



PRODUCTION OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE BY ULTRASONICALLY ASSISTED ACID HYDROLYSIS

Betül Çiçek Özkan^{*1} , Melek Güner¹ 

¹Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 23119 Elazığ, Türkiye

Abstract

Original scientific paper

Cellulose nanocrystals (SN) were isolated from the shell of horse chestnut seed using sulfuric acid hydrolysis. The raw shells were broken into small pieces, treated alkali, bleached, and subjected to the sulphuric acid process. The effect of hydrolysis time on the structure, crystallinity, thermal properties, morphology, and topology of cellulose and SNs were investigated. The lignin and hemicellulose contents were almost entirely removed from the produced cellulose through the alkali and bleaching treatments demonstrated to Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The crystallinity of SNs was increased firstly with increasing reaction time and then along with the reaction times longer than 20 min. decreases. The optimal isolation time for SN production was found to be 20 min at 45 °C in a 50 % sulfuric acid solution. The morphology of the cellulose and SN were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and revealed a changed needle-like surface structure of SN relative to cellulose. The surface roughness of cellulose with a Ra value of 585 nm is higher than the cellulose nanocrystalline with a Ra value of 111 nm, which were characterized using atomic force microscopy (AFM). The thermal stability of SNs was decreased during increased extraction times compared with cellulose.

Keywords: Acid hydrolysis, cellulose nanocrystals, crystallinity, horse chestnut.

ULTRASONİK DESTEKLİ ASİT HİDROLİZİ İLE NANOKRİSTALİN SELÜLOZ ÜRETİMİ

Özet

Orijinal bilimsel makale

Selüloz nanokristalin (SN) at kestanesi tohumu kabuğundan asit hidrolizi ile ekstrakte edilmiştir. Ham kabuklar küçük parçalara bölünmüş, alkali işleme tabi tutulmuş, ağartılmış ve sülfirik asit ile muamele edilmiştir. Hidroliz reaksiyonunun süresinin elde edilen SN'lerin yapısına, kristalinitesine, termal, morfolojik ve topolojik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Fourier kızıl ötesi spektrumları (FTIR) incelendiğinde ligninin ve hemiselülozun alkali ve ağartma işlemleri sırasında üretilen ürünlerin yapısından tamamen uzaklaştırıldığı görülmüştür. Üretilen SN'lerin kristalinite dereceleri artan reaksiyon süresi ile birlikte önce artmış ve 20 dakikadan sonra azalmaya başlamıştır. At kestanesi kabuğundan SN üretiminde optimal izolasyon süresi 20 dakika (45 °C'de ve % 50'lik sülfirik asit çözeltisi içerisinde) olarak belirlenmiştir. Selüloz ve SN'nin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve selüloza göre SN'nin iğne benzeri değişmiş bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. 585 nm'lik Ra değeri ile selülozun yüzey pürüzlülüğünün SN'ye göre (111 nm) daha yüksek olduğu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile tespit edilmiştir. SN'lerin termal stabilitesi artan izolasyon süresi ile selüloza göre azalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Asit hidrolizi, at kestanesi, kristalinite, selüloz nanokristal.

1 Giriş

Dünya nüfusunun artması ve ihtiyaç duyulan kaynakların sınırlı olması yenilenebilir, çevreye duyarlı ve sürekliliği olan biyolojik kökenli malzemelerin öneminin artmasına sebep olmuştur. Bu nedenle yenilenebilir malzeme arayışı birçok araştırma ve uygulamanın başlıca konusu olmuştur [1,2]. Selüloz; birçok araştırmacının dikkatini çeken, kullanıma hazır, geliştirilebilir, sentetik polimerik malzemelerin yerini alabilecek, yenilenebilir ve başta medikal uygulamalar olmak üzere birçok alanda

gelecek vadeden önemli bir doğal malzemedir [3,4]. Son yıllarda selülozdan meydana gelen birçok yeni malzeme araştırmalara konu olmuş ve üretilmiştir [5]. Selüloz dünyada en çok bulunan ağaçlar, bitkiler, su yosunları, hayvanlar, amip ve bakteriler gibi çeşitli biyo-kütlelerden elde edilen özellikle kâğıt endüstrisinde kullanılan doğal bir ham maddedir [6]. Bunların yanında selüloz biyo-bozunur olması ve toksik olmaması gibi özellikleri sebebiyle biyo-absorban olarak da bilinmektedir [7]. Bitki fiberlerinin ana bileşeni poli(1,4-β-D-anhidroglikopiranoz) birimleri içeren yarı kristal bir polimer olan selülozdur. Bu

* Corresponding author.

E-mail address: betulcckzn@gmail.com (B.Çiçek Özkan)

Received 02 June 2021; Received in revised form 10 July 2021; Accepted 26 July 2021

2587-1943 | © 2021 IJIEA. All rights reserved.

Doi: <https://doi.org/10.46460/ijiea.946875>

birimler hidroksil bağları arasındaki güçlü hidrojen bağlarından oluşur. Bitki fiberlerinin diğer bileşenleri ise amorf yapıya sahip olan lignin ve hemiselülozdur [8].

Güçlü asit hidrolizi doğal fiberden amorf bölgenin uzaklaştırılması ve selüloz nano-kristalin izole edilmesi için iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [9]. Belirlenen şartlar altında asit hidrolizi ile amorf bölge uzaklaştırılması selüloz nano-kristalin yapısını, kristalinitesini, yüzey morfolojisini ve termal stabilitesini etkiler [10].

Selüloz nano-kristal (SN) selülozun asit hidrolizi, amonyum persulfat oksidasyonu, TEMPO oksidasyonu gibi yöntemlerle elde edilen ve çubuk şeklinde olan nano boyutlu bir malzemedir [11]. SN, biyo-bozunur olması, termal olarak düşük genleşme göstermesi, optik geçirgenliğe sahip olması, düşük maliyetli olması ve toksik olmaması gibi birçok eşsiz özelliğinden dolayı oldukça geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadır. Bu özelliklere bağlı olarak SN şekil hafızalı polimerler, ışık ile onarılan malzemeler, ilaç yayını, fotonik kristaller, sulu işlemler için membran filmler, biyomedikal cihazlar ve mekanik uyumlu nanokompozitler gibi birçok uygulamada kullanılmıştır [3,12]. Ayrıca geniş yüzey alanına sahip olması ve yüzeyinde bolca hidroksil grup barındırması sebebiyle kolayca yüzey modifikasyonu yapılmasına imkân sağlamaktadır. SN'nin kristal yapısını ve kalitesini belirleyen en önemli unsurlardan biri kullanılan doğal selüloz kaynağıdır [13]. Bu nedenle birçok kaynak SN üretmek için kullanılmış ve araştırmalara konu olmuştur. Kargarzadeh ve arkadaşları [14] kenaf bitkisinin liflerinden SN ekstrakte ederek ekstraksiyon koşullarının malzemenin morfolojik, kristalinite ve termal özelliklerine etkilerini araştırmıştır. Jiang ve Hsieh [15] pirinç samanından mekanik ve kimyasal yolla selüloz nanokristal ve selüloz fiber ekstrakte ederek bunların kendiliğinden bir araya gelip bağ oluşturma (self-assembly) özelliklerini incelemiştir. Neto ve arkadaşları [16] soya kabuğunun endüstriyel tarım atığından selüloz nanokristal eldesini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Shamskar ve arkadaşları [17] ham pamuk ve pamuk anızından selüloz nanokristal aerojel hazırlayıp bunun karakterizasyonunu ve değerlendirmesini yapmıştır. Jasmani ve Adnan [18] Malezya'da yaygın olarak bulunan Acacia mangium isimli bitkiden SN elde ederek bunun güçlendirme potansiyelini araştırmıştır. Ogundare ve arkadaşları [9] atık sigara filtrelerinden SN üretimini araştırmıştır. Dunlop ve arkadaşları [19] omurgasız deniz canlılarından (tunicates) SN elde etmiştir. Ilyas ve arkadaşları [20] hurma palmyesi liflerinden SN üreterek karakterize etmiştir. Foo ve arkadaşları [21] palmye bitkisinden selüloz nanokristal elde etmiş ve bunun yüzey modifikasyonunu yaptıktan sonra curcuminin bağlanmasında kullanmışlardır. Tuerxun ve arkadaşları [22] kauçuk odunundan ve kenaf liflerinden SN sentezlemiş, karakterizasyonunu yapmış ve sitotoksikite özelliklerini araştırmıştır. Ayrıca yapılan bazı çalışmalarda çam kerestesi [10] ve mısır koçanıdan [10,23,24] selüloz nanokristal ekstrakte edilmiş ve karakterizasyon teknikleriyle incelenmiştir.

SN'nin boyutları elde edildiği kaynağın çeşidine ve izolasyon koşullarına bağlı olmakla birlikte uzunluğu 100-300 nm, genişliği 5-20 nm ve en boy oranı (uzunluk/çap) 30-150 arasında değişmektedir. SN'nin elastisite modülü 138-167 GPa ve eğilme mukavemeti 10 GPa'dır [24].

Endüstride yaşanan gelişmelerle birlikte atık miktarının artması, bu atıkların tekrar kullanılabilirliği gibi sorunlar doğal ve dönüştürülebilir malzemelere olan ilginin artmasına sebep olmuştur. Biyolojik atıklar da endüstriyel atıklar arasında önemli bir yer tutmaktadır. Tıp ve ilaç sanayisi başta olmak üzere at kestanesi ağacının tohumu birçok alanda kullanılmaktadır ve kabuğu biyolojik atık olarak atılmaktadır [25]. Ayrıca kullanılan selüloz kaynağı elde edilen selüloz nanokristalin kalitesini ve özelliklerini belirleyen en büyük etkidir ve at kestanesi kabuğundan SN üretimi hakkında literatürde henüz herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada Fırat Üniversitesi kampüsünde bulunan at kestanesi ağaçlarının tohumlarının kabuklarından SN üretilerek bu alanda ekonomiye ve literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır. Buna bağlı olarak asit hidrolizi yöntemiyle at kestanesinden SN'nin üretiminde hidroliz süresine bağlı olarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Ayrıca elde edilen ürünlerin yapısal özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ile kristalinite özellikleri X-Işını Kırınımı (XRD) yöntemiyle, termal özellikleri Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ile ve morfolojik ve topolojik özellikleri ise Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile araştırılmıştır.

2 Materyal ve Metot

2.1 Materyal

Selüloz nanokristal kaynağı olarak Fırat Üniversitesi kampüsünden toplanan at kestanesi tohumlarının kabukları kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar; sodyum hidroksit (NaOH, Sigma-Aldrich), saf asetik asit (CH₃COOH, Sigma-Aldrich), sülfürik asit (H₂SO₄ 96.0 %, Vetec.P.A.) ve sodyum kloritten (NaClO₂, 31.0 %, Sigma-Aldrich) oluşmaktadır.

2.2 Selülozun Hazırlanması

At kestanesi tohumlarının kabukları ve içi birbirinden ayrıldıktan sonra kabuk kısımları kesici mikser yardımıyla öğütülmüştür. Öğütülen kabuklara mekanik karıştırıcıda 4 saat boyunca 80 °C'deki sodyum hidroksit (% 4 NaOH) çözeltisi ile alkali işlemi uygulanmıştır. Bu işlem 4 kez tekrar edilmiş ve alkali ortamda çözünebilir kısmın temizlenmesi için yıkanarak filtrelenmiştir. Fiberler 40 °C'de hava ortamında fırında 24 saat boyunca kurutulmuştur. Alkali işlemin ardından eşit hacimde (v:v) asetat tampon çözeltisi (8,1 g NaOH ve 22,5 mL saf asetik asit 300 mL suda) ve sulu sodyum klorit çözeltisi (1,7 ağırlık % NaClO₂ suda) ile ağartma işlemi yapılmıştır. Ağartma işlemi 4 kez 80 °C'de ve 4 saat boyunca tekrarlanmıştır. Her işlemin ardından ağartılan fiberler saf su ile pH nötr oluncaya kadar yıkanarak dekante edilmiş ve filtrelenmiştir [24].

2.3 Selüloz Nanokristal Ekstraksiyonu

Selüloz, yarıkristal biyopolimer bir malzemedir [2]. Selülozdan SN elde etmek için asit hidrolizi uygulanmıştır. Bunun için 45 °C'de ve 10, 20, 30 ve 60 dakika süreyle ultrasonic ısıtıcılı su banyosu içerisinde sabit karıştırma

hızında gerçekleştirilmiştir. Her bir asit hidrolizi işlemi için eşit miktarda ağartılmış fiberler kullanılarak hacimce % 50'lik sülfürik asit sulu çözeltisi içerisinde hidroliz reaksiyonu başlatılmış, reaksiyonu sonlandırmak için ise ortama saf sudan hazırlanmış buz parçaları eklenmiştir. Ardından ortamda kalan asiti uzaklaştırmak için 10 dakika 1000 rpm'de santrifüj işlemi yapılmıştır. Bu işlemin ardından çökelti, reaksiyona girmemiş sülfat gruplarını, tuzları ve çözünabilir şekeri uzaklaştırmak için pH nötral oluncaya kadar saf su ile diyaliz işlemine tabi tutulmuştur. Her bir numune hidroliz zamanına göre 10, 20, 30 ve 60 dakika için sırasıyla SN10, SN20, SN30 ve SN60 olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 1. 45 °C'de %50'lik H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 10, 20, 30 ve 60 dk. asit hidrolizine tabi tutulmuş SN10 (1), SN20 (2), SN30 (3) ve SN60 (4)

2.4 Karakterizasyon Çalışmaları

Tüm numuneler hava ortamında kurutulmuş karakterizasyon testleri için hazırlanmıştır. X-Işını Kırınımı (XRD) ölçümleri (Rigaku Mini Flex 600) 5 ile 50° 2θ aralığında, 0,5°/dk tarama hızında, 40kV ölçüm gücünde 30 mA akım ile ve Cu Kα radyasyonunda (1,5406 Å) yapılmıştır. XRD desenlerine göre numunelerin kristalinite indeksi Segal [26] metoduna göre Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$Krl = \left[1 - \left(\frac{I_m}{I_{002}} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

burada I₀₀₂ 002 kafesindeki kırınımın maksimum yoğunluğu (keyfi birim olarak), ve I_m 002 ve 101 kafesleri arasındaki minimum kırınımın minimum yoğunluğudur. I₀₀₂ kristal ve amorf bölgeyi temsil ederken I_m sadece amorf kısmı göstermektedir.

Numunelerin fonksiyonel gruplarını karakterize etmek için FTIR spektroskopisi (Thermo Scientific, Nicolet iS20) 4000 ile 500 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte spektrumlar taranarak kaydedilmiştir.

Termogravimetrik analizler (Perkin Elmer Sapphire) hava atmosferinde 20 ile 600 °C sıcaklık aralığında ve 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin mikro yapıları ve yüzey morfolojileri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Zeiss Sigma 300) ile tüm numuneler altın kaplandıktan sonra elde edilmiştir.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM, Park system XE15) kullanılarak yüzeylerin pürüzlülüğü tespit edilmiştir. Sulandırılmış numuneler temizlenmiş mika yüzeyine damlatılarak havada kurutulmuştur.

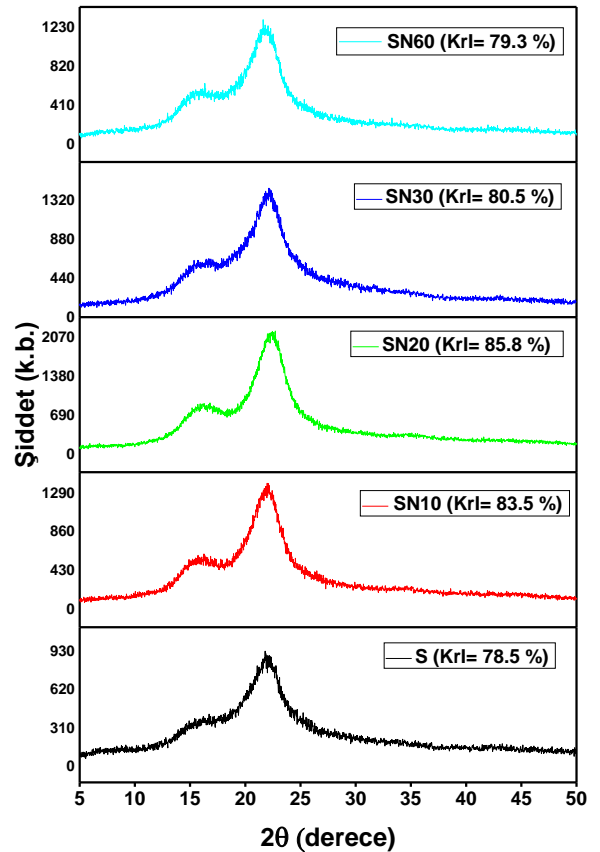
3 Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1 XRD Analizi

S, SN10, SN20, SN30 ve SN60'ın kristalinite özellikleri XRD analizi ile araştırılmış ve Şekil 2'de X-ışını

kırınım desenleri gösterilmiştir. Selüloz, amorf ve kristal olmak üzere iki bölgeden oluşan yarı kristal doğal bir biyopolimer olduğundan selüloza ait tipik X-ışını kırınım desenleri amorf bölge için 2θ = 15 °de (101) düzlemi ve kristal bölge için 2θ= 22 °de (002) düzlemi gösterilmiştir [10].

S, SN10, SN20, SN30 ve SN60 için Krl değerleri XRD diyagramından faydalanılarak Eşitlik 1 yardımıyla sırasıyla 78.5, 83.5, **85.8**, 80.5 ve 79.3 olarak hesaplanmıştır. Kristalinite indeksi asit hidrolizi yapılan tüm numuneler için selüloza göre artış göstermiştir. Fakat asit hidroliz süresinin (20 dakikadan sonra) artması kristalinite indeksinde düşüş gözlenmesine neden olmuştur. asit hidroliz süresine kadar selüloza göre artarken, 20 dakikadan sonra azalmaya başlamıştır. Asit hidrolizi ile selülozun yapısındaki amorf kısmın (hemiselüloz ve lignin) uzaklaştırılması selüloz moleküllerinin yeniden hizalanmasına sebep olur ve bu da kristalinite artışı ile sonuçlanır [27]. Ancak 20 dakikadan daha uzun süren asit hidrolizi proseslerinde kristalinitenin yeniden düştüğü gözlenmektedir (SN30 ve SN60). Bunun sebebi ise uzayan asit hidroliz işlemlerinin selülozun kristal bölgesinde degradasyona sebep olmasıdır. En yüksek kristalinite değeri 20 dakikalık asit hidrolizi sonucunda (%85,8) elde edilmiştir.

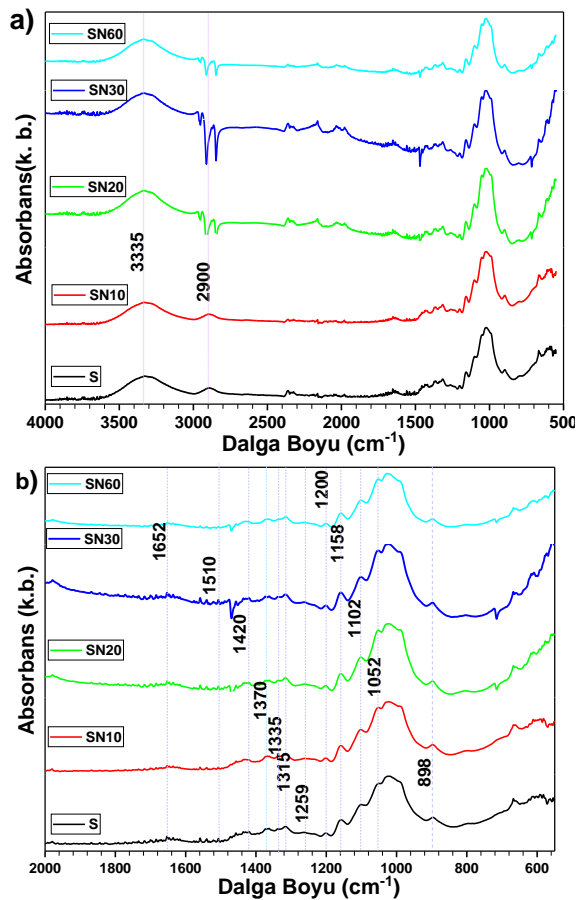


Şekil 2. S, SN10, SN20, SN30 ve SN60 için X-ışını kırınım deseni

3.2 FTIR Analizi

S, SN10, SN20, SN30 ve SN60 için FTIR spektrumları Şekil 3-a'da 4000-500 cm⁻¹ ve Şekil 3-b'de 2000-500 cm⁻¹ aralığındaki dalga boyları için gösterilmiştir. 3335 cm⁻¹ spektrumu OH gerilmesini (selülozun molekül içi hidrojen bağlarına ait), 2900 cm⁻¹ spektrumu CH gerilmesini

göstermektedir. Şekil 2-b’de görüleceği gibi spektrumlar; 1652 cm^{-1} OH bükülmesini (adsorplanan su sebebiyle), 1510 cm^{-1} lignine ait aromatik halkalarla ilgili, 1420 cm^{-1} selülozdaki CH_2 makaslamasını, 1370 cm^{-1} CH bükülmesini, 1335 cm^{-1} OH düzlemindeki eğilmeyi, 1315 cm^{-1} CH_2 titreşimini, 1259 cm^{-1} CO düzlem dışı esnemesi (lignin içindeki aril grubu sebebiyle), 1200 cm^{-1} SO titreşimini (hidroliz işlemi sırasında meydana gelen esterleşme reaksiyonu sebebiyle), 1158 cm^{-1} CC halka germe bandı, 1102 cm^{-1} COC glikozit eter bandını, 1052 cm^{-1} COC piranoz halka germe titreşimini, 898 cm^{-1} selülozik β -glikozit bağlarını gösterdiği belirlenmiştir [24]. Lignine ait FTIR piklerinin şiddetinin çok düşük olduğu gözlenmektedir. Bu ortamdan ligninin tam olarak uzaklaştığının işaretidir ve hazırlanan selüloz ve nanokristalin selülozların saf beyaz rengi bunu desteklemektedir [6].



Şekil 3. S, SN10, SN20, SN30 ve SN60 için a) 4000-500 cm^{-1} aralığındaki ve b) 2000-500 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumları

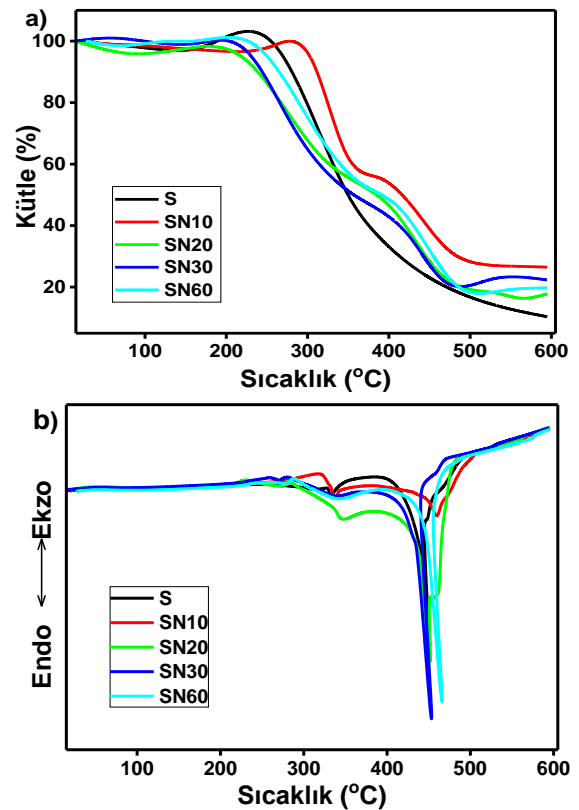
3.3 Termal Analiz

At kestanesi kabuğundan elde edilmiş selüloz ve farklı proses sürelerinde üretilmiş selüloz nanokristallerin termal stabilitesi termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle araştırılmıştır (Şekil 4-a). Şekil 4-b’de selüloz ve nanokristalin selülozlar için sıcaklığa karşı çizilmiş diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri verilmiştir. Bütün numunelerdeki kütle kaybı 100 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar % 3'ün altındadır. Bu numunelerin yapısında bulunan nemin buharlaşarak uzaklaştığına işaret etmektedir. Asit hidrolizinin ardından elde edilen ürünler selüloza göre oldukça farklı termal degradasyon davranışı

göstermektedirler. Selüloz için kütsel keskin düşüş yaklaşık 228 $^{\circ}\text{C}$ 'de başlarken, SN10 için 254 $^{\circ}\text{C}$, SN20 için 142 $^{\circ}\text{C}$, SN30 için 137 $^{\circ}\text{C}$ ve SN60 için 186 $^{\circ}\text{C}$ de başlamaktadır. Ayrıca TGA diyagramında asit hidrolizi ile elde edilmiş selüloz nanokristalin TGA eğrilerinden 354-433 $^{\circ}\text{C}$ arasında iki degradasyon prosesinin gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu sonuçlar selülozun termal stabilitesinin sülfürik asit hidrolizi ile hazırlanmış nanokristalin selüloz ürünlerine kıyasla daha yüksek olduğunu göstermektedir [28]. Düşük sıcaklıkta ilerleyen degradasyon prosesi yüksek oranda sülfatlanmış amorf bölgelerin bozunmasına karşılık gelebilirken, yüksek sıcaklıkta yürüyen kütsel degradasyon işlemleri sülfatsız kristallerin parçalanmasıyla ilişkilendirilebilir. Ayrıca asit sülfat gruplarının varlığı dehidrasyon reaksiyonunun bir sonucu olarak selülozun termal stabilitesini düşürür [14]. DTA grafiğinden faydalanılarak numunelerin iki termal degradasyon prosesine ait maksimum sıcaklık değerleri Tablo 1’de listelenmiştir. Uzun süren hidroliz proseslerinde selüloz ve sülfürik asit arasındaki artan etkileşimler sonucunda oluşan sülfat grupları sebebiyle sülfatlanmış selülozun bozunma (degradasyon) sıcaklığı azalmaktadır [29].

Tablo 1. S, SN10, SN20, SN30 ve SN60 için DTA eğrilerinde elde edilen bozunma sıcaklıkları ve TGA grafiklerinden elde edilen 600 $^{\circ}\text{C}$ 'deki kömürleşme oranları

| Numune | DTA değerleri ($^{\circ}\text{C}$) | | Kömürleşme (%) (600 $^{\circ}\text{C}$ 'de) |
|--------|--------------------------------------|------------------------|--|
| | Sülfatlanmış Selüloz | Sülfatlanmamış Selüloz | |
| S | - | 452 | 11 |
| SN10 | 347 | 459 | 26 |
| SN20 | 345 | 452 | 20 |
| SN30 | 342 | 453 | 22 |
| SN60 | 340 | 457 | 18 |



Şekil 4. S, SN10, SN20, SN30 ve SN60 için a) TGA b) DTA eğrileri

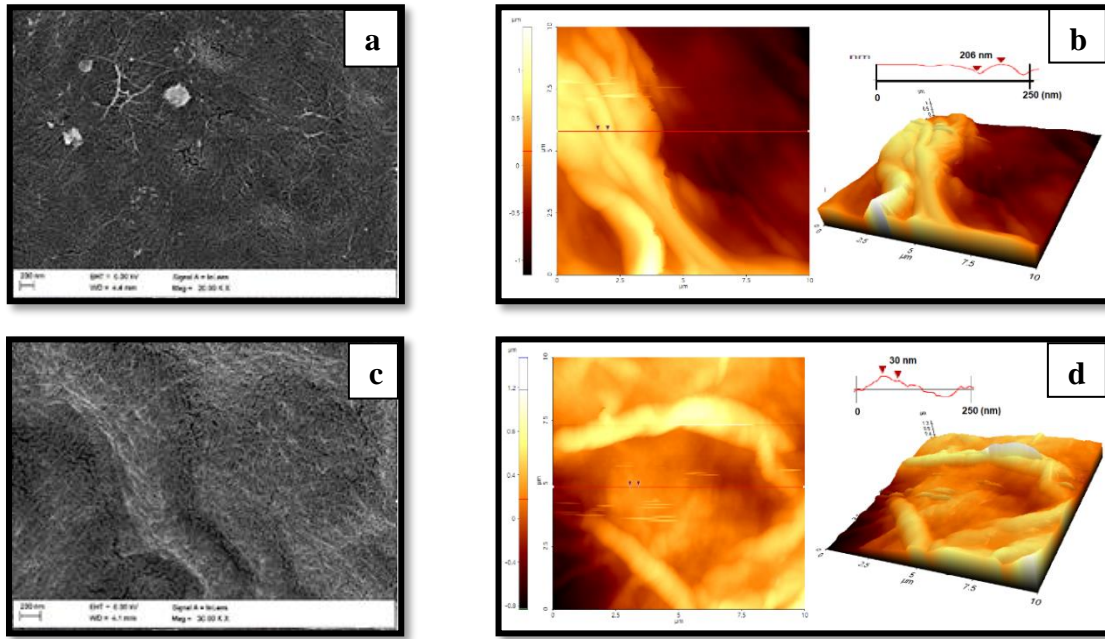
3.4 Mikroskopla İnceleme

Şekil 5-a ve c'de sırasıyla Selüloz ve XRD grafiğinden elde edilen verilere göre en yüksek kristalinite oranına sahip olan SN20 için 2000 bin kez büyütme oranındaki SEM görüntüleri verilmiştir.

Selülozun fiber ve yoğun yapısı net bir biçimde görülmektedir. Bunun yanında SN20'ye ait görüntüde selülozdan farklı yoğun iğne yapılı bir görüntü mevcuttur. Bu asit hidrolizi sonucunda artan kristal oranına işaret etmektedir.

AFM fotoğrafları Şekil 5-b ve d'de gösterilmiştir. Asit hidrolizi ile selülozun yapısında meydana gelen değişiklik AFM topografyasında da net olarak görülmektedir. Yüzey

yapısının değerlendirilmesi için yüzey pürüzlülüğü Ra (aritmetik ortalama pürüzlülük değeri) ve Rms (karekök ortalama değeri) değerleri $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ lik tarama alanından elde edilmiştir. Ortalama olarak selüloz ve SN20 fiberlerin, yüzey Rms değerleri sırasıyla 620 ve 132 nm ve Ra değerleri ise sırasıyla 585 ve 111 nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan R_{ms} ve Ra değerlerinin orantılı olduğu görülmektedir. SN daha düzgün bir yapı sergilerken selülozun pürüzlülüğü daha yüksektir. AFM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde parlak nokta olarak gözlenen tepeciğin oluştuğu ve bunda yüzeye çıkan polimer zincirlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir [30].



Şekil 5. a) Selüloz için SEM ve b) selüloz için AFM, c) SN20 için SEM ve d) SN20 için AFM görüntüleri.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada organik atıkları değerlendirmek ve ekonomiye kazandırmak için at kestanesi kabuğundan selüloz başarılı bir şekilde elde edilmiştir. At kestanesi kabuğu kullanılarak üretilen selülozdan üstün fiziksel özelliklere sahip selüloz nanokristallerin elde edilmesi sülfürik asit hidrolizi ile amorf bölgenin uzaklaştırılması veya kısmen yok edilmesi ile sağlanmıştır. Üretilen selüloz sülfürik asit ile 10, 20, 30 ve 60 dakika boyunca hidrolize tabi tutularak selüloz nanokristalin (SN) üretilmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde sonikasyon ile desteklenen asit hidrolizi işleminin ardından elde edilen ürünler karakterize edilmiştir. Asit hidroliz süresi arttıkça FTIR piklerine ait yoğunluk değerleri artmaktadır. Segal yöntemine göre XRD desenlerinden kristalinite indeksleri belirlenmiş ve selüloza göre en yüksek kristalinite indeks derecesine 20 dakikalık hidroliz sonucunda üretilen nanoselülozun (SN20) sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Asit hidrolizi süresi arttıkça önce kristalinite değerleri selüloza göre artış gösterirken 20 dakikalık asit hidrolizinden sonra azalmaya başladığı belirlenmiştir. Selülozun termal stabilitesi asit hidrolizi ile elde edilmiş ürünlere göre daha yüksektir. Selüloz nanokristalin yüzeyi SEM fotoğraflarında

görüldüğü gibi selüloza göre daha homojen ve düzgün bir yapıdadır. Bunun yanında kristal oranı değişimine bağlı olarak selülozun fiber yoğun yapısına kıyasla SN20'nin selülozdan farklı yoğun iğne yapılı bir görüntü sergilediği görülmektedir. Ayrıca AFM sonuçları selülozun pürüzlülüğü (Ra 585 nm) ve selüloz nanokristaline (111 nm) göre daha yüksektir. Bu sonuçlar asit hidrolizi sonucunda selülozda meydana gelen yapısal değişimleri desteklemektedir. Bu çalışma sonucunda asit hidroliz süresinin 20 dakikadan fazla olmasının selüloz nanokristalin kristalinitesini azalttığı sonucuna ulaşılmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi (FÜBAP) tarafından Proje No: TEKF. 21.06 ile desteklenmiştir. Yazar Melek Güner, 100/2000 doktora bursu için Yükseköğretim Kurulu'na (YÖK) teşekkür eder.

Açıklamalar

Bu çalışmada etik kurul onay belgesine gerek yoktur.

Kaynaklar

- [1] Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., & Hai, Y. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1804-1811.
- [2] Cui, S., Zhang, S., Ge, S., Xiong, L., & Sun, Q. (2016). Green preparation and characterization of size-controlled nanocrystalline cellulose via ultrasonic-assisted enzymatic hydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 83, 346-352.
- [3] Tayeb, A. H., Amini, E., Ghasemi, S., & Tajvidi, M. (2018). Cellulose nanomaterials—Binding properties and applications: A review. *Molecules*, 23(10), 2684.
- [4] Çiçek Özkan, B. (2021). Çapraz Bağlı Kitosan/Selüloz/Grafen Kompozitinin Şişme Davranışlarının İncelenmesi. *Firat University Journal of Engineering*, 33(1).
- [5] de Amorim, J. D. P., de Souza, K. C., Duarte, C. R., da Silva Duarte, I., Ribeiro, F. D. A. S., Silva, G. S., ... & Sarubbo, L. A. (2020). Plant and bacterial nanocellulose: Production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(3), 851-869.
- [6] Thomas, B., Raj, M. C., Joy, J., Moores, A., Drisko, G. L., & Sanchez, C. (2018). Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. *Chemical reviews*, 118(24), 11575-11625.
- [7] Fortunati, E., Armentano, I., Zhou, Q., Iannoni, A., Saino, E., Visai, L., ... & Kenny, J. M. (2012). Multifunctional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, 87(2), 1596-1605.
- [8] Teo, H. L., & Wahab, R. A. (2020). Towards an eco-friendly deconstruction of agro-industrial biomass and preparation of renewable cellulose nanomaterials: A review. *International journal of biological macromolecules*.
- [9] Ogundare, S. A., Moodley, V., & Van Zyl, W. E. (2017). Nanocrystalline cellulose isolated from discarded cigarette filters. *Carbohydrate polymers*, 175, 273-281.
- [10] Ditzel, F. I., Prestes, E., Carvalho, B. M., Demiate, I. M., & Pinheiro, L. A. (2017). Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1577-1585.
- [11] Zhang, H., Chen, Y., Wang, S., Ma, L., Yu, Y., Dai, H., & Zhang, Y. (2020). Extraction and comparison of cellulose nanocrystals from lemon (*Citrus limon*) seeds using sulfuric acid hydrolysis and oxidation methods. *Carbohydrate polymers*, 238, 116180.
- [12] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, 44(22), 3358-3393.
- [13] Bhat, A. H., Khan, I., Usmani, M. A., Umapathi, R., & Al-Kindy, S. M. (2019). Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose. *International journal of biological macromolecules*, 129, 750-777.
- [14] Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y., & Sheltami, R. M. (2012). Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*, 19(3), 855-866.
- [15] Jiang, F., & Hsieh, Y. L. (2013). Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. *Carbohydrate polymers*, 95(1), 32-40.
- [16] Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue—Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, 42, 480-488.
- [17] Shamskar, K. R., Heidari, H., & Rashidi, A. (2016). Preparation and evaluation of nanocrystalline cellulose aerogels from raw cotton and cotton stalk. *Industrial Crops and Products*, 93, 203-211.
- [18] Jasmani, L., & Adnan, S. (2017). Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose from Acacia mangium and its reinforcement potential. *Carbohydrate polymers*, 161, 166-171.
- [19] Dunlop, M. J., Acharya, B., & Bissessur, R. (2018). Isolation of nanocrystalline cellulose from tunicates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4408-4412.
- [20] Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., & Ishak, M. R. (2018). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). *Carbohydrate polymers*, 181, 1038-1051.
- [21] Foo, M. L., Tan, C. R., Lim, P. D., Ooi, C. W., Tan, K. W., & Chew, I. M. L. (2019). Surface-modified nanocrystalline cellulose from oil palm empty fruit bunch for effective binding of curcumin. *International journal of biological macromolecules*, 138, 1064-1071.
- [22] Tuerxun, D., Pulingam, T., Nordin, N. I., Chen, Y. W., Kamaldin, J. B., Julkapli, N. B. M., ... & Johan, M. R. B. (2019). Synthesis, characterization and cytotoxicity studies of nanocrystalline cellulose from the production waste of rubber-wood and kenaf-bast fibers. *European Polymer Journal*, 116, 352-360.
- [23] de Carvalho Mendes, C. A., Ferreira, N. M. S., Furtado, C. R. G., & de Sousa, A. M. F. (2015). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from corn husk. *Materials Letters*, 148, 26-29.
- [24] Silverio, H. A., Neto, W. P. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, 44, 427-436.
- [25] Gullón, P., Gullón, B., Muñiz-Mouro, A., Lú-Chau, T. A., & Eibes, G. (2020). Valorization of horse chestnut burs to produce simultaneously valuable compounds under a green integrated biorefinery approach. *Science of The Total Environment*, 730, 139143.
- [26] Dos Santos, R. M., Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 707-714.
- [27] Xu, Q., Gao, Y., Qin, M., Wu, K., Fu, Y., & Zhao, J. (2013). Nanocrystalline cellulose from aspen kraft pulp and its application in deinked pulp. *International Journal of Biological Macromolecules*, 60, 241-247.
- [28] Wang, J., Wan, Y. Z., Luo, H. L., Gao, C., & Huang, Y. (2012). Immobilization of gelatin on bacterial cellulose nanofibers surface via crosslinking technique. *Materials Science and Engineering: C*, 32(3), 536-541.
- [29] Ngwabebhoh, F. A., Erdem, A., & Yildiz, U. (2018). A design optimization study on synthesized nanocrystalline cellulose, evaluation and surface modification as a potential biomaterial for prospective biomedical applications. *International journal of biological macromolecules*, 114, 536-546.
- [30] Lahiji, R. R., Xu, X., Reifenberger, R., Raman, A., Rudie, A., & Moon, R. J. (2010). Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals. *Langmuir*, 26(6), 4480-4488.