

CMC Esaslı Hidrojel Üretimi için Fenton ile Oksitlenmiş ve Mekanik Rafinasyona Uğratılmış Selüloz ile Sürdürülebilir Takviyesi

Asena Damla Büyüküstün¹, Esat Gümüşkaya¹, Emir Erişir^{2,*}

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye

²Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Pamukova Meslek Yüksekokulu, Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Bölümü, Sakarya, Türkiye

Makale Tarihi

Gönderim: 05.06.2025

Kabul: 04.08.2025

Yayın: 30.08.2025

Araştırma Makalesi



Öz – Fenton oksidasyonu mikro ve nano ölçekli selüloz üretimi öncesinde sarf edilen enerji miktarını azaltmasıyla son yıllarda dikkat çeken konu başlıklarından biri olmuştur. Bu kimyasal ön işlem sayesinde lifler mekanik prosesle süresince daha kolay işlenirken, aynı zamanda liflerin yüzey alanlarının arttığı bulunmuştur. Bu çalışmada karboksimetil selüloz (KMS) esaslı hidrojel üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan selülozun fenton oksidasyonu ile ön işleme tabi tutulmasının hidrojel özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Selüloza ayrıca PFI veya kolloid değirmenleri ile mekanik ön işleminden de geçirilmiştir. FTIR, DSC ve SEM ile karakterize edilen hidrojellerin çeşitli sıvılar içerisindeki şişme performansları karşılaştırılmıştır. Ayrıca hidrojel üretiminde iki farklı tip sitrik asit (SA) ve epiklorohidrin (EKH) çapraz bağlayıcı kullanılmış, çapraz bağlayıcıların da hidrojel üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Her iki çapraz bağlayıcı ile hidrojel üretimi başarı ile sonuçlanmış, çapraz bağlayıcı tipine göre FTIR spektrumlarında doğrulama yapılmıştır. Uygulanan fenton oksidasyonu sayesinde, hidrojin şişme performansına kullanılan selülozdan kaynaklanan olumsuz etkiler sınırlandırılmıştır. Analizler sonucunda selüloz içermesine rağmen hidrojin kendi kütlesinin 58 katına kadar sıvı absorplayabildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler – Fenton, hidrojel, PFI, selülozun oksidasyonu, süpermasskoloidler.

Sustainable Reinforcement of CMC Based Hydrogels with Fenton Oxidized and Mechanically Refined Cellulose

¹Karadeniz Technical University, Faculty of Forestry, Department of Forest Industrial Engineering, Trabzon, Türkiye

²Sakarya University of Applied Sciences, Pamukova Vocational School, Department of Materials and Material Processing Technologies, Sakarya, Türkiye

Article History

Received: 05.06.2025

Accepted: 04.08.2025

Published: 30.08.2025

Research Article

Abstract – Fenton oxidation has emerged as one of the most prominent topics in recent years due to its ability to reduce the amount of energy consumed in the production of micro- and nano-scale cellulose. This chemical pretreatment enables fibers to be processed more easily during mechanical processes while also increasing their surface area. In this study, the effects of pre-treating cellulose, used as an additive in the production of carboxymethyl cellulose (CMC)-based hydrogels, with Fenton oxidation on the properties of the hydrogels were investigated. The cellulose was also subjected to mechanical pre-treatment using PFI or colloid mills. The hydrogels characterized by FTIR, DSC, and SEM were compared the swelling performance in various liquids. Additionally, two different types of cross-linkers (citric acid and epichlorohydrin) were used in hydrogel production, and their effects on the hydrogels were evaluated. Hydrogel production was successfully achieved with both cross-linkers, and FTIR instrument was verified it. Thanks to the applied Fenton oxidation, the negative effects on the hydrogel's swelling performance caused by the cellulose were limited. The analyses revealed that the hydrogel could absorb liquid up to 58 times its own mass despite containing cellulose.

Keywords – Fenton, hydrogel, oxidation of cellulose, PFI, supermasscolloid.

¹  asena_damla_celik@hotmail.com

²  gkaya@ktu.edu.tr

³  emirerisir@subu.edu.tr

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir önemli bir doğal polimer olan selüloz, birçok endüstriyel proseste hammadde olarak kullanılmaktadır (Klemm vd., 2005). Düşük toksisite, yüksek sıvı tutma, suda çözünürlük ve biyouyumluluk özelliklerine sahip dikkat çekici bir selüloz türevi olan karboksimetil selüloz (KMS) ise, hidrojel üretiminde petrol bazlı malzemelerin yerine kullanılabilecek umut vaat eden bir maddedir. Ancak, bazı durumlarda, saf KMS hidrojeller yetersiz şişme ve jel mukavemeti gösterir.

KMS bazlı hidrojelleri geliştirmek için çeşitli alternatifler kullanılmıştır. Bir katkı maddesi olarak selülozun hidrojelde kullanılması da bunlar arasında yer alır. Ancak selülozun yapısal bazı kısıtlılıkları doğrudan hidrojelde kullanılmasını sınırlandırmaktadır. Mekanik ve kimyasal modifikasyonlardan selüloz ve türevlerinin özelliklerini iyileştirmek için sıklıkla faydalanılmaktadır. Enerji yoğun olmalarına rağmen, öğütme veya mikro-akışkanlaştırma gibi mekanik işlemler, selüloz lifinin yüzey alanını artırabilir ve mikro/nano ölçekli fibriller üreterek reaktivitesini değiştirebilir (Duan vd., 2020, Ämmälä vd., 2022). Hidrofiliklik, şişme kapasitesi ve etkileşim potansiyelinin artırılması, kimyasal modifikasyonlar, özellikle karbonil ve aldehit gruplarının eklenmesi için oksidasyon yoluyla sağlanabilir (Gao vd., 2021, Wen vd., 2019). Güçlü oksidasyon kabiliyeti, düşük maliyeti ve çevresel sürdürülebilirliği nedeniyle Fenton reaksiyonu ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) selüloz modifikasyonu için ilgi çekmiştir (Hellström vd., 2014, Li vd., 2018, Torlopov vd., 2019). Selülozun polimerizasyon derecesinin azaldığı, karbonil ve COOH gruplarının oluştuğu, yüzey kimyasının değiştiği ve reaksiyona girme yeteneğinin arttığı bilinmektedir (Yang vd., 2019, Tsague vd., 2024), bu da enzimatik hidrolizin verimliliğini artırmaktadır (Yang vd., 2019). Ancak yan etkiler, oksidasyon etkinliğini azaltabilir. Bu durum, demir çözeltileri ile ön emprenye gibi modifiye Fenton metodolojilerinin geliştirilmesine yol açmıştır (Duan vd., 2020, Ämmälä vd., 2022, Tsague vd., 2024) ve yeni araştırmalar, alkali metal tuzlarının kullanılmasının etkinliğini artırabileceğini göstermektedir (Tsague vd., 2024).

Bu çalışmanın amacı, kimyasal ön işlem ve mekanik rafinasyon teknikleri (süper koloid-SMC değirmenleri ve PFI) ile birleştirildiği ön işlem uygulamaları için, geleneksel Fenton oksidasyonunun ağartılmış iğne yapraklı kraft hamuruna olan etkilerini ve ön işleme uğratılan selülozun KMS esaslı hidrojelde katkı maddesi olarak kullanılmasının etkilerini incelemektir. Ek olarak, hidrojel sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı türünün ve selüloz oranlarının hidrojinin şişme, yapısal, morfolojik ve termal özellikleri de araştırılmıştır. Hidrojelleri karakterize etmek için FT-IR, SEM ve DSC kullanılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Hidrojel üretimi için Na-KMS (Mw: 700.000, DS: 0,80-0,95) ve %100 ağartılmış ladin ağacı sülfat hamuru Borregaard (Sarpsborg/Norveç) firmasından temin edilmiştir. Diğer tüm kimyasallar “Reagent grade” olarak çeşitli firmalardan satın alınmış ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Çalışma süresince gerçekleştirilen işlemlerin tamamında deiyonize su kullanılmıştır.

2.2. Metot

Ağartılmış ladin ağacı sülfat hamurunun; vizkozitesi ISO 5351:2004 (924 ml.g-1), kappa sayısı TAPPI T 236 om-13 ($n \leq 1$), parlaklığı ISO 2470:2009 (%93,1), serbestlik derecesi SCAN C-15:62 (12°SR), α -selüloz içeriği TAPPI T203 cm-99 (%95,2) ve S10 ve S18 alkali çözünürlüğü TAPPI T 235 cm-00 (%5,8 ve %3,3) standartlarına göre belirlenmiş ve daha önce yayımlanmış olan çalışmada sunulmuştur (Büyüküstün ve ark., 2025). Selüloza (hamura) uygulanan işlemlerin etkilerini belirlemek için karboksil (COOH) içeriği Milanovic vd. (2012) tarafından yapılan çalışma esas alınarak 0,1269 mmol/g ve su tutma değeri (WRV) ise Chen vd. (2010) tarafından yapılan çalışma esas alınarak %88,4 olarak belirlenmiştir. Kimyasal ve/veya mekanik

işlemler sonrasında örnekler toplanarak ağzı kapalı plastik poşetler ile +4°C sıcaklıkta çalışan buzdolabında saklanmıştır.

2.2.1. Selüloza ön işlem uygulamaları

2.2.1.1 Fenton katalizli H₂O₂ oksidasyonu

Tam kuru haldeki 75 g selüloz örnek konsantrasyonu %10 olacak şekilde saf su ve Fe₂SO₄/ H₂O₂ oranı 1,2 olacak şekilde eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. %5, 10 veya 15 H₂O₂ içeren karışımların etkinliği değerlendirilmiştir. Optimum peroksit miktarı, hamurların COOH ve WRV özelliklerinin değerlendirilmesiyle belirlenmiştir. Hazırlanan fenton oksidasyonu karışımı su banyosu içerisinde 3 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Ardından karışım elek üzerine dökülerek bol saf su ile yıkanmıştır. Elek üzerinde kalan örnekler elle preslenerek iyice sıkılmış ve elek üzerinden toplanmıştır. Toplanan örnekler ağzı kilitli poşet içerisine konularak buzdolabında saklanmıştır.

2.2.1.2 Mekanik Yöntemler

Mekanik rafinasyon için, farklı prensiplerle çalışan cihazlar kullanılmış (PFI değirmeni ve Masuko kolloider Model: MKCA6-2J, SMC) ve bu cihazlarda çalışmanın ortaya çıkardığı farklılıklar incelenmiştir. PFI rafinasyonu için TAPPI T248 sp-15 standardına uygun olarak, %10,0 hamur konsantrasyonunda iki silindri laboratuvar tipi PFI değirmeninde çalışılmıştır. Çalışma hızı 4000 rpm'dir. SMC rafinasyonunda selüloz, bir sabit ve bir döner Al₂O₃ taşlı (80,0 kum inceliği) bir kolloider kullanılarak rafine edilmiştir. Rafineri için taşlar arasındaki boşluk 20 µ olarak ayarlanmış ve istenen boyutları elde etmek için taşların arasından 5 kez geçirilmiştir. 1500 rpm ve %2,0 konsantrasyonda çalışılmıştır.

2.2.2. Hidrojel Üretimi

Hidrojellerin sentezi için SA veya EKH olmak üzere iki tip çapraz bağlayıcı kullanılmış ve bu çapraz bağlayıcıların etkileri ayrı ayrı araştırılmıştır. Hidrojel yapısına katılan selüloz miktarı ağırlıkça %10, 30 veya 50 olarak ayarlanmıştır. Elde edilen ürünler için kullanılan ürün tanımlama yöntemi (veri yönetim planı) Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1

Hidrojel üretiminde uygulanan ön işlemler ve numunelerin tanımlanması.

	Ön İşlem 1	Ön İşlem 2	Ürün
Proses 1	İşlem yapılmamıştır	İşlem yapılmamıştır	X-Kontrol-n
Proses 2	H ₂ O ₂ oksidasyonu	İşlem yapılmamıştır	X-F1-n
Proses 3	H ₂ O ₂ oksidasyonu	PFI Rafinasyonu	X-F2-n
Proses 4	H ₂ O ₂ oksidasyonu	SMC Rafinasyonu	X-F3-n
Proses 5	PFI Rafinasyonu	H ₂ O ₂ oksidasyonu	X-F4-n
Proses 6	SMC Rafinasyonu	H ₂ O ₂ oksidasyonu	X-F5-n

Açıklamalar: "X" terimi kullanılan çapraz bağlayıcı türünü ifade etmektedir. Epiklorohidrin için E harfi, sitrik asit için C harfi kullanılmıştır. "n" terimi hidrojin içerdiği selüloz oranını ifade etmek için kullanılmıştır. Bu oran %10 için "10", %30 için "30" ve %50 için "50" olarak kullanılmıştır. Örnek olarak; **C-F4-30** kodlaması SA ile çapraz bağlanmış, ağırlıkça %30 oranında PFI rafinasyonu ardından ile fenton oksidasyonu uygulanmış selülozun kullanıldığı hidrojel tanımlamak için kullanılmıştır.

Çapraz bağlayıcı tipine göre hidrojel sentezinde uygulanan metotlar şunlardır:

2.2.2.1 EKH çapraz bağlama prosesi ile hidrojel üretimi

Bu iki aşamalı prosedürün ilk adımı, KMS-selüloz çözeltisi hazırlamaktır. İlk olarak 5 gram KMS-selüloz karışımı (önceden belirlenmiş oranlarda), ağırlıkça % 6,0 NaOH ve % 4 üre içeren 195,0 ml çözelti içinde dağıtılmış ve bunun için 200 rpm'de 10 dakika boyunca mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Elde edilen süspansiyon 12 saat boyunca -20°C'de dondurulmuştur. Çözdürüldükten sonra IKA Ultraturrax kullanılarak 10.000 rpm'de 15 dakika boyunca kuvvetlice karıştırılmıştır. İkinci aşamada ise çapraz bağlayıcı (25,0 ml) ve 25,0 ml amonyum hidroksit (NH₄OH) ilave edilmiş ve 40°C'de 4 saat süreyle çapraz bağlanma reaksiyonunun gelişmesi için beklenmiştir. Reaksiyonun sonlandırılması için elde edilen hidrojel etil alkol içerisine daldırılmış ve sonrasında 150 mesh elek üzerinde bolca su ile yıkanmıştır.

2.2.2.2 SA ile hidrojel üretimi

İlk olarak hamur süspansiyonu hazırlanmıştır. 200 rpm'de 10 dakika boyunca mekanik karıştırıcı kullanılarak, önceden belirlenen oranlara göre hidrojeldeki toplam selüloz-KMS kütlesi 5,0 g'a ulaşana kadar uygun miktarda selüloz 100 ml su içinde disintegre edilmiştir. Bu süspansiyona KMS ilave edildikten sonra, karışım bir IKA Ultraturrax kullanılarak 15.000 rpm'de 15 dakika boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Süspansiyon seyreltilerek %2,0 ağırlık konsantrasyonu elde edilir. Ardından, selüloz-KMS kütlesine %5,0 oranında sitrik asit (SA) eklenmiştir. Esterleştirme reaksiyonunu hızlandırmak için, viskoz karışım bir kalıba dökülmüştür, 30°C'de 24 saat süzölmeye bırakılmış ve ardından 80°C'lik su banyosuna 24 saat daha yerleştirilmiştir. Reaksiyon, etil alkole daldırılarak durdurulduktan sonra, hidrojel 150 mesh elek üzerinde su ile iyice yıkanmıştır.

2.2.3. Hidrojel Karakterizasyonu

2.2.3.1 Sıvı Alma ve Şişme Özelliklerinin Belirlenmesi

Hidrojellerin Uygulama alanları bakımından hidrojeller için önemli özelliklerden biridir. Bu özellik genellikle farklı özelliklere sahip sıvılara daldırıldıktan sonra ağırlıkta meydana gelen değişiklik ölçülerek belirlenir. Bu çalışmada, sıvı alma ve şişme testleri için pH 2, 7 ve 10 çözeltileri ile %0,9 konsantrasyondaki sodyum klorür (NaCl), potasyum klorür (KCl), magnezyum klorür (MgCl₂) ve amonyum klorür (NH₄Cl) gibi farklı tuzlar kullanılmıştır. Tam kuru ağırlığı bilinen bir hidrojel numunesi, ilgili sıvının bulunduğu kaba tamamen daldırılmış ve numune, oda sıcaklığında 12 saat boyunca sıvı içinde tutulmuştur. Süre sonunda, numune yüzeyinde bulunan fazla sıvı kağıt havlu ile nazikçe alınmıştır. Hidrojinin sıvı emme ve şişme oranları aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmiştir:

$$\text{Sıvı alma (\%)} = m_1 - m_0 \quad (1)$$

$$\text{Şişme oranı (\%)} = (m_1 - m_0) * 100 / m_0 \quad (2)$$

m_0 daldırma öncesi numunenin kütlesi (g) iken, m_1 daldırma sonrası numunenin kütlesi (g) olarak alınmıştır.

Enstrümental ölçümler, her deney grubunda maksimum şişme oranını gösteren hidrojel numunelerinden elde edilmiştir.

2.2.3.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi analizi

Kurutulmuş ve bir Wiley tipi değirmende öğütülmüş numune, spektrum saflığında KBr ile karıştırılmış ve ardından karışım disk haline getirilmiştir. Shimadzu IRPrestige-21 (PIKE MIRacle ATR instrument) kullanılarak numuneler analiz edilmiştir. Spektral çalışma, 4000 ila 400 cm⁻¹ arasında bir çalışma aralığı ve 4 cm⁻¹ o çözünürlüğünde gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumlarının çizimi ve görselleştirilmesi için Origin Pro 2015 yazılımı kullanılmıştır.

2.2.3.3 Taramalı elektron mikroskobu karakterizasyonu

Hidrojel numunelerinin morfolojisi, 5-15 kV çalışma voltajında Jeol JSM-6060 ve Zeiss Evo LS-10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilmiştir. Kurutulmuş numuneler iletken karbon banda yapıştırılmış, altınla kaplanmış ve yüzeyleri 250 ve 1000X büyütmelede gözlemlenmiştir.

2.2.3.4 Diferansiyel taramalı kalorimetri

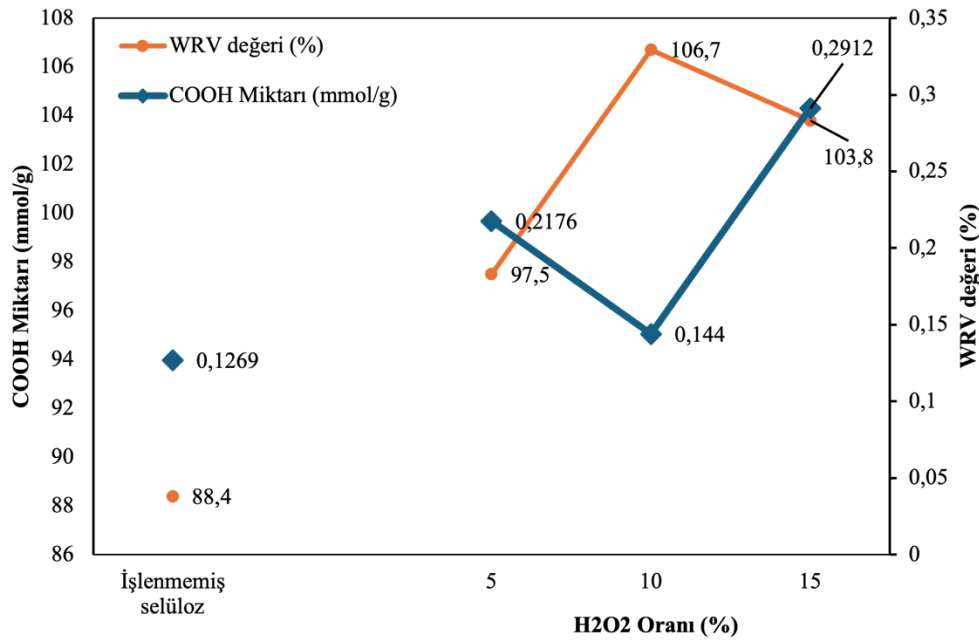
Kurutulduktan sonra Wiley tipi değirmende öğütülmüş, yaklaşık 5-7 mg kadar numune 40-mesh elek üzerinde kalan fraksiyonu DSC analizleri için kullanılmıştır. 10°C/dk ısıtma hızı ve 30 ml/dk azot akış hızı kullanılarak 20-500°C sıcaklık aralığında her bir ölçüm gerçekleştirilmiştir. Netzsch DSC 200F3-Maia cihazı kullanılarak numunenin farklı sıcaklıklardaki termal dönüşümleri kayıt altına alınmış, üç kez tekrarlanan ölçümlerin ortalama değerleri Netzsch Proteus Termal Analiz yazılımı ile alınmıştır. DSC termogramlarının çizimi ve görselleştirilmesi için Origin Pro 2015 yazılımı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, fenton kimyasının selülozun hidrojen peroksit oksidasyonu üzerine var olan araştırmaların ürün üzerine olan etkilerine odaklanılmıştır. Bunun için öncelikle farklı miktarlarda uygulanan hidrojen peroksidin selülozun COOH ve WRV üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bunun için tam kuru selüloz-KMS ağırlığının %5, 10 ve %15'i oranlarında H₂O₂ uygulanmıştır. Proses parametreleri, mevcut literatürün incelenmesi ve ilk laboratuvar deneylerinden elde edilen bulgulara göre belirlenmiştir. Ayrıca, proses parametrelerinin karşılaştırılabilirliğini sağlamak için belirli faktörler sabit tutulmuştur.

3.1. H₂O₂ Mol oranının Fenton destekli oksidasyon prosesindeki etkileri

Tedarik edilen ağartılmış kraft hamurunun viskozitesi özellikleri metot bölümünde tanımlanmıştır. Fenton oksidasyonu sırasında reaktif madde miktarlarının selüloz üzerindeki etkilerinden bazılarını Şekil 1'de yer verilmiştir. Çalışmada, selülozun Fenton destekli oksidasyonunda değişen H₂O₂ molar oranları test edilmiştir (sırasıyla %5, %10 ve %15 için 2,38, 4,77 ve 7,15 mol).



Şekil 1. Fenton oksidasyonunda uygulanan kimyasal yükün numunelerin COOH oranı ve su alma kapasiteleri üzerine etkisi.

Sonuçlar, H_2O_2 konsantrasyonunun COOH ve WRV arasında düzenli bir korelasyon olmadığını göstermiştir. COOH içeriğinde H_2O_2 konsantrasyonu %5'ten %10'a bir azalma ve ardından %15'e yükseldiğinde artış kaydedilmiştir. Bu bulgu, Wen vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada gözlemlenen düzenli artış eğiliminden farklılık göstermektedir, ancak bazı literatür kaynaklarıyla (Gao vd., 2021, Duan vd., 2020) karşılaştırılabilir niteliktedir.

Fenton reaktifiyle ön işlem yapılmaması, kısa reaksiyon süresi (3 saat) ve yüksek reaksiyon sıcaklığı ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$), COOH içeriğinde gözlenen %34'lük azalmanın nedeni olduğu düşünülmektedir. Çalışmada uygulanan yüksek sıcaklıkların hidroksil radikalleri oluşturmak yerine H_2O_2 'nin termal olarak ayrışması ile sonuçlanmasından, ön emprenye işlemi uygulanmamasının H_2O_2 'nin aşırı tüketimine neden olmasından şüphelenilmektedir. Literatüre göre, Fenton reaksiyonu daha düşük sıcaklıklarda ve daha uzun reaksiyon sürelerinde daha etkilidir (Li vd., 2018, Wen vd., 2019, Tsague vd., 2024). COOH oranındaki bu düzensizlik nedeniyle, en yüksek WRV değerini veren %10 H_2O_2 uygulaması, daha ileri deneyler için seçilmiştir. Emprenye tekniğinin sonraki araştırmalarda daha tutarlı sonuçlar vereceği beklenmektedir.

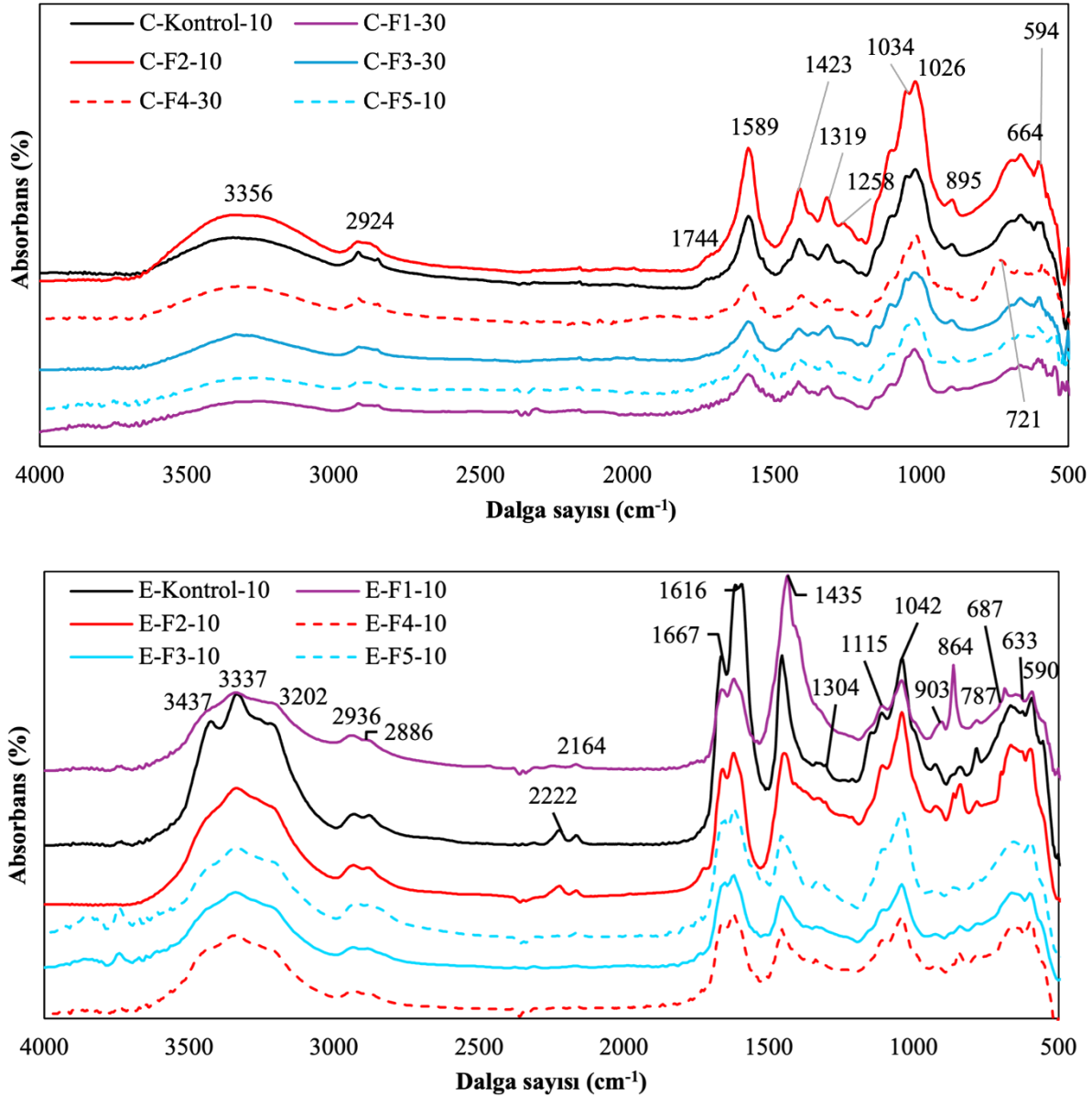
3.2. Hidrojellerin karakterizasyonu

Bu çalışmada, sabit %10 H_2O_2 molar oranında Fenton destekli oksidasyon ile modifiye edilen ve daha sonra mekanik ön işleme (PFI veya SMC değirmenleri) tabi tutulan selüloz, sitrik asit (SA) veya epiklorohidrin (EKH) çapraz bağlayıcılar ile KMS bazlı hidrojel sentezinde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Bu hidrojellerin FTIR spektrumları (Şekil 2), kullanılan çapraz bağlayıcıya göre farklı özellikler ortaya koymuştur.

EKH ile sentezlenen hidrojeller 787 cm^{-1} 'de N-H absorpsiyonu (Fan vd., 2012) ve $2164\text{--}2222\text{ cm}^{-1}$ arasında C-N gerilme göstermiştir (Pasqui vd., 2012). Buna karşılık, SA ile sentezlenen hidrojeller, 1744 cm^{-1} 'de karboksilik asit grubunun C=O gerilme bandı sergilemiştir (Velepini vd., 2017). Sadece kimyasal olarak işlenmiş selüloz içeren numune (E-F1-10) için, 2222 cm^{-1} 'de belirgin olan tepe noktası, mekanik işlemle sonra azalmış veya kaybolmuştur. Fenton kimyasal kalıntılarının varlığı, $590\text{--}594\text{ cm}^{-1}$ 'de Fe-O titreşim pikleriyle gösterilmiştir (Lin vd., 2017). Ancak bu titreşimlerin fenton ile işlem görmemiş kontrol grubunda da yer alması diğer metal oksitleri içermesinden veya selülozun zayıf, yapısal iskelet titreşimlerinin de bu titreşimlerin kaynağı olabileceğine işaret etmektedir.

Çapraz bağlayıcıdan bağımsız olarak tüm hidrojeller, birçok çalışma ile tutarlı olarak $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında hidrojen bağlarından kaynaklanan -OH titreşimleri sergilemiştir (Li vd., 2018, Torlopov vd., 2019, Wen vd., 2019, Duan vd., 2020, Gao vd., 2021, Xu vd., 2021, Tsague vd., 2024). Ancak, EKH çapraz bağlı hidrojeller, SA çapraz bağlı numunelerde bulunmayan 3336 ve 3286 cm^{-1} 'de belirgin molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı pikleri göstermiştir (Abidi vd., 2014). Metil ve metilen gruplarının C-H bağ titreşimleri ($2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$) SA hidrojellerde 2924 cm^{-1} 'de, EKH hidrojellerde ise 2886 ve 2936 cm^{-1} 'de gözlemlenmiş olup, bu bulgular çeşitli araştırmacıların bulguları ile uyumludur (Abidi vd., 2014, Li vd., 2018, Torlopov vd., 2019, Wen vd., 2019, Duan vd., 2020, Gao vd., 2021, Xu vd., 2021, Tsague vd., 2024). Su emme kapasitesiyle bağlantılı KMS'nin COO^- fonksiyonel gruplarından kaynaklanan titreşimler (Barbucci vd., 2000), $1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmıştır (Ma vd., 2007, Seki vd., 2014, Uyanga ve Daoud, 2021) aralığında ortaya çıkmış ve SA numunelerinde 1589 cm^{-1} 'de zirveye ulaşmıştır. Bu bölge aynı zamanda Amide I karbonil piklerini de gösterebilir (Abidi vd., 2014). SA hidrojellerde selülozun mekanik ön işlemi, muhtemelen selüloz-KMS bağlanmasının artması nedeniyle bu bölgedeki pik yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur. $1630\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşimler, emilen su O-H bağlarına (Torlopov vd., 2019, Wen vd., 2019, Duan vd., 2020, Tsague vd., 2024, Abidi vd., 2014) veya karbonil gruplarına (Li vd., 2018, Gao vd., 2021, Xu vd., 2021, Pasqui vd., 2012) atfedilen titreşimler, EKH ile sentezlenen hidrojellerde gözlemlenirken SA -çapraz bağlı hidrojellerde gözlemlenmemiştir.

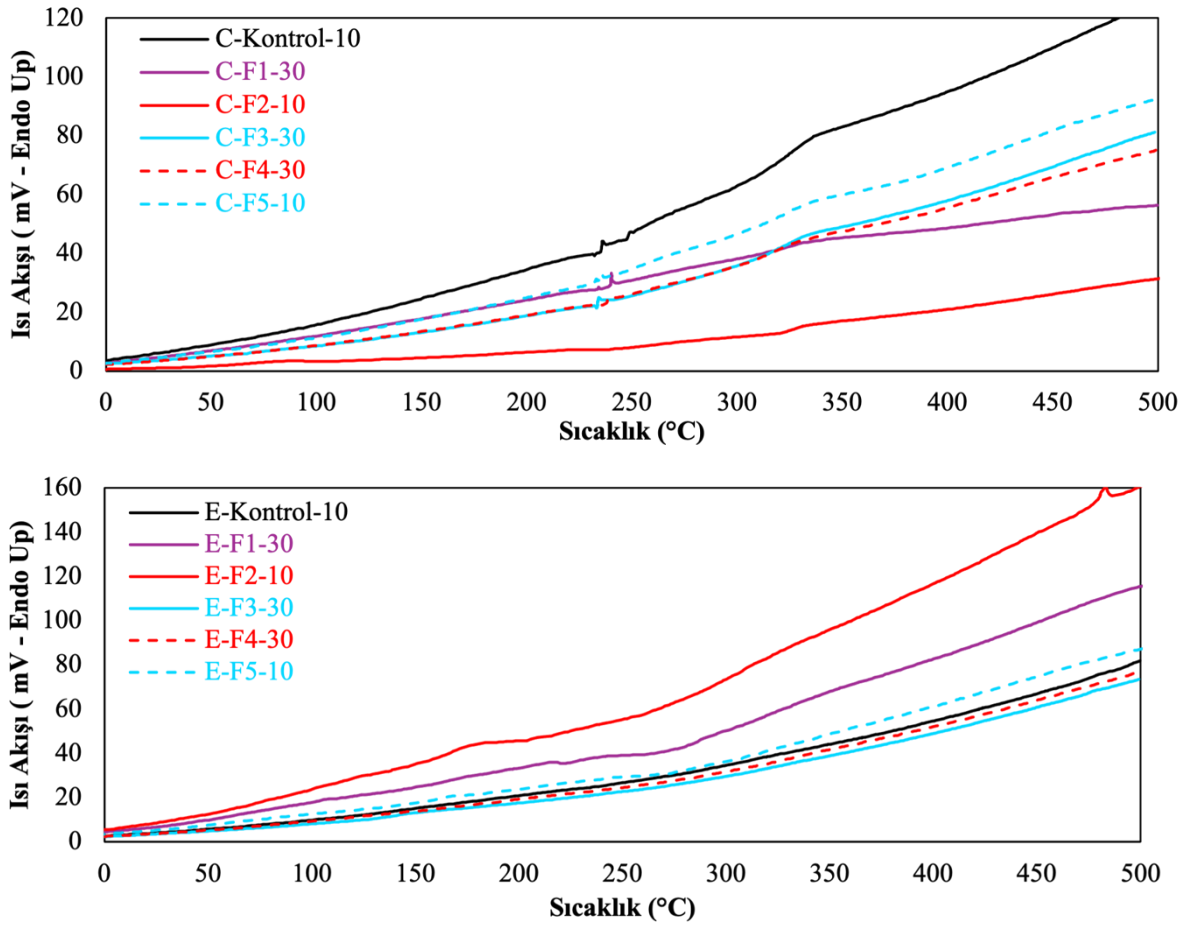
Son olarak, selüloz parmak izi bölgesi ($850-1430\text{ cm}^{-1}$) olarak tanımlanan bölgede literatürle tutarlı titreşimler saptanmıştır: C-H bağ titreşimleri (SA için 1420 cm^{-1} , EKH için 1435 cm^{-1}), C-H ve C-H₂ deformasyonları (SA için 1319 cm^{-1} , EKH için 1304 cm^{-1}), piranoz halka iskelet titreşimleri (SA için 1026 cm^{-1} , EKH için 1042 cm^{-1}) ve β -1,4-glukozidik bağ titreşimleri (SA için 895 cm^{-1} , EKH için 903 cm^{-1}) (Abidi vd., 2014, Li vd. 2018, Torlopov vd., 2019, Duan vd., 2020, Xu vd., 2021, Tsague vd., 2024).



Şekil 2. SA (üstte) veya EKH (altta) ile çapraz bağlanmış selüloz- KMS hibrit hidrojenlerinin FTIR spektrumu.

DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi) kullanılarak, ön işlemlerden ve çapraz bağlama maddelerinden etkilenen hidrojenin termal özellikleri incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3'te sunulmuştur. Termogramlara göre, numuneler düzenli olarak ısı emmiş ve bazıları emilim eğrilerinde belirgin farklılıklar göstermiştir. Numunelerdeki OH gruplarının miktarının farklı olması nedeniyle, bazı numunelerde (örneğin E-F1-30), selüloz bazlı malzemeler için tipik olan dehidrasyon reaksiyonlarına atfedilen 100°C 'ye yakın bir endotermik olay gözlemlenirken (Mali vd., 2018, Uyanga ve Daoud, 2021), diğer örneklerde dehidrasyon reaksiyonlarını gösteren endotermik değişimlerin yeterli düzeyde gerçekleşmediği görülmektedir.

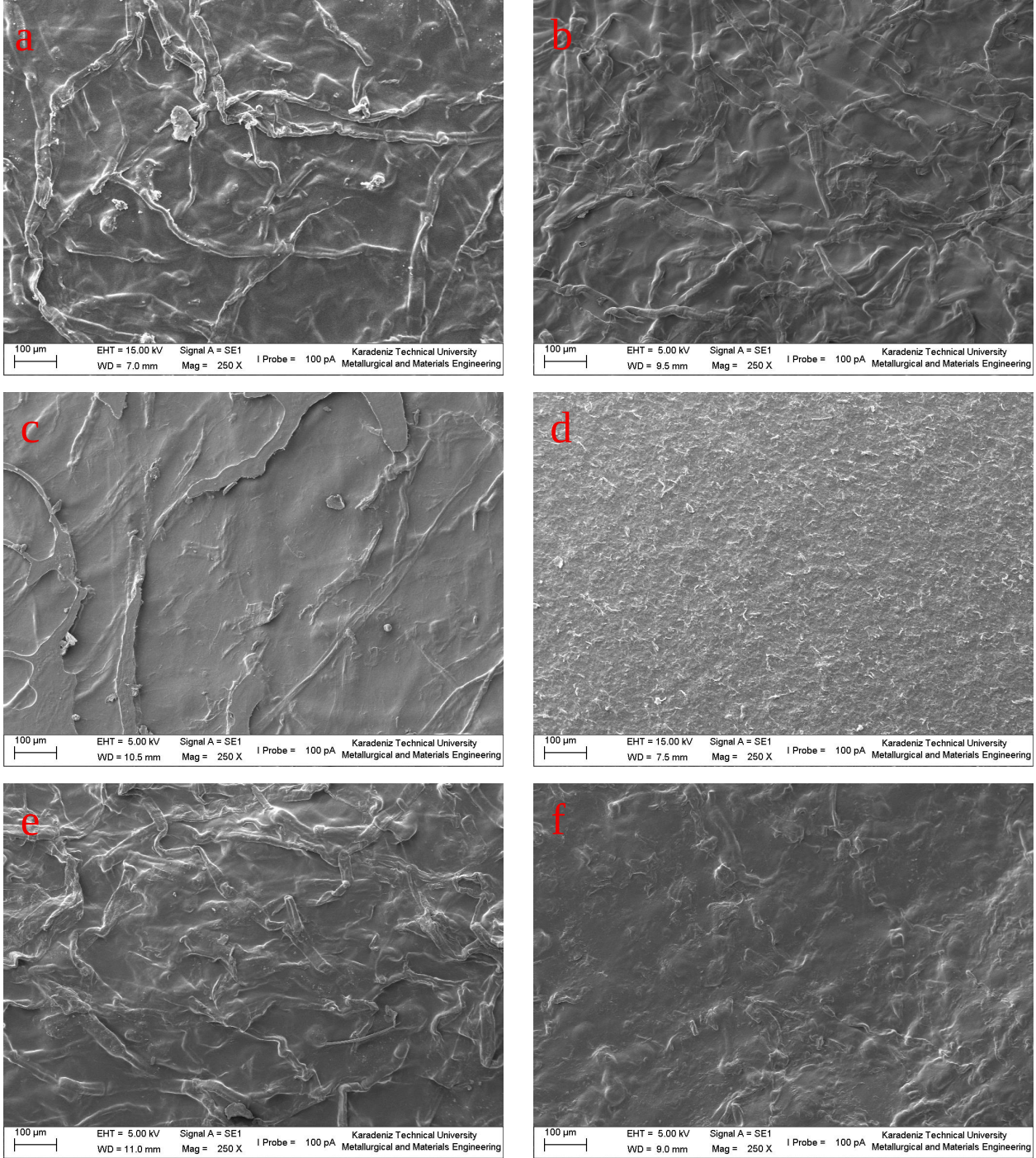
Çapraz bağlayıcıların hidrojelin termal davranışında kısmi bir etkisi olduğu görülmektedir. EKH ile sentezlenen hidrojeller, 150 °C'de başlayan ve 250 °C'nin biraz üzerinde sona eren belirgin endotermik değişiklikler sergilemiştir. Öte yandan, sitrik asit (SA) ile çapraz bağlanmış hidrojeller, 250-400°C'lik daha geniş bir sıcaklık aralığında iki aşamalı bir bozunma paterni sergilemiştir. E-Control-10 numunesi, 200-220°C arasında bozulmaya başlayan C-Control-10'dan daha düşük bir sıcaklıkta bozulmaya başlamıştır. EKH ile çapraz bağlanmış KMS bazlı hidrojeller için, 200°C'de bozulma erken olarak kabul edilir (Ahmad vd., 2023) ve E-Control-10'da 170-180°C'de gözlemlenen değişiklik büyük olasılıkla polimer zincirinin parçalanmasını ve çapraz bağların kopmasını ifade eder. Daha önceki raporlara göre, SA-çapraz bağlı hidrojeller yaklaşık 199°C sıcaklıkta bozulma görülebilmektedir (Mali vd., 2018). Hiçbir hidrojel grubunda cam geçişi, kristalleşme veya erime gibi termal davranışlar gözlemlenmemiştir. Bu bulgu, selülozik malzemelerde tipik olarak kristal absorpsiyona atfedilen 1438 cm^{-1} bölgesinde titreşim göstermeyen FTIR spektrumlarıyla da tutarlıdır (Xu vd., 2021). Böylece, DSC termogramları, hidrojelin amorf yapısı ile ilgili FTIR spektral verileriyle uyumludur.



Şekil 3. Selüloz- KMS hibrit hidrojellerinin DSC termogramları (Sol: SA, Sağ: EKH).

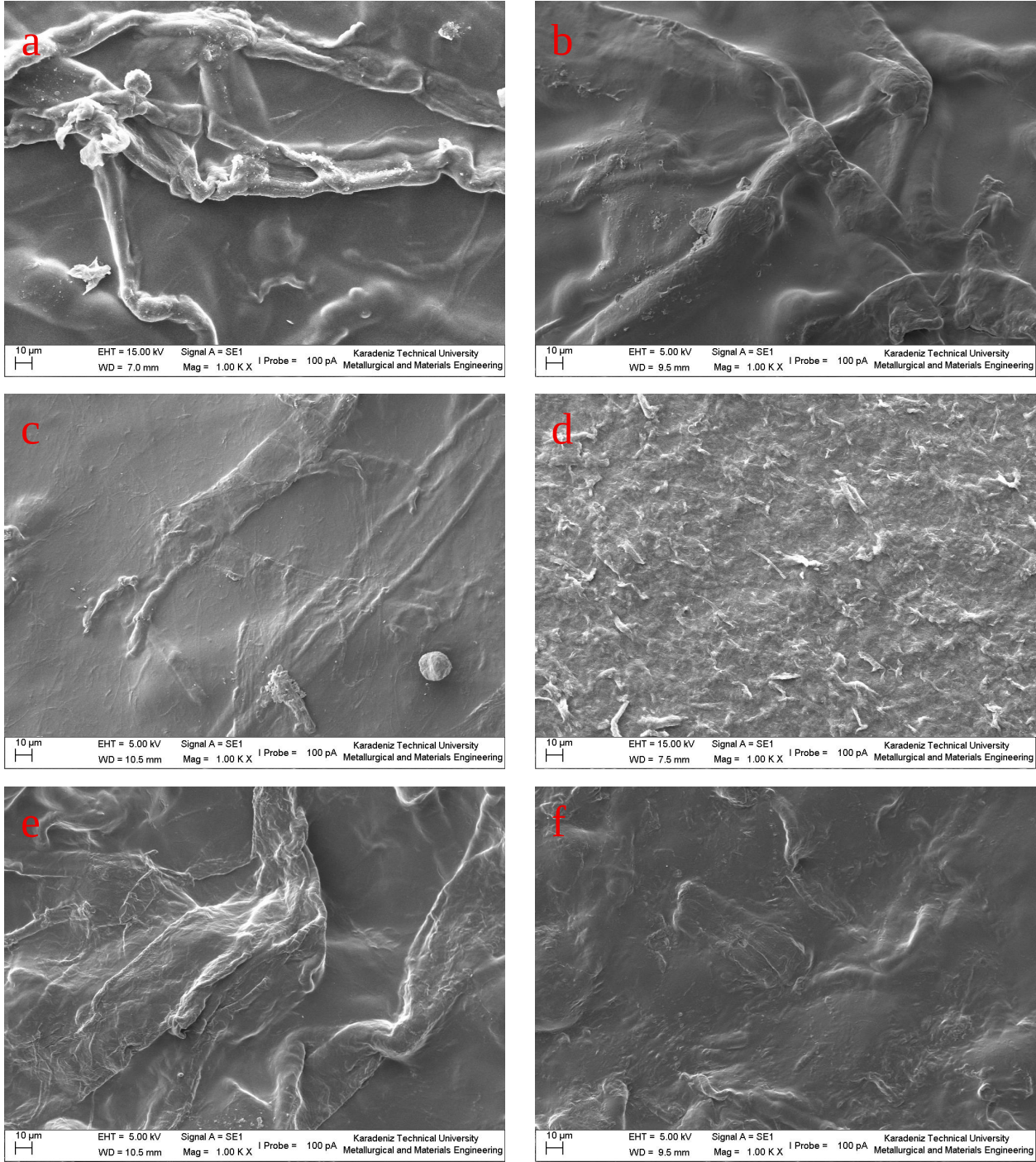
Çapraz bağlayıcılarla (SA veya EKH) sentezlenen hidrojelin morfolojik yapılarını incelemek için SEM görüntüleri kullanılmış ve sonuçlar Şekil 4-7'de sunulmuştur. Çapraz bağlayıcının iç yapıyı ve yüzey topografisini önemli ölçüde değiştirmesi önemli bir bulgu olarak kaydedilmiştir. EKH ile çapraz bağlanmış hidrojellerde (Şekil 4, alt sıra) lifli yapı tamamen kaybolmuş ve bu da kimyasal bağlanmanın başarılı olduğunu göstermiştir, ancak bu hidrojellerde boşluklar, çatlaklar ve yarıklar da görülmüştür. Öte yandan, SA-çapraz bağlı hidrojellerin yüzeylerinde (Şekil 4, üst sıra) boşluk bulunmadığı ve selüloz liflerinin bütünlüğünü koruduğu görülmüştür. Bu durum, KMS'nin muhtemelen lifleri ve lifler arasındaki boşlukları kapladığı fiziksel

bağlanma ile açıklanmaktadır. Ayrıca, SA-çapraz bağlı hidrojellerdeki selülozik liflerde mekanik ve kimyasal ön işlemlerin yol açtığı etkiler de 1000x büyütmede SEM görüntülerinden görülmektedir. Lifler, işlenmemiş selüloz kontrol numunesine (C-Kontrol-10) ait SEM görüntülerinde (250 ve 1000x) açıkça seçilebilmektedir.

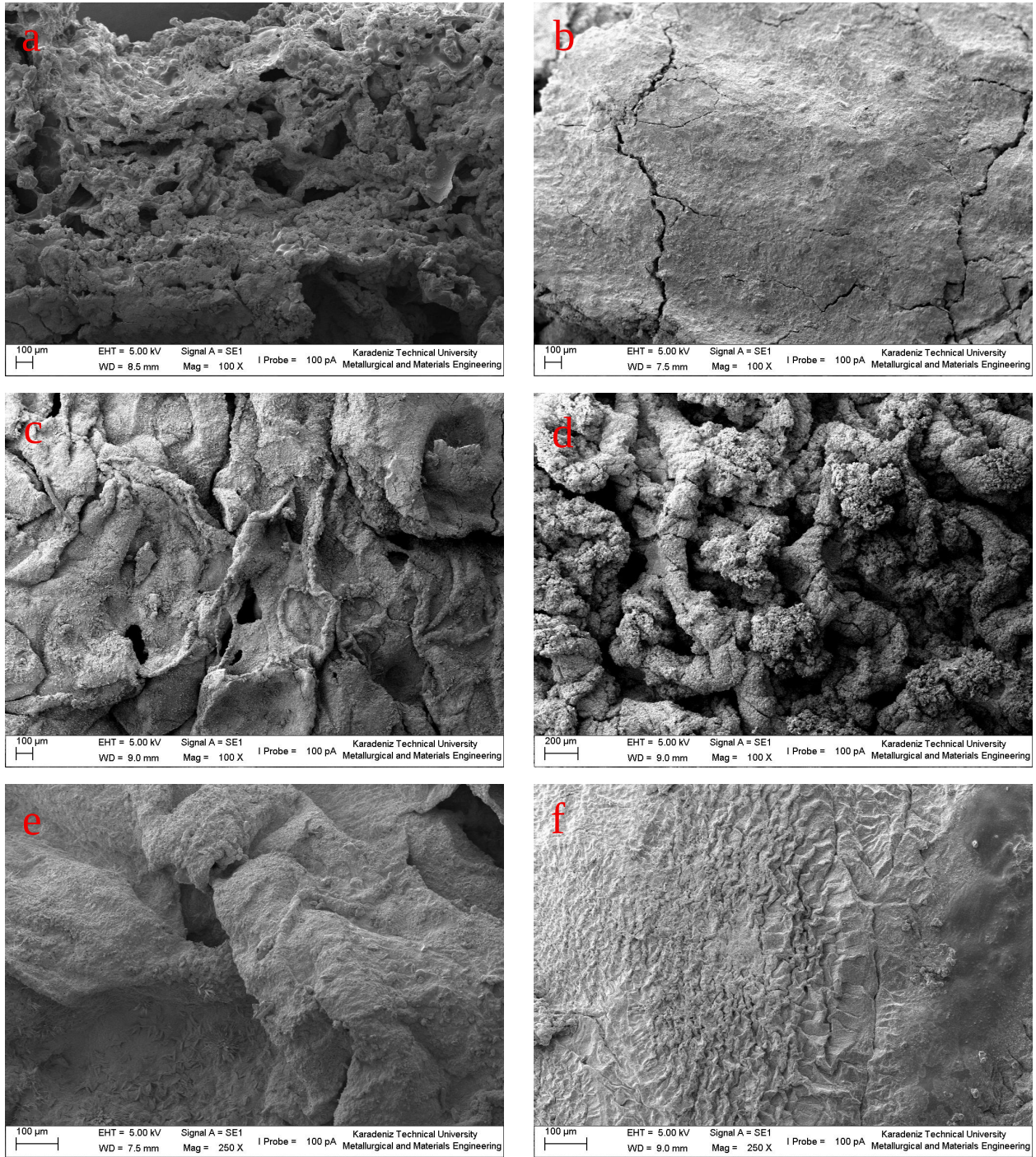


Şekil 4. Sitrik asit ile çapraz bağlı hidrojellerin 250x büyütmedeki elektron mikroskopunda yüzeylerinin görüntüleri (a: Sitrik asit ile çapraz bağlı %10 oranında modifiye edilmemiş selüloz içeren hidrojel (C-Kontrol-10), b: Sitrik asit ile çapraz bağlı %30 oranında yalnızca Fenton ile okside edilmiş selüloz içeren hidrojel (C-F1-30), c: Sitrik asit ile çapraz bağlı %30 oranında önce Fenton oksidasyonuna uğratılmış sonra PFI ile mekanik olarak modifiye edilmiş selüloz içeren hidrojel (C-F2-30), d: Sitrik asit ile çapraz bağlı %30 oranında önce Fenton oksidasyonuna uğratılmış ardından SMC ile mekanik olarak modifiye edilmiş selüloz içeren hidrojel (C-F3-30), e: Sitrik asit ile çapraz bağlı %30 oranında önce PFI ile mekanik olarak modifiye edilmiş sonra Fenton oksidasyonuna uğratılmış selüloz içeren hidrojel (C-F4-30), f: Sitrik asit ile çapraz bağlı %10

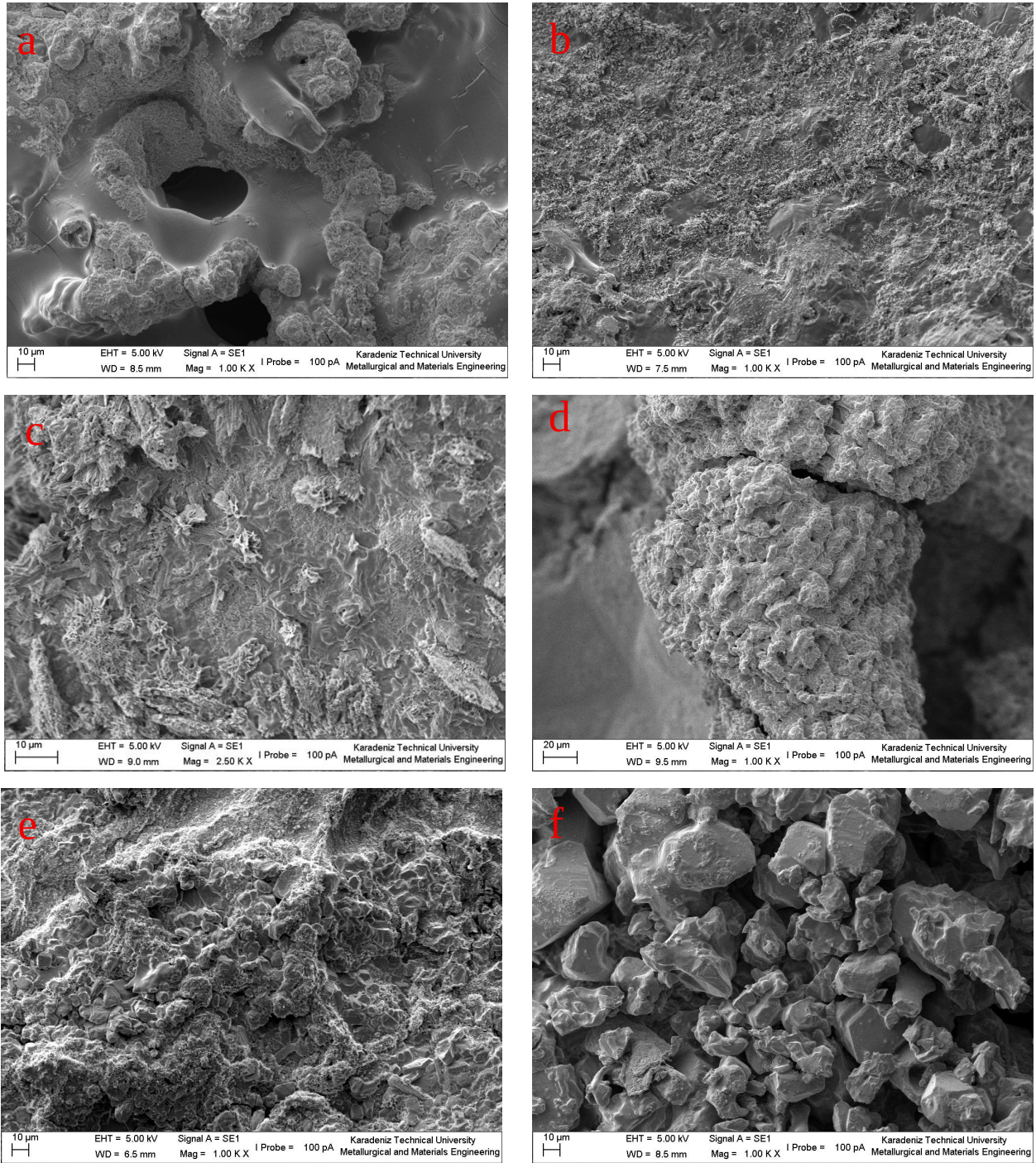
oranında önce SMC ile mekanik olarak modifiye edilmiş Fenton oksidasyonuna uğratılmış ardından selüloz içeren hidrojel (C-F5-10)).



Şekil 5. Sitrik asit ile çapraz bağlı hidrojellerin 1000x büyütmedeki elektron mikroskopunda yüzeylerinin görüntüleri (Numunelerin isimlendirilmesi Şekil 4 ile aynıdır).



Şekil 6. Epiklorohidrin ile çapraz bağlı hidrojenlerin 100 ve 250x büyütmedeki elektron mikroskopunda yüzeylerinin görüntüleri. (a: Epiklorohidrin ile çapraz bağlı %10 oranında modifiye edilmemiş selüloz içeren hidrojel (E-Kontrol-10), b: Epiklorohidrin ile çapraz bağlı %10 oranında yalnızca Fenton ile okside edilmiş selüloz içeren hidrojel (C-F1-10), c: Epiklorohidrin ile çapraz bağlı %10 oranında önce Fenton oksidasyonuna uğratılmış sonra PFI ile mekanik olarak modifiye edilmiş selüloz içeren hidrojel (C-F2-10), d: Epiklorohidrin ile çapraz bağlı %10 oranında önce Fenton oksidasyonuna uğratılmış ardından SMC ile mekanik olarak modifiye edilmiş selüloz içeren hidrojel (C-F3-10), e: Epiklorohidrin ile çapraz bağlı %10 oranında önce PFI ile mekanik olarak modifiye edilmiş sonra Fenton oksidasyonuna uğratılmış selüloz içeren hidrojel (C-F4-10), f: Epiklorohidrin ile çapraz bağlı %10 oranında önce SMC ile mekanik olarak modifiye edilmiş Fenton oksidasyonuna uğratılmış ardından selüloz içeren hidrojel (C-F5-10)).



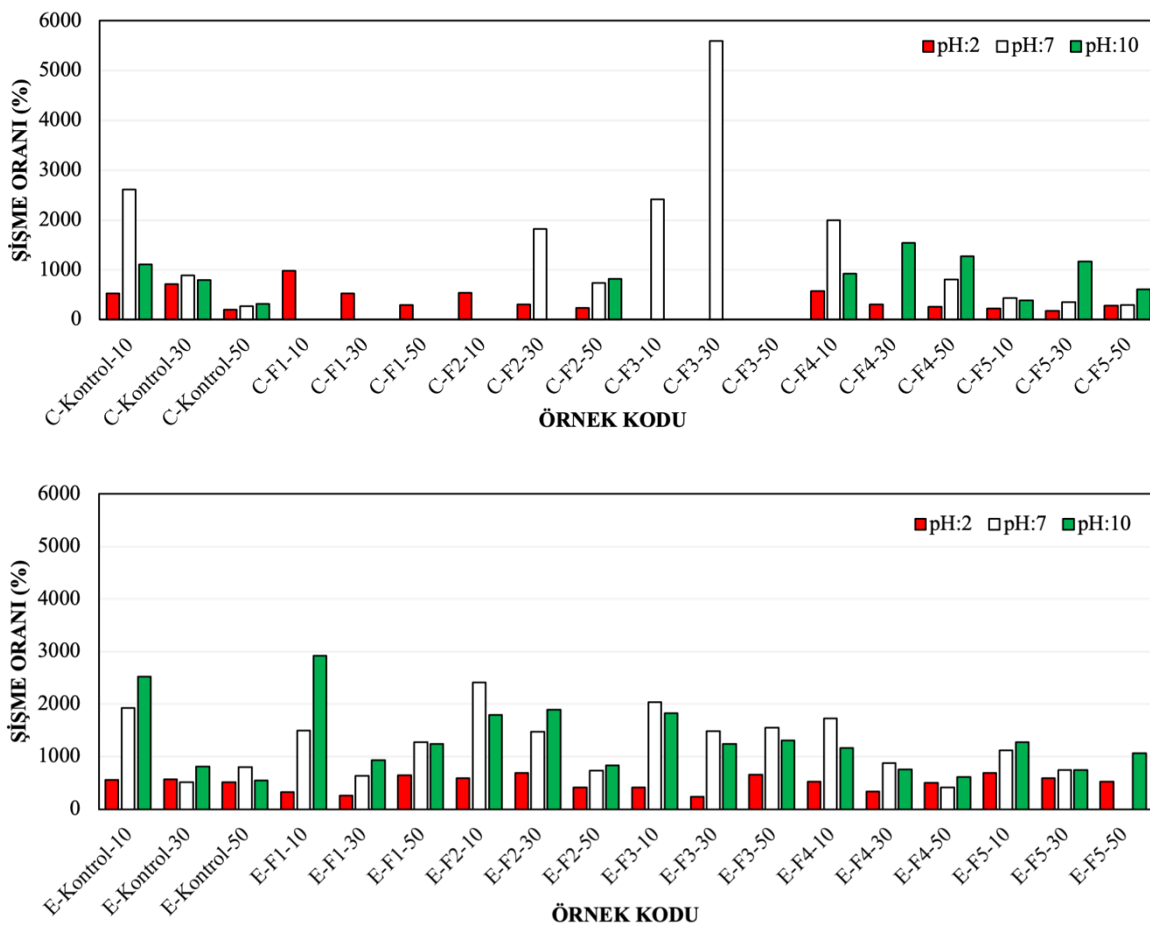
Şekil 7. Epiklorohidrin ile çapraz bağlı hidrojenlerin 1000 ve 2500x büyütmedeki elektron mikroskopunda yüzeylerinin görüntüleri (Numunelerin isimlendirmeleri Şekil 6 ile aynıdır).

Tek kademeli ön işlem uygulanmış selülozda (C-F1-30) lifler mevcut olmakla birlikte, hidrojenin yüzey morfolojisi açısından pürüzlülüğünün azaldığı görülmektedir. SA ile çapraz bağlanan diğer numunelerin SEM görüntülerinde de lifler belirgindir. Uygulanan mekanik işlemler nedeniyle selülozik liflerin ezilmesi, parçalanması ve kesilmesi gibi olayların sonuçları da SEM görüntülerinden görülmektedir. PFI işlemi özellikle ezilmiş, düzleştirilmiş, yıpranmış, kesilmiş ve parçalanmış lifler üretmiştir (örnekler C-F2-30 ve C-F4-30). Liflerin daha şiddetli kesilmesi ve kısalması, Fenton ile ön işleminden geçirilmiş selülozdan mikro ve nano lifli selüloz üretmek için sıklıkla kullanılan SMC işleminden kaynaklanmıştır (Hellström vd., 2014). Örnekler, makroskobik olarak incelendiğinde kahverengiye doğru bir renk değişimi göstermiştir. Bu, selülozun çok fazla

Fe^{2+} iyonu tarafından renginin değişmesiyle açıklanabilir (Tsague vd., 2024). Çalışma kapsamında farklı büyütme ölçeklerinde kayıtlı SEM görüntüleri ayrıca ek dosya olarak sunulmuştur.

3.3. Hidrojellerin şişme performanslarının değerlendirilmesi

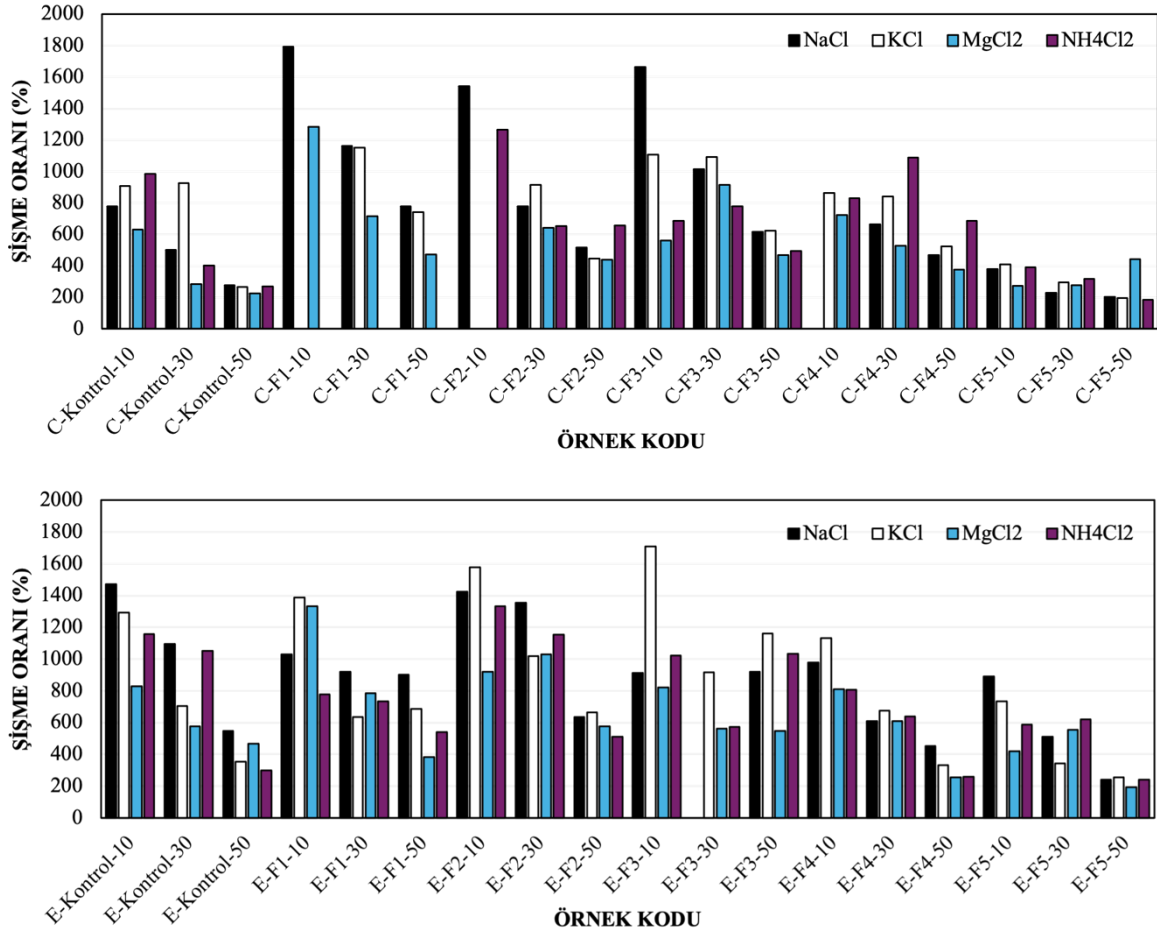
Hidrojellerin en önemli performans göstergelerinden biri birim zamanda su alma miktarlarının ölçülmesi ile hesaplanan şişme oranlarıdır. Bu sayede nihai uygulama yeri açısından performansları hakkında fikir sahibi olmak mümkündür. Şekil 8 ve 9'da hidrojellerin çeşitli sıvılar içerisindeki şişme performansları sunulmuştur. Uygulanan çapraz bağlayıcı türünün pH 2-10 arası sıvılardaki şişme performansı üzerinde etkili olduğu görülmektedir. SA ile çapraz bağlanmış hidrojeller ile en yüksek değerlere ulaşılmıştır. C-F3-30 numunesi için nötrale sıvılarda 58 kate kadar sıvı absorpsiyonun mümkün olduğu belirlenmiştir. Aynı şekillerden yapılabilecek ikinci çıkarım ise maksimum şişme performansı ile hidrojel in dağılması arasında ince bir çizgi bulunduğudur.



Şekil 8. Hidrojel numunelerinin pH değeri farklı sıvılardaki şişme davranışları (üstte CA ile çapraz bağlı hidrojeller, altta EKH ile çapraz bağlı hidrojeller).

SA ile sentezlenen hidrojellerin yaklaşık üçte birinde örneklerin sıvılar içerisinde dağıldığı görülmüştür. EKH ile çapraz bağlı hidrojellerin aynı sıvılar içerisindeki performansı değerlendirildiği zaman, şişme davranışı açısından daha kararlı davranan, daha güvenilir hidrojellerin EKH ile elde edilebileceği görülmektedir. Bunların yanında SA ile çapraz bağlanmış hidrojellerde herhangi bir işlem görmemiş selülozun kullanıldığı numunelerde şişme oranının azaldığı gözlemlense de hidrojel in sıvılar içerisinde çözünmesine/dağılmasına engel olduğu açıktır. Hidrojel numunelerinin farklı tuzlarda hazırlanmış sulu çözeltilerindeki davranışları kullanılan çapraz bağlayıcı türünden pH sıvıları kadar etkilenmemiştir. Ayrıca, SA ile çapraz bağlanmış hidrojellerin tuzlu sıvılar içerisinde çözünme ya da dağılma sorununu daha az yaşadığı belirlenmiştir. Bu

durumda değişen pH'ın hidrojel yapısındaki bağların kopmasında önemli derecede etkili olduğu, tuzlu sıvıların ise bu bağları koparabilecek kadar güçlü etkiler yaratamadığı düşünülmektedir.



Şekil 9. Hidrojel numunelerinin farklı tuzlar ile hazırlanmış çözeltilerdeki şişme davranışları (üstte CA ile çapraz bağlı hidrojel, altta EKH ile çapraz bağlı hidrojel).

MgCl₂ tuzu ile hazırlanan çözeltilerde hidrojellerin performansının diğer tuzlar ile hazırlanan çözeltilere kıyasla nispeten düşük olduğu gözlemlenmiştir. Büyüktün vd. (2025) tarafından yapılan çalışmada Mg²⁺ iyonlarının daha yüksek iyonik güce sahip olmasının hidrojin şişme performansı üzerinde olumsuz bazı etkileri olduğu raporlanmıştır. Artan iyonik güç ile birlikte su molekülleriyle güçlü bir hidrojen bağı yapısı oluşması, sonuç olarak hidrojellerin şişme oranlarının azalması beklenmektedir.

4. Sonuçlar

H₂O₂ oksidasyonunun (Fenton kimyasalı kullanılarak) selüloz üzerindeki etkilerini ve modifiye edilen selülozu içeren KMS bazlı hidrojellerin özelliklerini inceleyen bir çalışmanın ana sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

COOH (karboksil) ve WRV (su tutma değeri) değerlerinin H₂O₂ konsantrasyonu ile doğrusal bir ilişki tespit edilememiş, bunun yerine WRV arttıkça COOH içeriğinin önce azaldığı, ardından arttığı bulunmuştur. Çapraz bağlama maddesi türü (EKH veya SA) FTIR spektrumlarında görülen fonksiyonel grupları etkilemiştir. EKH ile çapraz bağlanmış numuneler azot bileşikleriyle ilişkili bantlar sergilerken, SA ile çapraz bağlanmış numuneler ester bağlarına atfedilen titreşimler göstermiştir. Çapraz bağlayıcı türü, DSC termogramlarını da etkilemiştir; bu termogramlar, numunelerin kristallik kanıtı bulunmadığından amorf bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Ek olarak, EKH ile çapraz bağlanmış numuneler tek aşamalı bir termal bozunma süreci gösterirken, SA ile çapraz bağlanmış numuneler iki aşamalı bir bozunma süreci göstermiştir. Elektron mikroskobu incelemelerine göre, hidrojel içindeki selüloz lifleri de çapraz bağlayıcı tipinden etkilenmiştir.

Performans açısından, selüloz içeriği arttıkça hidrojellerin şişmesi önemli ölçüde azalmıştır. SA ile çapraz bağlanmış hidrojeller ile yüksek şişme oranları (nötr pH'da 58 kata kadar) kaydedilmiştir, ancak EKH ile çapraz bağlı olanlar daha kararlı davranmış ve çözünmeye uğramamıştır. Her iki hidrojel türü de salin çözeltilerinde en fazla NaCl çözeltilerinde, en az MgCl₂ çözeltilerinde şişerken; bu koşullarda SA bazlı hidrojeller genellikle daha iyi performans göstermiştir.

Son olarak, çalışma, oksidasyondan önce emprenye tekniği kullanılarak Fenton reaktiflerinin uygulanmasının gelecekteki araştırmalarda daha tutarlı ve güvenilir sonuçlar verebileceğini göstermektedir. Ayrıca özellikle SA için farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarının hidrojellerin şişme davranışları üzerindeki etkilerinin incelenmesi de önemlidir.

Teşekkür

Yazarlar, bu çalışmayı 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı (Proje No: 215O313) aracılığıyla finanse eden Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür eder.

Yazar Katkıları

Asena Damla BÜYÜKÜSTÜN: Veri Toplama, Analiz, Makale Taslağının Hazırlanması.

Esat GÜMÜŞKAYA: Araştırma, Kavramsallaştırma, Tasarım, Fon Sağlama, Proje Yönetimi, Analiz, Görselleştirme, Makale Taslağının Düzenlenmesi

Emir ERİŞİR: Materyal Hazırlama, Veri Toplama, Analiz, Araştırma, Yazım, Makale Taslağının Hazırlanması, Gözden Geçirilmesi, Düzenlenmesi, Görsellerin Hazırlanması

Çıkar Çatışması

Kontrol grubu örneklerinin verileri daha önce grubumuzun başka bir çalışmasında kullanılmıştır (Büyüküstün vd. 2025).

Kaynaklar

- Abidi, N., Cabrales, L. ve Haigler, C. H. (2014). Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 100, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074>
- Ahmad, S., Sabir, A. ve Khan, S.M. (2023). Synthesis and characterization of pectin/carboxymethyl cellulose-based hybrid hydrogels for heavy metal ions adsorption. *Chemical Papers*, 77, 4165-4177. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02767-7>
- Ämmälä, A., Sirviö, J.A. ve Liimatainen, H. (2022). Pine sawdust modification using Fenton oxidation for enhanced production of high-yield lignin-containing microfibrillated cellulose. *Industrial Crops and Products*. 186, 115196. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115196>
- Barbucci R., Magnani A. ve Consumi M. (2000) Swelling behavior of carboxymethylcellulose hydrogels in relation to cross-linking, pH, and charge density. *Macromolecules*, 33(20), 7475-7480. <https://doi.org/10.1021/ma0007029>
- Büyüküstün, A. D., Erisir, E. ve Gümüşkaya, E. (2025). Swelling capacity in carboxymethylcellulose-cellulose hybrid hydrogels: the effects of oxidation with zinc chloride and refining on cellulose used as reinforcement. *Drewno. Prace naukowe. Doniesienia. Komunikaty*, 68(215).
- Chen, Y., Wang, Y., Wan, J. ve Ma, Y. (2010). Crystal and pore structure of wheat straw cellulose fiber during recycling. *Cellulose*, 17(2), 329-338. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9368-z>
- Duan, L., Liu, R. ve Li, Q. (2020). A More Efficient Fenton Oxidation Method with High Shear Mixing for the Preparation of Cellulose Nanofibers. *Starch-starke*, 72, 1900259. <https://doi.org/10.1002/star.201900259>
- Fan M., Dai D. ve Huang B. (2012) Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: Salih S (ed) Fourier Transform - Materials Analysis. *InTechOpen, Rijeka*, 45-68. <https://doi.org/10.5772/35482>

- Gao, B., Yang, J., Zhang, S. ve Li, X. (2021). Green fabrication of thermally-stable oxidized cellulose nanocrystals by evolved Fenton reaction and in-situ nanoreinforced thermoplastic starch. *Cellulose*, 28, 8405 - 8418. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04039-7>
- Hellström, P., Heijnesson-Hultén, A., Paulsson, M., Håkansson, H. ve Germgard, U. (2014). The effect of Fenton chemistry on the properties of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 21, 1489-1503. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0243-1>
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P. ve Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie*, 44(22), 3358-93. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
- Li, Q., Wang, A., Long, K., He, Z. ve Cha, R. (2018). Modified Fenton Oxidation of Cellulose Fibers for Cellulose Nanofibrils Preparation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(1), 1129–1136. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04786>
- Lin, Q., Chang, J., Gao, M. ve Ma, H. (2017). Synthesis of magnetic epichlorohydrin cross-linked carboxymethyl cellulose microspheres and their adsorption behavior for methylene blue. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(2), 106-116. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1237117>
- Ma J., Xu Y., Fan B. ve Liang B (2007) Preparation and characterization of sodium carboxymethylcellulose/poly(N-isopropylacrylamide)/clay semi-IPN nanocomposite hydrogels. *European Polymer Journal*, 43(5), 2221-2228. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.02.026>
- Mali, K. K., Dhawale, S. C., Dias, R. J., Dhane, N. S. ve Ghorpade, V. S. (2018). Citric Acid Crosslinked Carboxymethyl Cellulose-based Composite Hydrogel Films for Drug Delivery. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 80(4), 657-667. <https://doi.org/10.4172/pharmaceutical-sciences.1000405>
- Milanovic J.Z., Kostić M.M. ve Škundrić P. (2012) Structure and properties of tempo-oxidized cotton fibers. *Chemical Industry ve Chemical Engineering Quarterly*, 18, 473-481. <https://doi.org/10.2298/CICEQ120114024M>
- Pasqui D., De Cagna M. ve Barbucci R. (2012) Polysaccharide-based hydrogels: the key role of water in affecting mechanical properties. *Polymers*, 4(3), 1517-1534. <https://doi.org/10.3390/polym4031517>
- Seki Y., Altinisik A., Demircioğlu B. ve Tetik C. (2014) Carboxymethylcellulose (CMC)–hydroxyethylcellulose (HEC) based hydrogels: Synthesis and characterization. *Cellulose*, 21(3), 1689-1698. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0204-8>
- Torlopov, M.A., Martakov, I.S., Mikhaylov, V.I., Golubev, Y.A., Sitnikov, P.A. ve Udoratina, E.V. (2019). A Fenton-like System (Cu(II)/H₂O₂) for the Preparation of Cellulose Nanocrystals with a Slightly Modified Surface. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (44), 20282–20290. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03226>
- Tsague, F.L., Chimeni, D.Y., Assonfack, H.L., Abo, M.T., Cheumani, A.M., Ndinteh, D.T. ve Ndikontar, M.K. (2024). Study of oxidation of cellulose by Fenton-type reactions using alkali metal salts as swelling agents. *Cellulose* 31, 6643–6661. <https://doi.org/10.1007/s10570-024-05970-1>
- Uyanga, K. A. ve Daoud, W. A. (2021). Green and sustainable carboxymethyl cellulose-chitosan composite hydrogels: Effect of crosslinker on microstructure. *Cellulose*, 28(9), 5493-5512. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03870-2>
- Velempini, T., Pillay, K., Mbianda, X.Y. ve Arotiba, O.A. (2017). Epichlorohydrin crosslinked carboxymethyl cellulose-ethylenediamine imprinted polymer for the selective uptake of Cr(VI). *International journal of biological macromolecules*, 101, 837-844. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.048>
- Wen, J., Yin, Y., Peng, X. ve Zhang, S. (2019). Using H₂O₂ to selectively oxidize recyclable cellulose yarn with high carboxyl content. *Cellulose*, 26, 2699-2713. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2217-1>
- Xu, X., Lu, N., Wang, S., Huang, M., Qu, S. ve Xuan, F. (2021). Extraction and Characterization of Microfibrillated Cellulose from Discarded Cotton Fibers through Catalyst Preloaded Fenton Oxidation. *Advances in Materials Science and Engineering*, 5545409. <https://doi.org/10.1155/2021/5545409>
- Yang, J., Tu, M., Xia, C., Keller, B., Huang, Y. ve Sun, F.F. (2019). Effect of Fenton Pretreatment on C1 and C6 Oxidation of Cellulose and its Enzymatic Hydrolyzability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(7), 7071–7079. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06850>