

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTKİSEL LİF ATIKLARINDAN
SÜRDÜRÜLEBİLİR SELÜLOZ ELDESİ VE
KARAKTERİZASYONU

Hicran DURAN

Temmuz, 2016
İZMİR

BİTKİSEL LİF ATIKLARINDAN SÜRDÜRÜLEBİLİR SELÜLOZ ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

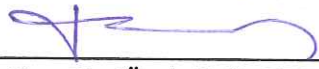
Hicran DURAN

Temmuz,2016

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

HİCRAN DURAN, tarafından DOÇ. DR. ÜMİT HALİS ERDOĞAN yönetiminde hazırlanan “BİTKİSEL LİF ATIKLARINDAN SÜRDÜRÜLEBİLİR SELÜLOZ ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



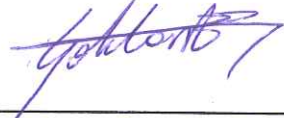
Doç. Dr. Ümit Halis ERDOĞAN

Yönetici



Yrd. Doç. Dr. Nurhan ONAR

Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Göklül ERKAN

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Öncelikle, gerçekleştirmiş olduğum yüksek lisans eğitim süresi boyunca ileri görüşüyle yenilikçi ve özgün konularda çalışmamı ve gelişmemi sağlayan, bilgisini paylaşmaktan kaçınmayan, eğitim yaşamımın yanı sıra hayatımın diğer bölümlerinde bana yol gösteren, karşılaşmış olduğum zorlukları aşmam için her zaman destek ve yardımını sonuna kadar göstermiş saygı değer akıl hocam ve danışmanım olan Sayın Doç. Dr. Ümit Halis ERDOĞAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında Erasmus+ programı kapsamında Saxion University of Applied Science'da bulunduğum süre boyunca değerli eleştirileri ve görüşleri ile yol gösteren Dr. Jens OELERICH ve Richard GROENEVELD'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresi boyunca yardımlarını ve tecrübelerini esirgemeyen her zaman fikir alabildiğim Sayın Arş. Gör. Yasemin SEKİ' ye ayrıca teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresi boyunca desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Esra Topel ZEREN' e teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmama 115M109 numaralı proje ile 1002 Hızlı Destek Programı kapsamında maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak da, benim var olmamı sağlayan, yüksek lisans eğitimimin yanı sıra hayatımın ilk gününden beri beni destekleyen ve yanımda olan, sevgili annem Nezaket OKÇU' ya sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hicran DURAN

BİTKİSEL LİF ATIKLARINDAN SÜRDÜRÜLEBİLİR SELÜLOZ ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Bu çalışmanın konusu, ligno-selülozik karakterli lif atıklarından sürdürülebilir selülozun elde edilmesi ve karakterizasyonu üzerine kuruludur. Yapılan literatür ve ön deneme çalışmaları dikkate alınarak çalışma kapsamında öncelikle selülozun elde edileceği atık bitkisel lifler belirlenerek tedarik edilmiş, daha sonra atık liflerin kimyasal içeriği belirlenmiştir. Örnek olarak seçilen jüt ve keten atıklarının sırası ile %63,5 ve %78 oranında selüloz içerdiği görülmüştür. Tezin sonraki aşamasında selülozun bitkisel lif yapılarından izolasyonu çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen selüloz numunelerinin karakterizasyonu için öncelikle polimerizasyon dereceleri ölçülerek, ticari alfa selüloz ile karşılaştırılmıştır. Yapısal karakterizasyon için Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre ve X-Işını Kırınım analizleri uygulanmıştır. Termal analizler ise termogravimetrik analiz ile gerçekleştirilmiştir. Geri kazanılan ve ticari selülozun nem alma özellikleri de gravimetrik ölçüm yöntemi ile ölçülerek karşılaştırılmıştır. Tez çalışması materyaline uygulan testler sonucu elde edilen veriler değerlendirildiğinde selülozik lif atıklarından selüloz polimerinin izole edilmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan analizler ile elde edilen selülozun, ticari alfa selüloz ile benzer yapısal ve termal özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu tez kapsamında bitkisel lif atıklarından halı üretim atığı olarak tedarik edilen jüt lifleri ve iplik üretim atığı olarak temin edilen keten ipliklerinden selüloz ekstraksiyonu sağlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. Hem tekstil sektörü hem de kâğıt, kompozit, savunma sektörleri için önemli bir hammadde olan selülozun atık ürünlerden kazanılması ve özelliklerinin belirlenmesi bu konuda çalışacak araştırmacı ve sanayicilere verileri ile bilgi sağlayacak ileriki çalışmaların planlanmasına yardımcı olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Selüloz, ekstraksiyon, sürdürülebilirlik, bitkisel lif atıkları

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF SUSTAINABLE CELLULOSE FROM WASTE VEGETABLE FIBERS

ABSTRACT

The aim of this thesis is extraction and characterization of sustainable cellulose from ligno-cellulosic fiber wastes. At first, waste vegetable fibers were determined and supplied as a resource of cellulose considering the previous works about this topic and preliminary experimental studies. After that cellulose contents of jute and linen fibers were determined, respectively 63.5% and 78%. At the next stage of this study extraction of cellulose from waste vegetable fibers were accomplished with various extraction methods. For the characterization of obtained cellulose firstly degree of polymerization is calculated and compared with commercial cellulose. The structural properties of the cellulose samples were investigated by using Fourier Transformed Infrared Spectrophotometer and X-Ray Diffraction analysis. Thermal analyses were carried out with thermo gravimetric analysis. Moisture absorption behavior of the extracted cellulose and commercial cellulose samples were studied by gravimetric method. When the test results were examined, it is determined that extraction of cellulose polymer from ligno-cellulosic waste vegetable fibers was accomplished successfully. Analyses have showed that the extracted cellulose samples have the similar structural and thermal properties with the commercial alpha cellulose.

As a result of this thesis, cellulose was extracted and characterized from waste jute fibers used as weft yarns in machine carpet production and from linen fibers used as yarn in weaving. As being a quite important raw material for textile, pulp and paper, composite and defense industries, recycling of waste cellulosic fibers and regaining cellulose will lead similar projects for producers and researchers.

Keywords: Cellulose, extraction, sustainability, waste vegetable fiber

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x

BÖLÜM BİR – GİRİŞ..... 1

1.1 Genel Bilgiler.....	1
1.2 Tekstil Lifleri ve Bitkisel Liflerin Sınıflandırılması.....	2
1.3 Selüloz ve Genel Özellikleri	4
1.4 Jüt Lifleri ve Genel Özellikleri	11
1.5 Keten Lifleri ve Genel Özellikleri.....	12
1.6 Selüloz Ekstraksiyon Yöntemleri.....	12
1.6.1 Sodyum Sülfat Yöntemi	13
1.6.2 Sodyum Sülfat Yöntemi.....	13
1.6.3 İyonik Çözeltiler ile Ekstraksiyon.....	13
1.6.4 Asit-Alkali Ekstraksiyon.....	13
1.6.5 Soda-Antrakinon Yöntemi.....	14
1.6.6 Organik asitler ve peroksiasitlerle delignifikasyon.....	14
1.7 Çeşitli bitkisel liflerden ve bitkisel atıklardan selüloz elde etmeye yönelik yapılmış çalışmalar.....	14

BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE METOD..... 19

2.1 Kullanılan Materyaller.....	19
2.2 Metod.....	21
2.2.1 Bitkisel Liflerde İçerik Belirleme.....	21
2.2.2 Atık Liflerde Ön Temizleme İşlemi.....	22

2.2.3 Liflerden Yağısı Mumsu Maddelerden Temizlenmesi.....	23
2.2.4 Ekstraksiyon İşlemleri.....	23
2.2.4.1 Organik Asitler ve Peroksiasitler ile Ekstraksiyon.....	24
2.2.4.2 Formik asit/ Peroksiformik Asit Yöntemi.....	24
2.2.4. Formik asit/Asetik Asit Peroksiasetik Asit Yöntemi.....	26
2.2.4.2 Asit Alkali Yöntemi.....	27
2.2.5 Karakterizasyon Analizleri ve Değerlendirme Yöntemleri.....	28
2.2.5.1 Polimerizasyon Derecesinin Hesaplanması.....	28
2.2.5.2 FTIR Analizi.....	30
2.2.5.3 XRD Analizi.....	30
2.2.5.4 DTG-TGA Analizi.....	30
2.2.5.5 Nem Absorpsiyonunun Belirlenmesi.....	31
BÖLÜM ÜÇ- ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	32
3.1 Polimerizasyon Derecesi (PD) Ölçümleri.....	32
3.2 Elementel Analiz Sonuçları – FTIR.....	33
3.3 Yapısal Analiz Sonuçları – XRD.....	36
3.4 Termal Analiz Sonuçları (DTA-TGA).....	39
3.5 Nem içeriği ölçüm sonuçları.....	42
BÖLÜM DÖRT- SONUÇLAR.....	44
KAYNAKLAR.....	46

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Tekstil liflerinin sınıflandırılması.....	2
Şekil 1.2 Bitkisel liflerin sınıflandırılması.....	3
Şekil 1.3 Selülozun moleküler yapısı.....	5
Şekil 1.4 Selülozun sentezlenmesi, kristal ve fibriler yapısı.....	5
Şekil 1.5 Anhidroglukopiranoz üniteleri arasındaki glikozit bağlar.....	6
Şekil 1.6 Selüloz polimerinde bulunan indirgen ve indirgen özellikte olmayan uçlar.....	6
Şekil 1.7 Selüloz polimerinin molekül içi ve moleküller arası hidroksil grupları ile yaptığı hidrojen bağları.....	7
Şekil 1.8 Selüloz polimorfları.....	8
Şekil 1.9 Jüt liflerinin içyapısı.....	9
Şekil 2.1 Halı kenarı atık jüt lifleri.....	20
Şekil 2.2 Atık keten lifleri	20
Şekil 2.3 Liflerden yağsı mumsu maddelerden temizlenmesi.....	23
Şekil 2.4 Peroksiformik işlemi sonrasında jüt lifleri.....	25
Şekil 2.5 Ağartma sonrası elde edilen selüloz numunesi.....	25
Şekil 2.6 Asetik asit/Formik asit işlemi sonrası jüt lifleri.....	26
Şekil 2.7 Peroksiasetik asit işlemi sonrası jüt lifleri.....	27
Şekil 2.8 Viskozite ölçümü ile polimerizasyon derecesinin hesaplanması.....	29
Şekil 3.1 JS1 örneği FTIR spektrumu.....	33
Şekil 3.2 JS2 örneği FTIR spektrumu.....	33
Şekil 3.3 JS3 örneği FTIR spektrumu.....	34
Şekil 3.4 KS1 örneği FTIR spektrumu.....	34
Şekil 3.5 örneği KS2 FTIR spektrumu.....	35
Şekil 3.6 S örneği FTIR spektrumu.....	35
Şekil 3.7 JS1 örneği XRD grafiği.....	37
Şekil 3.8 JS2 örneği XRD grafiği.....	37
Şekil 3.9 JS3 örneği XRD grafiği.....	37
Şekil 3.10 KS1 örneği XRD grafiği.....	38

Şekil 3.11 KS2 örneği XRD grafiği.....	38
Şekil 3.12 S örneği XRD grafiği.....	38
Şekil 3.13 JS1 örneği TGA grafiği.....	40
Şekil 3.14 JS2 örneği TGA grafiği.....	40
Şekil 3.15 JS3 örneği TGA grafiği.....	40
Şekil 3.16 KS1 örneği TGA grafiği.....	41
Şekil 3.17 KS2 örneği TGA grafiği.....	41
Şekil 3.18 S örneği TGA grafiği.....	41



TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Bitkisel liflerin kimyasal yapıları –I.....	10
Tablo 1.2 Bitkisel liflerin kimyasal yapıları –II.....	10
Tablo 1.3 Bitkisel liflerin kimyasal yapıları –III.....	10
Tablo 2.1 Çalışma kapsamında yapılan işlemler ve ölçümler için kullanılan kimyasallar.....	20
Tablo 2.2 Çalışma kapsamında yapılan işlemler ve ölçümler için kullanılan cihazlar.....	21
Tablo 2.3 Selüloz ekstraksiyon yöntemleri ve örnek kodları.....	28
Tablo 3.1. Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun polimerizasyon derecesi.....	32
Tablo 3.2 Selüloz numunelerinin kristalinite indeksleri.....	39
Tablo 3.3. Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun DTG verileri.....	42
Tablo 3.4 Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun gravimetrik yöntem ile yapılan nem içeriği ölçüm sonuçları.....	42

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

Günümüzde tekstil sektörü için önemli hale gelen başlıca iki konu tekstil atıkların tekrar kullanılması ile sürdürülebilirliğinin sağlanması ile polimer ve lif çekim teknolojilerinde gerçekleştirilen ilerlemeler sonucu katma değeri yüksek tekstil hammaddelerinin geliştirilmesidir (Blackburn, 2009; Erdem ve ark., 2010; Erdoğan ve ark., 2013, Erdoğan ve ark., 2015, Erdoğan ve ark., 2016). Tekstil sektöründe atıklar üretim atıkları ve kullanım atıkları olarak iki kategoride ele alınabilir. Tekstil malzemeleri üretim zincirinin çeşitli aşamalarında linter, lif, iplik ve kumaş formunda doğal lif atıkları oluşmaktadır. Bu doğal lif atıkları içerisinde selülozik esaslı olan pamuk, jüt, keten ve benzeri liflerin atıkları hem tekstil sektörü hem de kâğıt, kompozit, savunma sektörleri için önemli birer hammaddedirler. Öte yandan kullanılmış giysilerdeki doğal liflerin geri kazanımı ile ilgili çalışmalar da giderek önem kazanmaktadır. Günümüzde özellikle atık selüloz kaynaklarının kompozit malzemeleri için mikro ve nano selüloz formuna dönüştürülerek takviye malzemesi olarak kullanımına yönelik çalışmalar giderek önem kazanmaktadır (Islam ve Alam, 2014; Elanthikkal, 2010).

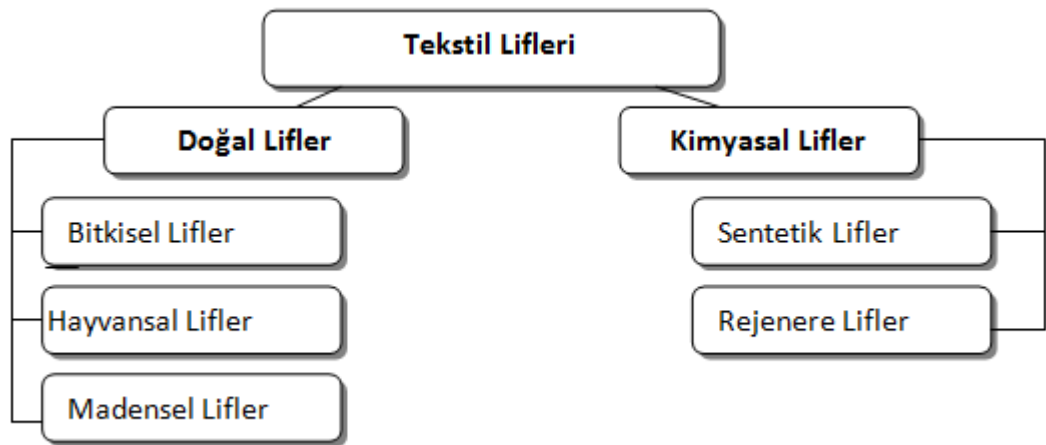
Bu tezin konusu tekstil üretim sürecinde açığa çıkan lif ve iplik atıklarından elde edilecek selüloz gibi önemli ve değerli bir biyo-polimerin karakterizasyonu ve üretim sürecine tekrar kazandırılma olanaklarının araştırılmasını kapsamaktadır. Bu amaçla ele alınan atık kaynağı ise öncelikle makina halısı üretiminde atkı ipliği olarak kullanılan jüt ipliklerdir. Makine halısı üretiminde atkı ipliği olarak kullanılan jüt ipliklerin yaklaşık %8'i kenar saçağı olarak atık olmaktadır. Konstrüksiyon ve sıklığa göre m²'de yaklaşık 25-30 gr atık çıkmaktadır. 300 milyon m² civarında bir üretim miktarı ile Türkiye dünyanın en büyük makina halısı üreticisi dolayısı ile en fazla jüt atkı ipliği kullanan ülkesidir (Kaplan, 2011; International Jute Study Group, 2014).

Çalışmada kullanılan diğer atık kaynağı ise ketenli dokuma üretimi yapan bir firmanın keten atıklarıdır. Türkiye’de giysilik ve ev tekstili olarak %100 keten veya keten karışımı tekstil ürünlerinin üretimi de oldukça yaygındır. Pamukla birlikte en yüksek selüloz içeriğine sahip olan keten lifleri de tedarik edilerek selüloz eldesi ve elde edilen selülozun karakterizasyonu için kullanılmıştır.

Bu kapsamda aşağıdaki bölümlerde öncelikle selüloz, jüt ve keten lifleri, ekstraksiyon yöntemleri hakkında genel bilgiler verilerek tez çalışması ile ilgili önceki çalışmalar hakkında kısa özetler sunulmuştur. Sonraki bölümlerde gereçler ve yöntem tanıtılarak analiz sonuçları ticari selüloz ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve öneriler sunulmuştur.

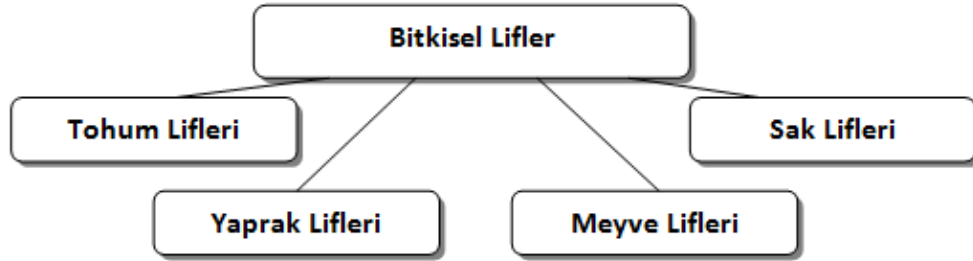
1.2 Tekstil Lifleri ve Bitkisel Liflerin Sınıflandırılması

Tekstil lifleri doğal lifler ve kimyasal lifler olarak iki temel grupta incelenmektedir. Doğal lifler kendi içinde bitkisel lifler, hayvansal lifler ve madensel lifler olarak üç gruba ayrılmaktadır. Kimyasal lifler ise sentetik lifler ve rejenere lifler olarak iki alt grup altında incelenmektedir. Tekstil liflerinin genel sınıflandırılması Şekil 1.1’de görülmektedir (Morton ve Hearle, 1993).



Şekil 1.1 Tekstil liflerinin sınıflandırılması (Morton ve Hearle, 1993)

Doğal lifler içerisinde yer alan ve bu tezin materyalinin de oluşturan bitkisel lifler bitkilerin çeşitli kısımlarından elde edilirler ve buna göre isimlendirilirler (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Bitkisel liflerin sınıflandırılması

Dünya üzerindeki çok sayıdaki bitkinin değişik kısımlarından elde edilen ligno selülozik yapıdaki bitkisel liflerin ticari açıdan önemli olanları aşağıda örnekler verilerek sınıflandırılmıştır (Morton ve Hearle, 1993; Franck, 2005).

- *Tohum Lifleri*

Pamuk
Akund

- *Sak Lifleri*

Keten
Kenevir
Rami
Jüt
Hibiskus
Roselle
Abutilon

- *Yaprak lifleri*

Sisal
Henequen

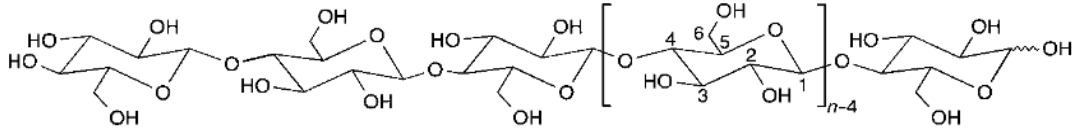
Cantala
Letona
Agaveameiensis
Abaka
Formium
Furkre
Sansevieria
Pineapple
Chameropshumilis L.
Attaliafunifera L.
Leopoldiniapiassava L.
Raphiavinifena L.
Yucca

- Meyve Lifleri

Kapok
Hint kapoğu
Hindistan cevizi
Lif kabağı

1.3 Selüloz ve Genel Özellikleri

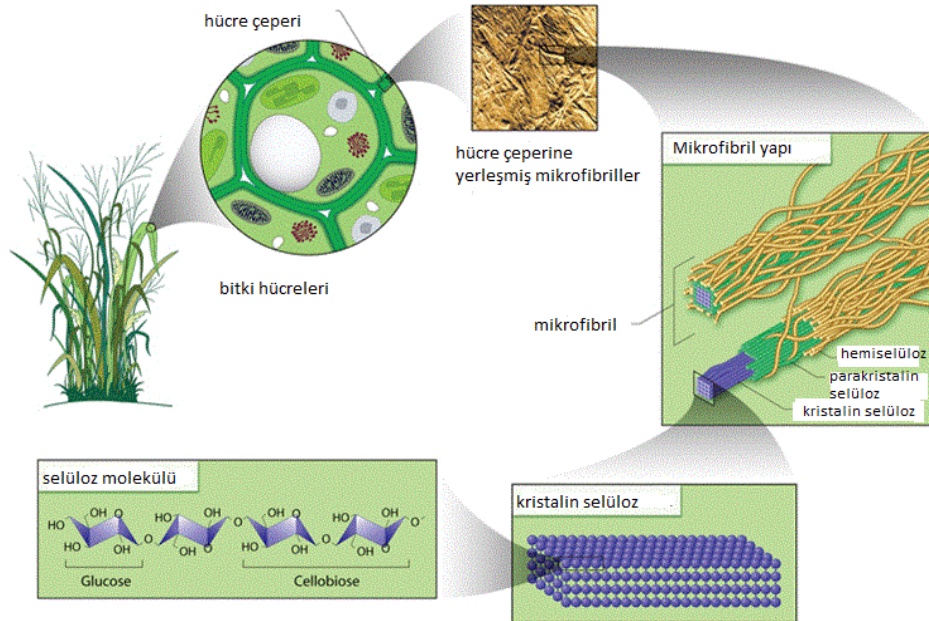
Selüloz genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan bir polisakkarittir. Makromoleküller birçok (n tane) β -D glikoz yapıtaşının 1. ve 4. karbon atomları üzerinden oksijen köprüleri ile birbirine bağlanması sonucu oluşmaktadır (Şekil 1.3). Selüloz makromoleküllerindeki her bir glikoz yapıtaşında 3'er tane serbest hidroksil grubu bulunmaktadır (Hockenberger, 2004). Bir hidroksil grubu diğer selüloz molekülleri ile intermoleküler bağ oluştururken, diğer iki hidroksil grubu 2 glikoz molekülü arasında intramoleküler bağ oluşturmaktadır.



Şekil 1.3 Selülozun moleküler yapısı (Klemm ve ark. , 2005)

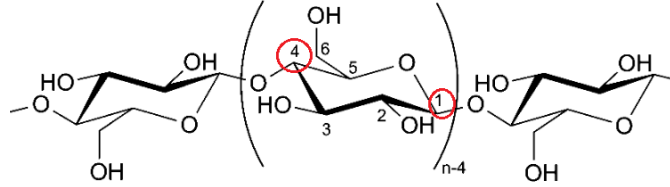
Selüloz fibriller yapıda, suda çözünmeyen ve bitki hücre çeperlerinde bulunan bir polimerdir. Bitkisel selüloz, yeşil yapraklı bitkilerde, golgi cisimciğinde fotosentez dönüşümüyle sentezlenir (Şekil 1.4). Çeşitli bakteriler (*Acetobacter*, *Acanthamoeba* ve *Achromobacter*), algler (*Valonia*, *Chaetomorpha*) ve mantarlar da selüloz sentezlemektedir (Klemm ve ark., 2005; O'Sullivan, 1997).

Hücresel solunum ve enerji için gerekli olan ATP (adenozin trifosfat) üretmek için glukoz esaslı substratlar kullanan bitki hücreleri, hem enerji kaynağı hem de hücresel şekil, sertlik ve destek sağlamak için karbondioksit, su ve inorganik maddelerden güneş ışığı etkisiyle polisakkaritler üretir. Bitki hücreleri yaşamaları için gerekli besin kaynağı olan polisakkaritleri hücresel bütünlüğü korumak ve bitkiye çevresel etkilere dayanabilmesi için de üretir ve yapısında depolar. Selüloz, bitki hücrelerinin duvarlarında fibriller yapıda yerleşir, hücre zarına mukavemet ve esneklik sağlar (O'Sullivan, 1996; Klemm ve ark. 2005).



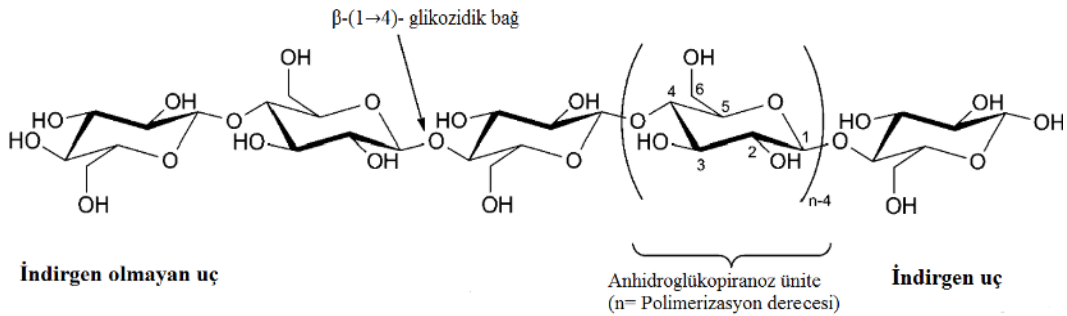
Şekil 1.4 Selülozun sentezlenmesi, kristal ve fibriller yapısı (Genomic Science Program, b.t.)

Selülozu oluşturan anhidroglukopiranoz üniteleri (AGÜ) birbirlerine, C1 ve C4 atomları arasındaki β -(1 $\rightarrow$ 4)- glikozit bağlarla bağlanırlar (Klemm ve ark., 1996). Komşu AGÜ üniteleri arasındaki glikozit bağlar Şekil 1.5'te görülmektedir.



Şekil 1.5 Anhidroglukopiranoz üniteleri arasındaki glikozit bağlar

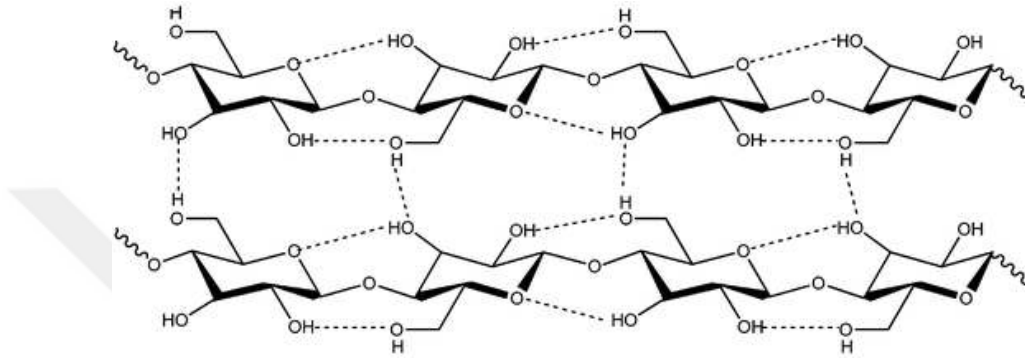
Zincir boyunca her ünite bir sonrakiyle 180°C açı yaparak dönerek ünitelerin 4.ve 1. karbonları arasında β -(1 $\rightarrow$ 4)- uygun bir açıyla oluşmaktadır. Selüloz molekülü bu dizilim şeklinin bir sonucu olarak dallanmamış, düz bir polimer yapıdadır. AGÜ ünitelerinin $^4\text{C1}$ sandalye konfigürasyonu oluşturacak biçimde dizildiği düşünülmektedir. Hidroksil grupları ve hidrojen atomları ise eşleksek ve eksenel olarak konumlanmaktadır (Klemm ve ark., 1996). Her AGÜ C2,C3 ve C6 karbon atomlarında hidroksil grupları içermektedir. Bu hidroksil grupları, selülozu modifiye etme ve türevlendirme imkânı oluşturmaktadır. Bu reaktif grupların reaksiyonları ile selüloz esterleri ve eterleri elde edilmektedir. Her uçta yer alan hidroksil grupları ayrıca moleküle kimyasal polarite de kazandırmaktadır. C1 atomu üzerindeki uç indirgen özellikte iken, C4 atomu üzerindeki grubun indirgen özelliği yoktur (Wertz ve ark., 2010). Şekil 1.6' da İndirgen ve indirgen özellikte olmayan uç gösterilmektedir.



Şekil 1.6 Selüloz polimerinde bulunan indirgen ve indirgen özellikte olmayan uçlar

Doğal selüloz molekülü yalnızca molekül içi hidrojen bağları yapmaz, C3 ve komşu molekülün C6 karbon atomları arasında hidrojen bağları oluşturarak moleküller arası bağlar da oluşturmaktadır (Wertz ve ark., 2010).

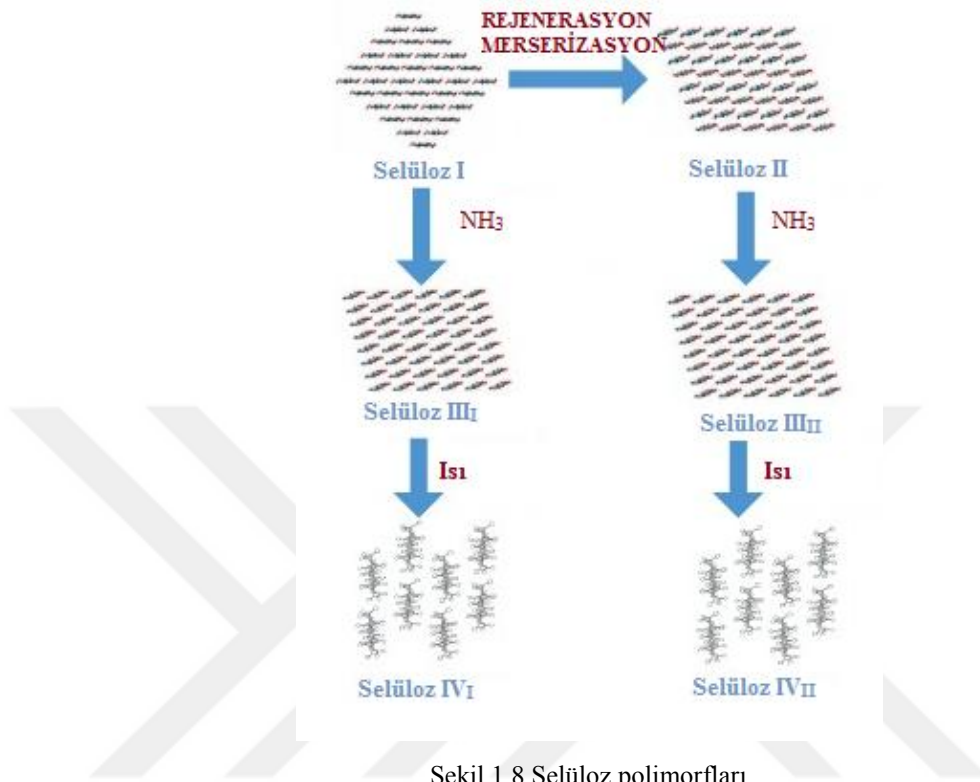
Selüloz polimerinin molekül içi ve moleküller arası hidroksil grupları ile yaptığı hidrojen bağları Şekil 1.7’ de görülmektedir.



Şekil 1.7 Selüloz polimerinin molekül içi ve moleküller arası hidroksil grupları ile yaptığı hidrojen bağları (Wang ve ark., 2012)

Selüloz polimerleri kimyasal yapıları sebebiyle ve yaptıkları molekül içi ve moleküller arası bağlar sayesinde belirli bir düzgünlükte sıralanarak kümeleşme eğilimindedir. Bu yapılar “kristalin bölge” olarak adlandırılmaktadır (O’Sullivan, 1997). Selüloz I (I_{α} ve I_{β}), Selüloz II, Selüloz III (III_I ve III_{II}) ve Selüloz IV (IV_I ve IV_{II}) olarak adlandırılan selüloz polimorfları bu kristalin bölgelerin farklı biçimlerde düzenlenmesi sonucunda meydana gelen yapılardır. Selülozun kristal formu uygulanan kimyasal işlem ve sıcaklık gibi etkenlerle değişime uğramaktadır (O’Sullivan, 1997). Doğal selüloz (Selüloz I), termodinamik olarak daha stabil olan I_{α} ve I_{β} kristal düzenindedir (O’Sullivan, 1997). Selüloz I, rejenerasyon veya derişik alkali çözeltisi ile merserizasyon ile Selüloz II formuna dönüştürülebilir. Selüloz III (III_I ve III_{II}) Selüloz I ve Selüloz II’in sıvı amonyak veya bazı aminler ile muamele edilmesiyle elde edilir. Yüksek sıcaklık formu olan Selüloz IV (IV_I ve IV_{II}) polimorfları ise Selüloz III (III_I ve III_{II})’in gliserol ile ısıtılmasıyla elde edilmektedir. Selülozun çeşitli kristalin modifikasyonları 250°C ‘ye kadar ısıtıldığında molekül içi

hidrojen bağı gevşemekte ve buna bağılı olarak kristal yapı değişmektedir (O'Sullivan, 1997). Selüloz polimorfları Şekil 1.8'de gösterilmektedir.

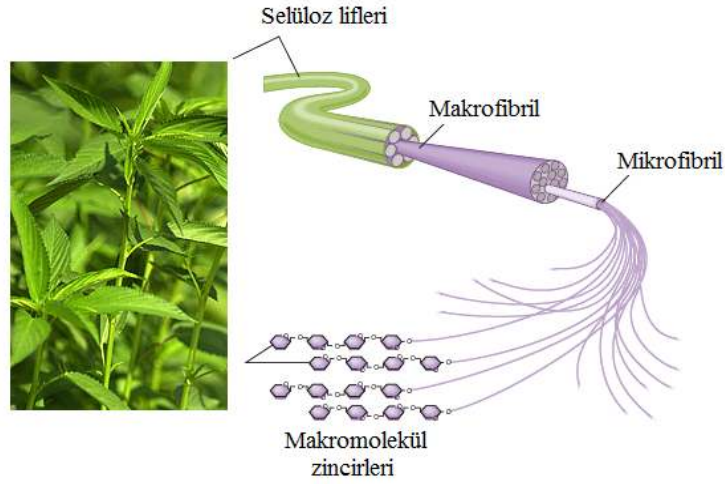


Şekil 1.8 Selüloz polimorfları

Doğada selüloz en saf halinde pamuk liflerinde (%94-%97) bulunmaktadır. Pamuk lifleri yüksek selüloz içeriği yanında yağsı-mumsu maddeler, mineral, pektin, lignin ve hemiselülozla birlikte protoplazmik atıklar da içermektedir.

Saf selüloz; beyaz renkte, higroskopik bir polimer olup suda çözünmez. Selülozun tipik ayracı bakır amonyum sülfattır. Selüloz %6 - %10 oranında nem alır. Suda, asidik ve alkali çözeltilerde çözünmez, koloidal bir hal alır (Harmancıoğlu ve Yazıcıoğlu, 1979).

Bitkisel lifler yapıları gereği selüloz esaslı materyaller olup, amorf karakterli lignin ve hemiselüloz matris içerisinde selüloz mikrofibrilleri içermektedir (Şekil 1.9)



Şekil 1.9 Jüt liflerinin içyapısı (Bulut ve Erdoğan, 2011)

Bitkisel liflerin en temel bileşeni olan selüloz life mukavemet ve yapısal stabilite kazandırmaktadır. Lifin cinsine göre selülozun yapısal geometrisi değişmekte ve lifin mekanik özelliklerinde belirleyici bir rol oynamaktadır (Kabir ve ark., 2011). Selülozun kimyasal yapısı farklı doğal liflerde aynı olmasına rağmen, miktarı ve polimerizasyon derecesi varyasyon göstermektedir (Mohanty ve ark., 2000). Hemiselüloz genellikle lif hücresinin primer çeperinde bulunmaktadır. Dallanmış karbon zincirlerinden oluşan hemiselülozun kimyasal yapısı da değişim göstermektedir. Lignin fenolik esaslı bir bileşik olup bitkisel yapıyı mikrobiyal bozunmaya karşı korur (Kabir ve ark., 2011; Leonard ve Martin, 2002). Kompleks bir yapıya sahip olan ve amorf karakterdeki lignin alifatik ve aromatik gruplar içeren hidrokarbon polimeridir (Kabir ve ark., 2011; Eichhorn, ve ark., 2001; Fakirov ve Bhattacharya, 2007). Lignin, doğal liflerde yapısal destek materyali olarak işlev gören bir biyo-polimerdir. Genellikle sarı kahve renkte olup, amorf yapıdadır. Bitki hücre duvarlarının sentezinde, önce selüloz ve hemiselüloz gibi polisakkaritler oluşurken, lignin matris görevi görerek polisakkarit molekül zincirleri arasındaki boşlukları doldurmaktadır (Mohanty ve ark., 2000). Pektin ise α -1,4-galakturonik asit grupları, farklı yapılarda şeker birimleri ve metil ester içeren bir heteropolisakkarittir. Bunların yanı sıra selülozik liflerde az miktarda da olsa alkol grupları içeren mumsu maddeler bulunmaktadır (Eichhorn ve ark., 2001).

Bitkisel liflerin kimyasal yapılarına ilişkin çeşitli kaynaklarda farklı miktarlar belirtilmektedir. Aşağıda bitkisel lif içerikleri ile ilgili temel kaynaklardan alınan tablolar verilmiştir.

Tablo 1.1 Bitkisel liflerin kimyasal yapıları – I (Yazıcıoğlu ve Harmancıoğlu, 1979)

Lifler	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Pektin (%)	Lignin (%)	Diğer Maddeler (%)
Pamuk	94,0	2,0	2,0	—	2,0
Kapok	64,0	23,0	23,0	13,0	—
Keten	71,2	18,5	2,0	2,2	6,0
Kenevir	74,3	17,9	0,9	3,7	3,1
Rami	76,2	14,5	2,1	0,7	6,4
Jüt	71,5	13,3	0,2	13,1	1,8
Manila Keneviri	70,0	21,8	0,5	5,7	1,8
Sisal	73,2	13,3	0,9	11,0	1,6

Tablo 1.2 Bitkisel liflerin kimyasal yapıları – II (Franck, 2005)

Lif	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Pektin (%)	Lignin (%)	Yağsımsu md. (%)
Pamuk	92-95	5,7	1,2	0	0,6
Keten	62-71	16-18	1,8- 2,0	2,0- 2,5	1,5
Kenevir	67-75	16-18	0,8	2,9- 3,3	0,7
Rami	68- 76	13- 14	1,9- 2,1	0,6- 0,7	0,3
Jüt	59-71	12- 13	0,2- 4,4	11,8- 12,9	0,5
Sisal	66-73	12- 13	0,8	9,9	0,3
Manila keneviri	63-68	19- 20	0,5	5,1- 5,5	0,2
Hindistan cevizi	36- 43	0,2	3- 4	41- 45	—

Tablo 1.3 Bitkisel liflerin kimyasal yapıları - III (Bulut ve Erdoğan, 2011)

Lif	Selüloz (%)	Lignin (%)	Hemiselüloz (%)	Pektin (%)
Jüt	61–71,5	12–13	13,6–20,4	0,2
Keten	71	2,2	18,6–20,6	2,3
Kenevir	70,2–74,4	3,7–5,7	17,9–22,4	0,9
Rami	68,6–76,2	0,6–0,7	13,1–16,7	1,9
Sisal	67–78	8–11	10,0–14,2	10,0
Hindistan cevizi	36–43	41–45	15–25	3–4
Pamuk	82–96	0,5–1	2–6	5–7
Ananas yaprağı	80–81	4,6–12	16–19	2–3
Muz lifi	60–65	5–10	6–19	3–5

1.4 Jüt Lifleri ve Genel Özellikleri

Tiliaceae ailesine ve *Corchorus* türüne ait yıllık bir bitki olan jütten elde edilen jüt lifleri miktar olarak pamuktan sonra dünyada üretilen ikinci doğal liftir (Rowell ve Stout, 2006). Dünya jüt lifi üretimi yaklaşık olarak üç milyon ton civarındadır (Food and Agriculture Organization, 2014). Bitki, nem oranı yüksek bölgelerde yetişir ve boyları 1-4 metre arasında değişir. Jüt bitkisi üç ayda hasada hazır hale gelir. Jüt lifinden elde edilen mamuller, ip ve sicim, halı, çuval, jeotekstil, kompozitler, dekorasyon ve ev tekstillerinde kullanım alanı bulmaktadır. Bu uygulama alanları içerisinde jüt liflerinin otomotiv parçaları için üretilen kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak kullanımı giderek önem kazanmaktadır (Summerscales ve ark., 2010, Karaduman ve Önal, 2010).

Jüt liflerinin kimyasal yapısındaki en önemli üç bileşen alfa-selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Jüt lifinin katmanları incelendiğinde lignin orta lamelde ve primer çeperde bulunmaktadır. Hücreleri birbirine pektin bağlamaktadır, fakat bitki gelişimine göre az veya çok miktarda lignin de bu bağlayıcı bölgede bulunmaktadır. Selüloz primer ve sekonder çeperlerde bulunmaktadır. Lignin miktarı arttıkça liflerin tutumu sertleşmektedir.

Farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalara göre jüt liflerinin selüloz oranı %61-71,5, hemiselüloz oranı %13,6-20,4, lignin oranı ise %12-13 olarak tespit edilmiştir (Mohanty ve ark., 2000; Rowell ve Stout, 2006; Taj ve ark., 2007; Bulut ve Erdoğan, 2011).

Yağsı mumsu maddelerin yanı sıra jüt lifleri sırası ile %0,4-0,8 ve %0,3-5 oranında inorganik ve azot içeren maddeler içermektedir (Rowell ve Stout, 2006). Jüt liflerinin, sahip olduğu fiziksel özelliklerin yanı sıra kolay ulaşılabilir olması, üretimleri esnasında çevresel zarara neden olmaması ve işlenmesi için oldukça düşük enerji gereksinimi duyulması, yenilenebilir ve sürdürülebilir hammadde olarak önemli bir kaynak olmasını sağlamaktadır (Gon ve ark., 2012).

1.5 Keten Lifleri ve Genel Özellikleri

Lif üretiminde ve yağ eldesinde kullanılan Keten bitkisi *Linaceae* familyasının *linum* cinsinin *Linum Usitatissimum* türüdür. Lif ketenlerinde bitki boyları 90-120 cm arasında değişir, gövde kalınlığı ortalama 2,5 mm'yi geçmez. Gövde sapında “huzme” adı verilen demetler şeklinde bulunan lifler, havuzlama işlemi ile gövdeden ayrılır. Havuzlama mekanik, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapılır. Lif hücreleri birbirlerine iç pektinle tutunurken, huzmeler arasında da dış pektin bulunur. Keten bitkisinin gövdesinde 20-40 kadar huzme bulunur ve bu huzmeler dairesel yerleşir. Keten lifleri selüloz, hemiselüloz, pektin ve lignin ile birlikte çeşitli yağsı mumsu maddeler de içermektedir. Lifin içerdiği selüloz oranı %70-85 arasında olup, pamuktan sonra en fazla selüloz içeren bitkisel liftir. Lignin birikmesi bitkinin yaşlanmasına doğru orantılı olarak artar. Lif demetlerinin arasındaki iç pektin parçalanıp huzme yapısı bozularak “kotonizasyon” işlemi ile pamuğa benzer kısa lif elde edilebilmekte ve lif karışımlarında kullanılabilir. Lif demetlerinde lif boyları 30-120 cm'i bulabilmektedir. Keten lifleri ağırlıklarının %8 – 10'u kadar nem absorbe edebilir. Doğal rengi sarımtırak, gri veya esmerdir, ancak ağartılmış keten lifleri oldukça beyaz bir renk ve yumuşak bir tutum kazanır (Hallaçoğlu ve Yazıcıoğlu, 1979).

Tekstil endüstrisinde iplik üretiminde %100 veya karışım olarak kullanılmakta, dokusuz yüzey üretiminde, kompozit ve yağ endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2006) . Kompozitlerde kullanıldığında malzemenin biyo-bozunurluğunu artırarak çevre dostu kompozit üretimine olanak sağlar (Wollerdorf ve ark., 1998).

1.6 Selüloz Ekstraksiyon Yöntemleri

Selüloz polimeri yeşil yapraklı bitkilerin hücre duvarlarında bulunur, mekanik stabilite ve mukavemet sağlar. Bitkisel selüloz doğada hiçbir zaman tek başına bulunmaz, diğer ligno-selülozik maddelerle beraber bulunur. Selüloz fibrilleri öncelikle hemiselüloz, pektin ve proteinlerin dâhil olduğu diğer polimerlerin

matriksine gömülmüş haldedir. Çeşitli bakteriler (*Acetobacter*, *Acanthamoeba* ve *Achromobacter*), algler (*Valonia*, *Chaetomorpha*) ve mantarlar da selüloz sentezlemektedir (Klemm ve ark., 2005; O’Sullivan 1997). Bitkisel yapılardan selülozu izole etmek için aşağıda özetlenen farklı kimyasal yöntemler mevcuttur:

1.6.1 Kraft yöntemi (Sodyum sülfat yöntemi)

Kraft yöntemi, kağıt hamuru ve rejenere selüloz lifi üretiminde kullanılan en yaygın ve en eski yöntemdir. Sodyum sülfat ve sodyum hidroksit kullanılarak selüloz kaynağı (odun yongaları) pişirilir ve yapıdaki lignin sodyum tuzu şeklinde çözünerek uzaklaştırılır (Gierer, 1980).

1.6.2 Sodyum Bisülfid Yöntemi

Kraft (Sodyum sülfat) yöntemine benzer, lignoselülozik malzeme, özellikle odun yongaları sodyum bisülfid çözeltisiyle pişirilerek ligninin sülfone olması sağlanır. Atık yükünün fazla olması sebebiyle yöntem terk edilmiştir (Gierer, 1980).

1.6.3 İyonik çözeltiler ile ekstraksiyon:

İyonik çözeltiler ile lignoselülozik yapılardan, özellikle bitkisel maddelerden selülozu doğrudan çözerek ayrıştırma yöntemidir. Selüloz türevleri oluşturulmadan 1-bütill-3-metilmidazolyum klorür (BMIMCI) veya 1-allil-3- metilmidazolyum klorür (AMIMCI) gibi iyonik çözeltiler kullanılarak doğrudan çözünen selüloz, lignoselülozik yapıdan izole edilir (Jiang ve ark., 2011).

1.6.4 Asit-alkali ekstraksiyon

Bu yöntemde lignoselülozik malzeme kuvvetli bir mineral asitin seyreltik çözeltisiyle pişirildikten sonra alkali çözelti ile nötralize edilir (İbrahim ve ark., 2013).

1.6.5 Soda-Antrakinon Yöntemi

Antrakinon, bazik ortamda karbonhidratlarla redoks tepkimeye girerek yükseltgenir. Selüloz hamuru oluşturmak için hazırlanan alkali çözeltilere çok düşük miktarlarda (%1) eklenen antrakinon, ligninle kimyasal etkileşime girerek delignifikasyon oranını artırmakta ve elde edilen selüloz içeriğini yükseltmektedir. Kraft yöntemine benzer ancak kükürt yerine antrakinon tercih edilmesi atık yükünü düşürmektedir (Jahan ve ark., 2002).

1.6.6 Organik Asitler ve Peroksiasitlerle Delignifikasyon

Yumuşak lignoselülozik (softwood) materyallerden (bitkisel lif atıkları, tahıl sapları ve otsu bitkiler) organik asitler ve ağartma maddeleri kullanılarak sentezlenen peroksiasitlerin kullanılması yöntemiyle selüloz polimerinin izole edilmesi yöntemidir (Young ve ark., 2010).

Tez çalışması kapsamında bitkisel lif atıklarından selüloz ekstraksiyonu için organik asitler ile sentezlenen çeşitli peroksiasitlerle delignifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Peroksiasitler, formik asit ve asetik asit kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntemle elde edilen selüloz numunelerini kıyaslayabilmek amacıyla, bazı örneklerle ayrıca asit-alkali ekstraksiyon yöntemi de uygulanmıştır.

1.7 Çeşitli Bitkisel Liflerden ve Bitkisel Atıklardan Selüloz Elde Etmeye Yönelik Yapılmış Çalışmalar

Bitkilerin yapı taşı olan selüloz yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir polimer olması nedeni ile kâğıt, ambalaj ve rejenere selüloz liflerinin üretiminde uzun yıllardır kullanılan bir hammaddedir. Selülozun sentezi, ekstraksiyonu ve ürüne dönüştürülmesi ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır (O'Sullivan, 1996; Klemm ve ark., 2005). Bununla birlikte günümüzde nano-bilimdeki gelişmeler, nano malzemeler ve bu malzemelerin nano-kompozitlerde kullanımı açısından fibriler yapıda bulunan selülozun mikro-selüloz ve nano-selüloz formları

üzerine yapılan çalışmaların sayısını hızla artırmıştır. Sürdürülebilir ve biyo-bozunabilir karakteri nedeni ile fibriler yapıdaki mikro ve nano selülozların günümüzde takviye malzemesi olarak nanokompozitlerde, membranlarda, biyo-bozunabilir filmler ve ambalajlarda, katkı maddesi olarak gıdalarda, çeşitli amaçlar için kozmetiklerde ve biyoaktif implantlarda kullanımı yaygınlaşmaktadır (Khalil ve ark., 2012; Islam ve Alam, 2014). Aynı zamanda atık selüloz kaynaklarının kompozit malzemeleri için mikro ve nano selüloz formuna dönüştürülerek takviye malzemesi olarak kullanımına yönelik çalışmalar da yapılmaktadır.

Islam ve ark., 2014 yılında yaptıkları derleme çalışmada selüloz mikrolif ve selüloz nano-lif terimlerine açıklık getirerek nano-selüloz eldesinde kullanılan yöntemleri ve nano-selüloz tiplerini incelemişlerdir. Khalil ve ark. (2012) ise sürdürülebilir selüloz nano-lifler üzerine bir derleme çalışma yapmışlardır. Çalışmada selülozun yapısı, ekstraksiyon yöntemleri, modifikasyonlar, sürdürülebilirlik ve nano-selüloz kavramları ele alınmıştır.

Seydibeyoğlu ve Oksman (2008), selülozu mikro ve nano boyutlarda fibrile ederek bu mikro ve nano liflerin termoplastik poliüretan kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerine nasıl etki ettiğini araştırmışlardır. Çalışmada selüloz kaynağı olarak odun kullanmışlar ve fibrilasyon için yüksek basınçlı homojenizatörden yararlanmışlardır.

İbrahim ve ark., (2013) yenilenebilir atık kaynağı olarak muz bitkisi atıklarını ve pirinç saplarını kullanmak suretiyle, bitkisel atıklardan selülozu alkali- asidik yöntemle ayrıştırarak, enzimatik yöntemle mikrokristalin selüloz elde etmişlerdir. Sülfürik asit ve sodyum hidroksit ile selüloz harici bileşenler ayrılmış, ağartma ile hem lignin miktarı düşürülmüş, hem de selülozun fibrilleşmesi sağlanmıştır. Mikro kristalin selüloz eldesi ise selülaz enzimi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Benzer bir çalışma ise Reddy ve Yang (2009) tarafından selüloz kaynağı olarak ipekotu (milkweed) bitkisinin gövdesi kullanılarak yapılmıştır. Tohum lifleri tekstil lifi olarak değerlendirilemeyecek kadar kısa olan bu bitkinin gövde içeriğinin selüloz

oranının yüksek olması sebebiyle selüloz esaslı lif kaynağı olarak kullanılması amaçlanmıştır.

Pelissari ve ark. (2014) ise alkali işlem, ağartma ve asit hidrolizi yöntemiyle muz kabuklarından selüloz nano-lifieldesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. İşlem yapılan numuneden kimyasal işlemlerle etkin biçimde lignin, pektin ve hemiselülozu ayrıştırarak, asit hidrolizi ile nano-selüloz lifleri elde etmişlerdir. Elde edilen numunenin karakterizasyon ve enstrümantal analizleri yapılmıştır.

Selüloz eldesi için atık bitkisel kaynak olarak pirinç çeltiği kullanan Johar ve ark. (2012), alkali işlem ve ağartma ile selülozu ayrıştırıp, asidik işlemle nano-kristalin yapıda selüloz elde etmişlerdir. Pirinç çeltiğinin selüloz oranı %31 iken, alkali işlem ve ağartma yöntemleri takip edilerek elde edilen nano-kristalin malzemenin selüloz oranının %96 olduğu tespit edilmiştir.

Chen ve ark. (2011) kimyasal- ultrasonik yöntemle farklı bitkisel kaynaklardan nano-selüloz eldesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Nano-selüloz eldesi için odun, buğday samanı, bambu bitkisi ve keten liflerini kullanan Chen ve arkadaşları, kimyasal saflaştırma- temizleme ve ardından alkali asidik yöntemle selülozu ekstrakte etmiş, ultrasonik yöntemle fibrilleşmesini sağlayarak selüloz nano-lifleri elde etmişlerdir.

Boş palmye salkımlarını nano selüloz lifi eldesi için bitkisel atık kaynağı olarak kullanan Fahma ve ark. (2010), sülfürik asit yöntemiyle ayrıştırdıkları selülozdan elde edilen nano selüloz liflerinin yapısal özelliklerine hidroliz sürelerinin etkisini araştırmışlardır. Hidroliz süresi arttıkça selülozun polimer yapısının bozulduğunu ve polimerizasyon derecesinin düştüğünü tespit etmişlerdir.

Campos ve ark. (2013), *curaua* (ananas türü bir bitki) ve şeker kamışı küspesi kullanarak, alkali işlem ve ağartma ile selülozu ekstrakte etmiş, ardından enzimatik hidroliz ve ultrasonik işlemle fibrilleşmeyi sağlayarak selüloz nano lifleri elde etmişlerdir. Daha sonra bu iki bitkisel atıktan elde edilen nanolifleri karşılaştırmış,

yöntemde kullanılan kimyasalların hangi bitkisel atığa selüloz içeriği açısından nasıl etki ettiğini incelemişlerdir.

Çeşitli bitkisel kaynaklardan selüloz eldesi üzerine yapılan bu çalışmaların yanı sıra bitkisel liflerden, özellikle de bu liflerin atıklarından selüloz eldesi ve yeniden kullanımı üzerine çalışmalar da günümüzde önem kazanmaktadır. Bu tez çalışmasında sürdürülebilir selüloz eldesinde atık jüt lifleri ve üretim atığı keten iplikleri kullanılmıştır.

Çeşitli bitkisel liflerden selüloz eldesine yönelik literatürde farklı çalışmalar bulunmaktadır. Moran ve ark., (2007), sisal liflerinden iki farklı yöntemle selüloz ekstrakte edip, saflaştırarak nano-selüloz elde etmiş, yöntemlerin avantaj ve dezavantajlarını karşılaştırmıştır ve elde ettikleri selülozun saflığını ticari selülozla karşılaştırmışlardır. Yapılan enstrümantal analizler neticesinde elde edilen selüloz yapısında hemiselüloz ve lignin miktarının eser miktarda olduğunu ve ekstrakte edilen selülozun kristalinitesinin de oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Yöntemler temel olarak alkali ekstraksiyon, ağartma ve asit hidrolizi gibi bilindik işlemlere farklı yardımcı maddeler eklenip ve farklı işlem süreleri uygulanarak belirlenmiştir.

Jahan ve ark. (2010) ise mikrokristalin selüloz eldesi için doğrudan jüt lifini kullanmışlardır. Öncelikle lif içeriğini belirleyip, ardından formik asit-peroksiformikasit yöntemiyle selülozu jüt lifi yapısından ekstrakte ederek asit hidrolizi ile mikrokristalin selüloz yapısı elde etmişlerdir. Oldukça ekonomik ve ulaşılabilir bir hammadde kaynağı olan jütten, katma değeri klasik jüt ürünlerinden daha yüksek bir nihai ürün elde etmeyi amaçlamışlardır. Asidik işlemle selülozu, hemi-selüloz ve ligninden etkin bir şekilde ayırıştırıp, hidrojen peroksit işlemi ile hem saflaştırma hem de ağartma yapmışlardır. Peroksiasitler kullanılarak fibriler yapıda elde edilen selüloz içeriği yüksek malzemelere, asit hidrolizi işlemi uygulanmıştır. Bu şekilde polimerizasyon dereceleri lif üretimine uygun olmayan, ancak, kompozit, gıda gibi endüstrilere oldukça uygun mikro ve nano kristalin selüloz elde edilmiştir.

Wang ve ark. (2009), yaptığı çalışmada, eko-kompozit ve biyo-kompozit olarak kullanılmak üzere jüt liflerini alkali çözelti ve asit buharında saflaştırıp, yüksek basınçlı su jetleri kullanarak mikro ve nanofibriller elde etmişlerdir. %12'lik NaOH ile oda sıcaklığında meriserizasyon yapılmış, asit buharı oluşturmak için HCl kullanılmıştır ve %80'lik NaOH çözeltisi ile yapılan kimyasal işlemi takiben basınçlı su jetleri kullanılarak liflerin mikro ve nano boyutta fibrilleşmesi sağlanmıştır. Kimyasal işlemler jüt lifi yapısındaki lignini arındırmak, fiziksel işlem ise liflerin eksen boyunca açılarak fibrilasyonunu sağlamak üzere uygulanmıştır. Elde edilen mikro ve nano-fibril yapıdaki liflerin, asit buharı sayesinde, geleneksel yöntemlere göre daha uzun lif boylarına sahip olduğunu göstermişlerdir.

Kopania ve ark., (2012), keten ve kenevir bitkisi de dâhil olmak üzere farklı bitkisel atıklardan selüloz eldesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Oldukça yüksek selüloz içeriğine sahip olan keten ve kenevir gövdelerine çeşitli kimyasallar kullanarak selüloz ekstraksiyonu ve saflaştırma işlemi uygulamışlardır. Bitki gövdelerini işlem öncesinde buharlama ve sıcak su ile arındırmış ve sodyum hidroksit/hidrojen peroksit ile hamurlaştırmışlardır. Ardından delignifikasyon için çeşitli yöntemler uygulamışlardır. Malzemenin başlangıç içerikleri, elde edilen ürünlerin içerikleriyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalar, selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarlarının ölçülmesi, alfa-selüloz içeriğinin saptanması, viskozite sayısı ve polimerizasyon derecelerinin ölçülmesi ve pektin miktarının saptanması şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında bitkisel lif atıklarından selüloz ekstraksiyonu için organik asitler ile sentezlenen çeşitli peroksiasitlerle delignifikasyon yöntemi belirlenmiştir. Peroksiasitler, formik asit ve asetik asit ile hidrojen peroksit kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntemle elde edilen selülozu numuneleriyle kıyas yapabilmek bazı örneklerle ayrıca asit- alkali ekstraksiyon yöntemi de uygulanmıştır.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Materyaller

Tez kapsamında ilk olarak tekstil üretim sürecinde açığa çıkan bitkisel lif atıklarının tipi, miktarları ve tekrar kullanılma durumları ile ilgili Türkiye’deki üreticiler dikkate alınarak bir ön çalışma yapılmıştır. Ön çalışmada üreticiler ile yapılan görüşmeler sonucu halı üretimi sırasında atkı ipliği olarak kullanılan jüt liflerinin halı kenarlarında oluşan atıkların oldukça fazla olduğu ve bu atıkların değerlendirilmediği tespit edilmiştir. Makine halısı üretiminde atkı ipliği olarak kullanılan jüt ipliklerin yaklaşık %8’i kenar saçağı olarak atık olmaktadır. 300 milyon m² civarında bir üretim miktarı ile Türkiye dünyanın en büyük makina halısı üreticisi dolayısı ile en fazla jüt atkı ipliği ithal eden ve kullanan ülkesidir (Domotex, 2014; Güneydoğu Anadolu Halı İhracatçıları Birliği, 2011; International Jute Study Group, 2014). Makina halısı üretiminde açığa çıkan jüt lif atıklarının temini için Gaziantep, Kayseri, Ankara ve Manisa illerindeki üreticiler ile görüşülmüş ve çeşitli firmalardan çalışma materyalini oluşturacak üretim atığı jüt iplikleri temin edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan diğer atık kaynağı ise ketenli dokuma üretimi yapan bir firmanın keten atıklarıdır. Türkiye’de giysilik ve ev tekstili olarak %100 keten veya keten karışımı ürünlerin üretimi de oldukça yaygındır.

Tez kapsamında selüloz ekstrakte etmek için kullanılan halı atığı jüt lifleri Royal Halı A.Ş.’den, keten iplikler ise MBT Tekstil’den üretim atığı şeklinde tedarik edilmiştir. Atık jüt ve keten lifleri Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.1 Halı kenarı atık jüt lifleri



Şekil 2.2 Atık keten lifleri

Çalışma kapsamında yapılan işlemler ve ölçümler için kullanılan kimyasallar Tablo 2.1 'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Çalışma kapsamında yapılan işlemler ve ölçümler için kullanılan kimyasallar

Kimyasal madde adı	Temin edilen firmalar
Alfa Selüloz	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Etilen diamintetra asetik asit (EDTA)	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Formik asit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Asetik Asit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Etanol	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Benzen	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Aseton	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Hidroklorik asit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Sülfürik Asit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Hidrojen peroksit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Sodyum klorit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika

Çalışma kapsamında yapılan işlemler ve ölçümler için kullanılan cihazlar Tablo 2.2 'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Çalışma kapsamında yapılan işlemler ve ölçümler için kullanılan cihazlar

Cihaz adı	Cihaz markası
Etüv	NÜVE,Ankara,Türkiye
Manyetik Karıştırıcı	İKA,Staufen, Almanya
Mantolu Isıtıcı	İKA,Staufen, Almanya
Hassas Terazı	Ohaus, Nänikon, İsviçre
Viskozimetre	Camlab, Bath, Birleşik Krallık (UK)
Termostatik Su Banyosu	Memmert, Almanya

2.2 Metod

2.2.1 Bitkisel Liflerde İçerik Belirleme

Bitkisel liflerinin kimyasal içeriklerinin belirlenmesinde Zhang ve arkadaşlarının çalışmasında tarif edilen Çin Tekstil Endüstrisi Standardı uygulanmıştır (Zhang ve ark., 2013).

Bitkisel lif atıkları 105° C'de 6 saat kurutulup, desikatörde 2 saat bekletilerek sabit ağırlığına getirilmiş (W_0), daha sonra %70'lik etanol çözeltisiyle yıkanıp kurutulmuştur. Pektin içeriğini belirlemek için %0,5'lik EDTA (etilen daimin tetra asetik asit) çözeltisi ile manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 30 dk süreyle karıştırılarak işlem yapılmıştır. Saf su ile durulanıp süzildükten sonra tekrar 105° C'de 6 saat kurutulup ağırlığı ölçülmüştür (W_1).

$$\% \text{ Pektin} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Liflerin hemiselüloz içeriğini belirlemek için bir sonraki aşamada pektinden arındırılmış numuneler asetonla yıkanıp, saf suyla durulanıp kurutulmuş ve 0,5 M HCl ile manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile kaynama noktasında 60 dk işlem yapılmıştır.

Saf su ile durulanıp süzildükten sonra etüvde 105°C’de 6 saat kurutulup, desikatörde 2 saat bekletilerek ağırlığı ölçülmüştür (W_2).

$$\% \text{ Hemiselüloz} = \frac{W_1 - W_2}{W_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Selüloz içeriği belirlenmek üzere %72’lik sülfürik asit çözeltisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilen lifler, daha sonra süzülüp durularak kurutulmuş ve ağırlıkları ölçülmüştür (W_3)

$$\% \text{ Selüloz} = \frac{W_2 - W_3}{W_0} \times 100 \quad (2.3)$$

Sülfürik asit işlemi ile Klason lignin miktarı da hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Lignin} = \frac{W_3}{W_0} \times 100 \quad (2.4)$$

Jüt liflerinin kimyasal içeriğinin tayini için yapılan deneysel çalışmalarda selüloz oranı %63,5; hemiselüloz oranı %20,1; lignin oranı % 13,8 ve pektin oranı %2,6 olarak tespit edilmiştir.

Keten liflerinin kimyasal içeriği ise %78 selüloz, %13 hemiselüloz, %9 lignin olarak tespit edilmiştir. Her iki lifin de çok yüksek oranda selüloz içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

Lif içerikleri belirlendikten sonra selüloz ekstraksiyonuna ön hazırlık olarak ön temizleme ve yağsı-mumsu maddeler ile haşıl maddelerinden arındırma işlemi uygulanmıştır.

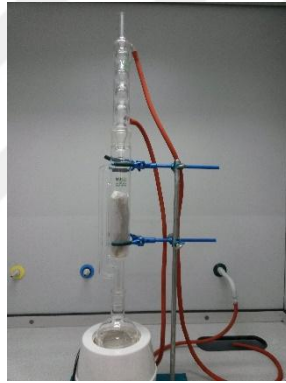
2.2.2 Atık Liflerde Ön Temizleme İşlemi

Jüt liflerinin ve keten liflerinin delignifikasyon ve ekstraksiyon işlemlerinden önce suda çözünebilen maddeleri uzaklaştırmak üzere saf su ile 2 saat süre ile

manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda ön temizleme işlemi yapılmıştır. Yıkanan lifler süzülerek etüvde 105⁰C’de 6 saat süreyle kurutulmuştur (Erdoğan ve Duran, 2016).

2.2.3 Liflerden Yağsı Mumsu Maddelerin Temizlenmesi

Jüt liflerinin ve keten ipliklerinin üzerinde bulunan yağsı mumsu maddelerin ve haşıl, suda çözünmeyen maddelerden uzaklaştırmak için işlem yapılmıştır. İşlem 2:1 benzen/etanol (v/v) çözeltisi ile mantolu ısıtıcıda, sokslet aparatı ile geri soğutmalı biçimde, 4 saat süre ile yapılmıştır (Şekil 2.3). İşlem sonrası çözelti tekrar kullanılmak üzere depolanmıştır. İşlemden sonra %70’lik etanol çözeltisi ile yıkanıp, saf su ile durulanan jüt lifleri süzülerek etüvde 105⁰C’de 6 saat süreyle kurutulmuştur (Erdoğan ve Duran, 2016).



Şekil 2.3 Liflerden yağsı mumsu maddelerden temizlenmesi

2.2.4 Ekstraksiyon İşlemleri

Literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak ve yapılan ön denemeler neticesinde ekstraksiyon yöntemlerinden organik asitler ile ekstraksiyon yöntemi tercih edilmiştir. Bu metot özellikle sert olmayan bitkilerden selüloz ekstraksiyonu için uygulanan bir yöntemdir. Dolayısıyla bu tez çalışması kapsamında materyal olarak seçilen jüt ve keten lif atıklarına bu yöntem uygulanmıştır. Ayrıca karşılaştırma yapmak için asit- alkali ekstraksiyon da atık liflere uygulanarak selüloz elde edilmiştir. Yöntemlerin detayları aşağıda verilmiştir.

2.2.4.1 Organik Asitler ve Peroksiasitler ile Ekstraksiyon

Bu yöntemde organik asitler ile işleme tabi tutulan bitkisel lif atıkları daha sonra peroksiasitler ile muamele edilmiş ve ardından ağartma uygulanmıştır. Organik asit olarak formik asit ve asetik asit tercih edilmiş, peroksiasit sentezinde ise seçilen organik asitlerle birlikte hidrojen peroksit kullanılmıştır.

Formik asit ile lignin-hemiselüloz bağları hidrolize olurken, hemiselüloz asetik asit ve şekere dönüşmektedir (Muurinen, 2010).

Organik asitler bitkisel yapıdaki hemiselülozu giderirken, organik asitlerin peroksiasitleri delignifikasyonu sağlamaktadır. Lignin fenol esaslı bir bileşiktir ve peroksiasitlerin sentezinde kullanılan ağartma maddeleri fenolik grupları kırarak yapıdan ayrılmasını sağlamaktadır (Jahan ve ark., 2006). Peroksiformik asit lignini okside edip daha hidrofilik olmasını sağlar, bu sayede ligninin çözünürlüğü artar. Ancak selüloz ve diğer polisakkaritlerle etkileşime girmez, oldukça seçici bir kimyasal bileşiktir (Muurinen, 2010).

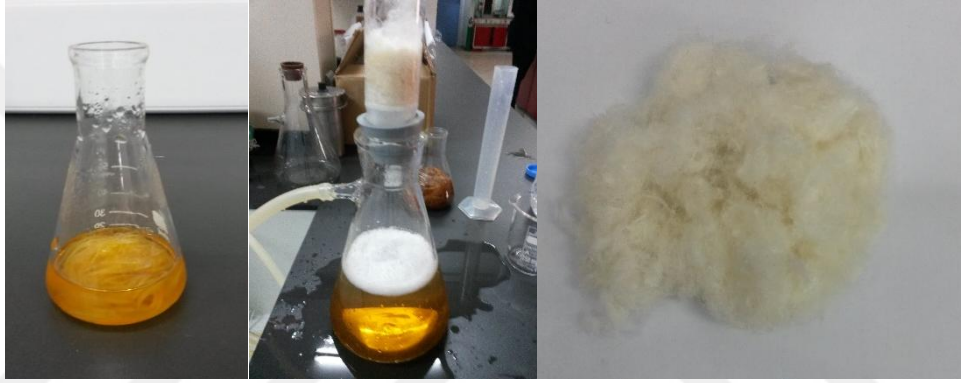
Formik asit, hidrojen peroksit ile oto-katalitik bir tepkimeye girerek peroksiasit sentezinin oluşmasına izin verir. Böylece kuvvetli mineral asitlerin katalizörlüğüne gerek kalmamaktadır (Sahin ve ark., 2008). Ancak asetik asit peroksiasit tepkimesine bir katalizör eşliğinde girmektedir. Kuvvetli mineral asitlerinin (hidroklorik asit, sülfürik asit gibi) selüloz yapısını parçaladığı bilinmektedir (Kham ve ark., 2005) Formik asit proton donörü olarak bu sebeple kullanılmıştır.

2.2.4.2 Formik Asit/ Peroksiformik Asit Yöntemi

Formik asitle işleme tabi tutulacak bitkisel lif atıkları, temizlenmiş ve yağsı-mumsu maddelerden arındırılmıştır. Çalışmada selülozun ekstraksiyonu için öncelikle formik asit-peroksiformik asit yöntemi uygulanmıştır. İşlemde çözelti-lif oranı 20 (hacim/ağırlık) olarak belirlenmiş, 90% (v/v) formik asit ile 120 dakika süreyle kaynama sıcaklığında muamele edilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda, karışım

süzülmüş. Formik asitle yıkanmış, sıcak distile su ile durulanmıştır. (Jahan ve ark., 2011)

Formik asitle işlem gören lifler delignifikasyon için peroksiformik asit ile muamele edilmiştir. Peroksiformik asit çözeltisi, %90 (v/v) formik asit ve toplam çözeltinin %4'ü hidrojen peroksit ile hazırlanmıştır. Reaksiyon, termal dengede su banyosunda gerçekleştirilmiştir. 120 dakika sonunda çözelti süzülerek lifler nötrleşene kadar saf su ile yıkanmıştır (Şekil 2.4). Yöntem Jahan ve arkadaşlarının çalışmasından adapte edilmiştir.



Şekil 2.4 Peroksiformik asit işlemi sonrasında jüt lifleri

Elde edilen hamurun ağartma işlemi %10'luk (w/v) hamur konsantrasyonu ile yapılmıştır. Çözelti pH'ının 11 olması için 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Ağartma işlemi, 60⁰C sıcaklıkta, 1 saat süreyle %35'lik hidrojen peroksit ile gerçekleştirilmiştir. Ağartma sonrası elde edilen selüloz örneği Şekil 2.5'de görülmektedir.



Şekil 2.5 Ağartma sonrası elde edilen selüloz numunesi

Tez çalışması kapsamında firmalardan temin edilen bitkisel lif atıklarından hem jütten hem de ketenden formik asit/ peroksiformik asit yöntemi ile selüloz ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen selüloz örneklerine sırası ile JS1 ve KS1 kodları verilerek analiz ve değerlendirmeler yapılmıştır. Bitkisel lif, hububat sapları veya kabukları gibi yumuşak ligno-selülozik maddelerde selüloz ekstraksiyonu için giriş kısmında da belirtildiği üzere genellikle formik asit/ peroksiformik asit yöntemi tercih edildiğinden bundan sonraki ekstraksiyon yöntemleri karşılaştırma amacı ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.4.3 Formik Asit/Asetik Asit Peroksiasetik Asit Yöntemi

Temizlenmiş ve yağsı mumsu maddelerden arındırılmış atık jüt lifleri öncelikle asetik asit ve formik asit çözeltisiyle işleme tabi tutulmuştur. Çözelti %90 (v/v) (hacim/hacim) formik asit ve %100 (hacim/hacim) asetik asit ile asetik asit/formik asit/su 60/20/20 oranında hazırlanmıştır. Çözelti-lif oranı 20 (v/w – hacim/ağırlık) olarak belirlenmiştir. Çözelti 120 dakika süreyle kaynama sıcaklığında muamele edilmiştir (Kham ve ark., 2005). Reaksiyon süresi sonunda, karışım süzölmüş, sıcak distile su ile durulanmış ve nötralize edilmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Asetik asit/Formik asit işlemi sonrası jüt lifleri

Peroksiasetik asit çözeltisi, %90 (v/v) (hacim/hacim) formik asit ve %100 (hacim/hacim) asetik asit ile asetik asit/formik asit - 60/20 oranında ve toplam çözeltinin %4'ü hidrojen peroksit olacak şekilde hazırlanmıştır. Reaksiyon, termal

dengede su banyosunda gerçekleştirilmiştir. 120 dakika sonunda çözelti süzülerek lifler nötrale edilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Peroksiasetik asit işlemi sonrası jüt lifleri

Elde edilen hamurun ağartma işlemi %10'luk hamur konsantrasyonu ile yapılmıştır. Çözelti pH'ının 11 olması için 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Ağartma işlemi, 60°C sıcaklıkta, 1 saat süreyle %35'lik hidrojen peroksit ile gerçekleştirilmiştir. Jüt atıklarından bu yöntem ile ekstrakte edilen selüloza JS2 kodu verilerek analiz ve değerlendirmeler yapılmıştır.

2.2.4.4 Asit Alkali Yöntemi

Temizlenmiş ve yağsı mumsu maddelerden arındırılmış atık jüt ve keten lifleri öncelikle %4 (ağırlık/hacim) oranında sülfürik asit çözeltisiyle 120 dk. süreyle 90°C'de işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonrasında yıkanarak nötrale edilen liflere %5 (ağırlık/hacim) oranında potasyum hidroksit çözeltisiyle alkali işlem yapılmıştır. Alkali işlemden sonra tekrar yıkanarak nötrale edilen liflere sodyum klorit ağartması yapılmıştır. Çözelti %3 (ağırlık/ağırlık) oranında NaClO₂ ile hazırlanmış ve asetik asit ile ortam pH'ının 4,5 olması sağlanmıştır (Batteazzore ve ark., 2014). Ağartmadan sonra örnek tekrar yıkanarak nötrale edilip kurutulmuştur. Jüt ve keten atıklarından bu yöntem ile ekstrakte edilen selüloza JS3 ve KS2 kodları verilerek analiz ve değerlendirmeler yapılmıştır.

Tez çalışması kapsamında selüloz ekstraksiyonu için bitkisel lif atıklarına uygulanan farklı yöntemler ve bu yöntemler sonucu elde edilen selülozlara analiz ve değerlendirmelerde kullanılmak üzere verilen kodlar Tablo 2.3’de özetlenmiştir.

Tablo 2.3 Selüloz ekstraksiyon yöntemleri ve örnek kodları

Örnek	Ekstraksiyon Yöntemi	Örnek Kodu
Jüt Atığı	Formik Asit/ Peroksiformik Asit	JS1
	Formik Asit/ Asetik Asit/ PeroksiasetikAsit	JS2
	Asit Alkali	JS3
Keten Atığı	Formik Asit/ Peroksiformik Asit	KS1
	Asit Alkali	KS2
α -selüloz	Ticari Selüloz (Sigma-Aldrich)	S

2.2.5 Karakterizasyon Analizleri ve Değerlendirme Yöntemleri

Elde edilen selüloz numunelerinin karakterizasyonu için öncelikle polimerizasyon değeri ölçülerek, ticari alfa selüloz ile karşılaştırılmıştır. Yapısal karakterizasyon için Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) ve X-Işını Kırınım (XRD) analizleri uygulanmıştır. Termal analizler ise Diferensiyal Termal Analiz (DTG-TGA) ile gerçekleştirilmiştir. Geri kazanılan ve ticari alfa selülozun nem alma özellikleri de gravimetrik yöntem ile ölçülerek karşılaştırılmıştır. Analizlerin bir kısmı tez çalışması kapsamında hizmet alımı şeklinde yapılmış bir kısmı ise bölüm laboratuvar olanaklarından faydalanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.1 Polimerizasyon Derecesinin Hesaplanması

Atık jüt liflerinden peroksiasitler ve asit-alkali yöntemle elde edilen selüloz ve Sigma-Aldrich’ten temin edilen ticari alfa selüloz numunelerinin polimerizasyon dereceleri viskozite ölçümü ile hesaplanmıştır. Viskozite ölçümü ViscoSytem AVS470 viskozimetre ölçüm cihazında 20⁰ C’ de gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Viskozite ölçümü ile polimerizasyon derecesinin hesaplanması

Numunelerin polimerizasyon derecesinin ölçülmesi için demir (III) sodyum tartarat kompleks (EWNN mod NaCl) çözeltisi hazırlanarak, öncelikle çözeltinin daha sonra selüloz numunelerinin çözünmüş olduğu çözeltilerin Ubbelohde cam kapilar viskozite ölçüm tüpü ile akış süreleri hesaplanmış ve bu zaman değerleri kullanılarak özgül viskoziteleri Shulz-Blaschke denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Denklem 2.5 ve 2.6'da C, çözelti derişimi; t_0 çözeltinin akış süresi, t ise selüloz numunelerin çözünmüş halde bulunduğu çözeltilerin akış süresini, $[\eta]$ özgül viskoziteyi ifade etmektedir. $k_\eta = 0,339$ olarak alınmıştır.

$$[\eta] = \frac{(\eta_{rel}-1)/c}{1+k_\eta(\eta_{rel}-1)} \quad (2.5)$$

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (2.6)$$

Yöntem DIN 54270 standardından adapte edilmiş, polimerizasyon derecelerinin hesaplanması için ise Mark-Houwink denklemleri kullanılmıştır. Kullanılan çözelti ve selüloz için sabitler $K = 1,72 \times 10^{-3}$ ve $a = 1,01$ olarak alınmıştır.

$$\eta = K \times M^a \quad (2.7)$$

$$DP = \frac{M_{polimer}}{M_{monomer}} \quad (2.8)$$

2.2.5.2 FTIR Analizi

Bitkisel lif atıklarından çeşitli yöntemlerle elde edilen selüloz ve Sigma-Aldrich'ten temin edilen ticari alfa selüloz numunelerinin kızılötesi spektral ölçümleri 400–4000 cm⁻¹ dalga aralığında 2 cm⁻¹ çözünürlükte (% absorbans) Perkin Elmer Spectrum BX cihazı ile yapılmıştır.

2.2.5.3 XRD Analizi

Bitkisel lif atıklarından çeşitli yöntemlerle elde edilen selüloz ve Sigma-Aldrich'ten temin edilen ticari alfa selüloz numunelerinin XRD analizleri 40kV ve 36 mA' da çalışabilen, CuK α ışın kaynağına sahip Rigaku D/Max 2200 X-ışınları kırınım cihazında gerçekleştirilmiştir.

Her bir selüloz numunesi için 2°-80° (2 θ) açıları arasında tarama yapılmıştır. Selüloz numunelerinin kristalinite indeks değerleri (CrI) aşağıda gösterilen Segal ampirik metoduna göre hesaplanmıştır (Segal ve ark., 1959; Seki ve ark., 2013):

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (2.9)$$

I_{002} , 2 θ =22-23° açıları arasında yer alan, lifteki amorf ve kristalin materyalleri gösteren difraksiyon pikinin maksimum yoğunluğunu ifade etmektedir. I_{am} ise 2 θ =18-19° açıları arasında yer alan, lif içerisindeki sadece amorf materyalleri gösteren difraksiyonunun minimum yoğunluğunu ifade etmektedir (Morshed ve ark., 2010; Seki ve ark., 2013).

2.2.5.4 DTG-TGA Analizi

Bitkisel lif atıklarından çeşitli yöntemlerle elde edilen selüloz ve Sigma-Aldrich'ten temin edilen ticari alfa selüloz numunelerinin termal stabilitesini incelemek amacı ile DTG-TGA analizi yapılmıştır. Analiz Perkin Elmer STA 6000

marka termogravimetrik analiz cihazında azot ortamında yapılmıştır. Tarama 25°C-600°C sıcaklıkları arasında 10°C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.5 Nem İçeriğinin Belirlenmesi

Bitkisel lif atıklarından çeşitli yöntemlerle elde edilen selüloz ve Sigma-Aldrich'ten temin edilen ticari alfa selüloz numunelerinin nem içeriği ASTM D 629-08 standardına göre gravimetrik yöntem ile belirlenmiştir.

20± 2 °C sıcaklıkta ve %65± 2 bağıl nem ortamında 24 saat süreyle kondisyonlanan numunelerin ağırlık ölçümleri hassas terazi ile yapılmıştır. Daha sonra 6 saat süreyle 105°C'de etüvde ve 30 dk. süreyle desikatörde bekletilen numunelerin ağırlıkları hassas terazi ile ölçülerek ağırlık kaybı yüzdesel olarak hesaplanmıştır.

BÖLÜM ÜÇ

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında bitkisel lif atıklarından elde edilen örneklerle gerçekleştirilen analizler ve testler sonucu elde edilen veriler ile bunların değerlendirmeleri aşağıdaki kısımlarda verilmiştir. Atık jüt ve keten liflerinden elde edilen selülozun özelliklerinin değerlendirilmesi ticari olarak temin edilen alfa selülozun analiz sonuçları ile karşılaştırılarak verilmiştir.

3.1 Polimerizasyon Derecesi (PD) Ölçümleri

Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun polimerizasyon derecesi ölçüm sonuçları Tablo 3.1’de görülmektedir.

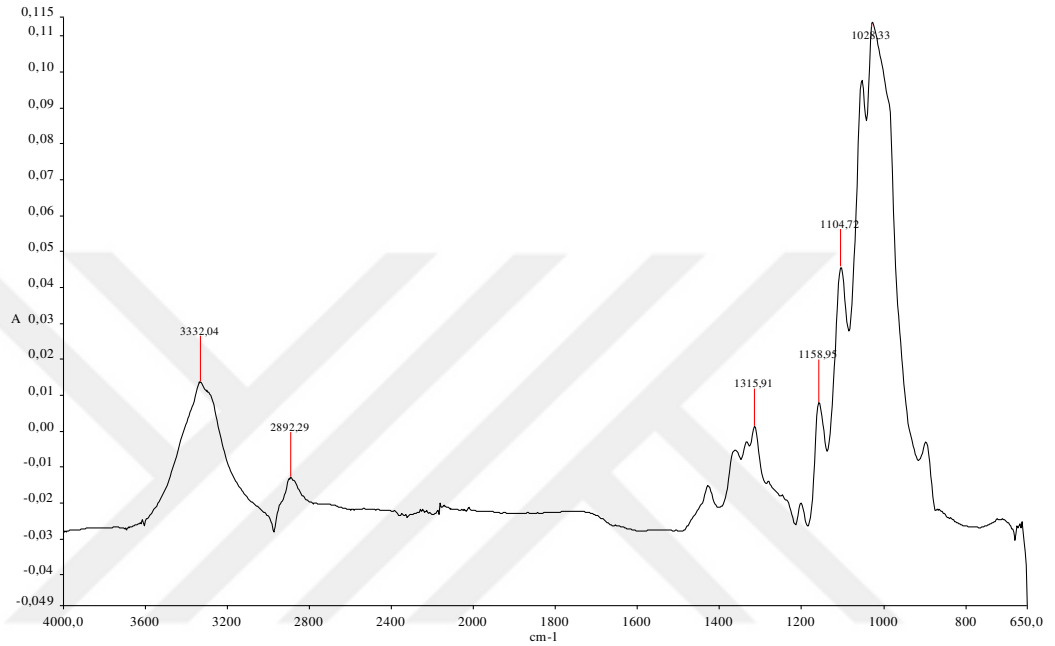
Tablo 3.1 Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun polimerizasyon derecesi

Örnekler	PD
JS1	1066
JS2	739
JS3	1177
S	873

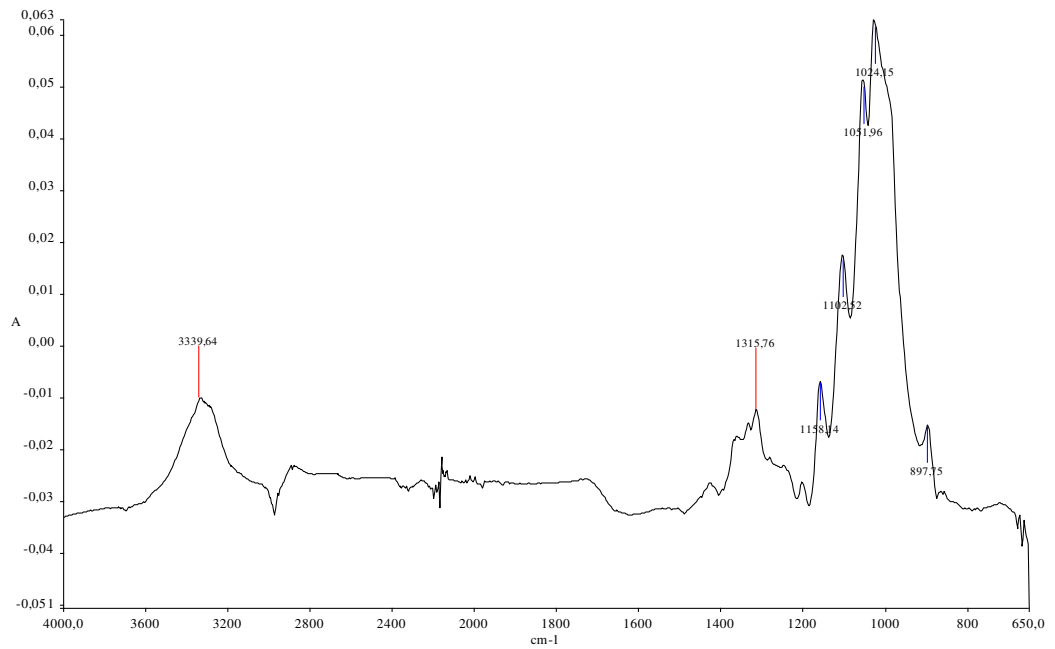
Tablo 3.1’deki sonuçlar incelendiğinde formik asit/peroksiformik asit yöntemi ile ekstrakte edilen JS1 örneğinin ve asit-alkali yöntemi ile ekstrakte edilen JS3 örneğinin polimerizasyon derecelerinin ticari alfa selülozdan daha yüksek olduğu görülmektedir. Formik asit/perasetik asit yöntemi ile elde edilen JS2 örneğinin polimerizasyon derecesi ise ticari selüloza daha yakın bulunmuştur. Polimerizasyon derecelerindeki farklılığın sebebi hem uygulanan ekstraksiyon yöntemi hem de kaynak bitkilerdeki selülozun farklı polimerizasyon derecesinde olmasından kaynaklanmaktadır. Keten liflerinden elde edilen numuneler için polimerizasyon derecesi ölçümleri aynı yöntem ile gerçekleştirilmediğinden sonuçlarda bu örneklerin değerlerine yer verilmemiştir.

3.2 Elementel Analiz Sonuçları – FTIR

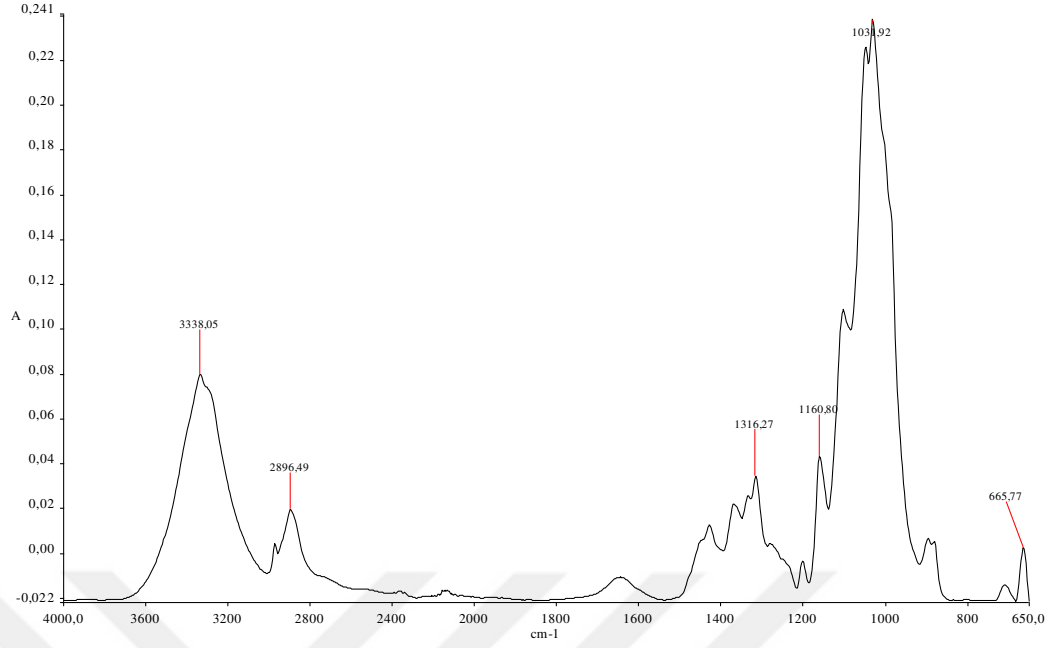
Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun yapısındaki fonksiyonel grupları ile bağ enerjilerini incelemek ve karşılaştırmak için uygulanan FTIR analizi sonuçları Şekil 3.1-3.6 arasında görülmektedir



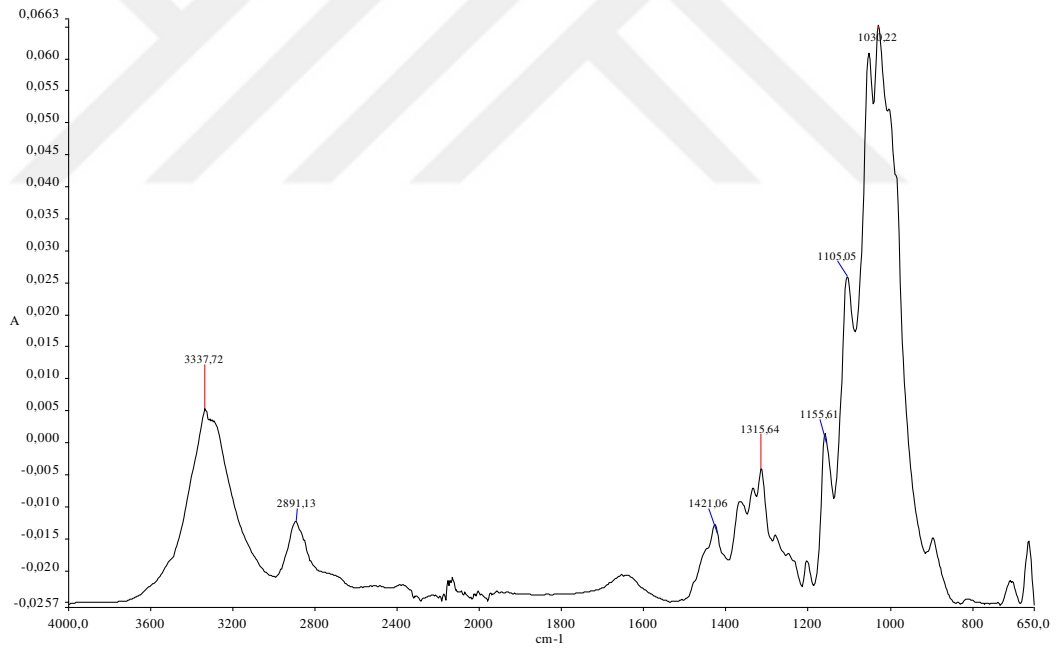
Şekil 3.1 JS1 örneği FTIR spektrumu



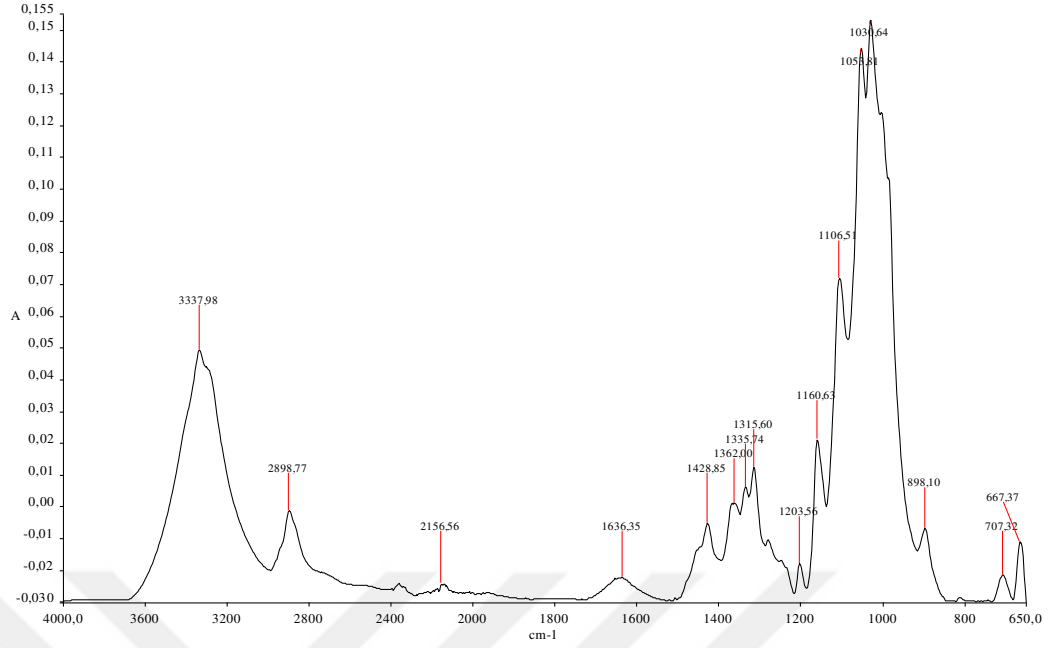
Şekil 3.2 JS2 örneği FTIR spektrumu



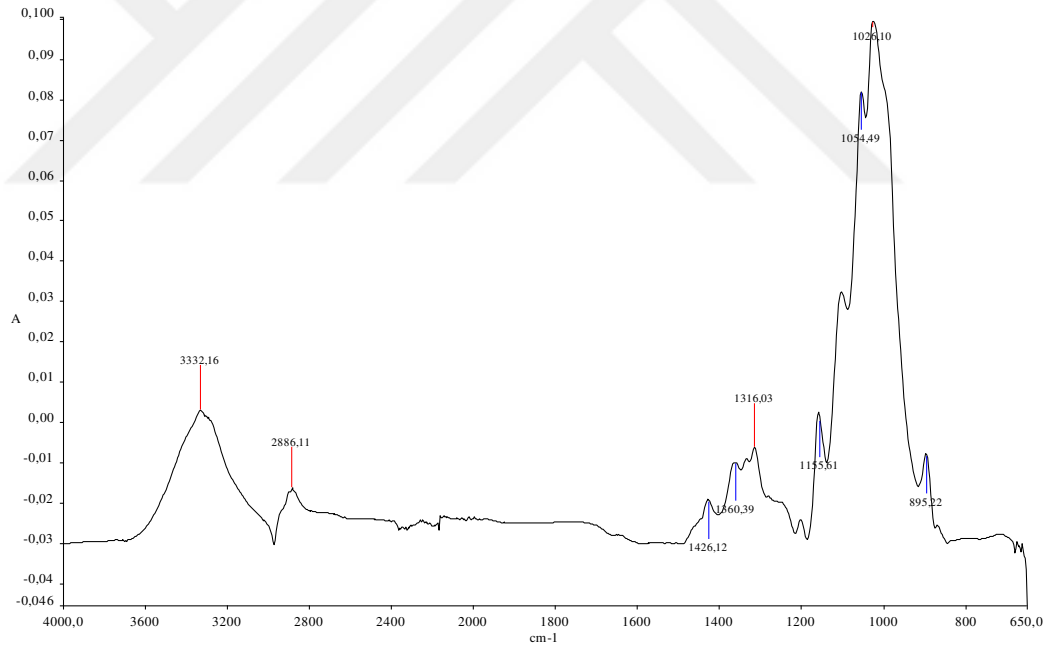
Şekil 3.3 JS3 örneği FTIR spektrumu



Şekil 3.4 KS1 örneği FTIR spektrumu



Şekil 3.5 örneği KS2 FTIR spektrumu



Şekil 3.6 S örneği FTIR spektrumu

Şekil 3.1-3.6 arasında verilen FTIR spektrumlarında 3000-3600 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon bantlarında tespit edilen pikler O-H gerilim titreşimlerini ve alkol gruplarını göstermektedir (Seki ve ark., 2013; Rahman ve ark., 2015). Spektrumlardan alfa selülozun OH gruplarının piklerinin 3332 cm^{-1} de olduğu görülürken farklı bitkisel lif atıklarından çeşitli yöntemler ile elde edilen selülozlarda

JS1 için 3332, JS2 için 3339, JS3 için 3338, KS1 ve KS2 için 3337 cm^{-1} de olduğu görülmektedir. Bu aralıktaki piklerin yoğunluğu tüm numuneler için benzerdir.

Alfa selülozda C-H grupları gerilimi veya CH_2 ve CH_3 titreşimlerinin (Bulut ve Akşit, 2013) varlığı 2886 cm^{-1} absorpsiyon bandında oluşurken, farklı bitkisel lif atıklarından çeşitli yöntemler ile elde edilen selülozlarda bu band JS1 için 2892, JS3 için 2846, KS1 için 2891 ve KS2 için 2898 cm^{-1} de saptanmıştır. Formik asit asetik asit yöntemi ile yapılan işlemde elde edilen JS2 kodlu örnekte bu band ölçümünden kaynaklı olarak belirgin olarak yer almamış ters yönlü görülmüştür.

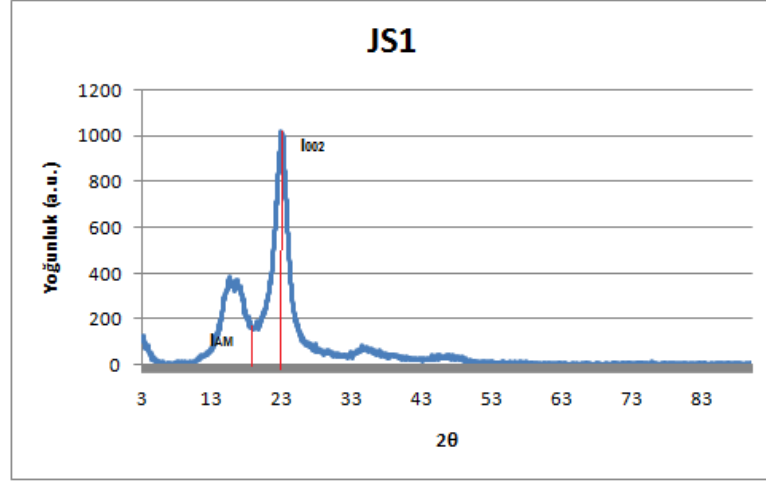
1200 ile 1400 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon bantlarında tespit edilen eter, ester ve alkol gruplarında bulunan $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gruplarının eksenel asimetric gerilimlerini gösteren pikler tüm örnekler için benzerdir. Tüm örneklerde 1315 cm^{-1} absorpsiyon bandında görülen pik ise selülozdaki azo bileşiğindeki NO_2 'nin simetrik deformasyonu ile açıklanabilir (Rahman ve ark., 2015).

Tüm örneklerin FTIR spektrumlarında 1024-1032 cm^{-1} absorpsiyon bantlarında görülen pikler selülozdaki halkalı alkol grupları benzerlik göstermektedir (Seki, 2009).

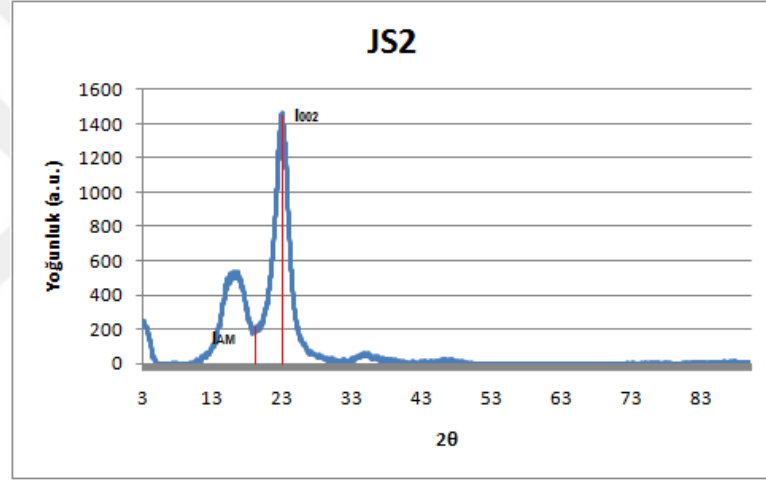
FTIR analizi sonuçları; farklı ekstraksiyon yöntemleri ile bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ile ticari alfa selülozun benzer elementel özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

3.3 Yapısal Analiz Sonuçları – XRD

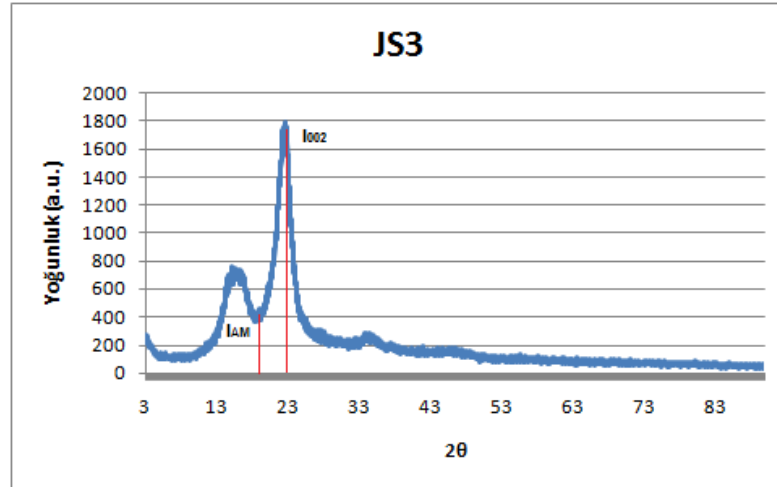
Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun kristal yapılarını incelemek ve karşılaştırmak için uygulanan XRD testi sonuçları Şekil 3.7-3.12 arasında görülmektedir.



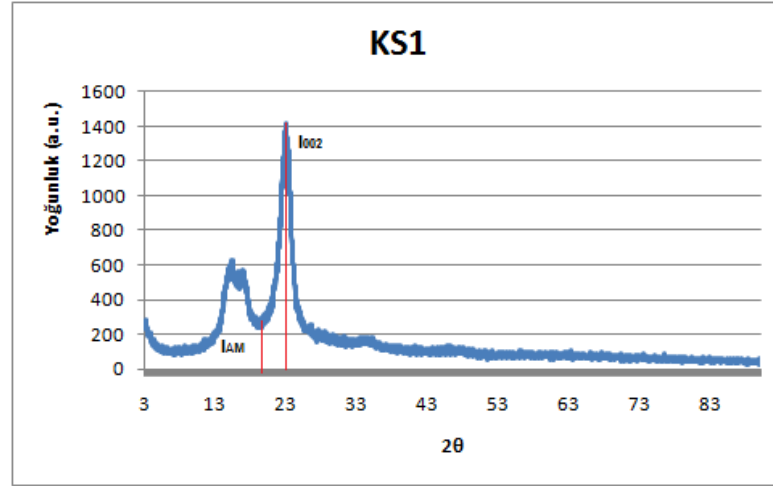
Şekil 3.7 JS1 örneği XRD grafiği



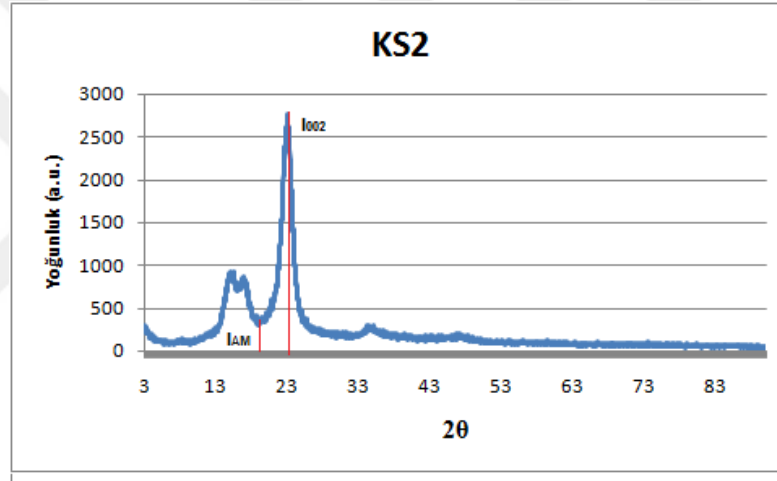
Şekil 3.8 JS2 örneği XRD grafiği



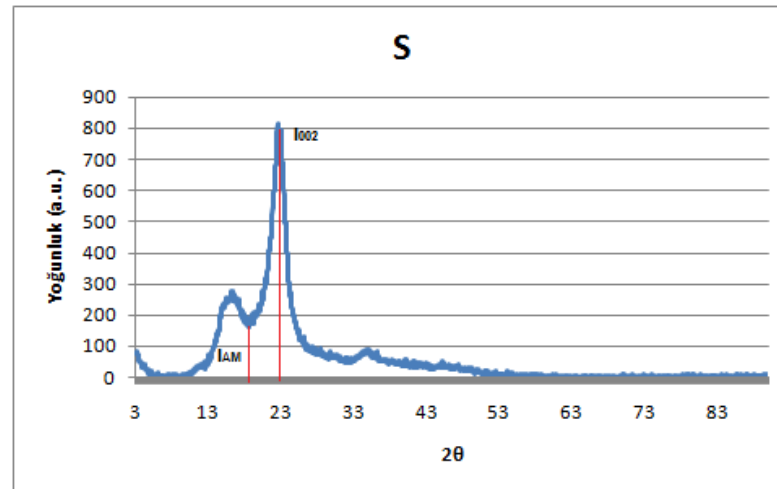
Şekil 3.9 JS3 örneği XRD grafiği



Şekil 3.10 KS1 örneği XRD grafiği



Şekil 3.11 KS2 örneği XRD grafiği



Şekil 3.12 S örneği XRD grafiği

Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun XRD grafikleri incelendiğinde, eğrilerde görülen $2\theta = 22-23^\circ$ (002) ve $2\theta = 16-17^\circ$ (110) pikleri, selüloz I yapısının tipik difraksiyonunu göstermektedir (Erdoğan U.H. ve ark., 2016).

(110) ve (002) kristal yüzeylerini gösteren piklerin şiddetleri örnekler için farklılık göstermektedir. Ticari selüloz mikrokristalin yapıda olduğundan en düşük pik şiddeti bu örnekte ölçülmüştür. Bitkisel lif atıklarından elde edilen örneklerin pik şiddetleri incelendiğinde en yüksek şiddetin KS2 ve JS3 kodlu asit alkali ekstraksiyon yöntemi ile üretilen örneklerde olduğu, en düşük şiddetin ise JS1 kodlu formik/peroksiformik asit ekstraksiyon yöntemi ile üretilen örnekte olduğu belirlenmiştir.

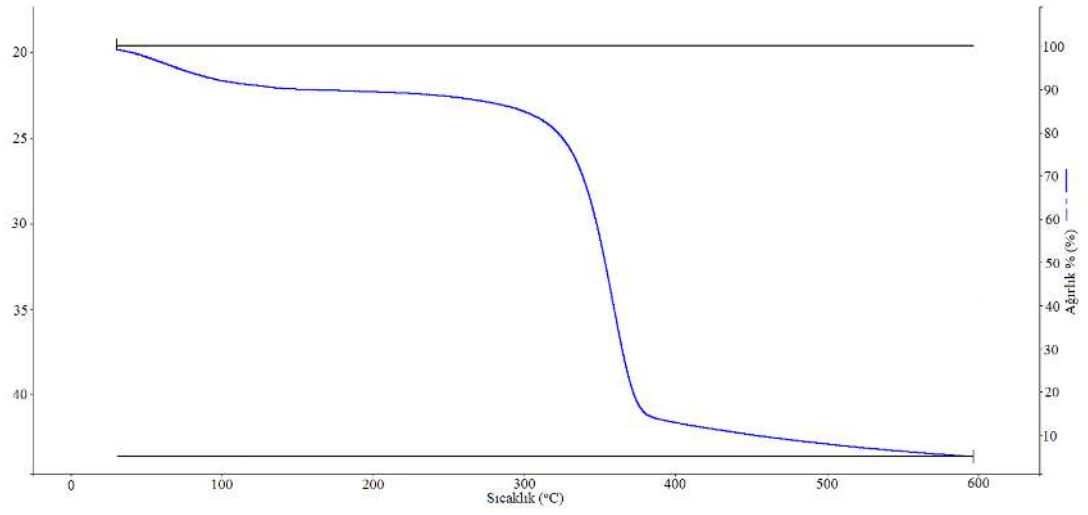
Elde edilen selüloz numunelerinin Segal metoduna göre yüzde kristalinite değerleri hesaplandığında ise birbirlerine oldukça yakın değerler gözlemlenmiştir. Numunelerin yüzde kristalinite değerleri Tablo 3.2 'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Selüloz numunelerinin kristalinite indeksleri

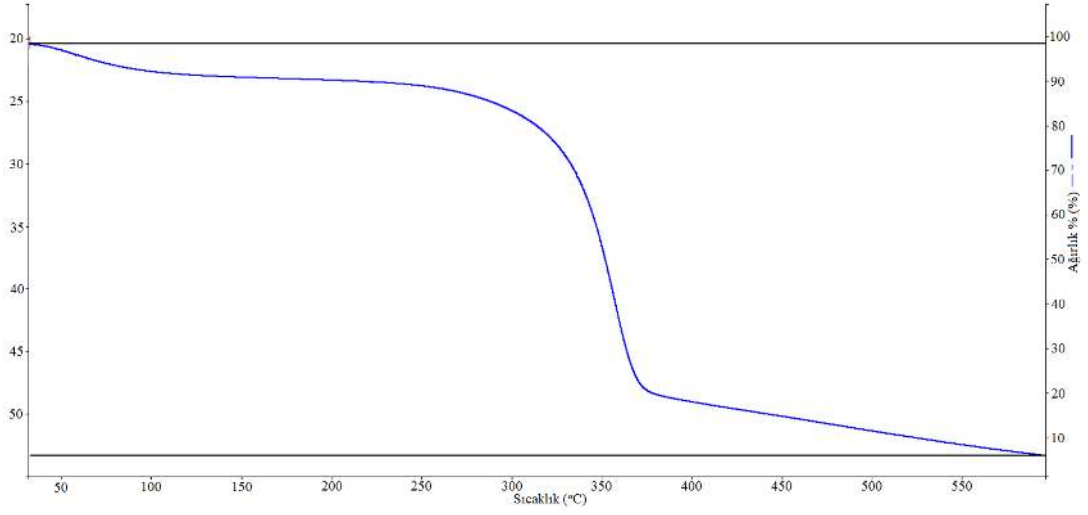
Numune	CrI (%)
JS1	62,30
JS2	64,75
JS3	58,48
KS1	55,42
KS2	67,11
S	68,55

3.4 Termal Analiz Sonuçları (DTG-TGA)

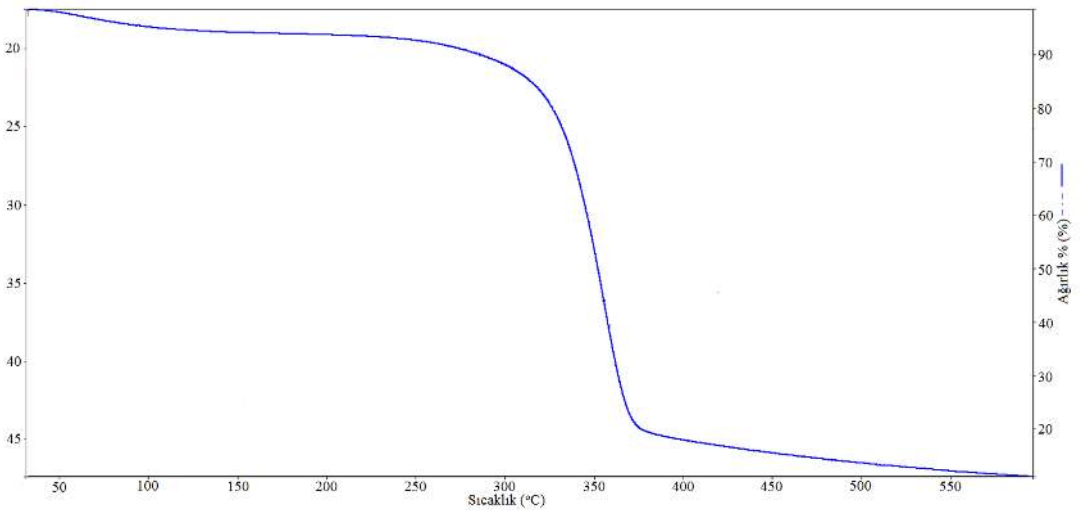
Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun TGA grafikleri Şekil 3.13- 3.18 arasında verilmiştir. Termal analiz DTG sonuçları ise Tablo 3.3'de görülmektedir.



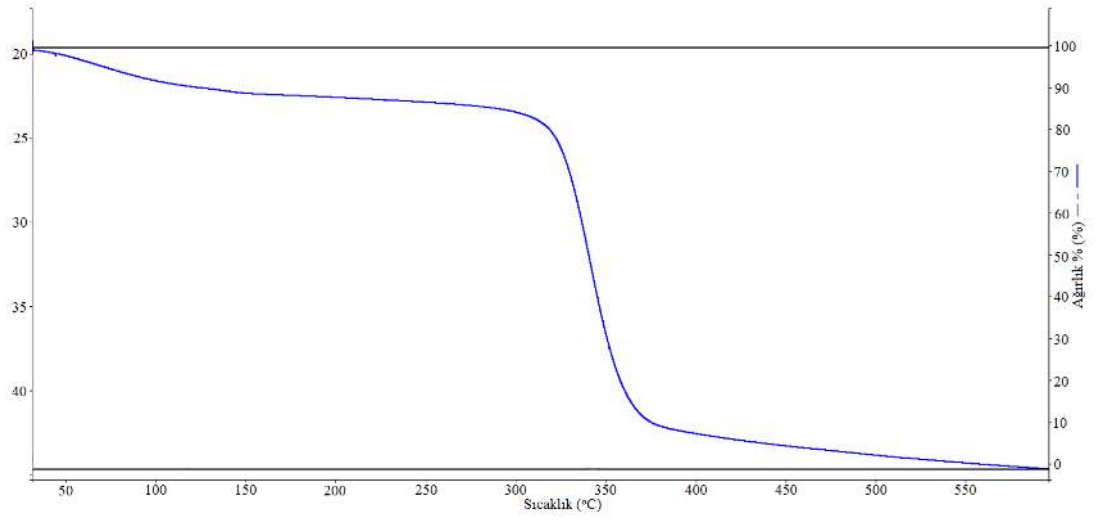
Şekil 3.13 JS1 örneği TGA grafiği



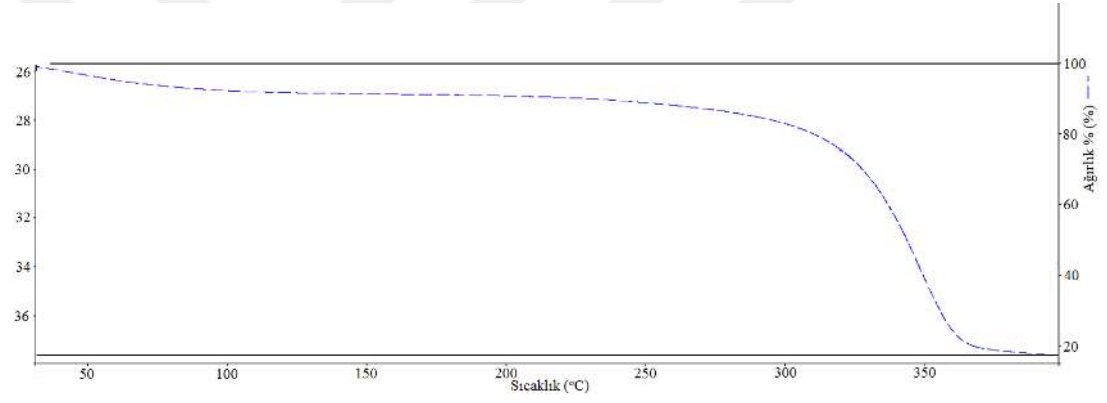
Şekil 3.14 JS2 örneği TGA grafiği



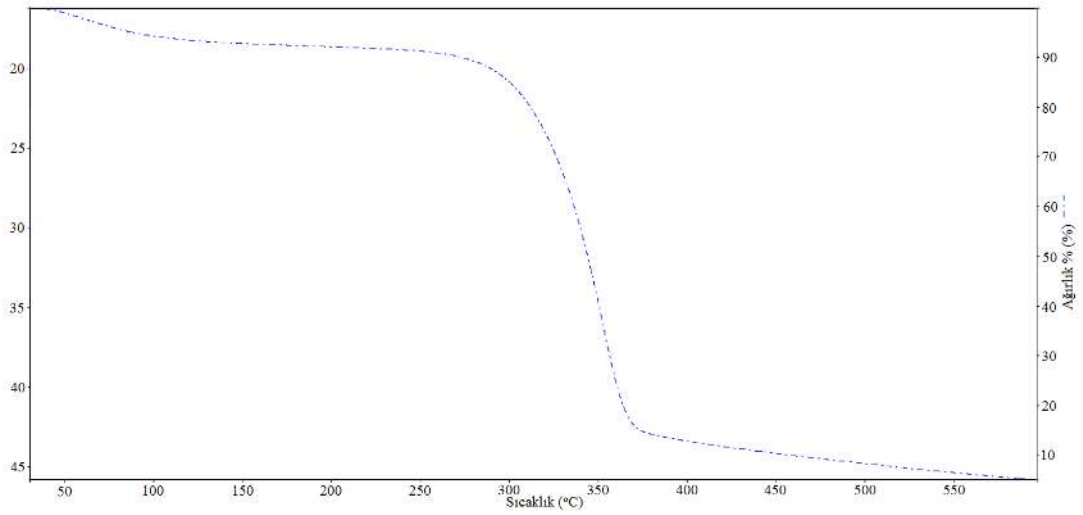
Şekil 3.15 JS3 örneği TGA grafiği



Şekil 3.16 KS1 örneği TGA grafiği



Şekil 3.17 KS2 örneği TGA grafiği



Şekil 3.18 S örneği TGA grafiği

Tablo 3.3 Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun DTG verileri

Numune	T _{başlangıç} (°C)	T _{maks} (°C)	T _{son} (°C)	Ağırlık Kaybı (400°C - %)
JS1	346,78	365,74	380,00	87,05
JS2	337,36	360,12	375,27	82,10
JS3	337,98	362,38	376,60	81,98
KS1	321,49	344,36	366,26	92,73
KS2	327,24	331,01	344,16	82,80
S	328,52	357,69	375,37	87,16

Tablo 3.3’ teki veriler incelendiğinde, termal bozunmanın tüm örnekler için benzer sıcaklıklarda başladığı ve sonlandığı görülmektedir. Bununla birlikte örneklerin başlangıç sıcaklıkları arasında 20°C ye yaklaşan farklar bulunmaktadır. Bu da örneklerin kristalin yapılarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Yine analiz sonucunda örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları da yaklaşık olarak aynıdır. Sonuç olarak ticari α -selüloz ve bitkisel lif atıklarından elde edilen selülozun termal davranış ve stabilitelerinin benzer olduğu görülmüştür.

3.5 Nem içeriği ölçüm sonuçları

Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari mikro alfa selülozun gravimetrik yöntem ile yapılan nem içeriği ölçüm sonuçları Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4 Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ve ticari alfa selülozun gravimetrik yöntem ile yapılan nem içeriği ölçüm sonuçları

Numune	Nem İçeriği (%)
JS1	7,25
JS2	7,14
JS3	9,67
KS1	5,55
KS2	8,57
S	8,44

Tablo 3.4’ teki veriler incelendiğinde ticari selülozun nem içeriği değerinin %8,5 civarında olduğu ve standartlarda belirtilen selüloz içeren tekstil lifleri ile benzer

değere sahip olduğu görülmektedir (ASTM D 1909 – 04, 2004). Bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz numunelerinde ise nem içeriği değeri %5,55-9,67 arasında bulunmuştur. Selüloz örneklerinin polimerizasyon dereceleri, kristal ve amorf yapıları arasındaki farklılık nem alma özelliklerini etkilemiştir.



BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında tekstil üretim sürecinde açığa çıkan bitkisel lif atıklarından selüloz gibi önemli ve değerli bir biyo-polimerin geri kazanımı ve sürdürülebilirliğinin sağlanması amaçlanmıştır. Bu kapsamda farklı bitkisel lif atıklarından çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile selüloz elde edilmiştir. Ayrıca bu işlem öncesinde liflere içerik tespiti yapılarak selüloz miktarları belirlenmiştir. Elde edilen selüloz örneklerinde yapısal, elementel ve termal analizler gerçekleştirilerek sonuçlar ticari α -selüloz ile karşılaştırılmıştır. Lif içeriği ile ilgili yapılan deney sonuçları atık jüt liflerinde %63,5 ve atık keten liflerinde %78 oranında selüloz bulunduğunu göstermiştir. Her iki lifin de çok yüksek oranda selüloz içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Bu atıklardan ekstrakte edilen selüloz örneklerinde yapılan elementel analizlerden FTIR sonuçları örneklerin ticari alfa selüloz ile benzer absorpsiyon bandlarına sahip olduğunu göstermiştir. Yapısal karakterizasyon için gerçekleştirilen XRD ölçümleri örneklerin, ticari alfa selüloz ile benzer kristal yapılara sahip olduğu ancak kristalinite oranlarında farklılıklar olduğunu göstermiştir. Bu durum polimerizasyon derecesindeki farklılıklarda da gözlemlenmiştir. Farklı bitki kaynaklarından elde edilen selülozun polimerizasyon derecesi ve kristalizasyon miktarlarının farklı olması beklenen bir sonuçtur. Örneklerin termal analiz sonuçları incelendiğinde ise termal stabilite ve ağırlık kayıplarının benzer olduğu saptanmıştır. Yapılan nem içeriği testi ise atık liflerden organik asitler ve peroksiasitler yöntemi ile ekstrakte edilen selülozun ticari alfa selülozdan daha az nem aldığını diğer örneklerde ise daha fazla nem aldığını göstermiştir.

Sonuç olarak geri dönüştürülen selüloz örneklerinin elementel ve termal özelliklerinin hem birbirleri hem de ticari alfa selüloz ile benzer olduğu, yapısal özelliklerinin ise farklı kristalin miktarı ve polimerizasyon derecelerine bağlı olarak değiştiği saptanmıştır.

Bu tez çalışmasındaki temel amaç tekstil endüstrisinde kullanılan bitkisel lif atıklarından selülozun geri kazanımı ve bu değerli hammaddenin tekrar üretim sürecine katılarak sürdürülebilirliğin sağlanması olarak belirlenmiş ve tez çalışmaları sonucunda tekrar üretim sürecine katılabilecek nitelikte selüloz elde edilebilmiştir. Atık liflerden elde edilen bu selüloz değerli bir polimer olarak kağıt, rejenere selüloz lifi, ambalaj üretimi gibi önemli endüstrilerde hammadde olarak kullanılabilecek niteliktedir.

Yapılacak ileriki çalışmalarla bu selülozun daha ayrıntılı analizi sonucu ticari ürüne dönüşme potansiyeli bulunmaktadır. Ekibimizin bundan sonraki çalışmaları tez çalışması kapsamında elde edilen selülozun rejenere selüloz lifi üretiminde kullanılması ve bu aşamada uygulanacak modifikasyonlar ile tekstil sektörü için katma değeri yüksek fonksiyonel bir ürün üretilmesi şeklinde planlanmıştır. Bu amaçla bu çalışmanın devamı niteliğindeki yeni bir 1001 projesi sürdürülmeye başlanmıştır. Ayrıca uluslararası alanda bu konuda çalışan ve bilimsel projeler yapan kuruluşlar ile ikili işbirliği yapma fırsatları doğurmuştur.

Sonuç olarak bu tez kapsamında tekstil atığı bitkisel liflerden selüloz elde edilerek karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışma hem yeni fikirlerin oluşmasına katkıda bulunacak hem de bu alanda uzmanlaşmanın önünü açacaktır.

KAYNAKLAR

- ASTM D 629-08. (2008). Standard test methods for quantitative analysis of textiles-moisture content or moisture regain. ASTM, International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D 1909-04. (2004). Standard table of commercial moisture regains for textile fibers. ASTM, International, West Conshohocken, PA.
- Battegazzore, D., Bocchini, S., Alongi, J., Frache, A., Marino, F. (2014). Cellulose extracted from rice husk as filler for poly(lactic acid): preparation and characterization. *Cellulose*, 21 (3), 1813-1821
- Blackburn, R. S., (2009). *Sustainable textiles; life cycle and environmental impact*. İngiltere: Woodhead Publishing
- Bulut, ve Erdoğan, U.H. (2011). Selüloz esaslı doğal liflerin kompozit üretiminde takviye materyali olarak kullanımı. *Tekstil ve Mühendis*, 18 (82), 26-35
- Bulut, Y. and Aksit, A., (2013). A comparative study on chemical treatment of jute fiber: potassium dichromate, potassium permanganate and sodium perborate trihydrate. *Cellulose*, 20 (6), 3155–3164
- Campos, A., Correa, A. J., Cannella, D., Teixeira, E. M., Marconcini, J. M., Dufresne, A., Mattoso, L. H. C., Cassland, P., Sanadi, A.R., (2013). Obtaining nanofibers from curaua' and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication. *Cellulose*, 20 (3), 1491–1500
- Domotex, (2014). *300 milyon metrekaare halı görücüye çıkıyor*. 20 Ocak 2016. <http://domotexturkey.com/tr/basin/basin-bultenleri/fuar-basin-bultenleri/300-milyon-metrekaare-hali-gorucuye-cikiyor>
- Eichorn, S. J., Bailie, C.A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L. Y., Ansell, M. P., Dufresne, A., Entwistle, K. M., Herrera-Franco, P.J., Escamilla, G.C., Groom, L., Hugues, M, Hill, C., Rials, T.G., Wild, P.M., (2001). Current international

- research into cellulosic fibers and composites. *Journal of Material Science*, 36, 2017-20131
- Elanthikkal, S., Gopalakrishnapanicker, U., Varghese, S., Guthrie, J., (2010). Cellulose micro fibres produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 80, 852–859
- Erdem, N., Erdoğan, U.H., Akşit Cireli, A. ve Onar, N. (2010). Structural and ultraviolet-protective properties of nano-TiO₂-Doped polypropylene filaments. *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (1), 152–7.
- Erdogan, U.H., Bulut, Y., Akşit, A., Kutlu, B., (2013). Investigating the possibilities of producing jute particle added polypropylene composite filaments. *13th AUTEX World Textile Conference Book of Abstracts*, 38
- Erdoğan, U. H., Seki, Y., Aydogdu, G., Kutlu, B., Aksit, A., (2016). Effect of different surface treatments on the properties of jute. *Journal of Natural Fibers*, 13 (2), 158-171
- Erdogan, U. H., ve Duran, H. (2016). Cellulose from waste jute fibers: extraction and characterization. *Book of Abstracts, IFATCC Congress*, 161
- Fahma, F., Iwamoto, S., Hori, N., Iwata, T., Takemura A. (2010). Isolation, preparation, and characterization of nanofibers from oil palm empty-fruit-bunch (OPEFB). *Cellulose*, 17 (5), 977–985
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), (2016). *Jute*. 20.07.2016. <http://www.fao.org/economic/futurefibres/fibres/jute/en/>
- Franck, R., (Ed.). 2005, *Bast and Other Plant Fibres*, (1. Baskı), İngiltere : Woodhead Publishing
- Genomic Science Program, (2005). *Cellulose structure and hydrolysis challenges*. Temmuz 2016
http://genomicscience.energy.gov/roadmap/pdf/GTL05_05Energy.pdf

- Gierer, J., (1980). Chemical aspects of kraft pulping, *Wood Science Technology*, 14, 241-266.
- Gon, D., Das, K., Paul, P., Maity, S., (2012). Jute composites as wood substitute. *International Journal of Textile Science*, 1 (6), 84-93.
- Harmancıoğlu, M. ve Yazıcıoğlu, G. (1979). *Bitkisel lifler*. İzmir: Ege Üniversitesi Tekstil Fakültesi Yayınları
- Hockenberger, A. (2004). *Tekstil fiziği* (1.Basım). İstanbul: Alfa Basım Yayın
- Ibrahim, M.M., El-Zawawy, W. K., Juttke, Y., Koschella A., Heinze T. (2013). Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: preparation and characterization. *Cellulose*, 20 (5), 2403–2416.
- International Jute Study Group. (2014). *Data Bank of Jute, Kenaf and Allied Fibres*. 22 Ocak 2016. http://jute.org/FINAL_DATA.BANK.pdf
- Islam, M.T., Alam, M. M., Patrucco, A., Montarsolo, A., Zoccola, M. (2014). Preparation of nanocellulose: a review. *AATC Journal of Research*, 1 (5), 17-23.
- Jahan, S.M., Saeed, A., He, Z., Ni Y., (2011). Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose. *Cellulose*, 18 (2), 451–459.
- Jahan, M. S., Rahman, M. M., (2012). Investigation on Soda and Soda-Anthraquinone (AQ) Pulping of corn stalks and *Saccharum Spontaneum*. *Carbohydrate Polymers*, 88 (2), 583-588
- Jiang, W., Sun, L., Hao, A., Chen, J. Y. (2001). Regenerated cellulose fibers from waste bagasse using ionic liquid. *Textile Research Journal*, 81 (18). 1949–1958
- Johar N., Ahmad I., Dufresne A., (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37 (1), 93-99.

- Kaplan, S., (2011). *Türkiye dokuma makine halıcılık sektörü: envanter, projeksiyon ve analizi.* 22 Ocak 2015 <http://www.ika.org.tr/upload/yazilar/haliciliksektoru-200436.pdf>
- Karaduman, Y. ve Önal, L. (2010). Water absorption behavior of carpet waste jute-reinforced polymer composites. *Journal of Composite Materials*, 45 (15), 1559-1571
- Kham, L., Bigot, Y., Delmas, M., Avigno, G., (2005). Delignification of wheat straw using a mixture of carboxylic acids and peroxoacids. *Industrial Crops and Products*, 21 (1), 9–15
- Khalil, A., Bhat, A. H., Yusra, I. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydrate Polymers*, 87 (10), 963-979
- 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
- Kopania, E., Wietecha, J., Ciechańska, D. (2012). Studies on isolation of cellulose fibres from waste plant biomass. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 20 (96), 167-172
- Leonard, Y.M. ve Martin, P.A. (2002). Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute and Kapok Fibres by Alkalisiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (12), 2222 – 2234.
- Liu, Z., Erhan, S. Z., Akin, D. E., Franklin, E., Barton, F. E. (2006). Green composites from renewable resources: preparation of epoxidized soybean oil and flax fiber composites. *Agricultural Food Chemistry*, 54 (6), 2134–2137
- Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276/277 (1), 1-24.

- Moran, J. I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P., Vazquez, A., (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15 (1), 149-159
- Morshed, M.M., Alam M.M., Daniels, S. M., (2010). Plasma treatment of natural jute fibre by RIE 80 plus plasma tool. *Plasma Science and Technology*, 12 (3), 325-329
- Morton W.E. ve Hearle J.W.S. (1993). *Physical properties of textile fibres*. England: Textile Institute
- Muurinen, E. (2000). *Organosolv pulping: a review and distillation study related to peroxyacid pulping*. Oulu: University of Oulu
- Mylsamy, K. ve Rajendran, I. (2010). Investigation on physio-chemical and mechanical properties of raw and alkali-treated agave americana fiber. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29 (19), 2925-2935.
- O'Sullivan, A. C.,(1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4 (3), 173-207.
- Pelissari, F.M, Sobral, P.J., Menegalli, F.C. (2014). Isolation and characterization of cellulose nano fibers from banana peels. *Cellulose*, 21 (1), 417–432
- Rahman, M. ve Khaled, N. (2011). *Global market opportunities in export of jute*. Bangladeş: The Centre for Policy Dialogue
- Rahman, M., Rahman, R., Hamdan, S., Hossen, F., Lai, J.C.H., Liew, F.K., (2015). Synthesis of cotton from tossa jute fiber and comparison with original cotton. *International Journal of Polymer Science*, 2015(3), 1-4
- Reddy, N. ve Yang, Y., (2009). Extraction and characterization of natural cellulose fibers from common milkweed stems. *Polymer Engineering and Science*, 49 (11), 2212-2217
- Rowell, R. M. ve Stout, H. P. (2006). *Jute and Kenaf*. Lewin, M., (Ed.) *Handbook of Fiber Chemistry* (3. Baskı) içinde 409-456. Newyork: CRC Press

- Sahin, H.T. ve Young, R.A. (2008). Auto-catalyzed acetic acid pulping of jüte. *Industrial Crops and Products*, 28 (1), 24-28
- Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29 (10), 786–794.
- Seki, Y., (2009). Innovative multifunctional siloxane treatment of jute fiber surface and its effect on the mechanical properties of jute/ thermoset composites. *Material Science Engineering*, 508 (1-2), 247-252.
- Seki, Y., Sarikanat, M., Sever, K. Ve Durmuşkahya, C. (2013). Extraction and properties of ferula communis fibers as novel reinforcement for composites materials. *Composites: Part B*, 44 (1), 517-523.
- Seydibeyoğlu, M. Ö., Oksman, K. (2008). Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Composites Science and Technology*, 68 (3-4), 908–914.
- Summerscales, J., Dissanayake, N.P.J., Virk, A.S., Hall, W. (2010). A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. *Composites: Part A*, 41 (10), 1329-1335.
- Taj, S., Munawar, M.A. ve Khan, S. (2007). Natural fiber-reinforced polymer composites. *Pakistan Academy of Sciences*, 44 (2), 129-144.
- Wang, H., Gurau, G., Rogers R. D. (2012). Ionic liquid processing of cellulose. *Chemical Society Reviews*, 41, 1519-1537
- Wang, H., Huang, L., and Lu, Y. (2009). Preparation and characterization of micro- and nano-fibrils from jute. *Fibers and Polymers*, 10 (4), 442-445
- Wei-Jiang, M.E. (2011). *Use of ionic liquid for producing regenerated cellulose fiber*. Doktora Tezi, The University of Texas, Austin.

- Wenshuai, Chen W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M., Chen, P., (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 18 (2), 433–442.
- Wertz, J.L, Bédué O., Mercier J.P. (2010). *Cellulose science and technology*, Switzerland: EPFL Press
- Woodings, C. (2001). *Regenerated cellulose fibers*. England: Woodhead Publishing Limited
- Wollerdorfer, M. ve Bader, H. (1998). Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. *Industrial Crops and Products*, 8 (2), 105-112
- Young, A. R. (Ed.), Akhtar, M. (Ed.), (2010). *Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry*. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Zhang ,J., Zhang, H., Zhang, J. (2013). Evaluation of liquid ammonia treatment on surface characteristics of hemp fiber. *Cellulose*, 21 (1), 569–579