




Tarımsal Atıklardan Selüloz Nanokristallerinin Eldesi, Karakteristik Özellikleri ve Uygulama Alanları

Seda Bilek¹ , Arzu Yalçın Melikoğlu¹ , Serap Cesur² 

¹Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir

²Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir

Geliş Tarihi (Received): 14.02.2018, Kabul Tarihi (Accepted): 15.10.2018

✉ *Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): seda.ersus@ege.edu.tr (S. Bilek)*

☎ 0 232 311 20 61 📠 0 232 342 75 92

ÖZ

Selüloz nanokristalleri 5-70 nm çapında, 100 nm ile birkaç mikrometre boyutunda, kristallik derecesi yüksek, çubuk şeklinde parçacıklar olup, lignoselülozik hammadde kaynaklarından elde edilmektedir. Son yıllarda selüloz nanokristallerinin eldesinde, tarım ürünlerinin işlenmesi sırasında ortaya çıkan kök, sap, saman, yaprak ve kabuk vb. atıkların lignoselülozik hammadde kaynağı olarak kullanımının ekonomik ve çevresel nedenlerden dolayı hız kazandığı görülmektedir. Mısır koçanı, şeker kamışı küspesi, pirinç ve buğday samanı vb. tarımsal atıklardan selüloz nanokristallerinin eldesi; (i) ön işlemler-yıkama, öğütme (ii) saflaştırma (hemiselüloz ve ligninin uzaklaştırılması) ve saf selüloz liflerinin eldesi, (iii) kimyasallarla muamele-asit hidrolizi olmak üzere üç temel adımda gerçekleştirilmektedir. Selüloz nanokristallerin karakteristik özelliklerinin elde edildiği bitkinin türüne, ekstraksiyon koşullarına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Selüloz nanokristalleri kompozit malzemelerin üretiminde sentetik takviye ajanlarına alternatif, malzemenin mekaniksel ve bariyer özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlayan, doğada kendiliğinden bozunan, yenilenebilir bir malzemedir. Bu nedenle gıda ambalaj sektörü, otomotiv ve ilaçbilim başta olmak üzere, endüstrinin birçok dalındaki uygulamalar için sürdürülebilir ve çevre dostu bir malzeme olarak hizmet eder. Bu makalede; tarımsal ürünlerden selüloz nanokristallerinin eldesi, hammadde kaynağının karakterizasyon özelliklerine etkisi ve uygulamalarının incelendiği çalışmalar incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tarımsal atıklar, Selüloz, Selüloz nanokristalleri, Selüloz saflaştırma, Kimyasal hidroliz

Production of Cellulose Nanocrystals from Agricultural Waste, Their Characteristics and Application Areas

ABSTRACT

Cellulose nanocrystals (CNs) are rod-shaped particles with a high degree of crystallinity that can be measured from 100 nm up to several micrometers, and can have a diameter of between 5 to 70 nm. CNs can be obtained from lignocellulosic raw materials. In recent years, agricultural wastes such as roots, stems, straw, leaf and skin of agricultural products have been used as a lignocellulosic raw material source for the production of CNs. New sources have been significantly increased due to the economic and environmental reasons. The production of CNs from agricultural waste such as corn cob, bagasse, rice and wheat straw, etc. is carried out mostly in three main steps: (i) pretreatment – washing, milling, (ii) purification – the removal of hemicellulose and lignin, and the isolation of pure cellulose fibers, and (iii) chemical treatment (acid hydrolysis). The properties of CNs vary depending on their source and extraction conditions. CNs are edible and self-degradable, and can be used as an alternative to synthetic reinforcing agents in the production of composite materials, while also contributing to the improvement of the mechanical and barrier properties of materials. Therefore, they can be served as a sustainable and environmentally

friendly material for various applications in a large number of industrial areas such as food packaging, automobile and pharmaceuticals. In this article, the production of CNs from agricultural products, the effect of raw material sources on the properties of CNs and their applications in different areas are investigated.

Keywords: Agricultural wastes, Cellulose, Cellulose nanocrystals, Cellulose purification, Chemical hydrolysis

GİRİŞ

Ülkemiz, karasal yüzölçümünün yaklaşık %27.7'sini oluşturan tarım alanları ile dünyada en fazla tarım alanına sahip 15 ülke arasında 4. sırada yer almaktadır. Türkiye'nin toplam tarımsal alanının yaklaşık %38.4'ünü ekili alan, %44.1'ini orman, %10.4'ünü nadas alanı, %7.1'ini ise meyve ve sebze ekili alanları oluşturmaktadır [1]. Bir tarım ülkesi olan Türkiye, tarımsal ürün atığında ciddi potansiyele sahiptir. Türkiye'deki toplam tarımsal katı atık miktarı 40-53 milyon ton civarındadır. Tarımsal üretim sonucu hububat ürünlerinin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklardan; mısırın 3.8-4.8 milyon ton, şeker pancarının 1.3-1.5 milyon ton ve pamuğun 522-617 bin ton olduğu bilinmektedir [2]. Ülkemizde tarım ürünlerinin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklar; hayvan yemi olarak ve/veya yakılarak enerji üretimi için değerlendirilirken, bir bölümünün ise depolama, taşıma ve işçilik maliyetleri nedeniyle değerlendirilemediği ve tarlada bırakıldığı bilinmektedir. Özellikle tarım ürünlerinin işlenmesi sırasında ortaya çıkan organik atıklar, fabrikaların kullanım sahasında büyük alanlar işgal ederek çalışma düzenini bozmakta, depolama sorunları yaratmakta ve bazı durumlarda ise yüzey sularına verilerek ciddi çevre sorunlarına yol açmaktadır [3, 4]. Oysaki tarımsal atıklar yenilenebilir biyokütle kaynağıdır ve lignoselülozik bileşiklerce zengin bu atıkların değerlendirilmesi endüstriyel açıdan, ülke ekonomisi ve atıkların çevreye olan olumsuz etkilerinin giderilmesi açısından önemlidir.

Tarımsal faaliyetler sonucu ortaya çıkan kök, sap, saman, yaprak ve kabuk vb. atıkların selüloz kaynağı olduğu ve hali hazırda selüloz kaynağı olarak kullanılan oduna, sisal bitkisi, rami bitkisi, keten pamuğu vb. kaynaklara alternatif olacağı bildirilmektedir. Özellikle araştırmacıların, pirinç kabuğu [5], şeker kamışı küspesi [6], mısır sapı [7], şeker pancarı sapı [8], buğday samanı [9] ve pamuk sapından [10] doğal selüloz liflerinin eldesine dair çalışmalar yaptığı görülmektedir. Özellikle tarımsal atıklardan elde edilen selüloz liflerinin, mikro ve nano selüloz partiküllerinin ayrılmasında yüksek potansiyele sahip olduğu bildirilmektedir [11]. Tarımsal atıkların; (i) kolay ulaşılabilir, miktar açısından fazla, düşük maliyetli ve çevre dostu olması, (ii) yüksek selüloz, düşük lignin içeriğine sahip olması ve lignini uzaklaştırmak amacıyla daha az kimyasala gereksinim duyulması, nanoselüloz üretimindeki en önemli avantajlarıdır [12].

Nanoselüloz, ekstraksiyon yöntemleri, elde edildiği bitkinin türü ve yapısına bağlı olarak selüloz nanokristalleri ve mikrofibrillenmiş selüloz olmak üzere temelde iki gruba ayrılır. Selüloz nanokristalleri,

saflaştırılmış selüloz elyaflarından kimyasal hidroliz ile elde edilirken, mikrofibrillenmiş selüloz ise selüloz liflerinin ön muamele sonrası yüksek basınç altında mekanik parçalaması sonucu elde edilmektedir. Selüloz nanokristalleri ve mikrofibrillenmiş selüloz endüstride kompozit malzemelerin üretiminde takviye ajanı olarak kullanım olanağı bulunmaktadır. Ancak selüloz nanokristallerinin matris arayüzey etkileşimi sonucu malzemenin mukavemet özelliklerinin artırılmasında göstermiş olduğu üstün performans endüstriyel uygulamalarda tercih edilebilirliğini arttırmaktadır [13-14].

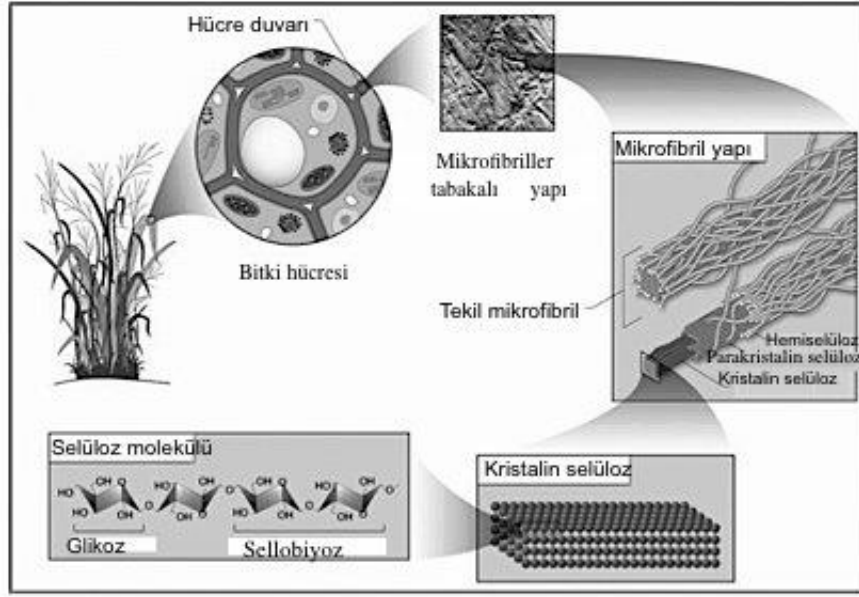
Bu çalışmada, (i) tarımsal atıklardan nanokristalin selüloz ekstraksiyonu, (ii) hammadde kaynağına göre malzemenin karakteristik özelliklerindeki değişimler ve (iii) nanokristalin selülozun kullanıldığı endüstriyel uygulamaların incelenmesi amaçlanmaktadır.

SELÜLOZ

Bitki hücre duvarının temel bileşeni olan selüloz, dünyada en çok bulunan biyopolimerdir. Selülozun antik çağlardan beri insanlar tarafından kullanıldığı, eski Mısırlıların papürüs bitkisini kağıt malzemesi olarak hatta ip, sandalet ve sepet yapımında kullandıkları bildirilmektedir. Bugün bildiğimiz şekliyle kağıt yapım süreci eski Çin'de geliştirilmiş olup, selülozun kimyasal yapısı Fransız kimyager Payen tarafından 1838'de tanımlanmıştır [15].

Selüloz; birçok mikroorganizma tarafından etkin bir şekilde parçalanabilen, kendi kendini yenileyebilen, toksik olmayan, ucuz, yüksek güç ve ısı dayanıma sahip doğal çevre dostu bir polimerdir. Selüloz glikoz ünitelerinin β -1,4 bağları ile bağlanması sonucu oluşmuş bir homopolimerdir. Her bir monomer üç hidroksil grubuna sahip olup, selülozun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde, yapısındaki hidroksil gruplarının varlığı ve hidrojen bağı oluşturma kapasiteleri önemli rol oynar [16-19].

Selüloz moleküllerinin demetler biçiminde bir araya gelerek oluşturduğu büyük yapıya fibril denir. Aynı yöne uzanan 40 selüloz molekülünün bir araya gelmesi sonucu oluşan çapı 3.5 nm olan en küçük demet ise elementer fibril olarak adlandırılmaktadır. Elementer fibriller bir araya gelerek mikrofibrilleri, mikrofibriller bir araya gelerek lamelleri meydana getirmektedir. Elektron mikroskopu ile görülebilen en küçük yapısal birim mikrofibrildir (Şekil 1). Mikrofibriller arasında genişliği 10 nm olan dar aralıkları lignin ve diğer ara maddeler doldurmaktadır [21].



Şekil 1. Selülozun yapısı [20]

Selüloz öncelikle orman kaynaklarından, odunsu olmayan lignoselülozlar (kenevir, keten, jüt, rami, kenaf ve pamuk) ile tarımsal atık ve/veya yan ürünlerden (mısır koçanı, pirinç kabuğu ve şeker kamışı küspesi) elde edilir [22]. Bitki, ot ve ağaçların temel yapı taşı olan selülozun en önemli görevi bitkilere sağlamlık, diklik ve destek sağlamaktır. Oduunun ağırlıkça %40'ını, ketenin %60-85'ini, pamuk liflerinin %85-90'ını selüloz oluşturur [23]. Bitkisel liflerde selülozdan sonra ana bileşikler hemiselüloz ve lignindir. Selüloz yarı kristal bir polimer

olmasına rağmen hemiselüloz ve lignin amorf yapıdadır. Bitkisel materyallerdeki selüloz, lignin ve lignoselülozik yapı olarak adlandırılmaktadır ve bu yapı, selüloz, hemiselüloz ve lignin'in nano-ölçekli alanları arasındaki eşsiz etkileşimin sonucunda ortaya çıkan bir biyo-nanokompozit olarak değerlendirilmektedir [24]. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin lignoselülozik yapı içerisindeki içeriği türlere göre değişkenlik göstermektedir (Tablo 1).

Tablo 1. Lignoselüloz materyallerin içeriği [25-27]

Materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Sert odun	40-55	24-40	18-25
Yumuşak odun	45-50	25-35	25-35
Jüt	61-71.5	13.6-20.4	12-13
Keten	71	18.6-20.6	2.2
Kenevir	70.2-74.4	17.9-22.4	3.7-5.7
Rami bitkisi	68.6-76.2	13.1-16.7	0.6-0.7
Sisal bitkisi	67-78	10-14.2	8-11
Mısır koçanı	33.7-41.2	31.9-36	6.1-15.9
Şeker kamışı küspesi	40-41.3	27-37.5	10-20
Buğday samanı	32.9-50	24-35.5	8.9-17.3
Pirinç kabuğu	36.2-47	19-24.5	9.9-24
Mısır sapı	35-39.6	16.8-35	7-18.4
Arpa samanı	33.8-37.5	21.9-24.7	13.8-15.5
Pamuk sapı	38.4-42.6	20.9-34.4	21.45
Muz atığı	13	15	14
Kahve hamuru	33.7-36.9	44.2-47.5	15.6-19.1
Fındık kabuğu	25-30	22-28	30-40
Sorgum samanı	32-35	24-27	15-21
Yulaf samanı	31-35	20-26	10-15

Tablo 1'den görüldüğü üzere gıda atıkları içerisinde %13 (muz kabuğu) ile %47 (pirinç kabuğu) oranları arasında değişen miktarlarda selüloz bulunduğu görülmektedir. Bu yüksek oranlardaki selüloz içeren ürünlerin hammadde olarak selüloz eldesinde kullanılması, çevre açısından fayda sağlayacağı gibi bunun yanında

ekonomik olarak da kayda değer bir verimliliğe yol açacaktır.

NANOSELÜLOZ

"Nanoselüloz" kelimesi genel olarak 100 nm altında partikül boyuta sahip olan selüloz malzemeleri ifade

eder. Selüloz esaslı nanomalzemeler; selüloz nanokristalleri ve mikro fibrillenmiş selüloz olmak üzere temelde iki sınıfa ayrılmaktadır [28, 29]. Selüloz esaslı nanomalzemeler; elde edildiği selüloz kaynağı, ekstraksiyon yöntemi ve lif boyutlarına göre temelde iki sınıfa ayrılır; (i) selüloz nanokristalleri, selüloz nanokristalitler veya nanokristalin selüloz (ii) selüloz

nanofibriller; mikrofibrillenmiş selüloz ve nanofibrillenmiş selüloz olarak adlandırılır (Tablo 2) [15, 20, 30]. Ancak selüloz esaslı nanomalzemeleri tanımlamak amacıyla çok farklı terminolojilerin kullanıldığı ve bunların da belirsizliklere yol açtığı düşünülmektedir [20]. Tablo 2'de selüloz esaslı nanomalzemeler ve özellikleri yer almaktadır [15, 20].

Tablo 2. Selüloz esaslı nanomalzemelerin özellikleri

Nanoselüloz türü	Elde edildiği kaynak	Proses	Özellikler
Selüloz nanokristalleri	Odun, pamuk, kenevir, keten, buğday sapı, dut kabuğu, çim elyafı, rami, bakteri veya yosun bazlı selüloz	Asit hidroliz	Çap: 5-70 nm Uzunluk: 100-250 nm (bitkisel selüloz), 100 nm-birkaç µm (bakteri veya yosun bazlı selüloz)
Mikrofibrillenmiş selüloz	Odun, şeker pancarı, patates, kenevir, keten, buğday samanı, soya fasulyesi kabuğu, sisal lifi	Odun hamurunun mekanik etki altında kimyasal veya enzimatik muamele öncesi ve/veya sonrası parçalanması (delaminasyon)	Çap:5-60 nm Uzunluk: birkaç µm

Mikrofibrillenmiş Selüloz

Mikrofibrillenmiş selüloz, nanofibrillenmiş selüloz veya selüloz nanofibril olarak adlandırılan nano malzemelerin kaynağı odundur. Mikrofibrillenmiş selüloz genellikle odun hamurunun kimyasal veya enzimatik muameleden önce ve/veya sonra mekanik basınç ile delaminasyonu ile üretilir [31]. Mikrofibrillenmiş selüloz ile ilgili ilk çalışmalar Turbark ve Synder (1938) ve Herrick ve ark. (1938) tarafından gerçekleştirilen çalışmalara dayanmaktadır. Odun hamurunun selüloz lif süspansiyonunun yüksek basınçlı homojenizatörden geçirilmesiyle elde edilen jelimsi yapı mikrofibrillenmiş selüloz olarak isimlendirilir [21]. Mikrofibrillenmiş selüloz, uzun ve esnek mikro elyaflardır ve yaklaşık 20 nm genişliğinde, birkaç mikrometre uzunluğunda, kristal ve amorf alanlardan oluşurlar [14]. Mikrofibrillenmiş selüloz üretiminin en büyük dezavantajlarından biri, muamele yöntemleri nedeniyle yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır [15]. Özellikle son yıllarda araştırmacıların mikrofibrillenmiş selüloz üretiminde; gerek üretim maliyetlerini düşürmek, gerekse çevresel kaygıları göz önüne alarak mısır, buğday, pirinç, sorgum, arpa, şeker kamışı, ananas, muz ve patates gibi odun dışı bitkilerin özellikle yan ürünlerini doğal lif kaynağı olarak kullandığı görülmektedir. Oduna nazaran daha az lignin içerdikleri için bu bitkisel yan ürünlerin ağartma işlemine gerek kalmaksızın mikrofibrillenmiş selüloz üretiminde kullanılabilirliği bildirilmektedir [21].

Selüloz Nanokristalleri

Selüloz nanokristalleri 5-70 nm çapında, kristallik derecesi yüksek, çubuk şeklinde parçacıklar olup karakteristik özellikleri bitkinin türüne, yetiştirildiği toprak özelliklerine, olgunluk derecesine, ekstraksiyon yöntemlerine göre farklılık göstermektedir. Lignoselülozik kaynaklardan elde edilen selüloz nanokristalleri kristal yapı ve çok büyük yüzey alanı ile karakterize edilir [32-34]. Lignoselülozik hammadde

kaynağından selüloz nanokristallerinin eldesi; (i) ön işlemler-yıkama, öğütme (ii) saflaştırma- selüloz eldesi ve (iii) kimyasallarla muamele- asit hidrolizi hidroliz olmak üzere 3 temel adımda gerçekleştirilir (Şekil 2). İlk aşamada ağaç ve bitki vb. lignoselülozik hammadde kurutulur ve öğütülür. İkinci aşamada hemiselülozlar ve lignin alkali ekstraksiyonu ve ağartma yöntemleriyle tamamen uzaklaştırılarak selülozik liflerin eldesi sağlanır. Üçüncü ve son aşamada ise selüloz lifleri kimyasallarla hidroliz edilir ve selüloz molekülündeki amorf bölgelerin uzaklaştırılarak selüloz nanokristallerinin eldesi sağlanır [22, 35].

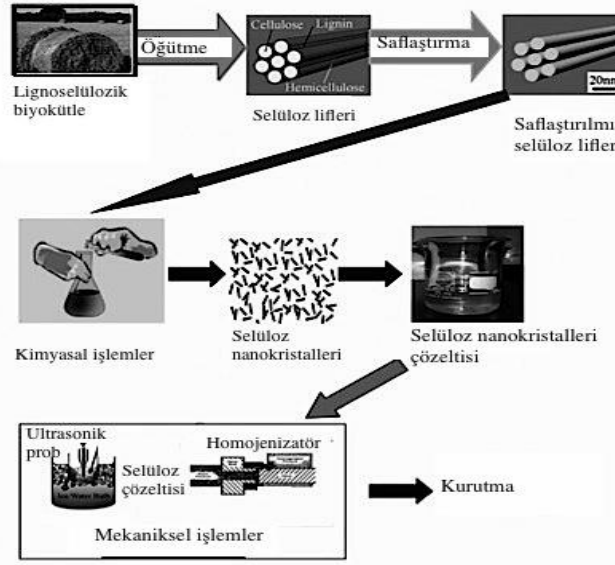
Selüloz elyafları ve mikrofibriller düzenli bir yüzey göstermemektedir ve bu durum kristalin alanların yanı sıra selülozun da kristallenmemiş şekilde (amorf) meydana geldiğini göstermektedir. Selüloz amorf bölgeleri, nano kristalli bölgelere kıyasla daha düşük bir yoğunluğa sahip spagetti benzeri bir düzende rastgele yönlendirilmiştir. Selüloz sert yapıdadır, suda çözünmez ve moleküller arası hidrojen bağı içerir. Ancak amorf bölgeler asit saldırısına duyarlıdır ve kontrollü koşullar altında kristal bölgeler bozulmadan ayrılabilir [36, 37]. Bu nedenle saf selülozdan nanokristalin selüloz eldesinde asit hidroliz aşaması oldukça önemlidir.

Ön İşlemler

Lignoselülozik hammadde kaynağı, kirlerden ve suda çözünür maddelerden uzaklaştırılması amacıyla destile su ile yıkanır. Yıkama işlemi aynı zamanda, hücre duvarlarının dış yüzeyini örten kirin yanı sıra muhtemel maddelerin uzaklaştırılmasına da yardımcı olur. Ayrıca hammaddeden yağların ve vaksların uzaklaştırılması amacıyla toluen, etanol karışımı çözücü kullanılarak Soxhlet cihazı içerisinde çözündürülmesi de sağlanabilir [38, 39]. Temizlenmiş ham lifler öğütme ve kesme gibi mekanik işlemlerle küçük parçalara ayrılırlar. Ham lignoselülozik malzemelerin, kimyasal olarak işlenmeye ve suyun şişme kapasitesini arttırmaya uygun

olan yaklaşık 0.4 mm boyutunda toz haline gelene kadar öğütülmesi sağlanır. Öğütme işlemi sonucu elde edilen küçük boyutlu ince liflerin artan arayüzeyleri sonucunda

saflaştırma aşamasında yer alan alkali ve ağartma işlemlerinde etkinliği artmaktadır [38-40].



Şekil 2. Lignoselülozik hammadde kaynağından selüloz nanokristallerinin eldesinin şematik gösterimi [22].

Saflaştırma-Selüloz Liflerinin Eldesi

Öğütülen lignoselülozik hammadde kaynakları daha sonra alkali ekstraksiyonuna ve ağartma işlemlerine tabi tutulur. Bu adımda lignin, hemiselüloz ve diğer selüloz olmayan maddelerin kimyasal ve mekaniksel işlemler sonucu uzaklaştırılması ve selüloz parçalarının bozunmadan kalması sağlanır. Temel olarak; NaOH, Na₂S, H₂SO₄, Na₂SO₄, NaHSO₃ ve SO₂ vb. reaktifler kimyasal olarak lignin, hemiselüloz ve diğer karbonhidratların uzaklaştırılmasında kullanılır. Alkali ekstraksiyonu ağartma işlemi öncesinde ve/veya sonrasında hemiselülözün uzaklaştırılması için uygulanan bir metottür. Birçok alkali reaktifi arasında, NaOH, hemiselülözü uzaklaştırmak, yüksek saflıkta ve parlaklıkta selüloz eldesi için yaygın olarak kullanılmaktadır [41]. Ayrıca alkali konsantrasyonu, süresi ve sıcaklık selüloz verimini etkileyen önemli unsurlardır. Atık pamuk saplarından selüloz ve selüloz nanokristalleri eldesinin optimizasyonu üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada araştırmacılar; örnekleri farklı konsantrasyonlarda NaOH (%5-17.5), sıcaklıkta (25-160°C) ve sürede (1-3 saat) alkali ile muameleye tabi tutmuştur. Pamuk saplarından en yüksek verimle (%68.5) selüloz eldesinin 160°C'de 1 saat boyunca %12.5 NaOH konsantrasyonunda gerçekleştirildiği bildirilmiştir [12].

Lignoselülozik hammaddeden nanoliflerin ayrılması için kullanılan bir diğer yöntem "buhar patlama yöntemi"dir. Yöntemin ilkesi herhangi bir kimyasal kullanmadan, lignoselülozik biyokütlenin yüksek-basınçlı buhar ile hızlı bir şekilde ısıtılarak parçalanması esasına dayanır. Bu işlemde, biyokütle numunesi önce öğütülür ve daha sonra 200-270°C sıcaklıkta ve 14-16 bar basınç altında

kısa süre (20 sn- 20 dk) yüksek basınçlı buhara tabi tutulur. Basınç buharın tahliye edilmesiyle birlikte hızla düşürülür ve malzeme normal atmosferik basınçta maruz bırakılarak patlamaya maruz kalır ve bu da lignoselülozik yapının parçalanmasına neden olur. Buhar patlama yönteminde; hemiselüloz ve ligninin ayrışması ve ekstraksiyonla alınabilecek en düşük molekül ağırlıklı fraksiyona dönüştürülmesi sağlanır. Bu nedenle hemiselülözlerin suda çözünür fraksiyonlarının çoğu su ekstraksiyonu ile uzaklaştırılabilir. Aynı zamanda, ligninin düşük moleküler ağırlıklı kısmının bir kısmı da çıkarılır. Hammadde içerisindeki lignin içeriğinin tamamen uzaklaştırılması için ise kimyasal işlemlerin uygulanması gereklidir [42].

Hidroliz

Selüloz nanokristallerinin saf selülozdan eldesi için tercih edilen yöntem, ortaya çıkan süspansiyonların kararlılığı nedeniyle kontrollü H₂SO₄ hidrolizine dayanmaktadır [32]. Hidroliz sırasında amorf alanlar tercihen hidrolize edilirken, kristal bölgeler asit saldırısına karşı daha yüksek direnç gösterir [43]. Asit hidrolizini santrifüj ve ultrasonikasyon işlemleri takip etmektedir. Hidrolizden sonra, asit ve bozulmuş materyalleri, selüloz nanokristalleri süspansiyonundan uzaklaştırmak amacıyla santrifüj işlemi uygulanır. Ayrıca santrifüj yerine filtre kağıdı ve/veya cam mikrofiber filtresi de kullanılabilir. Selüloz nanokristallerinin morfolojik yapısı ve verimi, asidin cinsine, asit konsantrasyonuna, sıcaklığa, süreye ve özellikle lignoselülozik hammadde kaynağına göre değişiklik göstermektedir. Tablo 3'te bazı tarımsal atıkların lif özellikleri yer almaktadır.

Tablo 3. Bazı tarımsal atıkların lif özellikleri [44].

Lif tipi	Lif uzunluğu (mm)	Lif genişliği (µm)
Yağlık palmye	0.33-50.31	8.30-20.5
Şeker kamışı	1.22-1.59	19.35-20.96
Muz kabuğu	0.9-4	80-250
Hindistan cevizi	0.3-1	92-314
Mısır sapı	0.4-3.4	4-16
Ananas kabuğu	3-9	20-80
Pirinç kabuğu	0.4-3.4	4-16
Jüt	3-3.5	60-110
Kenaf	0.66-0.82	17.7-26.70
Sisal bitkisi	0.85-1	100-300

Arzu edilen morfolojiye sahip selüloz nanokristallerinin üretimi için asit hidroliz koşullarının incelenmesi ve sürekli kontrol edilmesi gereklidir. Örneğin, HCl kullanıldığında selüloz yüzeyinin zayıf bir şekilde negatif yükü yüklediği, H₂SO₄ ise glikoz birimlerinin yaklaşık onda birinde sülfat ester grupları oluşması nedeniyle negatif yükü arttırdığı bildirilmektedir. Özellikle H₂SO₄ ile hazırlanan selüloz nanokristallerinde yüzey yükü fazla olduğu için taneciklerin birbirini itme kuvveti fazla olmakta ve koloidal bir süspansiyon oluşmaktadır. Oluşan selüloz kristallerinin boyutu hidroliz süresi ile de doğrudan ilişkilidir. Daha düşük sıcaklık ve daha düşük asit konsantrasyonu koşullarında, hidroliz sırasında yetersiz reaksiyonu telafi etmek için hidroliz için harcanan süre daha uzun olmaktadır ve bu durum selüloz nanokristallerinin boyutunu düşürmektedir. Kumar ve ark. (2014) [45], tarımsal bir atık olan şeker kamışı küspesinden elde ettikleri selüloz nanokristallerinin karakteristik özelliklerini inceledikleri çalışmada; alkali (KOH) ve ağartma (NaClO₂) uygulamaları sonucu beyaz renkli saf selüloz elde etmişlerdir. Saf selülozdan selüloz nanokristallerinin eldesi ise %64'lük H₂SO₄ (w/w) çözeltisinde 45°C'de örneklerin manyetik karıştırıcıda 60 dk muamele edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar tarafından şeker kamışı küspesinden uzunlukları 250-480 nm, çapı 20-60 nm arasında değişen çubuk şeklinde selüloz nanokristallerinin elde edildiği bildirilmektedir. Bir başka çalışmada ise; pirinç kabuğundan elde edilen selüloz nanokristallerinin fiziksel özellikleri üzerine hidroliz süresinin etkisi incelenmiştir. Araştırmacılar tarafından elde edilen saf selüloz, farklı sürelerde (30-45 dk) %64'lük H₂SO₄ ile hidrolize edilmiş ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile lif uzunlukları belirlenmiştir. 45 dk'lık hidroliz işlemine tabi tutulan örneklerden elde edilen selüloz nanokristallerinin uzunluğunun 117 nm ancak 30 dk hidrolize maruz kalan örneklerin uzunluğunun ise 270 nm olduğu bulgulanmıştır [46].

SELÜLOZ NANOKRİSTALLERİNİN UYGULAMA ALANLARI

Son yıllarda tarımsal atıklar gibi sürdürülebilir ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen selüloz esaslı nanomalzemelerin, takviye ajanı/dolgu maddesi olarak endüstriyel ve biyomedikal uygulamalar için geliştirilen biyokompozitlerin üretiminde yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Özellikle endüstride cam ve karbon gibi sentetik takviye ajanlarıyla kıyaslandığında tarımsal kaynaklardan elde edilen liflerin maliyet avantajı

sağladığı, doğada biyolojik olarak parçalanmasının plastik atıkların yarattığı çevre kirliliğinin önlenmesinde oldukça etkili olduğu bildirilmektedir [28, 47-49].

Selüloz nanokristallerinin morfolojik yapısının, biyokompozit ambalaj malzemelerinin üretiminde mekanik ve bariyer özelliklerin geliştirilmesinde oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Xu ve ark. (2018) [50] tarafından gerçekleştirilen çalışmada pirinç kabuğundan elde edilen selüloz nanokristalleri ile kitosandan, çözücü döküm tekniği ile kitosan/selüloz nanokristalleri içeren biyokompozit malzeme üretilmiştir. Araştırmacılar %5 nanokristal selüloz ilavesinin biyokompozit malzemenin çekme mukavemetini 22.5 MPa'dan (kontrol örneği), 38.4 MPa'ya yükselttiğini bildirmiştir. Benzer şekilde sarımsak sapından 35 nm çapında selüloz nanokristalleri izole edilerek gerçekleştirilen nişasta esaslı biyokompozit malzemede selüloz nanokristalleri %2.5-15 içerecek şekilde ilave edilmiş ve maksimum çekme mukavemeti (MPa) ve Modülüse (MPa) %5 selüloz nanokristalleri içeren biyokompozit malzemede ulaşıldığı bildirilmiştir [51].

Ayrıca selüloz nanokristallerin yapısında bulunan -OH gruplarının varlığı nedeniyle hidrofilik yapıda olmasına rağmen aljinat, kitosan, nişasta gibi hidrofilik matris içeren nano biyokompozit ambalaj filmlerinin su buharına karşı bariyer özelliklerinin geliştirilmesinde etkili olduğu belirlenmiştir [52-56]. Nitekim Silverio ve ark. (2013) [57] mısır koçanından elde ettikleri selüloz nanokristallerini PVA esaslı biyokompozit malzemenin su buharına karşı bariyer özelliği üzerine etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar tarafından selüloz nanokristallerinin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak nanokompozit malzemenin subuharına karşı bariyer özelliğinin arttığı bildirilmiştir. Bir başka çalışmada Barbados kirazı (açerola), polisakarit bazlı ve selüloz nanokristalleri dolgu yenilebilir film ile kaplanarak 7 günlük depolama süresi boyunca kalite karakteristiklerindeki değişim incelenmiştir. Aljinat, barbados püresi katkıli yenilebilir filme selüloz nanokristalleri ilavesinin yenilebilir filmin su buharı geçirgenliğinin azaltılmasında etkili olduğu ve bu durumun barbados kirazında 7 günlük depolama süresi sonunda ağırlık kaybını, çürümeyi azalttığı ve askorbik asit kaybını engellediği saptanmıştır [58]. Dong ve ark. [59] tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise %5 nanoselüloz içeren kitosan/nanoselüloz yenilebilir film ile çilekler kaplanarak 20°C'de 7 gün depolanmıştır. Araştırmacılar depolama süresi sonunda çileklerde, toplam fenolik madde ve antosiyanin içeriğindeki

kayıpların kaplanmamış çilek örneklerine nazaran oldukça düşük olduğunu, nanoselüloz katkılı yenilebilir film ile kaplamanın çileklerde toplam fenolik madde ve antosiyanin içeriğinin korunmasında etkili olduğunu bildirmiştir.

Biyokompozit filmlerin geliştirilmesi ve yeni formülasyonların oluşturulması son yıllarda üzerinde çok fazla çalışılan bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle sentetik plastiklerin üretiminde kullanılan petrolün yenilenebilir ve sürdürülebilir bir kaynak olmaması, hammadde fiyatlarındaki artış, plastik ambalaj atıklarının yarattığı çevresel sorunlar, çevre dostu yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyokompozit malzemelerin kullanımını zorunlu hale getirmektedir. Günümüzde ambalaj atıklarının yarattığı çevresel kirliliğin önlenmesi amacıyla; kaynak azaltma, hafiflik, biyobaz içeriğine sahip malzeme ve biyobozunur ürünlerin kullanımına yönelik pek çok ülkenin yasal önlemler aldığı bilinmektedir. Bu kapsamda selüloz, nanoselüloz gibi biyobazlı katkı/dolgu/takviye malzemelerinin plastik esaslı ambalaj filmlerine biyobozunurluk özelliği kazandırması, mekanik ve gaz geçirgenlik özellikleri üzerine etkisinin bulgulanması önemlidir. Ayrıca nanoselüloz katkılı ambalaj filmlerinin gıdaya temasının uygunluğu, migrasyon ve toksisite açısından da değerlendirilmesi/incelenmesi, bu malzemelerin sektörde kullanım potansiyelinin bulgulanması açısından da önem arz etmektedir.

SONUÇ

Son yıllarda çevre koruma bilincinin artmasıyla birlikte bitkisel kaynaklardan elde edilen çevre dostu bir polimer olan selülözün kullanımı artmaktadır. Özellikle araştırmacıların, bitkisel liflerden nanoselüloz eldesi üzerine birçok çalışma gerçekleştirdiği ve başarılı sonuçlara ulaştığı da görülmektedir. Selüloz nanokristallerinin eldesinde proses koşulları ve lignoselülozik hammadde kaynağı, nanokristallerin en, boy, genişlik vb. fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde oldukça etkilidir. Bu nedenle selüloz nanokristallerinin eldesinde, her aşamada kimyasal cinsi ve konsantrasyonu, uygulama süresi ve sıcaklığı, mekaniksel işlemler vb. uygun proses koşullarının belirlenmesi gerekir. Selüloz nanokristallerinin kompozit malzemelerin üretiminde geniş bir uygulama alanına sahip olduğu görülmektedir. Özellikle biyopolimerlerin zayıf olan mekaniksel özelliklerinin ve gaz bariyer özelliklerinin geliştirilmesinde, tarımsal atıklardan üretilen selüloz nanokristallerinin oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Biyokompozit malzeme üretiminde tarımsal atıklardan elde edilen selüloz nanokristalleri gibi doğal takviye ajanlarının sentetik takviye ajanlarına alternatif olacağı, gıda ambalaj endüstrisinin yanı sıra, otomotiv ve beyaz eşya sektöründe de kullanım potansiyelinin artacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Anonim. (2017). Biyokütle Potansiyeli Olarak Tarımsal Atıklar. http://biyoder.org.tr/?page_num=4589 (Son erişim tarihi; 11.02.2018).

- [2] Ertuğrul, B., Güler, T. (2014). Biyokütle enerjisi potansiyelimiz. *Sakarya Ticaret Borsası*, 49, 10-11.
- [3] Baran, A., Çaycı, G. ve İnal, A. (1995). Farklı tarımsal atıkların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1(2-3), 169-172.
- [4] Bahçegül, E. (2011). Tarımsal atıkların çevre dostu plastiklere dönüşümü. *Bilim ve Teknik*, 521, 68-74.
- [5] Huang, C., Han., L., Liu, X., Ma, L. (2011). The rapid estimation of cellulose, hemicellulose, and lignin contents in rice straw by near infrared spectroscopy. *Energy Sources*, 33, 114-120.
- [6] Sun, J.X., Sun, X.F., Zhao, H., Sun, R.C. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, 84, 331-339.
- [7] Balea, A., Meroya, N., Fuente, E., Delgado-Aguilar, M., Mutje, P., Blonco, A., Negro, C. (2016). Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties. *BioResources*, 11(2), 3416-3443.
- [8] El-Tayebi, T.S., Abdelhafez, A.A., Ali, S.H., Ramadan, E.M. (2012). Effect of acid hydrolysis and fungal biotreatment on agro-industrial wastes for obtainment of free sugars for bioethanol production. *Brazilian Journal of Microbiology*, 1523-1525.
- [9] Liu, R., Huang, Y. (2005). Structure and morphology of cellulose in wheat straw. *Cellulose*, 12, 25-34.
- [10] Li, L., Zhao, L. (2015). Nature cellulose fibre extracted from different cotton stalk sections by degumming. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 23(6): 37-40.
- [11] Kopania, E., Wietecha, J., Cienchaska, D. (2012). Studies on isolation of cellulose fibres from waste plant biomass. *Fibres & Textiles in Eastern*, 20(96), 167-172.
- [12] Zhou, L., He, H., Jiang, C., Ma, L., Yu, P. (2014). Cellulose nanocrystals from cotton stalk for reinforcement of poly(vinyl alcohol) composites. *Cellulose Chemistry and Technology*, 51(1-2), 109-119.
- [13] Iwatake, A., Nogi, M., Yano, H. (2008). Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Compos. Sci. Technol.* 68(9), 2103-2106.
- [14] Lu, J., Askeland, P., Drzal, L.T. (2008). Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxycomposite applications. *Polymer*, 49, 1285-1298.
- [15] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 3358-93.
- [16] Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 93-99.
- [17] Lu, P., Xiao, H., Zhang, W., Gong, G. (2014). Reactive coating of soybean oil-based polymer on nanofibrillated cellulose film for water vapor barrier packaging. *Carbohydrate Polymers*, 111, 524-529.
- [18] Liu, S., Yu, T., Wu, Y., Li, W., Li, B. (2014). Evolution of cellulose into flexible conductive green electronics: A smart strategy to fabricate

- sustainable electrodes for supercapacitors. *RSC Advances*, 4(64), 34134–34143.
- [19] Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, B.S., Stenius, P. (2008). Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 15, 35-45.
- [20] Siqueira, G., Bras, J., Dufres, A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2, 728-765.
- [21] Tozluoğlu, A., Çöpür, Y., Özyürek, Ö., Çıtlak, S. (2015). Nanoselüloz üretim teknolojisi. *Turkish Journal of Forestry*, 16(2), 203-219.
- [22] Ng, H.M., Sin, L.T., Tee, T.T., Bee, S.T., Hui, D., Low, C.Y., Rahmat, A.R. (2015). Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composite*, 75, 176-200.
- [23] Kurtuluş, M. (2010). Lignoselülozik materyallerden termokatalitik işleme suda çözündürülen polisakkaritlerin moleküler yapılarının incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Adana, 104 s.
- [24] Hon, D.N.S., Shiraishi, N. (2001). Wood and cellulose chemistry, Marcel Dekker, New York and Basel.
- [25] Anwar, Z., Gulfranz, M., Irshad, M. 2014. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7, 163-173.
- [26] Bulut, Y., Erdoğan, Ü.H. (2011). Selüloz esaslı doğal liflerin kompozit üretiminde takviye materyali olarak kullanımı. *The Journal of Textiles and Engineers*, 82, 26-35.
- [27] Adıgüzel, A.O. (2013). Lignoselülozik materyallerden biyoetanol üretimi için kullanılan ön-muamele ve hidroliz yöntemleri. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 17(3), 381-397.
- [28] Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzesh, Y., Davoodi, R. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose*, 22, 935–969.
- [29] Nascimento, P., Marim, R., Carvalho, G., Mali, S. (2016). Nanocellulose produced from rice hulls and its effect on the properties of biodegradable starch films. *Materials Research*, 19(1), 167-174.
- [30] Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40, 3941–3994.
- [31] Hua, K. (2015). Nanocellulose for Biomedical Applications. Modification, Characterisation and Biocompatibility Studies. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 1320. 80 pp. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis.
- [32] Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C. (2008). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 9(1), 57–65.
- [33] Csiszar, E., Nagy, S. (2017). A comparative study on cellulose nanocrystals extracted from bleached cotton and flax and used for casting films with glycerol and sorbitol plasticisers. *Carbohydrate Polymers*, 174, 740–749.
- [34] Cavaille, J.Y., Ruiz, M.M., Dufresne, A., Gerard, J.F., Graillat, C. (2000). Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers. *Compos Interface*, 7, 117–131.
- [35] Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., Kenny, J.M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 154-169.
- [36] Saxena, I.M., Brown, R.M.J. (2005). Cellulose biosynthesis: current views and evolving concepts. *Ann. Bot.* 96, 9-21.
- [37] De Souza Lima, M.M., Borsali, R. (2004). Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 771-787.
- [38] Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81, 83-92.
- [39] Frone, A.N., Panaitescu, D.M., Donescu, D., Spataru, C.I., Radovici, C., Trusca, R. (2011). Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nano-fibers obtained by ultrasonication. *BioResources*, 6(1), 487-512.
- [40] Sundari, M.T., Ramesh, A. (2012). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth-Eichhornia crassipes. *Carbohydrate Polymers*, 87, 1701-1705.
- [41] Liu, C.F., Sun, R.C. (2010). Cellulose. In: Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels (edited by R.C. Sun). Amsterdam, the Netherland: Elsevier, 131–167p.
- [42] Cherian, B.M., Leao, A.L., de Souza, S.F., Thomas, S., Pothan, L.A., Kottaisamy, M. (2010). Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 81, 720–725.
- [43] Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110, 3479-3500.
- [44] Dungani, R., Karina, M., Subyakto, A., Hermawan, D., Haydiyana, A. (2016). Agricultural waste fibers towards sustainability and advanced utilization: a review. *Asian Journal of Plant Sciences*, 15(1-2), 42-55.
- [45] Kumar, A., Negi, Y.S., Choudhary, V., Bhardwaj, N.K. (2014). Sugarcane bagasse: characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2(1), 1-8.
- [46] Lu, P., Hsieh, Y. (2012). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*, 87, 564–573.
- [47] Magalhaes, W.L.E., Cao, X., Lucia, L.A. (2009). Cellulose nanocrystals/cellulose core-in-shell

- nanocomposite assemblies. *Langmuir*, 25(22), 13250–13257.
- [48] Peresin, M.S., Habibi, Y., Zoppe, J.O., Pawlak, J.J., Rojas, O.J. (2010). Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: Manufacture and characterization. *Biomacromolecules*, 11(3), 674–681.
- [49] Zoppe, J.O., Peresin, M.S., Habibi, Y., Venditti, R.A., Rojas, O.J. (2009). Reinforcing poly(epsilon-caprolactone) nanofibers with cellulose nanocrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(9), 1996–2004.
- [50] Xu, K., Liu, C., Kang, K., Zheng, Z., Wang, S., Tang, Z., Yang, W. (2018). Isolation of nanocrystalline cellulose from rice straw and preparation of its biocomposites with chitosan: Physicochemical characterization and evaluation of interfacial compatibility. *Composite Science and Technology*, 154, 8-17.
- [51] Agustin, M.B., Ahmmad, B., De Leon, E.R., Buenaobra, J.L., Salazar, J.R., Hiriso, F. (2013). Starch-based biocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals from garlic stalks. *Polymer Composites*, 34(8), 1325-1332.
- [52] Reddy, J.P., Rhim, J.W. (2014). Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, 110, 480–488.
- [53] Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M., Miraki, R. (2013). Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 54, 166–173.
- [54] Khan, A., Khan, R.A., Salmieri, S., Le Tien, C., Riedl, B., Bouchard, J., Chauve, G., Tan, V., Kamal, M.R., Lacroix, M. (2012). Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 90, 1601–1608.
- [55] Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, X., Anderson, D.P. (2009). Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, 76, 607–615.
- [56] Cho, M.J., Park, B.D. (2011). Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Industria and Engineering Chemistry*, 17, 36–40.
- [57] Silverio, H.A., Neto, W.P.F., Pasquini, D. (2013). Effect of incorporating cellulose nanocrystals from corncob on the tensile, thermal and barrier properties of poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 1-9.
- [58] Azeredo, H.M.C., Miranda, K.W.E., Ribeiro, H., Rosa, M.F., Nascimento, D.M. (2012). Nanoreinforced alginate–acerola puree coatings on acerola fruits. *Journal of Food Engineering*, 113, 505–510.
- [59] Dong, F., Li, S., Liu, Z., Zhu, K., Wang, X., Jin, C. (2015). Improvement of quality and shelf life of strawberry with nanocellulose/chitosan composite coatings. *Bangladesh Journal of Botany*, 44(5), 709-717.
-