lifin negatif yükü yüklenmesine sebep olmaktadır (Sjostrom, 1989; Holmbom ve Stenius, 2000; Stenius, 2000; Mosbye vd., 2002). Ayrıca, lignoselülozik yapı içerisinde yer alan lignin molekülleri de içerdikleri fenolik ve az miktardaki karboksilik gruplar dolayısıyla lifin negatif yükü yüklenmesine katkı sağlamaktadırlar (Holmbom ve Stenius, 2000). Öte yandan ekstratif maddelerden biri olan yağ ve reçine asitleri de yapılarında karboksil gruplarını ihtiva etmektedir (Holmbom ve Stenius, 2000).

Kraft yöntemiyle hamur üretimi sonrasında bir kısım polisakarit, lignin ve ekstraktif yapıdan uzaklaştırılması nedeniyle elde edilen liflerin karboksil içeriği pişirme öncesi odunun içerdiği karboksil içeriğine nazaran daha düşüktür ancak bahsedilen pişirme metodu lignin üzerinde yeni karboksil gruplarının oluşmasına neden olmaktadır (Holmbom ve Stenius, 2000). Ayrıca kraft pişirme işlemi sonrası ksilan içerisinde var olan 4-O-metil glukouüronik asit grupları hexenüronik asit (HexA) gruplarına dönüşmekte (Teleman vd., 1995) ve bu yapılar ağartılmamış kraft hamur liflerine ilk anyonik özelliklerini katmaktadır (Buchert vd., 1995). Delignifikasyon, ağartma ve yıkama işlemleri ise kraft hamurundan kalıntı lignin, ekstraktif ve hexenüronik asit gruplarının uzaklaşmasına sebebiyet vermekte dolayısıyla bu işlemler lifin yük miktarını düşürücü etki göstermektedirler (Buchert vd., 1995). Bununla birlikte peroksit ağartma işlemi pektinin demetilasyonuna sebebiyet vermekte ve bu durum lifler üzerinde yeni anyonik grupların oluşmasına neden olarak lifin yük yoğunluğunu artırabilmektedir (Sundberg vd., 1996). Peroksitin aynı zamanda ligninin oksidasyonuna neden olarak lifin elektriksel yük yoğunluğunu artırıcı etki gösterdiği belirtilmiştir (Gellerstedt vd., 1980).

Karboksilik gruplarının pKa (hidrojen iyonlarını kabul etme yeteneğinin bir ölçüsü olan asidik iyonlaşma sabitesinin negatif logaritması olarak tanımlanan ve bir asit veya bazın nispi gücünü gösteren değer) değeri 3-5.5 (Laine vd., 1994) arasında olmakla birlikte nanoselüloz içeren film veya jellerde bu değerler daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Grignon ve Scallan, 1980). Selülozik partiküller

anyonik özellikleri, küçük boyutları ve yüksek en boy oranları dolayısıyla polielektrolitiktirler ve polielektrolit bir jel gibi hareket ederler (Wu vd., 2009).

Direnç özelliklerini artırmak amacıyla anyonik özellik gösteren nanoselülozların kâğıt üretiminde kullanılması durumunda ise bu materyallerin kâğıt liflerine tutunmasını kolaylaştırmak amacıyla katyonik nişasta (CS) ve katyonik poliakrilamid (C-PAM) kullanılabilir (Gregory, 1989; Eklund ve Lindström, 1991; Rojas ve Hubbe, 2004). Sulu süspansiyon içerisinde anyonik yüklerin olması durumunda CS ve C-PAM yüksek adsorbsiyon ve kümelenme eğilimi gösterirler. CPAM'ler sentetik makromoleküllerdir ve dallanmış veya lineer formda bulunabilirler. Katyonik monomerlerin kopolimerizasyonu ve/veya ilk poliakrilamid zincirinin modifikasyonu katyonize olmuşlardır. CPAM'lerin molar kütlesi 105-107 g/mol olup, hidrodinamik çapları 280-800 nm arasında değişmektedir (Mabire vd., 1984). CS ise kâğıt üretiminde kuru direnç artırıcı kimyasal olarak uzun süredir kullanılmaktadır (Rojas ve Hubbe, 2004). CS direnç özelliklerini artırmanın yanında nanoselülozların liflere tutunmasını sağlamak amacıyla da kullanılabilir böylelikle lifler arası bağlantı miktarı da artırılabilir. CS oldukça dallanmış moleküler bir yapıya sahip olmakla birlikte yapısında amiloz ve amilopektin gruplarını içermektedir. CS'ların molar kütlesi 105-109 g/mol olup (Shirazi vd., 2003), hidrodinamik çapları 100-200 nm (Buléon vd., 1998) arasında değişmektedir

2.5.6. MFC'nin kullanım alanları

Kâğıt üretimi

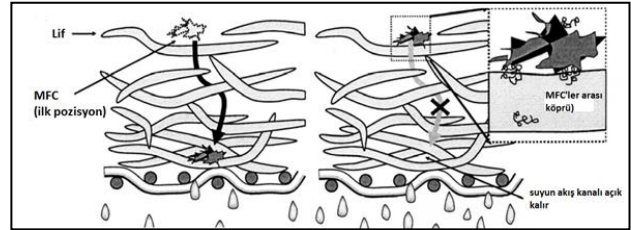
Kâğıt üreticileri artan hammadde ve üretim maliyetleri düşürmek ve daha yüksek direnç özelliklerine sahip, son kullanım yerine uygun kâğıtlar üretebilmek amacıyla yürütülen yenilikçi çalışmaları yakından takip etmektedirler. Son yıllarda kâğıt üretiminde nanoteknolojik çalışmalara önem verilmiş olup, nanoselülozların liflere katılmasıyla veya doğrudan nanoselüloz kullanılarak elde edilen kâğıt özellikleri tespit edilmeye çalışılmaktadır.

Kuru haldeki bir kâğıtta bireysel lif, lifler arasındaki bağlantıya nazaran daha dirençlidir. Yani tek bir lifi koparmak zorken, iki lifi birbirinden ayırmak daha kolaydır. Yaş haldeki bir kâğıtta ise bu durum belli bir noktaya kadar geçerli olup, liflerin şişmesine bağlı olarak lifler arası bağlantının da giderek zayıfladığı belirtilmektedir. MFC küçük boyutta olması ve geniş yüzey alanına sahip olması dolayısıyla kâğıt üretiminde kullanıldığında lifler arası bağlantının artırılmasına destek olmaktadır (Retulainen vd., 2002). Öte yandan anyonik karakterdeki MFC'ler CS ve C-PAM gibi katyonik maddelerle desteklendiğinde liflere tutunmaları daha kolay olmaktadır ve böylelikle lifler arası bağlantı sayısı artırılarak daha dirençli kâğıtların üretimi mümkün olabilmektedir. Kâğıt üretiminde MFC kullanımının kâğıdın fiziksel (Ahola vd., 2008; Eriksen vd., 2008) ve mekanik direnç özelliklerini (Herrick vd., 1983; Siro ve Plackett, 2010; Iwamoto vd., 2005; Anonim, 2013e; Yano ve Nakahara, 2004), olumlu yönde etkilediği belirtilmektedir. Henricksson vd. (2008) nanofibrillenmiş selülozlardan oldukça yoğun (1-1.2 g/cm³) nanokâğıtların üretilbildiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca elde edilen kâğıtların oldukça yüksek mekanik özellikler gösterdiğini ve

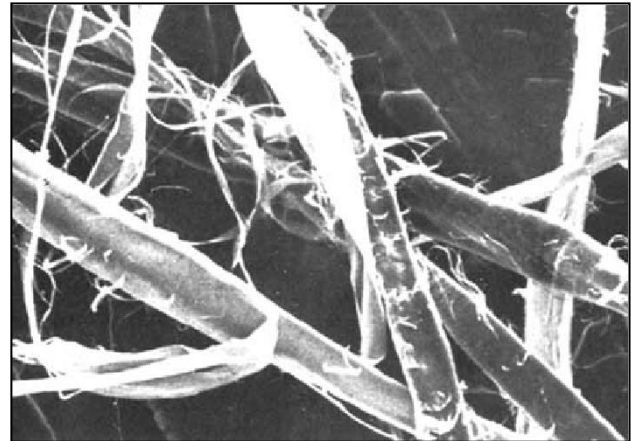
elastikiyet modülünün 10-14 GPa ve çekme direncinin 130-214 MPa arasında değişim gösterdiğini belirtmişlerdir. Elde edilen bu değerlerin geleneksel yöntemlerle elde edilen kâğıtlara nazaran 2-5 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

MFC 'nin kâğıt üretiminde kullanılması durumunda bahsedilen bu küçük ve geniş yüzey alanına sahip yapılar ile lifler arasında hidrojen bağları oluşturularak lifler arası bağlantı sağlanmakta ve böylece kâğıdın su tutma özelliği artırılabilmektedir (Şekil 6). Öte yandan süzme işlemi sırasında oluşabilecek hava kabarcıklarına nanoselülozlar liflere nazaran daha kolay yapışabilmekte böylece drenaja karşı daha dirençli bir yapı oluşturmaktadırlar (Hubbe ve Heitmann, 2007).

Bununla birlikte selülozik liflerin sertliği (roughness) lifler arasındaki direkt bağlantıyı olumsuz yönde etkilemektedir. Lifler arasında hidrojen bağı olabilmesi için gerekli mesafe 0.27-0.3 nm iken, fibrillenmemiş lif yüzeyleri arası mesafe onlarca nanometreyi bulabilmektedir (Hubbe, 2006). Dolayısıyla lifler arası bağlantıyı sağlayabilmek amacıyla liflerin dövme etkisiyle fibrillenmesi gerekmektedir. Böylesine bir etkiyle lif yüzeyinden nanofibriller demetlerin yayıldığı gözlemlenmektedir (Şekil 7). Yeterli uzunluktaki nanofibriller lifler arası boşlukları doldurarak hidrojen bağı sayısını artırmakta ve daha dirençli bir kâğıt üretimine imkan tanımaktadırlar.



Şekil 6. Lifler arasında MFC yer aldığı durumda drenaj (Hubbe ve Heitmann, 2007).



Şekil 7. Fibrillenmiş lif yüzeyleri

Kompozit üretimi

Nanoselülozlar kuru haldeki kompozitlerin viskozite ve mekanik özelliklerini artırmak amacıyla akrilik veya diğer lateks gibi suda çözülebilir polimer solüsyonlarına farklı oranlarda karıştırılarak kullanılabilirler. Yapılan çalışmalar neticesinde kompozit üretiminde nanoselüloz kullanımının mekanik özellikleri artırmanın (Dufresne, 2008; Cao vd., 2008; Henriksson ve Berglund, 2007) yanında biyobozunurluğu da hızlandırdığı belirlenmiştir (Ioelovich ve Leykin, 2004).

Yiyecek

Nanoselülozlar düşük kalorili ürünler olarak hali hazırda kullanılan birçok karbonhidrat ürünü yerine ezme, sos, gofret, puding, cips vs gibi yiyeceklerin üretiminde kullanılabilirler. Nanoselüloz jelleri reolojik özellikleri nedeniyle son yıllarda bu sektör içinde oldukça sık bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Daisuke vd., 2002).

Hijyen ve emici ürünler

Nanoselülozlar bu sektör içinde süper emici polimerlerle birlikte su emici özellikleri dolayısıyla kullanılmaktadırlar. Nanoselülozlar inkontinans pedlerinin üretiminde, yetişkin bezleri, ıslak mendil, tek kullanımlık havlu, tek kullanımlık terlik ve ayakkabı, cerrahi önlük, maske, bone, cerrahi örtü ve kapak, sedye örtüsü, yaka altı keçe, halı ve drenaj sistemleri gibi birçok alanda kullanım alanı bulabilmektedir (Daisuke vd., 2002).

Tıp, kozmetik ve ecza sanayi

Dondurarak kurutulmuş nanoselülozlardan elde edilen aerogeller oldukça gözenekli yapıya sahip olmaları dolayısıyla bebek bezi, pansuman bezi ve hijyenik bez üretiminde kullanılmaktadırlar. Bundan başka lökosit tutucu kan transfüzyon filtresi üretiminde, fotoreaktif zararlı maddeleri uzaklaştırıcı materyal olarak, kırılan kemiklerin yeniden ve daha sağlam yapılanmasında ve bağırsak enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılan tabletlerin dış kısmındaki kapsüllerin üretiminde kullanılmaktadırlar. Elastik soğuk yapılandırılmış jeller ise biyomedikal ve biyoteknoloji uygulamalarında değerlendirilmektedirler. Eczacılıkta ise toz haline getirilmiş nanoselülozlar yardımcı materyal olarak kullanılırlar. Kozmetik sanayinde ise nanoselülozlardan saç, kirpik, kaş ve tırnak boyalarının üretiminde faydalanılmaktadır (Anonim, 2013f). Ayrıca BNC'lar yüksek hidrasyon derecesine sahip oldukları için (%99 su) nemlendirme maskesi ve nemlendirici kremlerin üretiminde kullanılabilirler. BNC'lar nano-implant üretiminde, bandaj, doku, hidrojel ve diğer bazı materyallerin üretiminde de kullanılabilirler (Klemm vd., 2006).

Köpük üretimi

Nanoselülozlar aerogel veya köpük eldesinde kullanılabilirler. Nanoselüloz bazlı köpüklerin polistren bazlı köpüklerin yerine ambalajlama sahasında değerlendirilmesiyle ilgili olarak çalışmaların sürdüğü gözlenmektedir. Svagan vd. (2010) nişasta esaslı köpüklere

dondurarak kurutma yöntemiyle nanoselüloz ilave edildiğinde elde edilen köpüklerin daha yüksek direnç özelliklerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Nişasta esaslı köpüklerde odun bazı hamur lifleri yerine nanoliflerin kullanımı köpük içerisindeki ince hücreleri desteklemekte ve böylelikle daha kuvvetli malzemelerin üretilmesi mümkün olabilmektedir. Bunun dışında farklı dondurarak kurutma ve süper kritik CO₂ kurutma teknikleri kullanılarak sadece nanoselüloz içeren aerogellerin üretimi de mümkün olabilmektedir (Wim vd., 2009; Anna vd., 2008). Öte yandan selüloz nanokristallerinin de aerogel üretiminde kullanıldığında ve yüksek yüzey alanı (>600 m²/g) ve kurutma sırasında daha düşük daralma (%6.5) gösterdikleri belirtilmiştir (Christian vd., 2010). Dondurarak kurutma tekniğiyle farklı konsantrasyonlar da nanoselüloz eklenerek elde edilen aerogellerin yoğunluk ve yüzey özellikleri incelenmiş ve üretilen aerogeller florlanmış silan ile kaplanarak polar olmayan sıvı/yağlara karşı ıslanabilirlik özellikleri artırılmaya çalışılmıştır (Lindy ve Thielemans, 2010). Ayrıca glukonobakter türlerinden elde edilen nanoselülozların aerogel üretiminde kullanılması durumunda daha gözenekli (>%98 hava) köpüklerin elde edildiği belirtilmiş olup, elde edilen bu materyallerin farklı kullanım amaçlı membran veya nanokağıt üretiminde değerlendirilebileceği ortaya konmuştur (Houssine vd., 2010).

Diğer uygulama alanları

Farklı çözücülerde selülozun aktif şekilde çözünmesinde ve tütün filtrelerinin üretiminde nanoselülozlar kullanılabilirler. Ayrıca selüloz nanokristalleri kuartzınki ile karşılaştırıldığında piezoelektrik özellik gösterir ve fotonik özelliklere sahiptir. Dolayısıyla pillerin, süper kapasitörlerin, biyoplastiklerin, elektroniklerin kullanımında ve bunların yanında kompozitlerdeki yapısal malzemelerin, filmlerin veya kaplamaların kullanımında da nanoselüloz bulunabilir. Bundan başka, taşıyıcı materyallerin güçlendirilmesinde, membranlı hoparlörlerin üretiminde, yüksek akışkanlı membranların üretiminde, esnek elektronik ekranların üretiminde, bilgisayar elemanlarının üretiminde, hafif vücut zırhlarının ve balistik camlarının üretimlerinde de nanoselülozların kullanıldığı belirtilmiştir (Anonim, 2013g). Öte yandan oldukça yakın zamanda yapılan çalışmalarda nanoselüloz kristalin adı verilen ve ağaçlarda bulunan maddenin vücuttaki serbest radikallerin etkisini yok ettiği ve yaşlılığı geciktirmek için kullanılabileceği belirtilmektedir (Anonim, 2013h). Karbon nano-parçacıklarıyla bu maddeyi kimyasal olarak bağlayarak elde edilen yeni madde, serbest radikalleri nötralize eden bir elektrik süpürgesi gibi hareket etmektedir. Ayrıca nanoselülozun toksik olmadığı, dayanıklı, suda çözülebilir ve ağaçlardan elde edilmesi sayesinde yenilenebilir olduğuna işaret edilmektedir (Eichhorn vd., 2010).

3. Sonuç ve öneriler

Geçmişten günümüze insanoğlu ihtiyaçları doğrultusunda yenilikler yapmış, araç gereçler tasarlamış ve çeşitli yöntemler geliştirmiştir. Ancak zaman içerisinde yaşanan teknolojik gelişme ve yenilikler ihtiyaçların önüne geçmiştir. Bu süreç içerisinde gün geçtikçe gelişme gösteren

nanoteknoloji bilimi ise son yıllarda insanlara ekonomik katkı, verimlilik artışı, kalite artışı, daha güvenilir ürün ve daha sağlıklı yaşam olanakları sağlamıştır.

Nanoteknoloji kavramı birçok alanda hali hazırda kullanılıyor olmakla birlikte, orman endüstrisi alanında yapılan nanoteknolojik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Ağaçlardaki keresteyi ve bitkilerin diğer kısımlarını oluşturan ve odunun ana hammadde kaynağı olan selüloz, nanoteknoloji alanında çalışma yapan bilim adamlarının son zamanlarda odak noktası haline gelmiştir. Öğütülüp işlenen keresteden çıkarılan, olağan boyutlardaki lifler asırlar boyunca kâğıt yapımında kullanılmakla birlikte yakın zamanda bilim adamları kerestenin yoğun işlenmesi ile binlerce tanesi, tek bir insan saç teline genişliğine sığabilecek kadar küçüklükte veya nanometre boyutlarında selüloz liflerinin ortaya çıkarıldığını keşfetmişlerdir.

Nanoselülozun malzeme bilimcilerinin büyük ilgisini çekecek çeşitli özelliklere sahip olduğu ve özellikle kâğıt işletmelerinin bu teknolojiyi son derece ciddiye aldığı ve endüstriyel test olanaklarının düzgün ve sorunsuz çalıştığı yapılan çalışmalarla gözlemlenmiştir. Nanoselülozların pillerin, süper kapasitörlerin, biyoplastiklerin, elektroniklerin kullanımında ve bunların yanında kompozitlerdeki yapısal malzemelerin, filmlerin veya kaplamaların kullanımında yer aldığı ve böylelikle daha güçlü ve daha dayanıklı malzemelerin üretilebileceği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

Nanoteknoloji global ekonomik büyüme ve gelişmede önemli bir rol üstlenmekte olup, gelişmiş ülkelerde kamu sektörü bu alandaki araştırmalar için oldukça fazla sayıda yatırımlar yapmaktadır. Gelişmiş ülkelerin hükümetlerince desteklenen nanoteknolojik yeni yaklaşımların ülkemizde de acilen başlatılması ve bu konuda yapılacak yeni araştırmalara destek verilmesi önem arz etmektedir. Orman endüstrisi alanında yapılacak olan nanoteknolojik araştırmalar ise hem literatüre hem de bu alanda hizmet veren sanayicilere büyük destek sağlayacak olup, bu teknoloji ile üretilen üstün özelliklere sahip yeni modifiye ürünler ülke ekonomisini de olumlu yönde etkileyecektir.

Kaynaklar

- Abe, K., Iwamoto, S., Yano, H., 2007. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *biomacromolecules*, 8(10): 3276-8.
- Adomavičiūtė, E., Milašius, R., Žemaitaitis, A., Bendoraitienė, J., Leskovšek, M., Demšar, A., 2009. Methods of forming nanofibres from bicomponent pva/cationic starch solution, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 3(74): 29-33.
- Ahola, S., Österberg, M., Laine, J., 2008. Cellulose Nanofibrils Adsorption Withpoly(Amide-Amine) Epichlorohydrin Studied by QCM-D and Application as a Paper Strength Additive, *Cellulose*, 15(2):303-14.
- Alemdar, A., Sain, M., 2008. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.*, 68(2):557-65.
- Alemdar, A., Sain, M., 2008. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues wheat straw and soy hulls. *Bioresour. Technol.*, 99(6):1664-71.
- Andresen, M., Stenius, P., 2007. Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose, *J. Disper. Sci. Technol.*, 28(6):837-44.
- Andresen, M., Stenstad, P., Moretro, T., Langsrud, S., Syverud, K., Johansson, L.S., Stenius, P., 2007. Non leaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose, *Biomacromolecules*, 8(7):2149-55.
- Anjerfors, M., 2012. Microfibrillated cellulose: energy-efficient preparation techniques and key properties, (licentiate thesis), Innventia AB, Stockholm, Sweden.
- Ankerfors, M., Lindström, T., Henriksson, G., 2009. Method for the manufacture of microfibrillated cellulose, US Pat. 20090221812 A1.
- Anna, S.J., Azizi Samir, M.A.S., Berglund, L.A., 2007. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness, *Biomacromolecules*, 8(8):2556-63.
- Anna J.S., Azizi Samir, M.A.S., Berglund, L.A., 2008. Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native nanofibrils, *Adv. Mater.*, 20(7):1263-9.
- Anonim, 2005. Nanomaterials production 2002-2016: Production volumes, revenues and end user market demand. http://www.researchandmarkets.com/research/5b0347/nanomaterials_pro. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2006. Nano-fibres for filter materials. <http://www.scribd.com/doc/30357529/Nano-Fibres-for-Filter-Materials>. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2007. First annual nanotechnology safety for success dialogue, 25-26 October 2007. http://ec.europa.eu/health/nanotechnology/events/ev_20071025_en.htm. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2008. Nanomaterials state of the market Q3 2008: Stealth success, broad impact https://portal.luxresearchinc.com/research/document_excerpt/3735. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2011. Global nanomaterials opportunity and emerging trends. <http://www.lucintel.com/LucintelBrief/GlobalNanomaterialsoportunity-Final.pdf>. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2013a. Nanoteknoloji nedir? Faydaları ve kullanım alanları nelerdir? <http://www.bilgiustam.com/nanoteknoloji-nedir-faydaları-ve-kullanım-alanları-nelerdir>. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2013b. Circot, Icar, Central Institute for Research on Cotton Technology. <http://www.circot.res.in>. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2013c. Method of preparing microfibrillar polysaccharide. <http://www.google.com/patents/EP1896508A1>. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2013d. http://www.researchandmarkets.com/reports/2271936/the_global_market_for_nanocellulose_to_2017. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2013e. Global market for nanofibers (Alumina, polymer, carbon and cellulose) to 2017. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanocellulose>. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2013f. NanoHeal. <http://www.pfi.no/New-Biomaterials/Projects/NanoHeal>. Erişim: 15.10.2014.
- Anonim, 2013g. Why wood pulp is world's new wonder material. <https://www.newscientist.com/article/mg21528786-100-why-wood-pulp-is-worlds-new-wonder-material>. Erişim: 15.10.2014.

- Anonim, 2013h. Yaşlanmayı geciktiren madde keşfedildi! <http://fwmail.net/bilim/yaşlanmayı-geciktiren-madde-keşfedildi/>. Erişim: 15.10.2014.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose, *Colloid Surface A*, 142(1):75-82.
- Aulin, C., Ahola, S., Josefsson, P., Nishino, T., Hirose, Y., Osterberg, M., Wagberg, L., 2009. Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures their surface properties and interaction with water, *Langmuir*, 25(13): 7675-85.
- Aulin, C., Lindström, T., 2011. Biopolymer coatings for paper and paperboard., in: *Biopolymers-new materials for sustainable films and coatings*, ed: plackett, d., john wiley and sons ltd, UK, pp. 255-76.
- Aydemir, D., 2012. Selülozik nano/makro partiküllerle desteklenmiş stiren maleik anhidrit (sma) kompozitlerinin köpükendirilmesi ve karakterizasyonu, (doktora tezi), Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.
- Balzani, V., 2008. Nanoscience and nanotechnology, *pure appl. Chem.*, 80(8):1631-50.
- Banker, G.S., Kumar, V., 1995. Microfibrillated oxycellulose, US Pat. 5405953.
- Battista, O.A., 1950. Hydrolysis and crystallization of cellulose, *J. Ind. Eng. Chem.*, 42:502-7.
- Berglund, L., 2005. Cellulose-based nanocomposites, eds: mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L., Florida:CRC Press, pp. 807-32.
- Bhattacharya, D., Germinario, I.t., winter, w.t., 2008. isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse, *Carbohydr. Polym.*, 73(3):371-7.
- Bruce, D.M., Hobson, r.n., farrent, j.w., hepworth, d.g., 2005. high-performance composites from low-cost plant primary cell walls, *Compos. Part A-Appl. S.*, 36(11): 1486-93.
- Buchert, J., Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L., Vuorinen, T., 1995. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp, *tappi j.*, 78(11):125-30.
- Bulón, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S., 1998. Starch granules: structure and biosynthesis, *Int. J. Biol. Macromol.*, 23(2):85-112.
- Buzea, C., Pacheco, I., Robbie, K., 2007. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases*, 2, 4, Mr17-Mr172.
- Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., Muir, A.D., Falk, D., 2008. Starch-Based Nanocomposites Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals, *XPRESS Polym. Lett.*, 2(7): 502-10.
- Candan, Z., 2011. Nanoteknolojinin ahşap endüstrisinin gelişimine sunduğu imkanlar, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Cardamone, J.M., Martin, J.J., 2008. Keratin Coatings for Wool: Shrinkproofing and nanoparticle delivery, *Macromol. Symp.*, 272:161-6.
- Cash, M.J., Chan, A.N., Conner, H.T., Cowan, P.J., Gelman, R.A., Lusvardi, K.M., Thompson, S.A., Tise, F.P., 2003. Derivatized microfibrillar polysaccharide, US Pat. 6602994 B1.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., 2011. Preparation of millimeter-long cellulose 1 nanofibers with diameters of 30–80nm from bamboo fibers, *Carbohydr. Polym.*, 86(2):453-61.
- Chinga-Carrasco, G., Miettinen, A., Luengo Hendriks, C.L., Gamstedt, E.K., Kataja, M. 2011. Structural characterisation of kraft pulp fibres and their nanofibrillated materials for biodegradable composite applications, in *nanocomposites and polymers with analytical methods*, ed: Cuppoletti, J., Rijeka-Croatia, pp. 243-260.
- Chinga-Carrasco, G., 2011. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: the morphological sequence of mfc components from a plant physiology and fibre technology point of view, *Nanoscale Res. Lett.*, 6(417): 2-7.
- Chinga-Carrasco, G., Yu, Y., Diserud, O., 2011. Quantitative electron microscopy of cellulose nanofibril structures from eucalyptus and pinus radiata kraft pulp fibers, *Microsc. Microanal.*, 17(4):563-71.
- Christian, A., Gällstedt, M., Lindström, T., 2010. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings, *Cellulose*, 17(3):559-74.
- Curtol, F., Eksteen, N.C., 2006. Method and apparatus for manufacturing of microfibrillated cellulose fiber, US Pat. 20060006189 A1.
- Da Silva Perez, D., Dufresne, A., 2009. Overview of cellulose nanocrystals and nanofibers: the science and technology a european perspective, OECD Conference on Potential Environmental Benefits of Nanotechnology: Fostering Safe Innovation-Led Growth OECD Conference Centre, Paris-France.
- Daisuke, T., Ishioka, S., Matsumoto, T., 2002. Effect of fiber concentration and axial ratio on the rheological properties of cellulose fiber suspensions, *Journal of the Society of Rheology (Japan)*, 30(1):27-32.
- Deniz, İ., Hafizoğlu, H., 2012. Odun kimyası ders notları, KTU Orman Fakültesi, Trabzon, Pp: 201.
- Dinand, E., Chanzy, H., Vignon, M., 1996. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties, *Cellulose*, 3(1):183-8.
- Dong, X.M., Kimura, T., Revol, J.F., Gray, D.G., 1996. Effects of ionic strength on the isotropic–chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites, *Langmuir*, 12(8):2076-82.
- Dufresne, A., Cavaillé, J.Y., Vignon, M.R., 1997. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64(69): 1185-94.
- Dufresne, A., Dupeyre, D., Vignon, M., 2000. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76(14):2080-92.
- Dufresne, A., 2008. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites, *Can. J. Chem.*, 86(6):484-94.
- Edwards, S.A., 2006. The nanotech pioneers, WILEY-VCH, USA, Pp: 257.

- Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A. N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A., Peijs, T., 2010. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, 45:1–33.
- Eklund, D., Lindström, T., 1991. Paper chemistry-an introduction, dt paper science, grankulla, Finland.
- Eriksen, Ø., Syverud, K., Gregersen, Ø., 2008. The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in tmp paper, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 23(3):299-304.
- Fall, A.B., Lindström, S.B., Sundman, O., Odberg, L., Wagberg, L., 2011. Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions, *Langmuir*, 27(18): 11332-8.
- Fan, Y., Saito, T., Isogai, A., 2009. TEMPO-Mediated oxidation of β -Chitin to prepare individual nanofibrils, *Carbohydr. Polym.*, 77:832-8.
- Fernandes Diniz, J.M.B., Gil, M.H., Castro, J.A.A.M., 2004. Hornification-Its origin and interpretation in wood pulps, *Wood Sci. Technol.*, 37(6):489-94.
- Fischer, F., Rigacci, A., Pirard, R., Berthon-Fabry, S., Achard, P., 2006. Cellulose-Based aerogels, *polymer*, 47(22):7636-45.
- Fleming, K., Gray, D.G., Matthews, S., 2001. Cellulose crystallites, *chemistry-a european journal*, 7(9):1831-5.
- Fujisawa, F., Okita, Y., Fukuzumi, Hi, Saito, Ti, Isogai, A., 2011. Preparation and characterization of TEMPO-Oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups, *Carbohydr. Polym.*, 84: 579-83.
- Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A., 2008. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation, *Biomacromolecules*, 10(1): 162-5.
- Gellerstedt, G., Hardell, H.L., Lindfors, E L., 1980. The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide, Part IV. Products from the oxidation of quinone model compounds, *acta chemica scandinavica, Series B: Organic Chem. Biochem.*, B34, 9, 669-73.
- Gregory, J., 1989. Fundamentals of flocculation, *Crit. Rev. Environ. Contr.*, 19(3):185-230.
- Grignon, J., Scallan, A.M., 1980. Effect of ph and neutral salts upon the swelling of cellulose gels, *J. App. Polym. Sci.*, 25(12): 2829-43.
- Habibi, Y., Vignon, M., 2008. Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp, *Cellulose*, 15(1):177-85.
- Habibi, Y., Mahrouz, M., Vignon, M.R., 2009. Microfibrillated cellulose from the peel of prickly pear fruits, *Food Chem.*, 115(2):423-9.
- 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):162-5.
- Hayashi, N., Kondo T., Ishihara, M., 2005. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I_b crystalline domains, *Carbohydr. Polym.*, 61, 191-7.
- Hejnesson-Hultén, A., 2006. Method of preparing microfibrillar polysaccharide, US Pat. 20060289132 A1.
- Henriksson, M., Berglund, L.A., 2007. Structure and properties of cellulose nanocomposite film containing melamine formaldehyde, *J. Appl. Polymer Sci.*, 106(4): 2817-24.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L.A., Lindström, T., 2007. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of micro-fibrillated cellulose (MFC) Nanofibres, *Eur. Polym. J.*, 43(8):3434-41.
- Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindström, T., Nishino, T., 2008. Cellulose nanopaper structures of high toughness, *Biomacromolecules*, 9(6): 1579-85.
- Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., Sandberg, K.R., 1983. Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37: 797-813.
- Holmbom, B., Stenius, P., 2000. Analytical methods, in: stenius, p., pakarinen, h. (eds), *papermaking science and technology, Book 3 Forest Products Chemistry*, edited-by., Fapet Oy, Helsinki-Finland, pp.105-69.
- Houssine, S., Salajková, M., Zhou, Q., Berglund, L.A., 2010. Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose I nanofiber suspensions, *Soft Matter*, 6(8):1824-32.
- Hubbe, M.A., 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents a review, *BioRes.*, 1(2): 281-318.
- Hubbe, M.A., Heitmann, J.A., 2007. Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture, *BioRes.*, 2(3):500-33.
- Hult, E.L., Larsson, P.T., Iversen, T., 2001. Cellulose fibril aggregation-an inherent property of kraft pulps, *Polymer*, 42(8):3309-14.
- Ioelovich, M., Leykin, A., 2004. Nanocellulose and its application, *J.SITA.*, 6(3):17-24.
- Ishikawa, H., Ide, S., 1993. Method of producing finely divided fibrous cellulose particles, US Pat. 5269470.
- Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H., 2011. TEMPO Oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale*, 3:71-85.
- István, S., Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review, *Cellulose*, 17 (3): 459-94.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H., Nogi, M., 2005. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers, *Appl. Phys. A-Mater.*, 81(6): 1109-12.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H., 2007. Nano-Fibrillation of Appl. Phys. A-Mater., 89(2):461-6.
- Iwamoto, S., Abe, K., Yano, H., 2008. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics, *Biomacromolecules*, 9(3):1022-6.
- Iwamoto, S., Kaii W., Isogai T., Saitoi T., Isogai A., Iwatai T. 2010. comparison study of TEMPO-Analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils, *Polym. Degrad. Stabil.*, 95: 1394-8.
- Janardhan, S., Sain, M., 2006. Isolation of cellulose microfibrils-an enzymatic approach, *BioRes.*, 1(2):176-88.

- Kelsall, R.W., Hamley, I.W., Geoghegan, M., 2005. Nanoscale science and technology, John Wiley & Sons, West Sussex, Pp: 456.
- Klemm, D., Schumann, D., Kramer, F., Hessler, N., Hornung, M., 2006. Schmauder, HP., Marsch, S., Nanocelluloses as innovative polymers in research and application, *adv. Polymer Sci.*, 205: 49-96.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. and Dorris, A., 2011. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24):5438–66.
- Laine, J., Lövgren, L., Stenius, P., Sjöberg, S., 1994. Potentiometric titration of unbleached kraft cellulose fibre surfaces, *Colloids Surf. A*, 88(2-3): 277-87.
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J., 2012. Microfibrillated cellulose—its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.*, 90(2): 735-64.
- Lee, S.Y., Chun, S.Jin., Kang, I.A., Park, J.Y., 2009. Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films, *J. Ind. Eng. Chem.*, 15(1): 50-5.
- Leitner, J., Hinterstoisser, B., Wastyn, M., Keckes, J., Gindl, W., 2007. Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites, *Cellulose*, 14(5): 419-25.
- Lima, M.M.D., Borsali, R., 2004. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, Properties, and Applications, *Macromolecular Rapid Communications*, 25(7):771-87.
- Lindström, T., Winter, L., 1988. Mikrofibrillär cellulosa som komponent vid papperstillverkning, *STFI-meddelande*, C159.
- Lindström, T., Ankerfors, M., 2009. NanoCellulose Developments in Scandinavia, 7th International Paper and Coating Chemistry Symposium, Ontario-Canada.
- Lindy, H., Thielemans, W., 2010. Cellulose nanowhisker aerogels, *Green Chemistry*, 12(8):1448-53.
- Liu, S., Yan, Q., Tao, D., Yu, T., Liu, X., 2012. Highly flexible magnetic composite aerogels prepared by using cellulose nanofibril networks as templates, *Carbohydr. Polym.*, 89(2): 551-7.
- Mabire, F., Audebert, R., Quivoron, C., 1984. Synthesis and solution properties of water soluble copolymers based on acrylamide and quaternary ammonium acrylic comonomer, *Polymer*, 25(9): 1317-22.
- Malainine, M.E., Mahrouz, M., Dufresne, A., 2005. Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell, *Compos. Sci. Technol.*, 65(10):1520-6.
- Marielle, H., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindström, T., Nishino, T., 2008. Cellulose nanopaper structures of high toughness, *Biomacromolecules*, 9(6):1579-85.
- Martin, J.J., Cardamone, J.M., Irwin, P.L., Brown, E.M., 2011. Keratin capped silver nanoparticles- synthesis and characterization of a nanomaterial with desirable handling properties, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 88(1): 354-61.
- Matsuda, Y., 2000. Properties and use of microfibrillated cellulose as papermaking additive, *Sen'i Gakkaishi*, 56(7):192-6.
- Matsuda, Y., Hirose, M., Ueno, K., 2001. Super microfibrillated, process for producing the same and coated paper and tinted paper using the same, US Pat. 6214163 B1.
- Morán, J., Alvarez, V., Cyras, V., Vázquez, A., 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers, *Cellulose*, 15(1):149-59.
- Mosbye, J., Moe, S., Laine, J., 2002. The charge and chemical composition of fines in mechanical pulp, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 17(3):352-6.
- Nakagaito, A.N., Yano, H., 2004. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nanoscale fibrillated cellulose on the mechanical properties of highstrength plant fiber based composites, *Appl. Phys. A-Mater.*, 78(4): 547-52.
- Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H., 2009. Optically transparent nanofiber paper, *Advanced Materials*, 21(16):1595-8.
- Nogi, M., Yano, H., 2009. Optically transparent nanofiber sheets by deposition of transparent materials: A Concept for a roll-to-roll processing, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 233117-1.
- Olszewska, A., Eronen, P., Johansson, L.S., Malho, J.M., Ankerfors, M., Lindström, T., Ruokolainen, J., Laine, J., Österberg, M., 2011. The behaviour of cationic nanofibrillar cellulose in aqueous media, *Cellulose*, 18(5): 1213-26.
- Orts, W.J., Godbout, L., Marchessault, R.H., Revol, J.F., 1998. Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: A small-angle neutron scattering study, *Macromolecules*, 31(17): 5717-25.
- Özmen, N., Çetin, N.S., Narlıoğlu, N., 2013. Kavak (*Populus nigra* x *Populus deltoides*) odunundan selüloz nanokristalit eldesi, *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 14:58-63.
- Pääkko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindström, T., 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels, *Biomacromolecules*, 8(6):1934-41.
- Pääkko, M., Vapaavuori, J., Silvennoinen, R., Kosonen, H., Ankerfors, M., Lindström, T., Berglund, L.A., Ikkala, O., 2008. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities, *Soft Matter*, 4(12): 2492-9.
- Peng, Y., Gardner, D., Han, Y., 2012a. Drying cellulose nanofibrils: In search of a suitable method, *Cellulose*, 19(1): 91-102.
- Peng, Y., Yousoo, H., Gardner, J.D., 2012b. Spray-Drying cellulose nanofibrils: effect of drying process parameters on particle morphology and size distribution, *Wood Fiber Sci.*, 44(4): 1-14.
- Picciotto H.A., Wissner-Gross A.D., Lavalley, G., Weiss, P.S. 2007. Arrays of Cu₂S-complexed organic clusters grown on gold nano dots, *J. exp. nanosci.*, 2(1-2):3–11.
- Poole, C.P.Jr., Owens, F.J., 2003. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons, New Jersey, Pp: 400.

- Qingqing, L., Renneckar, S., 2011. Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose 1 nanoparticles, *Biomacromolecules*, 12(3):650-9.
- Rånby, B.G., 1949. Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles, *Acta Chemica Scandinavica*, 3: 649-50.
- Retulainen, E., Luukko, K., Fagerholm, K., Pere, J., Laine, J., Paulapuro, H., 2002. Papermaking quality of fines from different pulps-The effect of size, shape and chemical composition, *Appita J.*, 55(6):457-60.
- Revol, J.F., Godbout, L., Dong, X.M., Gray, D.G., Chanzy, H. Maret, G., 1994. Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation, *Liquid Crystals*, 16(1): 127-34.
- Roco, M.C.. 2005. International perspective on government nanotechnology funding in 2005, *J. Nanopart Res.*, 7: 707-12.
- Rojas, O.J., Hubbe, M. A., 2004. The dispersion science of papermaking, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 25(6): 713-32.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M., Isogai, A., 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7(6): 1687-91.
- Saito, T., Isogai, A., 2007. Preparation of cellulose single microfibrils from native celluloses by TEMPO-mediated oxidation, *Cellulose Communications*, 14(2): 62-6.
- Saito, T., Kimura, T., Nishiyama, Y., Isogai, A., 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO mediated oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*, 8(8): 2485-91.
- Scallan, A.M., 1974. The structure of the cell wall of wood—a consequence of anisotropic intermicrofibrillar bonding *wood Sci.*, 6(3): 266-71.
- Scallan, A.M., Tigerström, A.C., 1992. Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibers, *J. Pulp Pap. Sci.*, 18(5): 188-93.
- Serkov, A.T., 2008. Radishevskii, M.B., *Fibre Chemistry*, 40: 32-6.
- Shirazi, M., Van de Ven, T.G.M., Garnier, G., 2003. Adsorption of modified starches on pulp fibers, *Langmuir*, 19(26): 10835-42.
- Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2010. Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of Fiber, microfibrillated cellulose and cellulose nanocrystals, *BioRes.*, 5(2): 727-40.
- Siqueira, G., Tadokoro, S.K., Mathew, A.P., Oksman, K., Carrot, 2010. Nanofibers and nanocomposites applications, In 7th international symposium on natural polymers and composites, Gramado-Brazil.
- Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., da Silva Perez, D., Dufresne, A., 2010. Morphological Investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers, *Cellulose*, 17(6):1147-58.
- Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., da Silva Perez, D., Dufresne, A., 2011. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers, *Cellulose*, 18(1): 57-65.
- Siro, I., Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A Review, *Cellulose*, 17(3):459-94.
- Sjostrom, E., 1989. The origin of charge on cellulosic fibers, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 4(2): 90-3.
- Spence, K., Venditti, R., Rojas, O., Habibi, Y., Pawlak, J., 2010. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications, *Cellulose*, 17(4): 835- 48.
- Spence, K.L., Venditti, R.A., Habibi, Y., Rojas, O.J., Pawlak, J.J., 2010. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties, *Bioresour. Technol.*, 101(15):5961-8.
- Stenius, P., 2000. Macromolecular, Surface, and colloid chemistry, In: Stenius, P., Pakarinen, H. (eds.), *Papermaking science and technology, Book 3 Forest Products Chemistry*, Fapet Oy, Helsinki-Finland, pp.170-276.
- Stone, J.E., Scallan, A.M., Abrahamson, B., 1968. Influence of beating on cell wall swelling and internal fibrillation, *Svensk Papperstidning*, 71(19):687-94.
- Šukytė, J., Adomavičiūtė, E., Milašius, R., 2010. Investigation of the possibility of forming nanofibres with potato starch, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 5:82, 24-7.
- Sundberg, A., Sundberg, K., Lillandt, C., Holmbom, B., 1996. Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and gas chromatography, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 11(4):216-9.
- Swerin, A., Wågberg, L., 1994. Size-Exclusion chromatography for characterization of cationic-polyelectrolytes used in papermaking, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 9(1):18-25.
- Syverud, K., Stenius, P., 2009. Strength and barrier properties of MFC films, *Cellulose*, 16(1):75-85.
- Tan, Z., Nguyen, X., Maurer, K.L., 2007. Chemical activation and refining of southern pine kraft fibers, *US Pat.* 20070119556 A1.
- Taniguchi, T., 1996a. Microfibrillation of natural fibrous materials, *Journal of the Society of Materials Science (Japan)*, 45(4):472-3.
- Taniguchi, T., 1996b. Microfibrillated method of natural fibres, *Sen'i Kikai Gakkaishi*, 52:119-23.
- Taniguchi, T., Okamura, K., 1998. New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polym. Int.*, 47(3): 291-4.
- Taniguchi, N., 1974. On the basic concept of nanotechnology, *Proc. Intl. Conf. Prod.*, London, Pp: 245.
- Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Buchert, J., Hausalo, T., Drakenberg, T., Vuorinen, T., 1995. Characterisation of 4-deoxy- β -l-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, *Carbohydr. Res.*, 272(1):55-71.
- Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R., 1982. Suspensions containing microfibrillated cellulose, *US Pat.* 4452721.
- Turbak, A.F., Snyder, F.W., 1983. Sandberg, K.R., Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses and commercial potential, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37:815-27.

- Uetani, K., Yano, H., 2010. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender, *Biomacromolecules*, 12(2): 348-53.
- Wågberg, L., Winter, L., Ödberg, L., Lindström, T., 1987. On the charge stoichiometry upon adsorption of a cationic polyelectrolyte on cellulosic materials, *Colloids and Surfaces*, 27(4):163-73.
- Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M., Axnäs, K., 2008. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes, *Langmuir*, 24(3):784-95.
- Walecka, J.A., 1956. An investigation of low degree of substitution carboxymethylcelluloses, (doctoral thesis), Lawrence College, Appelton, Wisconsin, USA.
- Wang, B., Sain, M., 2007a. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix, *polym. Int.*, 56(4): 538-46.
- Wang, B., Sain, M., 2007b. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers, *Compos. Sci. Technol.*, 67(11-12): 2521-7.
- Wang, B., Sain, M., Oksman, K., 2007. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale, *Appl. Compos. Mater.*, 14(2):89-103.
- Wim, T., Warbey, C.A., Walsh, D.A., 2009. Permeable nanostructured membranes based on cellulose nanowhiskers, *Green Chemistry*, 11(4):531-7.
- Winter, L., 1987. On the hamaker constant of cellulose, (licentiate thesis), KTH, Stockholm, Sweden.
- Wu, N., Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Park, S., 2009. Permeation of polyelectrolytes and other solutes into the pore spaces of water-swollen cellulose: A Review, *BioRes.*, 4(3):1222-62.
- Xhanari, K., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Paso, K., Stenius, P., 2011. Structure of nanofibrillated cellulose layers at the o/w interface, *J.olloid Interface Sci.*, 356(1): 58-62.
- Yamashita, Y., Ko, F., Miyake, H., Higashiyama, A., 2007. Establishment of nano fiber preparation technique for nanocomposite, 16th international conference on composite materials, Kyoto-Japan, pp: 1-6.
- Yano, H., Nakahara, S., 2004. Bio-Composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network, *J. Mat. Sci.*, 39(5):1635-8.
- Young, R.A., 1994. Comparison of the properties of chemical cellulose pulps, *Cellulose*, 1(2):107-30.
- Zhao, H.P., Feng, X.Q., Gao, H., 2007. Ultrasonic technique for extracting nanofibres from nature materials, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 7, 073112-073112-2.
- Zimmermann, T., Pöhler, E., Geiger, T., 2004. Cellulose fibrils for polymer reinforcement, *Adv. Eng. Mater.*, 6(9): 754-61.
- Zimmermann, T., Bordeanu, N., Strub, E., 2010. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential, *Carbohydr. Polym.*, 79(4): 1086-93.
- Zuluaga, R., Putaux, J.L., Restrepo, A., Mondragon, I., Gañán, P., 2007. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization, *cellulose*, 14(6):585-92.