

Kavak (*Populus nigra* x *Populus deltoides*) odunundan selüloz nanokristalit eldesi

Nilgül Özmen^{a,*}, Nihat Sami Çetin^a, Nasır Narhoğlu^a

^a Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Kahramanmaraş

* İletişim yazarı/Corresponding author: nilgulozmen@hotmail.com, Geliş tarihi/Received: 08.01.2012, Kabul tarihi/Accepted: 02.10.2012

Özet: Selüloz yeryüzünde en yaygın bulunan, yenilenebilir ve biyolojik olarak bozunabilen doğal bir polimerdir. Farklı kaynaklardan örneğin lignoselülozik materyaller, çeşitli deniz hayvanları (tunisin, kitin) ve bakterilerden selüloz nanokristalit eldesi gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda selülozdan nanoparçacık eldesi üzerine çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Bu çalışmada kavak odunundan sodyum borhidrür (NaBH_4) ilaveli kraft kağıt hamuru pişirme yöntemi ile kağıt hamuru üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kağıt hamurlarından önce α -selüloz ve bunlardan da asit hidroliz tekniği kullanılarak selüloz nanokristalit eldesi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda (%0,3, %0,5 ve %0,7) NaBH_4 ilavesi kağıt hamuru elenmiş verimi üzerine etkisi belirlenmiş, NaBH_4 ilavesindeki artış elenmiş kağıt hamuru verimini artırmıştır. Pişirme esnasında %0,7 oranında NaBH_4 ilavesi kağıt hamuru verimini %5,5 oranında, α -selüloz verimini %7,4 ve nanokristalit verimini %3,5 oranında artırmıştır. Üretilen selüloz nanokristalitleri atomik güç mikroskopunda (AFM) karakterize edilmiştir. AFM analizleri ile kavak odunundan üretilen selüloz nanokristalit boyutları 10 ± 4 nm çapında ve 250 ± 80 nm uzunluğunda olduğu ölçülmüştür.

Anahtar kelimeler: Kavak kağıt hamuru, Sodyum borhidrür ilaveli kraft pişirme, α -selüloz, Selüloz nanokristalit

Production of cellulose nanocrystallites from poplar wood (*Populus nigra* x *Populus deltoides*)

Abstract: Cellulose is one of the most abundant, renewable, biodegradable natural polymer. Cellulose nanocrystallites were obtained from lignocellulosic resources, various sea animals (tunicin, chitin) and bacterial cellulose. Recently, there has been an increased interest in the production of nanocrystals from cellulose. In this study, the pulps were produced from poplar wood chips by kraft pulping method with the addition of sodium borohydride (NaBH_4). Firstly, α -cellulose was produced from the pulp and then cellulose nanocrystallites were produced from this α -cellulose. The effect of the NaBH_4 addition (0%, 0,3%, 0,5% and 0,7%) on the screened pulp yields were determined and found that increasing the NaBH_4 addition, increased the screened pulp yield. Addition of the 0,7% NaBH_4 into cooking liquor improved the yields of the pulp, α -cellulose and nanocrystallite around 5,5%, 7,4% and 3,4%, respectively. The produced nanocrystallites were characterized with Atomic Force Microscope (AFM). The dimensions of the nanocrystallites produced from poplar wood were measured 10 ± 4 nm width and 250 ± 80 nm long by AFM analysis.

Keywords: Poplar pulp, Sodium borohydrate added kraft pulp, α -cellulose, Cellulose nanocrystallites

1. Giriş

Kompozit malzeme denildiğinde genelde iki ya da daha fazla sayıdaki, aynı veya farklı gruptaki malzemelerin iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla birleştirilmesiyle meydana getirilen malzeme olarak tanımlanabilir ve bu malzemelerden en az biri üretim esnasında katı haldedir. Geçmişte polimer matris içerisine mikro ya da makro yapıda takviye edici malzemelerin kullanılması ile kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Kompozit üretimi esnasında lignoselülozik kökenli takviye elemanları yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Son yıllarda takviye edici parçacıklar olarak nano boyutlarda yapıların kullanılması ile nanokompozit üretimi çalışmaları üzerine yoğun araştırmalar yapılmaya başlanmıştır.

Nanokompozit nanoyapıda düzenlenmiş yeni materyalleri temsil etmekte olup, üretilen kompozitlerin nanokompozit olarak tanımlanabilmesi için takviye edici elemanların en azından bir boyutunun 100 nanometreden

ufak olması şarttır. Takviye malzemelerin boyutlarının nano ölçeklere kadar küçülmesi ile yüzey alanlarının artması sağlanmış ve takviye edici malzemeler ile polimer matris arasındaki etkileşimin artırılması sonucu polimer nano kompozitlerin özelliklerinde iyileşmeler gözlemlendiği rapor edilmiştir. Bu sayede polimer nanokompozitlerin maliyetleri düşerken fiziksel ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler gözlemlenmektedir (Coughlin vd., 2007).

Günümüze kadar nanokompozit alanında yapılan çalışmaların büyük bir kısmı nano boyutta inorganik takviye ediciler üstünde gerçekleştirilmiştir. Genelde en çok rastlanılan türler montmorillonite kili, silika ve TiO_2 'dir. Biyolojik bozunum özelliklerine sahip doğal kaynaklardan elde edilen nano takviye elemanlarının kullanımı kısıtlı kalmıştır (Azizi Samir vd., 2005). Son yıllarda biyo-kökenli yenilenebilir kaynaklardan elde edilen organik güçlendirici maddelerin kullanımına başlanmıştır ve bu yönde yapılan çalışmaların sayıları artış göstermiştir (Favier vd., 1995a; Anglis ve Dufrense, 2000). Doğal takviye elemanları

arasında lignoselülozik kaynaklardan, çeşitli deniz hayvanlarından (*tunisin, kitin*) ve bakteri selülozundan elde edilen selüloz nanokristalitleri (*whiskers*) başta gelmektedir. Biyokütle içerisinde lignoselülozik lifler arasından polimer matrislerde takviye elemanı olarak selüloz nanokristalitlerinin kullanımı önem kazanmıştır (Favier vd., 1995a; 1995b; Azizi Samir vd., 2004; 2005).

Doğal nano boyutta takviye elemanları arasında en önemlilerinden biri selüloz nanokristalitleridir. Nanokristalitler denildiğinde, belli ve kontrollü koşullar altında üretilebilen ve yüksek saflıkta tek kristalitlerden oluşan yapılar anlaşılmaktadır. Selüloz mikrofibrilleri birçok farklı kaynaktan mekanik ve kimyasal muameleler ile ayrıştırılabilir. Bu selüloz fibrilleri kaynağına bağlı olarak yaklaşık 5 ile 10 nm çapında ve uzunluğu 100 nm'den yüz mikrometrelere kadar olabilmektedir. Her fibril kristal ve amorf bölgeler içermektedir. Asit hidrolizi ile bu amorf bölgeler çözündürülmekte ve geriye kristal bölgeler yani selüloz nanokristalitleri kalmaktadır (Şekil 1).

Çok farklı lignoselülozik kaynağından selüloz nanokristalit üretimi gerçekleştirilmiştir. Hidroklorik asit ve sülfürik asit hidrolizi ile mikrofibrillerden, mikro kristal selülozdan (MCC), kitin ve bakteriyel selülozdan selüloz nanokristalit üretimi gerçekleştirildiği rapor edilmiştir (Bondeson vd., 2006a; 2006b). Pamuk liflerinden sülfürik asit yöntemiyle selüloz nanokristalit üretimini gerçekleştirmiş ve işlem koşullarının (süre, sıcaklık ve ultrasonik muamelelerin) selülozun mikrokristal yapısı üzerine etkisi çalışılmıştır (Dong vd., 1998). Artan süre ile kristalit boyutlarının kısaldığı ve yüzey yüklerinin arttığını rapor etmiştir. Bitkisel Makromoleküller Araştırma Merkezi'nde (CERMAV, CNRS, Fransa) çok farklı kaynaklardan buğday sapı, tunisin vb. selüloz nanokristalit üretimi gerçekleştirilmiştir (De Souza Lima ve Borsali, 2004). Son zamanlarda selüloz nanokristalit üretimi MCC (mikro kristal selüloz) kullanılarak üretilmektedir. MCC selüloz yaygın olarak eczacılık alanında tablet ve kapsül üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Selüloz nanokristalit eldesinde en yaygın kullanılan yöntem selülozun sülfürik asit ile hidroliz edilmesidir. Selülozun hidrolizi üzerine asit konsantrasyonunun etkisi büyüktür. Elde edilen selüloz kristalleri üzerine sülfat grupları bağlanmakta ve kristalitlerin yüzeyleri negatif yük sergilemektedir. Anyonik karakterdeki bu selüloz nanokristalitler kararlı koloidal bir süspansiyon özelliği göstermektedir. Süspansiyon kritik konsantrasyon değerinin üstünde *chiral nematic faz* sergiler (kristalitler düzleme paralel olarak düzenlenirler) (Şekil 2).

Farklı yöntemlerle elde edilen selüloz kristalitlerinin yapısını karakterize etmek için farklı teknikler kullanılmıştır. Geçirimsiz Elektron Mikroskobu (TEM) (Dong vd., 1998; Sassi ve Chanzy, 1995), X ray ve nötron difraksiyon (Nishiyama vd., 2003), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) (Heux vd., 1999; Kono vd., 2002) ve Atomik Güç Mikroskobu (AFM) (Backer vd., 1998; 2000) ile selüloz kristalitlerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Selüloz birçok farklı odun kaynağından mekanik ve kimyasal muameleler ile ayrıştırılabilir. Bu çalışmada kavak odunundan farklı oranlarda sodyum borhidrür (NaBH_4) ilaveli kraft kağıt hamuru pişirmesi gerçekleştirilmiş ve NaBH_4 ilavesinin kağıt hamuru verimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Ayrıca üretilen bu farklı kağıt hamurlarından öncelikle α -selüloz üretimi ve üretilen α -selülozlardan asit

hidroliz tekniği kullanılarak nanokristalit eldesi gerçekleştirilmiştir. Pişirme esnasında katılan NaBH_4 oranının α -selüloz ve nanokristalit verimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Üretilen nanokristalitler Fourier Dönüşümlü İnfra Red Spektroskopisi (FTIR) ve Atomik Güç Mikroskobu (AFM) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

2. Materyal ve yöntem

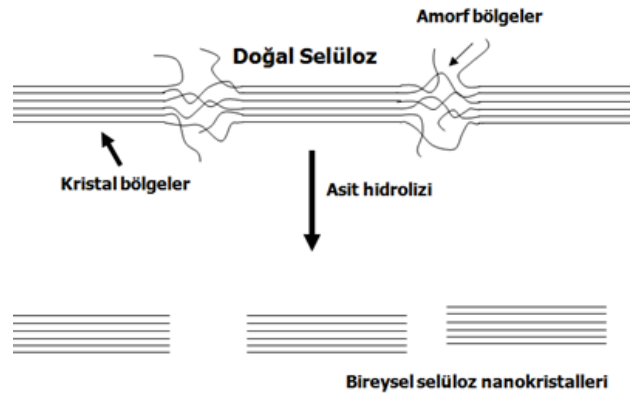
2.1. Materyal

I-214 Melez kavak odunu (*Populus nigra x Populus deltoides*) hammadde olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasallar sodyum hidroksit (NaOH), sodyum borhidrür (NaBH_4), sodyum klorit (NaClO_2), sülfürik asit (H_2SO_4) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan temin edildiği şekliyle kullanılmıştır.

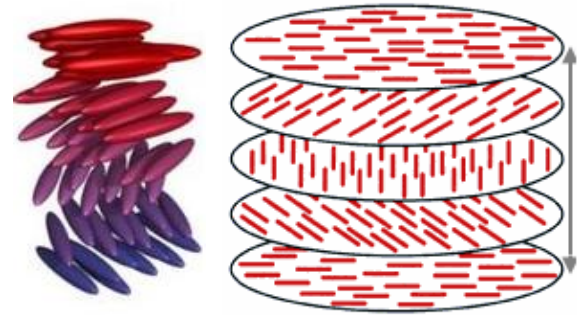
2.2. Yöntem

2.2.1. Kraft-sodyum borhidrür kağıt hamuru üretim yöntemi

Kraft-sodyum borhidrür kağıt hamuru üretim yönteminde pişirme sıcaklığı 170°C ve çözelti/yonca oranı 4/1 olarak sabit alınarak her biri üç kez tekrarlanmak üzere 4 farklı toplamda 12 adet pişirme gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Asit hidrolizi ile selülozun amorf bölgelerinin uzaklaştırılması ve selüloz nanokristalitlerin eldesi (Çetin vd., 2010)



Şekil 2. Kristalitlerin süspansiyon içerisinde *chiral nematic faz* şeklinde düzenlenmesinin şematik gösterilmesi (Anonim, 2010)

Pişirme çözeltisinde aktif alkali oranı %16, farklı sodyum borhidrür (NaBH_4) oranları (%0, %0,3, %0,5 ve %0,7) ve sülfidite oranı %25 olarak ayarlanmıştır.

Siyah çözeltinin uzaklaşması için üretilen hamurlar 200 meshlik elek üzerinde bol su ile yıkanmış ve takibinde laboratuvar tipi hamur disintegratöründe belli bir konsantrasyonda 10 dakika süreyle açılıp, yarık açıklığı 0,15 mm olan sarsıntılı ve vakumlu kağıt hamuru eleğinde elenmiş ve pişmeyen kısımlar ayrılmıştır. Elenen kısımdan %20-25 kuru madde oranına kadar suyu uzaklaştırılmasının ardından hamurlar polietilen torbalara aktarılmış ve denge rutubete ulaşması için 24 saat ağzı kapalı şekilde bekletilmiştir. Takibinde hamurun rutubeti TAPPI T 210 cm-86 standart metoduna göre tespit edilerek, elenmiş verim tayini yapılmıştır (Anonim, 1992).

Elek üzerinde kalan pişmemiş kısımlar ise alınıp 103°C deki fırında kurutulduktan sonra 30 dakika fosfor pentoksit içeren desikatör içerisinde bekletildikten sonra ağırlıkları tespit edilmiştir. Tam kuru lif ağırlığına oranlanarak elek artığı oranı tayin edilmiştir. Elenen verim ve elek artığı miktarları toplanıp tam kuru lif ağırlığına oranlanarak toplam verim tespit edilmiştir.

2.2.2. α -Selüloz eldesi

Üretilen kağıt hamurları üzerinden holoselüloz ve α -selüloz eldesi Browning'e (1967) göre gerçekleştirilmiştir. Üretilen holoselüloz ve α -selüloz vakum fırında 50°C 'de 24 saat süre ile kurutulmuş ve fosfor pentoksit içeren desikatör içerisinde 30 dakika bekletildikten sonra ağırlıkları ölçülmüştür.

2.2.3. Selüloz nanokristalit eldesi

Üretilen α -selüloz örneklerinden sülfürik asit kullanılarak asit hidroliz tekniği ile selüloz nanokristalit üretimi gerçekleştirilmiştir (Çetin vd., 2009a, 2009b). 10 g α -selüloz örneği bir beher içersine yerleştirilmiş, yeterli miktarda su ilave edildikten sonra homojen oluncaya kadar karıştırılma işlemine devam edilmiştir. Beher buz banyosu içerisine yerleştirilerek büret aracılığı ile sülfürik asit ilavesi damlalar şeklinde gerçekleştirilmiş ve yeterli miktarda sülfürik asit (8mol/L) ilave edildikten sonra beher 44°C 'de ısıtılmış yağ banyosu içerisinde 3 saat boyunca ısıtılmıştır. Sürenin sonunda karışımın santrifüj işlemi yardımıyla saf su kullanılarak asit uzaklaştırılmıştır. Santrifüj işleminde çökelti (sediment) saklanmakta ve çökeltinin üstünde yüzen üst süzöntü faz (supernatant) uzaklaştırılmaktadır. Çökelti üzerine ultra saf su ilave edilip karıştırılmakta ve karışım turbid oluncaya kadar bu işleme devam edilmiştir (pH 3-4 arası). Diyaliz yöntemi ile üretilen selüloz nanokristalitlerin pH'si ayarlandıktan sonra su ve nanokristalit karışımı soğutuculu ultrasonik banyoda 10°C 'de 24 saat bekletilmiş ve takibinde Ilshin marka liyafizatorde -50°C 'de kurutulduktan sonra selüloz nanokristalit verimi hesaplanmıştır.

2.2.4. Atomik güç mikroskop (AFM) analizleri

AFM ölçümleri Solver Pro-M marka atomik güç mikroskopunda gerçekleştirilmiştir (NT-MDT, Moskova). AFM analizi öncesi 5×10^{-6} g selüloz nanokristalit çözeltisi hazırlandıktan sonra, karışım ultrasonik banyoda 10°C 'de 24

saat bekletilmiştir. Selüloz nanokristalit ve su karışımından boyutlandırılmış silikon yongalar üzerine damlatıldıktan sonra temiz ortamda laminar kabin altında 48 saat süre ile kurutulmaya bırakılmıştır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında Si yongalar üzerinde temas modunda (contact mode) 1,01 Hz frekansta kaydedilmiştir.

2.2.5. FTIR analizi

Analiz için örnekler toz haldeki KBr ile karıştırılmış (KBr/selüloz oranı; 100:1) ve bu karışım özel presi yardımıyla sıkıştırılıp KBr pelletleri oluşturulmuştur. FTIR analizler Shimadzu FTIR 8400s spektrofotometre yardımıyla 4000 ile 400 cm^{-1} dalga uzunluklarında 4 cm^{-1} çözünürlükte ve her bir örnek için 40 tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

Bu çalışmada selüloz kaynağı olarak kavak odunu seçilmiştir. Sodyum borhidrür (NaBH_4) ilaveli kraft yöntemine göre kağıt hamuru üretilmiş, farklı oranlarda NaBH_4 ilavesinin kağıt hamuru verimi üzerine etkisi belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 1'de gösterilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi pişirme çözeltisi içerisine %0,7 oranında NaBH_4 kullanılan pişirmelerde en yüksek elenmiş verim elde edilmiştir (%56,6).

Kraft yöntemi ile kağıt hamuru eldesinde ligninin uzaklaştırılması için kullanılan alkali konsantrasyonu normal olarak çözünebilir polisakkarit bileşenlerinin çözünerek uzaklaşmasını sağlayacak kadar yüksek olduğu belirtilmiştir. Soyulma reaksiyonlarının gerçekleştiği son uç gruplarının modifikasyonu verimi artırma açısından önemli olduğu ve kullanılacak güçlü indirgen yapıdaki NaBH_4 pişirme esnasında selüloz zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek muhtemel soyulma reaksiyonunu durdurduğu ve bunun sonucunda yüksek verim elde edildiği rapor edilmiştir (Tutuş, 2008).

Kavak odununu ve ondan farklı oranlarda NaBH_4 katılması ile elde edilen kağıt hamurları FTIR spektra analizi ile karakterize edilmiştir (Şekil 3). Şekil 3a'da kavak odununun FTIR spektrası incelendiğinde 3410 cm^{-1} 'de hidrojen bağlı OH grubu gerilme piki, 2923 cm^{-1} 'de CH gerilme piki, 1735 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla hemiselüloz (ksilan) bünyesinde bulunan C=O ve C-O gruplarının absorpsiyon pikleri, 1646 cm^{-1} 'deki pikin absorbe edilmiş OH grubundan kaynaklandığı tespit edilmiştir. 1510 cm^{-1} deki pik odun bünyesinde bulunan ligninin aromatik gruplardan ve 1267 cm^{-1} lignindeki guasil grubundan kaynaklanmaktadır. 1461 cm^{-1} 'deki pik ligninin C-H deformasyonu ve 1427 cm^{-1} karbohidratlardaki C-H grubundan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 1. Kraft- NaBH_4 yöntemiyle kavak odunundan kağıt hamuru üretiminde uygulanan pişirme koşulları ve elde edilen hamurların verim özellikleri (Değerler üç farklı pişirmenin ortalamasıdır.)

NaBH_4 Oranı (%)	Süre (dak.)	NaOH Oranı (%)	Elenen Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)
0	150	16	51,1	3,0	54,0
0,3	150	16	54,9	1,5	56,4
0,5	150	16	54,3	0,4	54,7
0,7	150	16	56,6	0,4	56,9

1375 cm^{-1} selüloz ve hemiselülozdaki C-H deformasyonundan ve 1320 cm^{-1} selülozdaki -CH titreşimi, 1160 cm^{-1} selüloz ve hemiselülozdaki C-O-C grubunun titreşiminden ve 1058 cm^{-1} hemiselüloz ve selülozdaki C-O gerilme piki ve ayrıca 898 cm^{-1} selülozun C-H deformasyon piki olarak tanımlanmıştır. %0, %0,3, %0,5 ve %07 oranlarında sodyum borhidür (NaBH_4) ilaveli kraft yöntemine göre kavak odunundan elde edilen kağıt hamurlarının FTIR spektraları Şekil 3b, c, d ve e'de gösterilmiştir. Pişirme işlemi sonrasında tüm kağıt hamuru örnekleri benzer spektral sonuçlar vermiştir. Elde edilen kağıt hamurlarında pişirme işlemi esnasında hemiselülüzün büyük bir bölümünün uzaklaştırıldığı, FTIR spektralarındaki hemiselülüzün (ksilan) bünyesinde bulunan C=O ve C-O gruplarından kaynaklanan 1735 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} deki absorpsiyon piklerinin yok olmasından anlaşılmaktadır. Ayrıca kağıt hamurundan ligninin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı, ligninin aromatik gruplarından kaynaklanan 1510 cm^{-1} deki, ligninin C-H deformasyonundan kaynaklanan 1461 cm^{-1} deki ve lignindeki guasil gruplarından kaynaklanan 1267 cm^{-1} deki piklerin kaybolmasından anlaşılmaktadır.

Farklı oranlarda NaBH_4 katılımı ile üretilen kavak odunu kağıt hamurlarının kristal dereceleri (Şekil 4) FTIR analiz sonuçları ile hesaplanmıştır. FTIR analizlerinde A_{1370}/A_{670} oranları relatif kristal indeks belirlenmesinde kullanılmıştır (Richter vd., 1991). Şekilden de görüleceği gibi kağıt hamuru pişirme esnasında ilave edilen NaBH_4 miktarının artırılması, elde edilen kağıt hamurunun kristalitesini de artırmıştır.

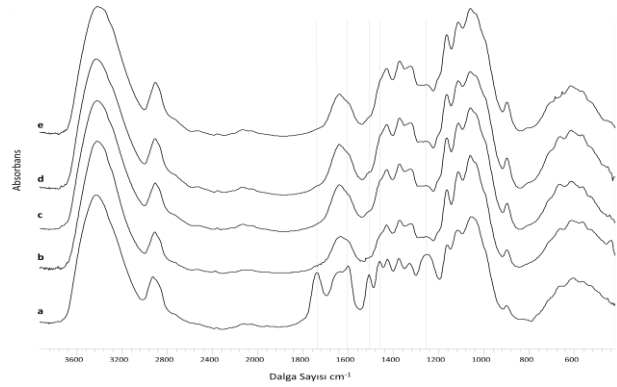
Farklı oranlarda NaBH_4 ilaveli kraft yöntemi ile üretilen kağıt hamurları (Şekil 5a) öncelikle delignifikasyon işlemine tabi tutularak kalıntı lignin uzaklaştırılmış ve saf holoselülüz üretilmiştir. Bu holoselülözlerden α -selülüz eldesi (Şekil 5b) ve elde edilen α -selülüzler üzerinden nano parçacık üretimi denenmiştir.

Önceki bir çalışmada (Çetin vd., 2010) mikrokristal selülozdan (MCC) nanokristalit eldesi esnasında 180 dakika 44°C 'de ideal sülfürik asit konsantrasyon oranı ise 8 mol/L ve 8,5 mol/L bulunmuştur. Bu konsantrasyon seviyesinde nanokompozit üretimi için uygun boyutlarda ve yüksek verimde nanokristalit eldesi gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Önceden yapılan başka bir çalışmada ise koloidal süspansiyon şeklinde Rami ve Pamuk etkin bir şekilde 24 saat 20°C 'de 9,69 ve 9,94 mol/L arasındaki konsantrasyonlarda başarı ile gerçekleştirilmiştir. Düşük asit konsantrasyonlarında (9,18 mol/L) asidin etkisi 24 saat süresince belirgin olmamış, 72 saatten sonra kısmi olarak belirgin olmaya başlamıştır. Yüksek asit konsantrasyonlarında (10,04 mol/L ve üstünde) selülüzün kısmi değil, tamamen hidroliz olduğu tespit edilmiştir. Asit konsantrasyonunun yanında hidroliz süresi ve sıcaklığının da selülüz nanokristalit verimi üzerine etkisi olduğu rapor edilmiştir (Dong vd., 1998). Hidroliz süresinin artırılması kristalit yüzeylerinde sülfat gruplarının artması ve buna bağlı olarak yüzey yüklerinin (negatif) artmasına neden olmaktadır.

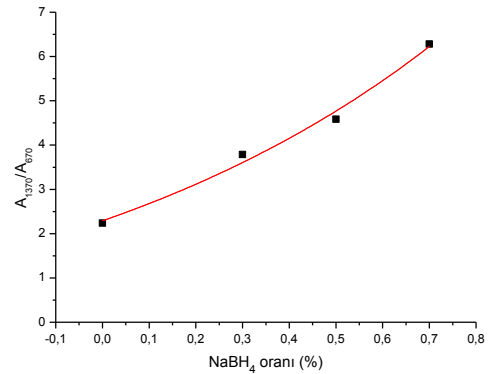
Şekil 6'da kavak odunundan NaBH_4 ilaveli (%0,7) ve ilavesiz gerçekleştirilen kraft pişirme işlemi sonrasında elde edilen kağıt hamuru, bu kağıt hamurlarının delignifikasyon işlemine tabi tutularak üretilen saf holoselülüz, bu holoselülüzden üretilen α -selülüz, ve bu α -selülüzden asit hidroliz tekniği ile üretilen nanokristalit

verimi başlangıçtaki kavak odun hammadesi oranına göre yüzdesel olarak verilmiştir. Pişirme esnasında %0,7 oranında NaBH_4 ilavesi kağıt hamuru verimini %5,5 oranında, saf holoselülüz verimini %5,8, α -selülüz verimini %7,4 ve nanokristalit verimini %3,5 oranında artırmıştır. Üretilen α -selülüz örnekleri sülfürik asit ile (180 dakika, 44°C ve 8 mol/L asit konsantrasyonu) hidroliz edilmiş ve başarı ile nanokristalit elde edilmiştir.

Üretilen selülüz nanokristalitleri atomik güç mikroskopunda (AFM) karakterize edilmiştir. Şekil 7'den de görüleceği gibi üretilen selülüz kristalitleri nano ölçekte dir. AFM analizleri sonucunda kavak odunundan üretilen selülüz nanokristalit boyutları 10 ± 4 nm çapında ve 250 ± 80 nm uzunluğunda olduğu ölçülmüştür.



Şekil 3. a)Kavak odunu b)Kavak kağıt hamuru (%0 NaBH_4 katılım oranı) c)Kavak kağıt hamuru (%0,3 NaBH_4 katılım oranı) d)Kavak kağıt hamuru (%0,5 NaBH_4 katılım oranı) e)Kavak kağıt hamuru (%0,7 NaBH_4 katılım oranı) FTIR spektraları



Şekil 4. Kraft yöntemi ile kavak odunundan kağıt hamuru üretim esnasında selülüzün IR kristalitesi üzerine NaBH_4 katılımının etkisi

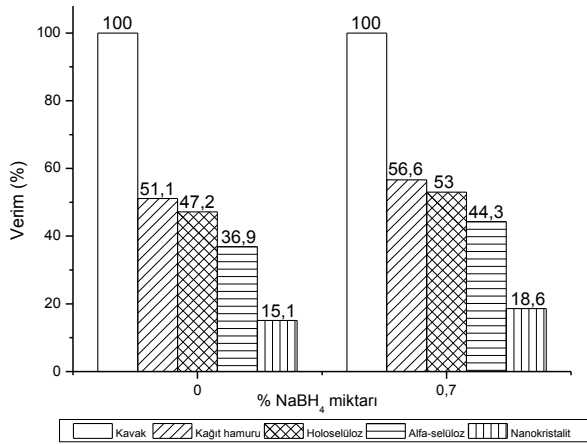


a)

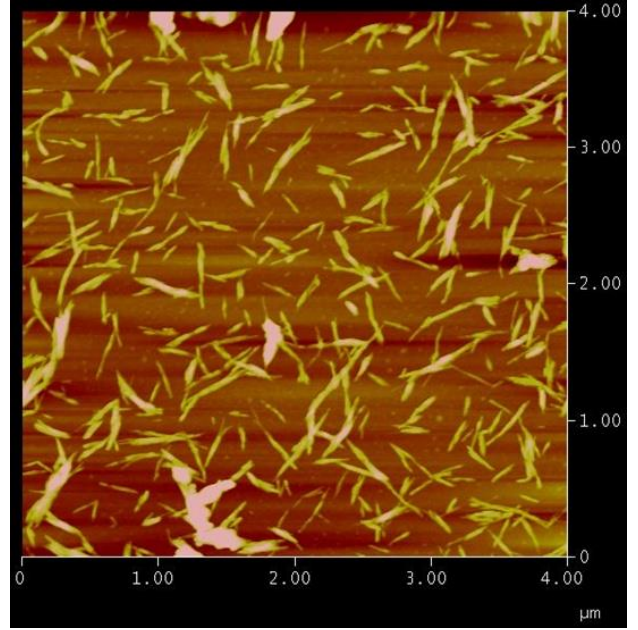


b)

Şekil 5. a) Kavak odun yongalarından üretilen kağıt hamuru (sağ NaBH_4 ilavesiz, sol %0,7 NaBH_4 ilaveli) b) Kavak kağıt hamurundan üretilen α -selüloz örnekleri (sağ NaBH_4 ilavesiz, sol %0,7 NaBH_4 ilaveli)



Şekil 6. Kavak yongalarından kağıt hamuru ve takibinde elde edilen kağıt hamurlarından holoselüloz, α -selüloz ve nanokristalit verimi üzerine NaBH_4 ilavesinin etkisi



Şekil 7. Kavak α -selülozundan elde edilen nanokristalitlerin AFM görüntüleri

4. Sonuç

Bu çalışmada, farklı oranlarda (%0, %0,3, %0,5 ve %0,7) NaBH_4 ilavesi ile kavak odunundan kraft yöntemi ile kağıt hamuru elde edilmiş ve NaBH_4 ilavesinin kağıt hamuru verimini olumlu olarak etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca üretilen kağıt hamurlarının kristalitesi FTIR spektra analizi ile hesaplanmış ve NaBH_4 katılım oranının artışına bağlı olarak kağıt hamurlarının kristalitesinin de arttığı görülmüştür. %0 ve %0,7 oranında NaBH_4 ilave edilen kağıt hamurlarından asit hidroliz yöntemi ile başarılı bir şekilde selüloz nanokristalit üretimi gerçekleştirilmiştir. %0,7 oranında NaBH_4 ilaveli kraft yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarından daha yüksek verimde selüloz nanokristalit eldesi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanokristalitlerin yapısı atomik güç mikroskobu (AFM) ile karakterize edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma BOREN Projesi (2010.Ç.0254) ve 110O138 numaralı TÜBİTAK Projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

- Angle's, M. N., Dufresne, A. 2000. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 1. Structural analysis. *Macromolecules*. 33(22): 8344-8353.
- Anonim, 1992: TAPPI Test Methods 1992-1993. Tappi Press, Atlanta, Georgia, USA.
- Anonim 2010. http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal
- Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., Sanchez, J.-Y., El Kissi, N., Dufresne, A., 2004. Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension. *Macromolecules*, 37: 1386-1393.
- Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., Dufresne, A. 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6: 612-626.
- Backer, A. A., Helbert, W., Sugiyama, J., Miles, M.J. 1998. Surface structure of native cellulose microcrystals by AFM. *Appl. Phys. A*. 66: 559-563.
- Backer, A. A., Helbert, W., Sugiyama, J., Miles, M.J. 2000. New

- insight into cellulose structure by atomic force microscopy shows the Ia crystal phase at near atomic resolution. *Biophys. J.* 79(2). 1139-1145.
- Bondeson, D., Kvien, I., Oksman, K., 2006a. Strategies for Preparation of Cellulose Whiskers from Microcrystalline Cellulose as Reinforcement in Nanocomposites. *Cellulose Nanocomposites Processing, Characterisation and Properties*. Oksman, K ve Sain, M. editör. ACS Symposium Series 938, 10-25.
- Bondeson, D., Mathew, A., Oksman, K., 2006b. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13: 171-180.
- Browning, B. L., 1967. *Methods of Wood Chemistry, Volume 1 and 2*. Interscience Publishers, London,
- Coughlin, D., Gilbert, P., Masia, S., Roper, T., 2007. *Nanotechnology and the paper/forest product industry*, Tennessee, USA.
- Çetin, N. S., Tingaut, P., Özmen, N., Henry, N., Harper D., Dadmun, M., Sebe, G., 2009a. Acetylation of Cellulose Nanowhiskers with Vinyl Acetate under Moderate Conditions. *Macromolecular Bioscience*. 9: 997-1003.
- Çetin, N. S., Özmen, N., Tingaut, P., Harper, D., 2009b. Chemical Modification of Cellulose Whiskers with Acetic Anhydride. 10th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites & Cellulose Nanocomposites Symposium. Madison Wisconsin USA. 11-13 Mayıs 2009.
- Çetin, N.S., Özmen, N., Narlıoğlu, N., 2010. Preparation of Cellulose Whiskers from Cellulose. The 1st International Symposium on Environment and Forestry, Trabzon, Turkey, 1530-1539.
- De Souza Lima, M., Borsali, R., 2004. Rod-like cellulose Microcrystals: Structure, Properties and Applications. *Macromol. Rapid Communications*. 25: 771-787.
- Dong, X. M., Revol, J.F., Grayi D.G., 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*. 5(1): 19-32.
- Favier, V., Chanzy, H., Cavaillé, J.Y., 1995a. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28: 6365-6367.
- Favier, V., Canova, G., Cavaillé, J.Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C. 1995b. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies*, 6, 351-355.
- Heux, L., Dinand, E., Vignon, M.R., 1999. Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by ¹³C CP-MAS NMR. *Carbonhydr. Polym.* 40(2): 115-124.
- Kono, H., Yunoki, S., Shikano, T., Fujiwara, M., Erata, T., Takai, M., 2002. CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose and cellulose derivatives. 1. Complete assignment of the CP/MAS ¹³C NMR spectrum of the native cellulose. *J. Am. Chem. Soc.* 124(25). 7506-7511.
- Nishiyama, Y., Langan, P., Chanzy, H., 2003. Preparation of tunicin cellulose I-beta samples for X-ray and neutron diffraction. *Fibre Diffraction. Rev.* 11. 75-78.
- Richter, U., 1991 *Strukturänderungen von cellulose durch alkali behandlung: physikalische und chemische beurteilungsmethoden*, Doktora Thesis, 1991.
- Sassi, J. F., Chanzy H., 1995. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose*. 2(2). 111-127.
- Tutuş, A., 2008. *Buğday Sapı Kağıt Hamuru Verimi Üzerine Sodyum Borhidrürün Etkisi*. 2. Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, 303-310