



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİK AMBALAJ KAĞIDI VE KARTON
ÜRETİMİNDE ENZİMATİK/KİMYASAL ÖN MUAMELE
YÖNTEMLERİNİN ÜRÜN PERFORMANS ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

SELVA SERTKAYA

**DOKTORA TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. AYHAN TOZLUOĞLU**

DÜZCE, 2022

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

NANOTEKNOLOJİK AMBALAJ KAĞIDI VE KARTON
ÜRETİMİNDE ENZİMATİK/KİMYASAL ÖN MUAMELE
YÖNTEMLERİNİN ÜRÜN PERFORMANS ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Selva SERTKAYA tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU
Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU
Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ
Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÖZDEMİR
Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Saim ATEŞ
Kastamonu Üniversitesi

Doç. Dr. Zeki CANDAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Tez Savunma Tarihi: 15/06/2022

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

15 Haziran 2022

Selva SERTKAYA



Sevgili eşim Fatih ve biricik kızım İdil'e..

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın her aşamasında kıymetli bilgilerini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bursiyerlik sürecimden itibaren çalışma şansı bulduğum, her konuda öneri ve yardımlarından faydalanabildiğim için kendimi çok şanslı hissettiğim çok kıymetli danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunmak istiyorum.

Tez izleme komitesi hocalarım Prof. Dr. Saim ATEŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÖZDEMİR'e katkılarından dolayı teşekkür ederim. Reoloji analizlerimin yapılmasında katkısı olan Dr. Öğr. Üyesi Özlem EROL'a, termal analizlerimin yapılmasında katkısı olan Doç. Dr. Zeki CANDAN'a, istatistiksel analizlerimin yapılmasında katkısı olan Dr. Öğr. Üyesi Hasan Hüseyin CİRİTCİOĞLU'na ve tezimin olgunlaştığı proje kapsamında desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ ve Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ'a teşekkür ederim. Tamamladığımız proje kapsamında laboratuvar denemelerinden seri üretim sürecine kadar kapılarını bana sonuna kadar açan, bilgi, deneyim ve imkanlarından faydalanmamı sağlayan KMK PAPER Kahramanmaraş Kağıt San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge Müdürü Tamer SÖZBİR ve Fabrika Müdürü Bekir YEMŞEN'e katkılarından dolayı teşekkür ederim. Doktora sürecimde laboratuvar çalışmalarımın ve tez yazım aşamamın en yakın şahidi olan, bana özveriyle destek veren kıymetli arkadaşlarım Öğr. Gör. Recai ARSLAN ve Arş. Gör. Hakan FİDAN'a teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında desteğini esirgemeyen Orman Endüstri Yük. Müh. Şuayip OKUMUŞ'a ve Ufuk KILLI'ya teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Son olarak yoğun çalışmalarım esnasında, hoşgörü ve sabırla her zaman yanımda olan, yorgunluğumu paylaşan sevgili eşim Fatih SERTKAYA'ya ve koşulsuz sevgisiyle yüzümde güller açtıran biricik kızım İdil'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK 1505 Üniversite-Sanayi İşbirliği Destek Programı kapsamında 5180044 numaralı proje ile desteklenmiştir.

15 Haziran 2022

Selva Sertkaya

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
ÇİZELGE LİSTESİ.....	XV
KISALTMALAR.....	XVIII
SİMGELER	XX
ÖZET	XXI
ABSTRACT	XXII
EXTENDED ABSTRACT.....	XXIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. NANOTEKNOLOJİ.....	4
1.1.1. Nanoteknolojinin Tarihsel Gelişimi	5
1.1.2. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları	6
1.2. NANOMATERYAL ÜRETİM YÖNTEMLERİ	8
1.3. NANOSELÜLOZ.....	9
1.3.1. Nanoselülozun Yapısal Karakterizasyonu	16
1.3.2. Nanoselülozun Kullanım Alanları.....	21
1.3.2.1. Gıda	21
1.3.2.2. Kozmetik ve Tıp.....	22
1.3.2.3. Kompozit Malzemeler	22
1.4. NANOSELÜLOZUN KAĞIT ENDÜSTRİSİNDE KULLANIMI.....	23
1.4.1. Kağıt Hamuru Süspansiyonuna Katılan CNF Uygulamaları.....	24
1.4.2. Sizing (Tutkallama) Yöntemiyle Katılan CNF Uygulamaları	25
2. MATERYAL VE YÖNTEM	27
2.1. MATERYAL TEMİNİ VE ÖRNEK HAZIRLAMA	27
2.2. YÖNTEM	27
2.2.1. Lif Üretimi.....	27
2.2.2. Enzimatik Muamele.....	29
2.2.3. Oksidasyon	30
2.2.3.1. 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil (TEMPO) Oksidasyonu.....	30
2.2.3.2. N-hidroksi ftalimit (PINO) Oksidasyonu	30
2.2.3.3. Periyodat Oksidasyonu (IO ₄ ⁻)	30
2.2.4. Homojenleştirme (Fluidizing-Jelleştirme).....	31
2.2.5. Optimum CNF ve CNF-OX Katkılı Kağıt Üretimleri.....	36
2.2.6. Fizibilite Çalışmaları	38
2.2.6.1. CNF ve CNF-OX Ürünlerinin Üretim Maliyetlerini Hesaplanması	38
2.2.6.2. Nanoteknolojik Ambalaj Kağıdı ve Karton Üretiminde Parametre Optimizasyonu	39
2.2.7. Laboratuvar ve Seri Üretim Ölçekli P-CNF Katkılı Kağıt Üretimleri...	43
2.2.8. Çalışma Kapsamında Kullanılan Tüm CMF/CMF-OX ve CNF/CNF- OX'lere Uygulanan Analitik Ölçümler	45
2.2.8.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Analizleri	45

2.2.8.2. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Analizleri	45
2.2.8.3. FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre) Analizleri	46
2.2.8.4. Reometre Analizleri	46
2.2.8.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analizleri	46
2.2.8.6. DTG (Diferansiyel Termogravimetri) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizleri	47
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
3.1. LİF ÜRETİMİNDE GERÇEKLEŞTİRİLEN ANALİZLER.....	48
3.1.1. Lif Üretiminde Gerçekleştirilen Verim, Viskozite ve Kappa Analizleri. 48	
3.1.2. Lif Üretiminde Gerçekleştirilen HPLC Analizleri	52
3.2. ÖN MUAMELE İŞLEMLERİ (ENZİMATİK ÖN MUAMELE VE OKSİDASYON) VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU	53
3.2.1. Kimyasal Analizler	53
3.2.1.1. HPLC Analizleri	53
3.2.1.2. FTIR Analizleri	60
3.2.1.3. ¹³ C-NMR Analizleri	65
3.2.2. Reolojik (Viskoelastik) Analizler.....	67
3.2.3. Morfolojik ve Yapısal (SEM) Analizler	78
3.2.4. Termal Analizler	82
3.2.4.1. DSC Analizleri	82
3.2.4.2. TGA Analizleri	88
3.3. CMF/CNF VE CMF-OX/CNF-OX ÜRETİMLERİ VE KARAKTERİZASYONLARI	93
3.3.1. Kimyasal Analizler	93
3.3.1.1. HPLC Analizleri	93
3.3.1.2. FTIR Analizleri	101
3.3.1.3. ¹³ C-NMR Analizleri	103
3.3.2. Reolojik (Viskoelastik) Analizler.....	105
3.3.3. Morfolojik ve Yapısal (SEM) Analizler	112
3.3.4. Termal Analizler	119
3.3.4.1. DSC Analizleri	119
3.3.4.2. TGA Analizleri	123
3.4. OPTİMUM CNF VE CNF-OX KATKILI KAĞITLARA UYGULANAN TESTLER.....	125
3.4.1. Mekanik Özellikler	125
3.4.1.1. Kopma Direnci.....	126
3.4.1.2. Patlama Direnci.....	131
3.4.1.3. İç Bağlanma Direnci (Internal Bond)	136
3.4.1.4. Ezilme Testleri	140
3.4.2. Schopper Riegler Serbestlik Değeri (°SR)	154
3.4.3. Elektrokinetik Potansiyelleri (Zeta Potansiyel)	155
3.4.4. Fiziksel Özellikler	160
3.4.4.1. Hava Geçirgenliği (Porozite).....	160
3.4.4.2. Kalınlık	164
3.4.4.3. Yoğunluk	168
3.4.4.4. Hacimlilik	172
3.5. OPTİMUM CNF VE CNF-OX ÜRÜNLERİNİN FİZİBİLİTE ÇALIŞMALARI	176
3.5.1. Optimum CNF ve CNF-OX Ürünlerinin Üretim Maliyetlerini Hesaplanması	176
3.6. NANOTEKNOLOJİK AMBALAJ KAĞIDI VE KARTON ÜRETİMİNDE PARAMETRE OPTİMİZASYONU	185

3.6.1. Mekanik Özellikler Üzerinde Nanoselüloz Türü ve Karışımındaki Oranının Etkisi	185
3.6.1.1. <i>Kopma Direnci Deneyisel Optimizasyonu</i>	<i>185</i>
3.6.1.2. <i>Patlama Direnci Deneyisel Optimizasyonu</i>	<i>190</i>
3.6.1.3. <i>İç Bağlanma Direnci – Internal Bond (IB) Deneyisel Optimizasyonu</i>	<i>195</i>
3.6.1.4. <i>Ezilme Testleri Deneyisel Optimizasyonu</i>	<i>200</i>
3.6.2. Fiziksel Özellikler Üzerinde Nanoselüloz Türü ve Karışımındaki Oranının Etkisi	218
3.6.2.1. <i>Hava Geçirgenliği (Porozite) Deneyisel Optimizasyonu</i>	<i>218</i>
3.6.2.2. <i>Kalınlık Deneyisel Optimizasyonu</i>	<i>222</i>
3.6.2.3. <i>Yoğunluk Deneyisel Optimizasyonu</i>	<i>227</i>
3.6.2.4. <i>Hacimlilik Deneyisel Optimizasyonu</i>	<i>232</i>
3.6.3. Maliyet Üzerinde Nanoselüloz Türü ve Karışımındaki Oranının Etkisi	237
3.6.4. Gri İlişkisel Analiz ile Parametre Optimizasyonu	242
3.7. TİCARİ CNF’NİN KARAKTERİZASYONU	246
3.7.1. Kimyasal Analizler	246
3.7.1.1. <i>HPLC Analizleri</i>	<i>246</i>
3.7.1.2. <i>FTIR Analizleri</i>	<i>246</i>
3.7.1.3. <i>C13-NMR Analizleri</i>	<i>249</i>
3.7.2. Reolojik (Viskoelastik) Analizler	251
3.7.3. Morfolojik ve Yapısal (SEM) Analizler	253
3.7.4. Termal Analizler	255
3.7.4.1. <i>DSC Analizleri</i>	<i>255</i>
3.7.4.2. <i>TGA Analizleri</i>	<i>257</i>
3.8. LABORATUVAR VE SERİ ÜRETİM ÖLÇEKLİ P-CNF KATKILI KAĞIT ÜRETİMLERİ VE TESTLERİ	258
3.8.1. Mekanik Özellikler	258
3.8.1.1. <i>Kopma Direnci</i>	<i>258</i>
3.8.1.2. <i>Patlama Direnci</i>	<i>263</i>
3.8.1.3. <i>İç Bağlanma Direnci (Internal Bond)</i>	<i>267</i>
3.8.1.4. <i>Ezilme Testleri</i>	<i>271</i>
3.8.2. Fiziksel Özellikler	286
3.8.2.1. <i>Hava Geçirgenliği (Porozite)</i>	<i>286</i>
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	292
5. KAYNAKLAR	296

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Saç teli ile nanofibrilin karşılaştırılması.	5
Şekil 1.2. Selüloz polimerinin moleküler yapısı (Polimerizasyon derecesi (DP) = 2n+2).	9
Şekil 1.3. Nanoselüloz üretim teknikleri.	10
Şekil 1.4. 20 g/m ² gramajlı selüloz malzemeden yapılmış filmler.	16
Şekil 1.5. Odun hamuru liflerinin yapısı (a) Dış duvar katmanını kaplayan mikrofibriller, (b) S1, S2 ve S3 tabakalarını gösteren kesit, (c) S2 tabakasındaki mikrofibrilleri gösteren kesit.	18
Şekil 1.6. <i>Pinus radiata</i> 'ya ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü.	19
Şekil 2.1. Buğday sapından nanoselüloz eldesinde pişirme, ağartma ve kimyasal ön muamele kademeleri.	28
Şekil 2.2. Buğday sapından nanoselüloz eldesinde homojenleştirme ve numune kodlama kademeleri.	32
Şekil 2.3. CNF/CNF-OX katkılı fluting kağıdı/gri ve mihver karton üretimi laboratuvar denemeleri.	36
Şekil 3.1. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden enzimatik muamele sonrası elde edilen materyallerde çözünen karbonhidrat oranları a) AHE1, AHE2, AHE3 b) AHE4, AHE5, AHE6.	56
Şekil 3.2. Bazik ortamda, TEMPO aracılığındaki selülozun yükseltgenme reaksiyonu mekanizması.	57
Şekil 3.3. Selülozun PINO oksidasyonu.	57
Şekil 3.4. Selülozun periyodat oksidasyonu.	58
Şekil 3.5. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyon işlemleri sonrasında elde edilen materyallerde çözünen karbonhidrat oranları.	60
Şekil 3.6. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin FTIR analizleri.	61
Şekil 3.7. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin FTIR analizleri.	62
Şekil 3.8. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin FTIR analizleri.	63
Şekil 3.9. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin FTIR analizleri.	64
Şekil 3.10. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin ¹³ C-NMR analizleri.	66
Şekil 3.11. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin ¹³ C-NMR analizleri.	67
Şekil 3.12. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı- kayma gerilimi grafiği.	68
Şekil 3.13. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı- viskozite grafiği.	69
Şekil 3.14. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin frekans-tan θ grafiği.	70
Şekil 3.15. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.	71

Şekil 3.16. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulaması sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-viskozite grafiği.	72
Şekil 3.17. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin frekans-tan θ grafiği.....	72
Şekil 3.18. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden optimum enzimatik muameleler sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.....	73
Şekil 3.19. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden optimum enzimatik muameleler sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-viskozite grafiği.....	74
Şekil 3.20. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden optimum enzimatik muameleler sonucu elde edilen ürünlerin frekans-tan θ grafiği.	75
Şekil 3.21. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.....	76
Şekil 3.22. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-viskozite grafiği.	77
Şekil 3.23. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerin frekans-tan θ grafiği.	77
Şekil 3.24. a) AH, b) AHE1 c) AHE2, d) AHE3 SEM görüntüleri.	79
Şekil 3.25. a) AH, b) AHE4 c) AHE5, d) AHE6 SEM görüntüleri.	79
Şekil 3.26. a) AH, b) AHE1 c) AHE4 SEM görüntüleri.	81
Şekil 3.27. a) AH, b) AHO1 c) AHO2, d) AHO3 SEM görüntüleri.....	82
Şekil 3.28. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin DSC analizleri.	83
Şekil 3.29. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin DSC analizleri.	85
Şekil 3.30. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin DSC analizleri.	86
Şekil 3.31. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin DSC analizleri.....	87
Şekil 3.32. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin TGA analizleri.	89
Şekil 3.33. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma miktarları.	89
Şekil 3.34. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin TGA analizleri.	90
Şekil 3.35. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma miktarları.	90
Şekil 3.36. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin TGA analizleri.....	91
Şekil 3.37. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma miktarları.	91
Şekil 3.38. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin TGA analizleri.	92

Şekil 3.39. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur lifinin TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin bozunma miktarları.	93
Şekil 3.40. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden enzimatik muamele ve homojenleştirme işlemleri sonrası elde edilen materyallerde çözünen karbonhidrat oranları.	98
Şekil 3.41. Ağartılmış Soda- NaBH_4 hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonu ve homojenleştirme işlemleri sonrasında elde edilen materyallerde çözünen karbonhidrat oranları.	101
Şekil 3.42. AH ve bu liflerden elde edilen CMF (AHm, AHEm1, AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin FTIR analizleri.	101
Şekil 3.43. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur lifi ile TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin FTIR analizleri.	103
Şekil 3.44. AH ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin ^{13}C -NMR analizleri.....	104
Şekil 3.45. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin ^{13}C -NMR analizleri.	105
Şekil 3.46. AH ile CMF (AHm, AHEm1 ve AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1 ve AHEn4) numunelerine ait kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.	106
Şekil 3.47. AH ile CMF (AHm, AHEm1 ve AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1 ve AHEn4) numunelerine ait kayma hızı-viskozite grafiği.	107
Şekil 3.48. AH ile CMF (AHm, AHEm1 ve AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1 ve AHEn4) numunelerine ait frekans-tan θ grafiği.	108
Şekil 3.49. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.	109
Şekil 3.50. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin kayma hızı-viskozite grafiği.	110
Şekil 3.51. AH ile TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin frekans-tan θ grafiği.	111
Şekil 3.52. SEM görüntüleri. a1-a2) AHm, b1-b2) AHEm1 c1-c2) AHEm2, d1-d2) AHEm3, e1-e2) AHEm4, f1-f2) AHEm5, g1-g2) AHEm6.....	113
Şekil 3.53. SEM görüntüleri. a1-a2) AHn, b1-b2) AHEn1 c1-c2) AHEn2, d1-d2) AHEn3, e1-e2) AHEn4, f1-f2) AHEn5, g1-g2) AHEn6	116
Şekil 3.54. SEM görüntüleri. a1-a2) AHm, b1-b2) AHOm1, c1-c2) AHOm2, d1-d2) AHOm3	117
Şekil 3.55. SEM görüntüleri. a1-a2) AHn, b1-b2) AHOn1, c1-c2) AHOn2, d1-d2) AHOn3.....	118
Şekil 3.56. AH ile CMF (AHm, AHEm1, AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin DSC analizleri.	120
Şekil 3.57. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin DSC analizleri.	122
Şekil 3.58. AH ile CMF (AHm, AHEm1, AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin TGA analizleri.	123
Şekil 3.59. AH ile CMF (AHm, AHEm1, AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin bozunma miktarları.	124
Şekil 3.60. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin TGA analizleri.	125
Şekil 3.61. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin bozunma miktarları.	125

Şekil 3.62. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların kopma direnci üzerine etkisi.	128
Şekil 3.63. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin viskozite değerleri.	131
Şekil 3.64. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların patlama direnci üzerine etkisi.	133
Şekil 3.65. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların IB değeri üzerine etkisi.	136
Şekil 3.66. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların SCT değeri üzerine etkisi.	140
Şekil 3.66. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların SCT değeri üzerine etkisi.	142
Şekil 3.67. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CMT değeri üzerine etkisi.	144
Şekil 3.67. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CMT değeri üzerine etkisi.	145
Şekil 3.67. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CMT değeri üzerine etkisi.	146
Şekil 3.68. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların RCT değeri üzerine etkisi.	149
Şekil 3.69. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CCT değeri üzerine etkisi.	152
Şekil 3.70. Kollloidal sistemde taneciklerin birbiriyle etkileşimleri sonucu ortaya çıkan durumlar.	157
Şekil 3.71. Kuvvetler arası ilişki.	157
Şekil 3.72. Net yük ve pH arasındaki ilişki.	158
Şekil 3.73. Zeta potansiyel ve tabakalar arası yük yoğunlukları.	159
Şekil 3.74. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değeri üzerine etkisi.	162
Şekil 3.75. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların kalınlık değeri üzerine etkisi.	166
Şekil 3.76. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların yoğunluk değeri üzerine etkisi.	170
Şekil 3.77. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların hacimlilik değeri üzerine etkisi.	174

Şekil 3.78. Buğday sapından nanoselüloz üretimine kadar gerçekleştirilen optimum ön muamele aşamaları ve her bir aşamadaki verim sonucu elde edilen lif (fırın kurusu) miktarı.	177
Şekil 3.79. Ortalamalar için ana etki grafiği (KD).	187
Şekil 3.80. S/G oranları için ana etki grafiği (KD).	187
Şekil 3.81. CNF ve KM'nin KD üzerindeki etkisi.	188
Şekil 3.82. Ortalamalar için ana etki grafiği (PD).	192
Şekil 3.83. S/G oranları için ana etki grafiği (PD).	193
Şekil 3.84. CNF ve KM'nin PD üzerindeki etkisi.	193
Şekil 3.85. Ortalamalar için ana etki grafiği (IB).	197
Şekil 3.86. S/G oranları için ana etki grafiği (IB).	197
Şekil 3.87. CNF ve KM'nin IB üzerindeki etkisi.	198
Şekil 3.88. Ortalamalar için ana etki grafiği (CMT).	202
Şekil 3.89. S/G oranları için ana etki grafiği (CMT).	202
Şekil 3.90. CNF ve KM'nin CMT değeri üzerindeki etkisi.	203
Şekil 3.91. Ortalamalar için ana etki grafiği (RCT).	206
Şekil 3.92. S/G oranları için ana etki grafiği (RCT).	207
Şekil 3.93. CNF ve KM'nin RCT değeri üzerindeki etkisi.	207
Şekil 3.94. Ortalamalar için ana etki grafiği (CCT).	210
Şekil 3.95. S/G oranları için ana etki grafiği (CCT).	211
Şekil 3.96. CNF ve KM'nin CCT değeri üzerindeki etkisi.	211
Şekil 3.97. Ortalamalar için ana etki grafiği (SCT).	215
Şekil 3.98. S/G oranları için ana etki grafiği (SCT).	215
Şekil 3.99. CNF ve KM'nin SCT değeri üzerindeki etkisi.	216
Şekil 3.100. Ortalamalar için ana etki grafiği (Porozite).	220
Şekil 3.101. S/G oranları için ana etki grafiği (Porozite).	220
Şekil 3.102. CNF ve KM'nin Porozite değeri üzerindeki etkisi.	221
Şekil 3.103. Ortalamalar için ana etki grafiği (Kalınlık).	224
Şekil 3.104. S/G oranları için ana etki grafiği (Kalınlık).	225
Şekil 3.105. CNF ve KM'nin Kalınlık değeri üzerindeki etkisi.	225
Şekil 3.106. Ortalamalar için ana etki grafiği (Yoğunluk).	229
Şekil 3.107. S/G oranları için ana etki grafiği (Yoğunluk).	230
Şekil 3.108. CNF ve KM'nin Yoğunluk değeri üzerindeki etkisi.	230
Şekil 3.109. Ortalamalar için ana etki grafiği (Hacimlilik).	234
Şekil 3.110. S/G oranları için ana etki grafiği (Hacimlilik).	235
Şekil 3.111. CNF ve KM'nin Hacimlilik değeri üzerindeki etkisi.	235
Şekil 3.112. Ortalamalar için ana etki grafiği (Maliyet miktarı).	239
Şekil 3.113. S/G oranları için ana etki grafiği (Maliyet miktarı).	239
Şekil 3.114. CNF ve KM'nin Maliyet miktarı üzerindeki etkisi.	240
Şekil 3.115. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin FTIR analizleri.	247
Şekil 3.116. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin ¹³ C-NMR analizleri.	250
Şekil 3.117. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.	251
Şekil 3.118. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin kayma hızı-viskozite grafiği.	252
Şekil 3.119. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin frekans-tan θ grafiği.	253
Şekil 3.120. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin SEM görüntüleri. a1-a2) P-CNF, b1-b2) AHn, c1-2) AHEn4, d1-d2) AHOn3.	254
Şekil 3.121. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin DSC analizleri.	256
Şekil 3.122. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin TGA analizleri.	257

Şekil 3.123. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHO _n ürünlerinin bozunma miktarları.	258
Şekil 3.124. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların kopma direnci üzerine etkisi.....	260
Şekil 3.125. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların patlama direnci üzerine etkisi.....	265
Şekil 3.126. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların IB değerleri üzerine etkisi. ..	269
Şekil 3.127. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların SCT değeri üzerine etkisi. ...	273
Şekil 3.128. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CMT değeri üzerine etkisi...	277
Şekil 3.129. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların RCT değeri üzerine etkisi....	281
Şekil 3.129. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların RCT değeri üzerine etkisi.....	282
Şekil 3.130. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CCT değeri üzerine etkisi....	285
Şekil 3.130. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CCT değeri üzerine etkisi.....	286
Şekil 3.131. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değeri üzerine etkisi.....	289

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Nanoselülozun temel uygulamaları ve potansiyel faydaları.....	7
Çizelge 1.2. Nanoselüloz üretimi için ekstraksiyon teknikleri	12
Çizelge 1.3. Mikrofibrillenmiş selülozun bileşenleri.....	19
Çizelge 1.4. Farklı üretim metodları sonrasında elde edilen CMF’lerde çap değerleri..	20
Çizelge 2.1. Tüm lif türlerine ait kodlama tablosu.	33
Çizelge 2.2. Deney Faktörleri ve L25 (52) Ortogonal Dizin.	41
Çizelge 2.3. Sonuç üründe ölçülen kalite parametrelerinin etki düzeyleri (%).	42
Çizelge 3.1. Buğday saplarının kimyasal bileşenleri.....	48
Çizelge 3.2. Soda-N ₂ H ₄ hamur üretim yöntemleri sonrasında elde edilen verim, kapp ve viskozite değerleri.....	48
Çizelge 3.3. Soda- NaBH ₄ hamur üretim yöntemleri sonrasında elde edilen verim, kapp ve viskozite değerleri.....	50
Çizelge 3.4. Ağartılmamış ve ağartılmış hamurda elde edilen toplam verim, kapp ve viskozite değerleri.	51
Çizelge 3.5. Hamur üretim ve ağartma sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.	52
Çizelge 3.6. Hamur üretim ve ağartma sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen çözünme.....	52
Çizelge 3.7. Hemiselülaz enzim muamelesi sonrasında hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.	54
Çizelge 3.8. Selülaz enzim muamelesi sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.	55
Çizelge 3.9. Oksidasyon işlemleri sonrasında hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.	59
Çizelge 3.10. Enzimatik muameleler sonrası elde edilen lif türleri ve çapları.	80
Çizelge 3.11. Oksidasyon muameleleri sonrası elde edilen lif türleri ve çapları.....	82
Çizelge 3.12. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları.....	84
Çizelge 3.13. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları.....	85
Çizelge 3.14. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları.	86
Çizelge 3.15. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur lifinin TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin bozunma sıcaklıkları.	88
Çizelge 3.16. Hemiselülaz enzim muamelesi ve homojenleştirme işlemleri sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.	94
Çizelge 3.17. Selülaz enzim muamelesi ve homojenleştirme işlemleri sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.	96
Çizelge 3.18. Soda-NaBH ₄ hamur liflerinden oksidasyon ve homojenleştirme işlemleri sonrasında hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.	99
Çizelge 3.19. Enzimatik muameleler sonrası elde edilen CMF’lerin lif çapları.....	114
Çizelge 3.20. Enzimatik muameleler sonrası elde edilen CNF’lerin lif çapları	115

Çizelge 3.21. Oksidasyon muameleleri sonrası elde edilen CMF ve CNF'lerin lif çapları.....	119
Çizelge 3.22. AH ile ve CMF (AHm, AHEm1, AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin bozunma sıcaklıkları.....	121
Çizelge 3.23. Ağartılmış soda-NaBH ₄ hamur lifi ile TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin bozunma sıcaklıkları.....	122
Çizelge 3.24. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların °SR değeri üzerine etkisi.....	155
Çizelge 3.25. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesiyle elde edilen karışımların elektrokinetik potansiyelleri üzerine etkisi.	156
Çizelge 3.26. Buğday sapından (500 g fırın kuru) optimum CNF ve CNF-OX üretiminde gerçekleştirilen tüm aşamaların maliyet hesaplaması.	179
Çizelge 3.27. Tüm aşamalardaki TL/g lif maliyet hesaplaması.	183
Çizelge 3.28. Optimum CNF ve CNF-OX örneklerinin TL/g maliyet hesaplaması. ...	184
Çizelge 3.29. Günlük 300 ton (fırın kuru) lif tüketilen seri üretim prosesinde optimum CNF ve CNF-OX örneklerinin %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında kullanılması durumunda oluşturacakları maliyet (TL) hesaplaması.....	184
Çizelge 3.30. Kopma direnci için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.	185
Çizelge 3.31. KD için S/G yanıt tablosu.....	186
Çizelge 3.32. KD için ANOVA sonuçları.	189
Çizelge 3.33. Patlama direnci için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.	191
Çizelge 3.34. PD için S/G yanıt tablosu.	192
Çizelge 3.35. PD için ANOVA sonuçları.	194
Çizelge 3.36. İç bağlanma direnci için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.	195
Çizelge 3.37. IB için S/G yanıt tablosu.	196
Çizelge 3.38. IB için ANOVA sonuçları.	199
Çizelge 3.39. CMT için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.....	200
Çizelge 3.40. CMT için S/G yanıt tablosu.....	201
Çizelge 3.41. CMT için ANOVA sonuçları.	203
Çizelge 3.42. RCT için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.	205
Çizelge 3.43. RCT için S/G yanıt tablosu.....	205
Çizelge 3.44. RCT için ANOVA sonuçları.	208
Çizelge 3.45. CCT için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.	209
Çizelge 3.46. CCT için S/G yanıt tablosu.....	210
Çizelge 3.47. CCT için ANOVA sonuçları.	212
Çizelge 3.48. SCT için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.	213
Çizelge 3.49. SCT için S/G yanıt tablosu.	214
Çizelge 3.50. SCT için ANOVA sonuçları.....	217
Çizelge 3.51. Porozite için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.....	218
Çizelge 3.52. Porozite için S/G yanıt tablosu.	219
Çizelge 3.53. Porozite için ANOVA sonuçları.....	221
Çizelge 3.54. Kalınlık için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.	223
Çizelge 3.55. Kalınlık için S/G yanıt tablosu.	224
Çizelge 3.56. Kalınlık için ANOVA sonuçları.	226
Çizelge 3.57. Yoğunluk için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.	227
Çizelge 3.58. Yoğunluk için S/G yanıt tablosu.	229
Çizelge 3.59. Yoğunluk için ANOVA sonuçları.	231

Çizelge 3.60. Hacimlilik için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.	232
Çizelge 3.61. Hacimlilik için S/G yanıt tablosu.	233
Çizelge 3.62. Hacimlilik için ANOVA sonuçları.	236
Çizelge 3.63. Maliyet için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.	237
Çizelge 3.64. Maliyet için S/G yanıt tablosu	238
Çizelge 3.65. Maliyet için ANOVA sonuçları.....	241
Çizelge 3.66. Kağıt üretimi çoklu performansları için referans serisi ve normalizasyon.	243
Çizelge 3.67. Kağıt üretimi çoklu performansları için fark değerler, gri ilişkisel katsayılar, gri ilişkisel derece ve performans sıralaması.	245
Çizelge 3.68. AHn, AHEn4, AHOn3 ve P-CNF ürünlerinin kimyasal bileşimleri.	246
Çizelge 3.69. Pamuktan farklı üretim metotları ile elde edilen nanoselülozun fonksiyonel gruplarının FTIR spektroskopisindeki pik değerlerinin literatür karşılaştırması.....	248
Çizelge 3.70. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 karşılaştırmalı ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri.....	250
Çizelge 3.71. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin bozunma sıcaklıkları.	256

KISALTMALAR

$(C_6H_{10}O_5)_n$	Selüloz molekülü
^{13}C -NMR	^{13}C Karbon nükleer manyetik rezonans
AQ	Antrakininon
AXU	Malzemenin birim kütlesi başına düşen aktif ksilanaz birimleri
BNC	Bakteriyel nanoselüloz
$C_2H_3NaO_2$	Sodyum asetat
CCT	Dikey ezilme dayanımı testi
CED	Bakır etilendiamin
CH_2O_2	Formik asit
CH_3COOH	Asetik asit
CI	Kristalinite indeksi
CMF	Mikrofibril selüloz
CMF-OX	Okside mikrofibrillenmiş selüloz
CMT	Yüzey ezilme dayanımı testi
CNC	Nanokristalin selüloz
CNF	Nanofibril selüloz
CNF-OX	Okside nanofibrillenmiş selüloz
CO_2	Karbondioksit
DP	Polimerizasyon derecesi
E'	Depolama modülü
E''	Kayıp modül
EGU	Malzemenin birim kütlesi başına düşen endoglukanaz birimleri
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GCC	Ground calcium carbonate
GIÀ	Gri ilişkisel analiz
H_2SO_4	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
HCS	Yüksek oranda modifiye edilmiş katyonik nişasta
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IB	İç bağlanma direnci
KD	Kopma direnci
KH_2PO_4	Monopotasyum fosfat
KM	Nanoselülozun karışımındaki % miktarı
LAP	Laboratory Analytical Procedures
MCC	Mikrokristalin selüloz
N_2H_4	Hidrazin
Na_2HPO_4	Disodyum fosfat
Na_2O	Sodyum oksit
$NaBH_4$	Sodyum borhidrür
NaBr	Sodyum bromür
NaCl	Sodyum klorür
$NaClO_2$	Sodyum klorit

NaIO ₄	Sodyum periyodat
NaOH	Sodyum hidroksit
NCC	Nanokristalin selüloz
NHPI	N-hidroksiftalimit
NREL	National Renewable Energy Laboratory
O ₂	Oksijen molekülü
P	Primer çeper
PAM	Poliakrilamid
PCC	Precipitated calcium carbonate
PD	Patlama direnci
PINO	N-hidroksi flalimit
RCT	Halkasal ezilme dayanımı testi
RID	Refractive Index Detector
RK	Retensiyon kimyasalı
S/G	Sinyal/Gürültü
S1	Sekonder çeper S1 tabakası
S2	Sekonder çeper S2 tabakası
S3	Sekonder çeper S3 tabakası
SCT	Kısa mesafe sıkıştırma direnci testi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TAPPI	The Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidin- <i>N</i> -oksil
TiO ₂	Titanyum dioksit
UV	Ultraviyole
ZnSe	Çinko selenit

SİMGELER

µm	Mikrometre
A	Amper
bar	Bar
cP	Santipuaaz
g	Gram
GPa	Gigapascal
Hz	Hertz
J	Joule
kg	Kilogram
kPa	Kilopascal
kV	Kilovolt
kWh	Kilowat saat
L	Litre
m	Metre
M	Molar
m ²	Metrekare
m ³	Metreküp
mg	Miligram
mJ	Milijoule
ml	Mililitre
mM	Milimolar
mmol	Milimol
N	Newton
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece
Pa	Pascal
ppm	Milyonda bir birim
psi	Pound per square inch
rpm	Revolutions per minute
s	Saniye
tan	Tanjant
TL	Türk Lirası
V	Volt
W	Watt
w/w	Konsantrasyon birimi
α	Alfa
β	Beta
ΔH	Entalpi
θ	Teta

ÖZET

NANOTEKNOLOJİK AMBALAJ KAĞIDI VE KARTON ÜRETİMİNDE ENZİMATİK/KİMYASAL ÖN MUAMELE YÖNTEMLERİNİN ÜRÜN PERFORMANS ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Selva SERTKAYA

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU

Haziran 2022, 316 sayfa

Türkiye’de birçok tarımsal ürüne ait atıklar hasat sonrası tarlada çürümeye bırakılmakta veya yakılmaktadır. Oysaki sürdürülebilir bir tarım, atıkların etkin bir şekilde bertarafı ile mümkündür. Son yıllarda tarımsal atıklar birçok alanda değerlendirilebilir hale gelmiştir. Bunlardan biri de nanoteknoloji alanındaki uygulamalardır. Bu çalışmanın amacı; buğday saplarından mikrofibrillenmiş selüloz/nanofibrillenmiş selüloz ve okside mikrofibrillenmiş selüloz/okside nanofibrillenmiş selüloz elde ederek, bu ürünlerin ambalaj kağıdı ve karton üretiminde ortaya çıkan ve maliyetlere ciddi etkisi görülen yurtdışı kaynaklı kimyasal ürünler yerine kullanılarak atık kağıt liflerinden daha üstün özelliklere sahip ambalaj kağıdı ve karton üretimini gerçekleştirmektir. Bu kapsamda ana hammadde kaynağı olan buğday saplarının bir dizi pişirme ön denemesi ile lif üretim metoduna karar verilmiştir. Optimum pişirme işlemi sonrasında elde edilen lifler, klorit ağartma yöntemi ile delignifikasyona ardından enzimatik ve oksidasyon ön muamelelerine tabi tutularak homojenizasyon kademesinde mikro ve nano boyuta indirgenmişlerdir. Elde edilen mikro ve nanoselülozlardan optimum olarak belirlenen ürünler, fluting kağıt ile mihver karton üretimlerinde bünyeden veya yüzeyden (size press kısmında) eklenerek kullanılmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen kağıtların; mekanik, fiziksel ve drenaj özellikleri ilgili standartlara göre belirlenmiştir. Metodolojik açıdan ve maliyet açısından optimum olarak belirlenen nanoselüloz ve ticari nanoselüloz kullanılarak üretilen kağıtların test sonuçları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; enzimatik muamelede selülaz enziminin hemiselülaz enzimine nazaran ve oksidasyon işlemlerinde ise 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oksil’in (TEMPO) *N*-hidroksi ftalimit (PINO) ve periyodat oksidasyonlarına nazaran daha fazla etkili olduğu gözlemlenmiştir. Öte yandan homojenizasyon işleminden sonra elde edilen sonuçlar lifsel yapının tamamen değiştiğini ve liflerin homojen bir şekilde nano boyuta indirgendiğini ortaya koymuştur. Optimum nanoselüloz ve ticari nanoselülozun (P-CNF) kağıt hamur liflerine bünyeden ve yüzeyden ilavesi ile kağıtların mekanik özellikleri geliştirilmiş olup drenaj özellikleri olumsuz yönde etkilenmiştir. Bunun yanı sıra kağıt hamur liflerine yapılan optimum CNF ve P-CNF ilaveleri sonucunda fiziksel özelliklerde düşüş meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Enzimatik hidroliz, Geri dönüştürülmüş kağıt hamuru, Kağıt üretimi, Nanoselüloz, Oksidasyon.

ABSTRACT

RESEARCH OF THE ENZYMATIC/CHEMICAL PRETREATMENT METHODS EFFECT ON PRODUCT PERFORMANCE CHARACTERISTICS IN NANOTECHNOLOGICAL WRAPPING PAPER AND CARDBOARD PRODUCTION

Selva SERTKAYA

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Forest Industry
Engineering

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU

June 2022, 316 pages

In Turkey, wastes belonging to many agricultural products are left to rot or burned in the field after harvest. However, a sustainable agriculture is possible with the effective disposal of wastes. In recent years, agricultural wastes have become utilizable in many areas. One of these areas is nanotechnological applications. The aim of this study is to obtain nanofibrillated cellulose (CNF) and oxidized nanofibrillated cellulose (CNF-OX) from wheat straw and using these products in superior qualified wrapping paper and cardboard production instead of foreign-sourced chemicals which have a serious impact on costs. In this context, the fiber production method was determined with a series of pre-cooking trials of wheat stalks, which are the main raw material source. Chlorite bleaching method was applied to those fibers and then they were subjected to enzymatic and oxidation pretreatments and then reduced to micro and nano size in the homogenization stage. Products determined as optimum micro and nano celluloses were added to bulk suspensions of cardboard and fluting paper or to the size press of the paper machine. The papers obtained within the scope of the study; mechanical, physical and drainage properties were also determined according to the relevant standards. The test results of the papers which were produced using nanocellulose and commercial nanocellulose, and determined as methodologically and cost-effective were compared with each other. According to the results; in enzymatic treatment it was observed that cellulase enzyme was more effective than hemicellulase enzyme and in oxidation processes, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO) was more effective than N-hydroxy phthalimide (PINO) and periodate oxidation. On the other hand, the results after the homogenization process revealed that the fiber structure was completely changed and the fibers were homogeneously reduced to nano size. Addition of optimum CNF and commercial nanocellulose (P-CNF) to the pulp fibers from the body and surface, improved the mechanical properties of the papers and the drainage properties were adversely affected. In addition, it has been observed that physical properties decrease as a result of optimum CNF and P-CNF additions to pulp fibers.

Keywords: Enzymatic hydrolysis, Nanofibrillated cellulose, Oxidation, Papermaking, Recycled pulp.

EXTENDED ABSTRACT

RESEARCH OF THE ENZYMATIC/CHEMICAL PRETREATMENT METHODS EFFECT ON PRODUCT PERFORMANCE CHARACTERISTICS IN NANOTECHNOLOGICAL WRAPPING PAPER AND CARDBOARD PRODUCTION

Selva SERTKAYA

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Forest Industry
Engineering

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU

June 2020, 316 pages

1. INTRODUCTION

Conversion of agricultural wastes into products is extremely important for the development of the countries. On the other hand, there is no widespread study area on the production of microfibrillated cellulose/nanofibrillated cellulose (CMF/CNF) from biomass remaining from agricultural production and forest products which has marginal application and continuity. However, micro and nanocellulose are a raw material source that can be obtained from lignocellulosic raw material sources and has positive effects on the final products due to its physical, chemical and morphological properties and have great importance in the field of forest products with this potential. Within the scope of this thesis; the production of wrapping paper and cardboard with superior properties is our main goal, it is aimed to produce high value-added products from agricultural wastes with low economic value by producing CMF/CNF and CMF-OX/CNF-OX from agricultural wastes. Especially pretreatment methods have come to the fore in reducing the fibers to nano size, and in this direction, hemicellulase enzyme has been started to be used instead of the currently used cellulase enzyme. As an alternative to the oxidation techniques used in the production stages of oxidized nanocellulose (CNF-OX), different oxidizing chemicals were tried for the first time within the scope of the study and the properties of the produced products were compared. All the obtained nanocellulose types were added to the waste paper fibers at different rates and their effects on the packaging paper and cardboard properties were observed.

2. MATERIAL AND METHODS

Wheat straw samples were locally obtained from the Kütahya province region. Fiber production was carried out with the high efficiency soda- NaBH_4 method in a cooking reactor. Totally 36 different cooking experiments were carried out under the specified cooking conditions and the cooking experiment with the optimum conditions was determined. The fibers were bleached with the chlorite bleaching method in order to completely remove the lignin. In enzymatic pretreatments; hemicellulase enzyme at 0, 25, 100 and 250 AXU/g and cellulase enzyme at 0, 2, 5, 10 EGU/g concentrations have been used. In the oxidation pretreatments; 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO), N-hydroxy phthalimide (PINO) and periodate oxidations have been completed. CMF/CNF and CMF-OX/CNF-OX productions were carried out by passing the bleached fibers through a microfluidizer. CMF/CNF and CMF-OX/CNF-OX productions were carried out by passing the bleached fibers through a microfluidizer after enzymatic treatments or oxidation processes. For the production of CMF/CMF-OX, the fibers were passed through a 200 μm diameter chamber 2 times under high pressure (14000 psi) and for CNF/CNF-OX production the fibers were passed through a 200 μm diameter chamber (14000 psi) 2 times and 100 μm diameter chamber 4 times under high pressure (24000 psi). Optimum CNF/CNF-OX samples were added to the waste paper fibers 0.5, 1, 2, 3 and 4 % (o.d) to the bulk suspensions or at the size press of the machine. Fibers and CNF/CNF-OX samples were mixed with 0.5% cationic starch and 0.8% colloidal silica. Paper production was carried out in Rapid Köthen laboratory test paper machine and then the papers were conditioned. CNF/CNF-OX added paper samples have been tested according to relevant standards.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

According the chemical analyzes of wheat straw; 40.7% glucose, 17.7% xylose, 0.92% galactose, 5.88% mannose+arabinose and 23.3% total lignin contents have been observed. According to NaBH_4 modified pulping results; it was observed that the pulp yield increased, the kappa value decreased and the viscosity increased. After bleaching, 90.4% of lignin, 36.3% of glucose and % 56.7 of xylose content have been determined. The optimum hemicellulase enzyme concentration was determined as 25 AXU/g considering the xylose/glucose solubility (0.20) and the optimum cellulase enzyme concentration was determined as 2 EGU/g considering the xylose/glucose solubility (0.35) remaining in the raw material. Glucose-xylose solubilities of TEMPO, PINO and

periodat oxidation samples compared to control fibers were determined as 10.3-4.33%, 7.56-0.60% and 19.1-77.5%. All oxidations are effective on glucose in general and in this study, it was seen that periodate oxidation is more effective on xylose than the others. According to mechanical test results of different cardboard and fluting papers; it has been observed that CNF/CNF-OX samples (added in the bulk suspension or in the size press part) have increased the tensile index, burst index, internal bond and crush test values (SCT, CMT, RCT and CCT). Increasing CNF/CNF-OX concentration raised the Schopper-Riegler freeness values of control pulp samples and was not positively affected the drainage properties of the paper. While it was observed that (-) charge density increased with the addition of CNF/CNF-OX in fluting paper production, no significant change was observed in zeta potential in cardboard paper production. According to the physical test results of different cardboard and fluting papers; it has been observed that CNF/CNF-OX samples (added in the bulk suspension or in the size press part) have decreased the air permeability, thickness, bulk and density values. In parallel with the tests performed with CNF/CNF-OX samples, the test results of commercial CNF (P-CNF) added papers also showed an increase and decrease in the same way. Accordingly, the application of P-CNF at the concentration of 0.5% and the use of modified starch on fluting papers (160 g/m²) was determined as the optimum parameter.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

The biggest disadvantage in the production of fibrillated cellulose in micro/nano size stands out as the high energy consumption that occurs during the homogenization stage. In this study, considering the effects of the pretreatment methods on CNF production costs and the final product properties, the negative effect of energy consumption in the homogenization stage was eliminated and enzymatic/oxidation pretreatment applications were examined detailly for reducing the millimeter-sized fibers to nano size. As a result of the experiments, CNF/CNF-OX and commercial CNF (P-CNF) have been used to produce cardboard and fluting paper with superior properties. With the use of P-CNF, product innovation was achieved and research&development gains were achieved by providing process innovation with the size press application.

1. GİRİŞ

Türkiye'nin toplam bitkisel üretimi yaklaşık 105 milyon tondur. Ülkemizde tarımsal üretimden sonra geriye kalan sap (ayçiçeği, mısır, pamuk, domates, kolza vb.), kabuk-kılıf (kahve, soya, pirinç, yer fıstığı, fındık, ceviz vb.), sap-saman (buğday, arpa, çavdar, yulaf vb.) gibi atıkların yıllık miktarı ise 50-65 milyon ton olarak belirtilmiştir [1]. Türkiye'de orta, doğu ve güneydoğu bölgelerimizde en çok yetiştirilen bitki olan buğday ve arpa üretiminde çok miktarda atık oluşmakta, bunu mısır, pamuk ve ayçiçeği üretiminden arta kalan atıklar takip etmektedir. Bölgelere göre tarımsal atık miktarları incelendiğinde; Ege Bölgesi'nden ortalama 8 milyon ton tarımsal atık açığa çıkmakta olup; en yüksek atık miktarı buğday ve arpa yetiştiriciliğinden açığa çıkmaktadır. Ülkemizdeki tarımsal üretimden sonra geriye kalan atıkların bu potansiyeli yanında büyük bir bölümü doğrudan yakılarak yok edilmekte ya da tarlada çürümeye bırakılmaktadır. Bu sebeple de atık içinde bulunan zararlı maddeler tarım toprağının verimliliğini düşürmekte ve tarımsal çevrede çok büyük bir kirliliğe sebep olmaktadır. Örneğin bu atıklar bertaraf edilmek üzere yakılarak atmosfere CO₂ salınımına neden olmakta ve böylece hava kirliliğine yol açmaktadır.

Öte yandan son yıllarda tarımsal atıklar birçok alanda değerlendirilebilir hale gelmiştir. Tarımsal atıkların büyük bir kısmı doğrudan veya dolaylı yollardan yakıt olarak kullanılmaya elverişli olarak düşünülmektedir. Sanayi ölçeğinde yapılan bazı çalışmalarda tarımsal atıklar kullanılarak farklı ihtiyaç alanlarına yönelik katı, sıvı ve gaz formlarında değişik enerji ürünleri elde edilmektedir. Ancak belli bir biyokütleden yakıt elde etmenin yanında; asitler, plastikler veya kompozit malzemeler gibi farklı malzemelerin eldesi için tarımsal atık kullanımı, minimum atık ortaya çıkmasını sağlayarak maksimum düzeyde fayda sağlayacaktır. Önemli olan nokta hangi biyokütlenin bu süreç için faydalı olacağını saptayarak tarımsal atıkların ambalaj sektörü gibi alanların ihtiyacı olan hammaddelerin eldesinde kullanılması çok daha ekonomik olacaktır. Örneğin literatürde yer alan bilgilere göre; hasadı yapılan ortalama 2,2 milyon ton mısırdan yaklaşık 4 milyon ton kullanılabilir atık elde edilmiştir. Buna ek olarak; pamuk, tütün ve ayçiçeği üretimlerinden arta kalan tarımsal atıklar, elde edilen tarım ürünlerine oranla %90-160 artış göstermektedir. Bu durum; tarımsal atıkların

değerlendirilmesi prensibi göz önünde bulundurulduğunda; "bitkinin bütünsel olarak değerlendirilmesi" yaklaşımının önemini vurgulamaktadır. Diğer taraftan ülkemizde tarımsal atıkların pazar değeri olan ürünlere dönüştürülmesi için gerekli olan insan kaynağının önemli bir bölümüne sahip olması açısından üniversiteler, araştırma kurumları ve çiftçiler de paydaş konumundadır. Bu da ülke kalkınması açısından son derece önemlidir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda tarımsal atıkların sürdürülebilir şekilde değerlendirilmesi ülke ekonomisi ve çevresel anlamda çok önemlidir. Özellikle mobilya, kağıt, yalıtım maddesi, ilaç, kozmetik, parfümeri ve boya sanayinde hiç değer verilmeyen tarımsal artıklar farklı maddelerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde tarımsal atıkların değerlendirilmesi ve/veya katma değerli ürünlere dönüştürülmesi konusunda yapılan çalışmaların büyük bölümünde laboratuvar ortamında çeşitli tarımsal atıklardan endüstriyel değeri bulunan biyo malzemeler üretilmiştir.

Şeker kamışı, bambu, jüt, kenaf, pirinç sapı, buğday, tütün, ay çiçeği sapı, mısır sapı, kenevir, yulaf sapı, pamuk sapı, saman, çavdar, arpa, keten vb. birçok bitkisel esaslı lignoselülozik materyalden kompozit materyal, lif levha ve yonga levha üretilmesi üzerine laboratuvar ortamında oldukça fazla sayıda araştırma yapılmış; ancak yapılan bu denli çalışmalar ülkemizde hali hazırda ticari uygulama alanı bulamamıştır. Bunun yanı sıra tarımsal üretimden ve orman ürünlerinden geriye kalan, yaygın uygulama alanına sahip olan ve bol miktarda ve süreklilik arz eden biyokütlelerden mikro/nanoselüloz üretimi konusunda ülkemizde yaygın bir çalışma alanı bulunmamaktadır. Özellikle tarımsal atıklar ve orman ürünleri alanında nanoteknoloji araştırmaları yapan kurum ve/veya firma sayısı ise yok denecek kadar azdır. Oysaki mikro/nanoselüloz; lignoselülozik hammadde kaynaklarından elde edilebilen ve fiziksel, kimyasal ve morfolojik özellikleri dolayısıyla elde edilen son ürünlere olumlu etkiler kazandıran ve orman ürünleri alanında bu potansiyeli ile büyük önem arz eden bir hammadde kaynağıdır. Son yıllarda teknolojik gelişmeler nanoteknoloji çalışmalarıyla büyük bir atılım göstermiştir. Nanoteknoloji günümüzde internetin icadından sonra endüstriyel üretim uygulamalarında en büyük buluş ve bilim adamlarınca ikinci sanayi devrimi olarak kabul edilmektedir.

TÜBİTAK tarafından hazırlanan Vizyon 2023 programında nanoteknoloji konuları öncelikli alanlardan biri olarak kabul görmüştür. Konu ile ilgili olarak ülkemizde medikal ve tekstil alanlarındaki araştırmalar dikkat çekmektedir. Buna karşılık orman ürünleri

alanındaki araştırmalar dünya bazında önem kazanırken ülkemizde konu hakkında oldukça kısıtlı araştırmalar yürütülmektedir. Dünyada hızla artan insan nüfusuna bağlı olarak ağaç malzemeye olan talep de artış gösterdiğinden, ormanlardan elde edilen odun hammaddesinin bilinçli kullanılması ve kullanılan hammaddenin de rasyonel değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Diğer taraftan tüketicilerde artan yüksek kalite/performans beklentilerine paralel olarak; kağıt reticilerinde de yüksek kalite standartları oluşmaya başlamıştır. Kağıt ve karton ürünlerinin eldesine bakıldığında ise; katkı maddesi ve kimyasal kullanımının artışı, atık sulara bağlı olarak evre kirliliği, son üründe mukavemet yetersizliği gibi çeşitli olumsuz etkenler ön plana çıkmaktadır. Sonuç olarak; mikro/nanoselüloz kullanılmasıyla özellikleri iyileştirilmiş ürünlerin maliyet/kalite dengesi hesaplandığında ve müşteri memnuniyeti göz önüne alındığında bu proje kapsamında üretilmesi planlanan nanoteknolojik ambalaj kağıt ve karton ürünleri piyasa açısından da oldukça cazip durumda olacaktır. Üretilen mikro/nanoselülozların kağıt üretiminde belirli oranlarda kullanılmasıyla elde edilecek son ürünün fiziksel ve mekanik özellikleri iyileştirilerek yeni modifiye ürünlerin üretiminin gerçekleştirilmesi ve ürün yelpazesine eklenmesi suretiyle üreticilerin hem yurt içinde hem de uluslararası pazardaki rekabet gücünün artırılmasına destek olunacaktır.

Bu çalışmadaki ana amacımız; ekonomik değeri düşük/yok olan buğday saplarından mikrofibrillenmiş selüloz/nanofibrillenmiş selüloz (CMF/CNF) ve okside mikrofibrillenmiş selüloz/okside nanofibrillenmiş selüloz (CMF-OX/CNF-OX) retim aşamalarında modifiye uygulamalar gerçekleştirerek daha üstün özelliklere sahip CMF/CNF ve CMF-OX/CNF-OX retimi gerçekleştirme ve bu ürünlerin atık kağıt liflerine eklenmesi suretiyle de daha üstün özelliklere (daha yoğun, daha ince, düşük hacimli, boyut stabilitesi yüksek, daha düzgün yüzeyli-baskı kalitesi yüksek, düşük poroziteye sahip-bariyer-koruyucu özellikleri iyileştirilmiş ve hidrofobik özellikleri güçlü, mukavemet ve optik özelliklerinin biri veyahutr biraının birlikte geliştirilmesi suretiyle) sahip ambalaj kağıdı ve karton üretimini gerçekleştirmektedir.

Çalışmadaki ara amaç ve hedeflerimiz ise şu şekilde sıralanabilir:

-Buğday saplarından CMF/CNF ve CMF-OX/CNF-OX retimi gerçekleştirerek ekonomik değeri düşük/yok olan bu malzemeleri yüksek katma değerli ürünlere dönüştürmek ve bu sayede çiftçilere ek kaynak sağlayarak kırsala katkı sağlamaktır. Böylelikle arazide rmeye terk edilen ya da toplanıp yakılarak bertarafı düşünülen bu tarımsal atık hammadde kaynaklarının değerli ürünlere dönüştürülmesiyle bu hammadde

kaynaklarının neden oldukları çevresel problemler azaltmak ve çiftçilerin bu hammadde kaynaklarını daha fazla üretmelerini teşvik etmektir.

-Literatür çalışmaları incelendiğinde mikro/nano boyutta fibrillenmiş selüloz üretiminde en büyük dezavantaj homojenizasyon (jelleştirme) aşamasında meydana gelen yüksek enerji tüketimi olarak göze çarpmaktadır. Bu çalışmada ise uygulanacak ön muamele yöntemlerinin, CMF/CNF ve/veya CMF-OX/CNF-OX üretimlerindeki maliyetleri ve son ürün özellikleri üzerindeki etkileri de dikkate alınarak homojenizasyon kademesindeki enerji tüketiminden kaynaklı olumsuz etkinin giderilmesi amaçlanmaktadır. Özellikle bu aşamada üretilen milimetre ebatındaki liflerin nano boyuta indirgenmesinde enzimatik muamele uygulamaları ön plana çıkarılarak çevre dostu üretim gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır.

-CMF-OX/CNF-OX üretim aşamalarında kullanılan oksidasyon tekniklerine alternatif olarak farklı oksidize edici kimyasallar bu çalışma kapsamında ilk kez denenecek ve üretilen ürünlerin özellikleri karşılaştırılacaktır.

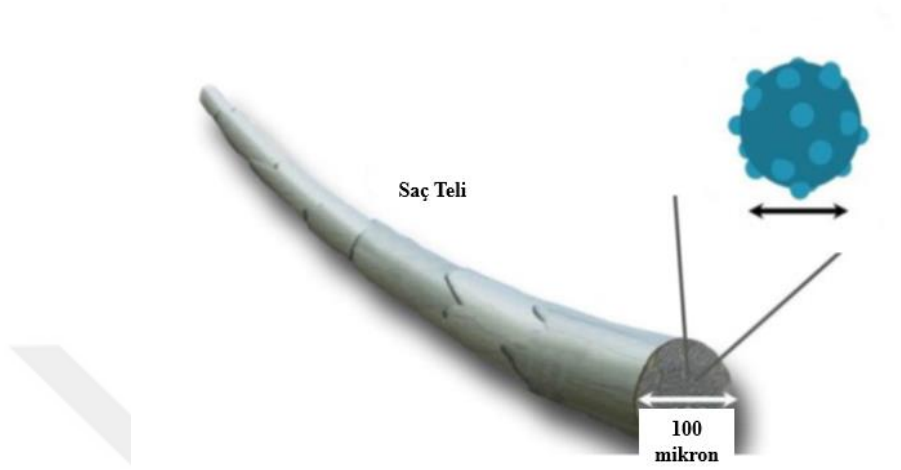
-Ambalaj kağıdı ve kartonların seri üretiminde, üretim maliyeti üzerinde ciddi etkisi görülen ve yurtdışından tedarik edilen bünye katyonik nişasta, yüzey (anyonik) nişasta ve yaş/kuru mukavemet sağlayıcı diğer yan kimyasal ürünler (polimerler, vb. gibi) yerine CMF/CNF kullanarak ülkemizin kendi öz kaynakları ile sürdürülebilir üretimin bir parçası olmasına katkı sağlamak.

-CMF/CNF ve/veya CMF-OX/CNF-OX ilavesi ile üretim atıklarının daha duyarlı ve sürdürülebilir olarak bertaraf edilmesine katkıda bulunmak.

1.1. NANOTEKNOLOJİ

Nano "milyarda bir" anlamına gelir, bu nedenle nanoteknoloji, metrenin milyarda biri ile ölçülen malzemelerle ilgilenir. Şekil 1.1’de görüldüğü gibi bir nanometre (nm), bir insan saçının çapının 1/80.000’i veya yaklaşık on hidrojen atomu genişliğindedir [2]. Nanoteknoloji çok küçük şeylerin bilimidir. Ancak nanoteknoloji sadece küçük şeylerle ilgili değildir. Nanoteknoloji çok disiplinli bir bilimdir. Biyoloji, kimya, fizik ve diğer disiplinlerden gelen bilgileri içerir. Nanoteknoloji kelimesi genellikle 0,1 ila 100 nanometre boyutundaki malzemelere atıfta bulunulurken kullanılır, ancak bu malzemelerin boyutlarının bir sonucu olarak dökme (veya mikrometrik ve daha büyük) malzemelerden farklı özellikler göstermesi de doğaldır. Bu farklılıklar fiziksel güç,

kimyasal reaktivite, elektriksel iletkenlik, manyetizma ve optik etkileri içerir. [3]. Yapılan bir çalışmada; nanoteknoloji tek tek atomların, moleküllerin veya molekül kümelerinin yeni veya çok farklı özelliklere sahip malzemeleri veya cihazları oluşturmak için yapılara manipülasyonu veya kendi kendine montajı olarak tanımlanmaktadır [4].



Şekil 1.1. Saç teli ile nanofibrilin karşılaştırılması.

Nanoteknoloji, 21. yüzyılda malzeme kullanımında devrim yaratacak, gelişmekte olan bir bilim ve teknoloji alanıdır. Şu anda bağımlı olduğumuz nispeten kaba ve karmaşık olmayan teknolojilerin yerini yüksek verimli ve çevre dostu nanoteknolojiler alacaktır. [5]. Nanoteknolojinin yakın gelecekte küresel ekonomik büyüme ve gelişmenin akut bir itici gücü olması bekleniyor. Bu zamana kadar, bu geniş çok disiplinli alan, nano ölçekte incelenen, tasarlanan ve üretilen malzeme, cihaz ve sistemlerin kapsamını göstermektedir [6]. Nanoteknolojinin temel amacı, özel bir amaca ulaşmak için malzemeleri modifiye etmektir. Çağdaş yıllarda yeni bir araç olarak nanoteknoloji, kağıt hamuru ve kağıt gibi birçok alanda uygulanmaktadır [7].

1.1.1. Nanoteknolojinin Tarihsel Gelişimi

İnsanoğlunun arzusu ve hayal gücü genellikle yeni teknolojilerin başlatılmasına ön ayak olmuştur. 21. yüzyılda bir sınır olan nanoteknoloji, bu tür hayallerden doğmuştur. Nanoteknoloji, benzersiz fenomenlerin yeni uygulamalara olanak sağladığı 1 ila 100 nm arasındaki boyutlarda maddenin anlaşılması ve kontrolü olarak tanımlanır. İnsanoğlunun nanoparçacıklara maruz kalması insanlık tarihi boyunca meydana gelmiş olsa da sanayi devrimi sırasında önemli ölçüde artmıştır. Bu nedenle nanoparçacıkların incelenmesi yeni

değildir. Nanometre kavramı ilk olarak 1925 Nobel Kimya Ödülü sahibi Richard Zsigmondy tarafından önerilmiştir. Nanometre terimini parçacık boyutunu karakterize etmek için açıkça türetmiş ve altın çarpışmaları gibi parçacıkların boyutunu mikroskop kullanarak ölçen ilk kişi olmuştur [8]. Nanoteknoloji kelimesini ilk defa kullanan Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Taniguchi olmuştur. 1974'de yayınlanan bir makalede Taniguchi'nin tanımı şöyledir:

"Nanoteknoloji genel olarak malzemelerin atom ya da molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır [9]."

Nanoteknoloji, kelimesinin ortaya çıkmasından önce fikir olarak dile getirilmiştir. Bunlardan en erkeni Richard Feynman'ın "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmasıdır. Feynman bu konuşmasında atomları ve molekülleri kontrol etmeyi becerebileceğimizden, bunu yapabilmek için de yeni aletlere ihtiyacımız olduğundan bahsetmiştir. Atomik seviyede yer çekimi kuvvetinin öneminin azalacağına, Van der Waals gibi zayıf kuvvetlerin öneminin artacağını da belirtmiştir. Feynman'ın yanında bir başka bir bilim adamı ise Eric Drexler'dir. 1986'da yayınladığı "Yaratma Motorları: Nanoteknolojin Yaklaşan Devri" ve "Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama" kitaplarında istediğimiz maddeyi atom atom dizerek oluşturan nanorobotların varılabileceğini ispat etmeye ve bu teknolojinin etkilerini ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Ayrıca "Yaratma Motorları: Nanoteknolojin Yaklaşan Devri" yayınlanan ilk nanoteknoloji kitabıdır. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş ise Tarama Tünelleme Mikroskobu'nun keşfedilmesidir. Bu mikroskop sayesinde iletken bir yüzeydeki atomların yerleri değiştirilebilmiştir. Bu gelişmeyi 1986'da fullerinelerin ve karbon nanotüplerin keşfi izlemiştir. 2000'de ABD'nin nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu tüm Dünya'nın birçok ülkesinde nanoteknoloji araştırmaları başlamıştır [9], [10].

1.1.2. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nanoselüloz, çeşitli endüstriyel sektörlerde potansiyel uygulamalara sahiptir ve çevresel kaygılarla ilgili birçok konuyu ele alır. Nanoselülozun temel uygulamaları ve potansiyel faydaları Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Nanoselülozun temel uygulamaları ve potansiyel faydaları

Uygulama alanı	Özellikler	Anahtar Uygulama	Referanslar
Gıda ambalaj	Esnek, sert, geliştirilmiş bariyer	Ambalaj filmleri	[11], [12]
Biyomedikal	Toksik olmayan, mükemmel biyouyumluluk ve biyolojik olarak parçalanabilirlik	İskeleler, su emici pedler, antimikrobiyal filmler ve tamponlar, hijyenik pedler veya pansuman malzemeleri	[13], [14]
Kozmetik	Dayanıklılık, uyumluluk, iyi esneklik	Tırnaklar, saçlar veya kirpikler için kompozit kaplama maddesi	[15]
Elektronik	Yüksek dielektrik, mükemmel mekanik ve biyouyumlu	Sensör, elektronik göstergeler ve pencereler	[16], [17]
Optik malzemeler	Kristallik, esneklik, biyouyumluluk	Elektronik transistör, sensörler	[18], [19]
Otomotiv	İyi elektriksel, termal, manyetik, fizikokimyasal özellikler	Tamponlar, yan paneller ve gösterge panelleri gibi hafif ve yüksek mukavemetli bileşenler	[20], [21]
İnşaat	Kırılma tokluğunu artıran, daha ucuz, düşük yoğunluklu, yüksek mukavemetli	Köprüdeki stres seviyelerini izlemek için bloklar, sensörler	[21]–[23]
Havacılık	Yüksek mukavemet, hafif	Pencereler, sensörler	[24]–[26]
Tekstil	Kolay bakım, düşük kirlilik, iyi mekanik mukavemet, biyouyumluluk	Antimikrobiyal tıp alanı, baskı boyası	[27], [28]
Kağıt endüstrisi	Kolay kullanılabilirlik, çevre dostu, yenilenebilirlik	Yağ geçirmez kağıt	[29]
Su arıtma	Biyolojik olarak çözünebilir, düşük maliyetli, toksik olmayan	Filtreleme	[30], [31]

Kompozit üretiminde, kaplamalarda, biyobozunabilir filmlerde, membranlarda veya kağıt üretiminde biyolojik olarak parçalanabilir dolgu maddesi olarak yeni ve umut vaat eden özellikler sunar. Nanoselüloz bazlı takviyelerin biyopolimer ve sentetik polimerlerde kullanımı kompozitin mekanik ve bariyer özellikleri açısından ümit verici olduğu gözlemlenmiştir [32].

Organik ve sürdürülebilir bir malzeme olarak selüloz nanomateryal, yüz ve vücut uygulamalarında bir ürünün hissini iyileştiren bir doku sağlayan değerli bir kozmetik

bileşendir [33]. Nanoselüloz; adsorpsiyon, ultrafiltrasyon, paketlenme, tarihi eserlerin korunması, ısı yalıtımı ve yangın geciktirme, enerji çıkarma ve depolama, akustik, sensorikler, kontrollü ilaç dağıtımı ve özellikle çok çeşitli endüstriyel, teknoloji ve biyomedikal uygulamalar ve doku mühendisliği için ortaya çıkmıştır. Nanoselüloz, kan damarları, sinir dokusu, kemik, kırıkta, karaciğer, yağ dokusu, üretra ve duramater mühendisliği, bağ dokusu ve doğuştan kalp kusurlarını onarmak ve kontakt lensler ve koruyucu bariyerler oluşturmak için iskelelerde kullanım için ümit vericidir [34]. Kağıt üretiminde selüloz nanolif uygulamalarının ana hedeflerinden biri, önleyici özelliklerinin iyileştirilmesidir. Nanomalzemelerin eklenmesi, daha zayıf liflerden üretilen kağıt hamuru ve kağıt ürünlerinin özelliklerini iyileştirebilir [35]. Ayrıca kağıt ve kartonun işlevselliğini artırmak için nanomalzemelerin kullanılması ilkesi, optik özellikler, ıkhime karşı direnç özellikleri ve mekanik özellikler gibi tüm işlevsel kağıt özelliklerini kapsar [36]. Nanoteknoloji; gıda, kozmetik, tekstil, ecza sanayi ve kağıt gibi bilinen kullanım alanları dışında; polimer kompozitler, fiber bazlı ambalajlar, bariyer malzemeleri, biyofilmler, elektronik göstergeler, renkli filmler, membranlar, gözenekli yapılar, otomotiv, inşaat, hijyen ürünleri gibi bir çok farklı sektörün çıktısı olan ve hali hazırda kullandığımız materyalleri ikame edebilecek yeni ürünlere olan ihtiyacı ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle üretime katkı sağlayan tüm kuruluşlar nanoteknolojiyi mutlaka bir adım ileriye götüreceak atılımlar içerisinde olmak zorundadırlar.

1.2. NANOMATERYAL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

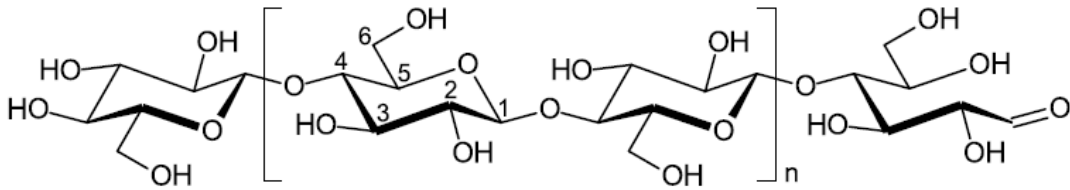
Nanomateryallerin elde edilmesinde iki yöntem bulunmaktadır [37]. Aşağıdan yukarıya (bottom-up) [38], [39] ve yukarıdan aşağıya (top-down) [40] olarak adlandırılan bu iki yaklaşıma göre; bottom-up nanoteknoloji, atom ve moleküllerden nanopartiküllerin oluştuğu nanoyapılı malzemelerin üretilmesinde kullanılan bir teknolojidir, yani orijinal yapısal elementlerin nanoskala boyutlara yükseltilmesidir. Bu üretim yöntemindeki nanomalzemeler diğer üretim yöntemine göre çok daha ucuz olarak elde edilir. Genellikle kimya ve biyoloji alanına ait faaliyetler olarak görülmektedir. Bu üretim yönteminin doğada birçok örneği bulunmaktadır. Bu şekildeki üretim yönteminin oluş ve davranış biçimini laboratuvar ortamından üretim ortamına yönlendirmek çok daha kolay olmaktadır [41]. Aşağıdan-yukarıya üretim yaklaşımında malzeme, atomların ve moleküllerin kimyasal reaksiyonlarla boyutça büyümesi sonucu sentezlenerek elde edilir. Atomik ve moleküler elemanlar daha büyük sistemler, kümeler, organik örgüler, çok

moleküllü yapılar ve sentezlenmiş makro moleküller oluşturacak şekilde kontrollü olarak bir arada toplanması sağlanır [42], [43], [44] .

Top-down ise; yukarıdan aşağıya yaklaşımı (büyükten-küçüğe), makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade eder. Makroskopik materyallerin nano boyuta dönüşümünde kullanılan mekaniksel (öğütme), kimyasal (kısmi asit veya baz hidrolizi), enzimatik (selüloz, hemiselüloz, pektin ve lignini hidrolize eden enzim muameleleri) ve fiziksel (iyon saçılımı ve yüksek güçlü lazerleri kullanan teknikler) metotları kapsar [45]. Bu yöntem ile günümüzde kullanımda olan büyük boyutlu malzemeler nano boyutlara indirgenmek suretiyle nano yapıya sahip malzeme üretilmesi sağlanır. Bu işlemlerin gerçekleştirilebilmesi için dışarıdan mekaniksel ve kimyasal işlemlere tabi tutulması ve enerji uygulanması gerekmektedir. Uygulanan enerji çok yüksek miktarlarda olmaktadır. Bu yöntem “fiziksel üretim yöntemi” de denilmektedir [41].

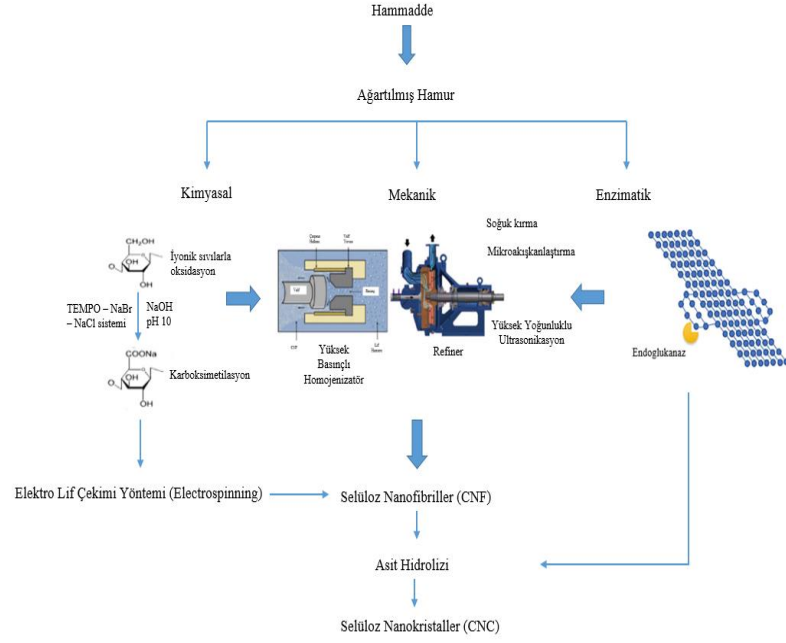
1.3. NANOSELÜLOZ

Kimyasal olarak selüloz, D-glukoz ünitelerinin β -1,4 bağları vasıtasıyla birbirine bağlanarak tekrar etmesi ile oluşan, lineer, yüksek moleküler ağırlıklı bir homopolimerdir [46]. Şekil 1.2’de de görüldüğü gibi; selüloz molekülleri $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşmuştur [47].



Şekil 1.2. Selüloz polimerinin moleküler yapısı (Polimerizasyon derecesi (DP) = $2n+2$).

Anselme Payen’in, 19. yüzyılın başlarında bu makromolekülün doğal oluşumunu aydınlatmasından bu yana, selüloz başka birçok yerde [48]-[49] ele alınmış olup bir dizi uygulama için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Son zamanlarda, selülozun çok ölçekli ve hiyerarşik oluşumu sırasında elde edilen yapı taşları, yani nanoselülozlar günümüzde çoğunlukla biyomedikal uygulamalarda ve ambalaj uygulamalarındaki kullanım alanları nedeniyle büyük ilgi görmektedirler [50], [51]. Nanoselüloz üretim teknikleri Şekil 1.3’te görülmektedir.



Şekil 1.3. Nanoselüloz üretim teknikleri.

Nanoselüloz; nanofibrillenmiş selüloz (CNF), kristalin nanoselüloz (CNC) veya nanokristalin selüloz (NCC) ve bakteriyel nanoselüloz (BNC) olmak üzere üç farklı tipte üretilmekte ve bu ürünler farklı boyutlarda olup, farklı özellikleri ve farklı üretim metotlarını kapsamaktadırlar. BNC, *Gluconacetobacter* (*Acetobacter xylinum*) türü aerobik bir bakteri türünden elde edilmektedir. BNC diğer iki nanoselüloz türünden farklı olarak "biyoteknolojik build-up" yöntemleriyle elde edilmektedir. CNF ve CNC ise mikrofibriller materyalleri ayırmak ve izole etmek için doğal liflerin delaminasyonu ile elde edilmektedirler [52]. Kısmen çok düzenli ve lineer olmayan alanlarının varlığı ile karakterize edilen CNF, bitki liflerinin en küçük yapısal birimlerinden biridir [53]. Genel olarak, CNF, isteğe bağlı olarak kimyasal (oksidasyon, karboksimetilasyon, fosforilasyon ve diğerleri) [54] ve/veya enzimatik [55] ön muamelelerden sonra mekanik defibrilasyon yoluyla selülozik liflerden izole edilir. CNF elde etmek için detaylı üretim yöntemleri literatürde [47], [56] kapsamlı bir şekilde ortaya konmuştur. Genel olarak, CNF'nin kimyasal ve yapısal özellikleri CNC için de geçerlidir, ancak bu iki malzeme kristalliklerine (CNC'de kristallik daha yüksektir), morfolojik özelliklerine (CNF'de fibriller, CNC'de iğ benzeri yapılar), en boy oranlarına (genellikle CNC için 5–30), mekanik davranışlarına (CNF esnek iken, CNC yaklaşık 150 GPa'lık sıkıştırma modülü ile katıdır) ve yüzey kimyalarına göre ayırt edilebilirler [57], [58]. CNF ile karşılaştırıldığında, daha düşük en/boy oranına sahip olan CNC, su içinde ağ veya jel

oluşturmak için daha yüksek bir konsantrasyona ihtiyaç duyar (ağırlıkça %10), ancak bu büyük ölçüde hammaddeye, yüzey kimyasına ve iyonik güce bağlıdır [59]. Standartta tanımlanan ifadede [60]; CNF liflerinin genişlikleri 3 nm – 100 nm arasında değişmekte ve uzunlukları ise 100 µm'ye kadar ulaşabilmektedir. CNC lifleri CNF'lere kıyasla daha küçük boyutlara ve daha düşük boy/en oranına sahiptir.

Yaygın olarak mikrobiyal selüloz veya biyoselüloz olarak da adlandırılan BNC, asetik asit bakterileri (örn. *Komagataeibacter xylinus*) tarafından düşük moleküler ağırlıklı karbon kaynaklarından üretilen belirli bir nanoselüloz sınıfını temsil eder. CNF ve CNC gibi, BNC de yenilenebilir ve biyoyumludur ancak daha yüksek kristallik ve saflık ile karakterize edilir; yani bitki kaynaklı muadillerine kıyasla BNC, lignin ve hemiselülozdan tamamen yoksundur [61] ve biyomedikal sektöründe yurtdışından oldukça ilgi görmektedir. BNC nötrdür ve nispeten düşük katı içeriğine (ağırlıkça yaklaşık % 0.5-2) sahip olmasına rağmen termal ve mekanik olarak stabil olan hidrojel benzeri bir biyofilm olarak üretilir [62]. Ayrıca BNC, tek tek ayrılmış nano-şeritler halinde işlenebilir veya bitki bazlı muadillerine kıyasla daha kristal olma eğiliminde olan ve daha büyük bir en/boy oranına sahip olan CNC'yi üretmek için kimyasal olarak işlenebilir [63].

Odun hamuru lifleri günümüzde çeşitli son ürün uygulamaları için önemli bir araştırma alanıdır. Lifler, biyolojik olarak parçalanabilen kompozitlerde takviye olarak, biyo enerji ve biyokimyasal üretim için bir hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Odun hamuru lifleri, [64] ve [65] tarafından mikrofibrillenmiş selüloz (CMF) olarak tanımlanan bir fibrile malzemenin üretimi için hammadde olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda odun bazlı selüloz lif süspansiyonu yüksek basınçlı homojenizatörden geçirildiğinde jelimsi bir malzeme elde edilmiş ve bu ürün CMF olarak isimlendirilmiştir. [64] ve [65]'ten ilham alan [66] ise 1980'lerin ortalarında İsveç'teki STFI AB'de (şu anki ismi Innventia AB) CMF ile ilgili çalışmalara başlamışlardır. Bu ikili yaptıkları çalışmaları daha çok CMF'nin kâğıt üretiminde, özellikle kuru direnç özelliklerini artırıcı ıslak son katkı materyali olarak kullanılabilirliği üzerinde yoğunlaştırmışlardır [52]. CMF üretimi için birkaç modern ve yüksek teknoloji nano uygulama öngörülmüştür [64] ve ana hammadde kaynağını selüloz lifleri oluştursa da diğer hamur liflerinin, tarımsal ürünlerin ve yan ürünlerin kullanımı da araştırılmıştır [67], [68]. Yıllar geçtikçe fibril malzemelere çeşitli subjektif tanımlar yapılmıştır, örneğin nanofibrillenmiş selüloz, nanolifler,

nanofibriller, mikrofibriller ve nanoselüloz olarak adlandırılmıştır [69], [70]. Alman filozof Immanuel Kant (1724-1804)’a göre;

“Gördüğümüz şeyler kendi başlarına gördüğümüz şeyler değildir. Nesnelerin kendi başlarına ve duyularımızın alıcılığından ayrı olarak ne olabileceği bizim için tamamen bilinmezdir. Onları algılama şeklimizden başka bir şey bilmiyoruz [71].”

Dolayısıyla algı, yapıları öznel olarak nasıl yorumladığımızla ilgili anahtar bir kelimedir. Bu, kabaca aynı malzemeye uygulanan nispeten çok sayıda terimde açıkça örneklendirilmiştir ve selüloz nanoteknoloji araştırmalarında uygulanan terminolojinin nesnel olarak açıklığa kavuşturulması ve standartlaştırılması gerekliliğini vurgulamaktadır. Bu süreç zarfında yürütülen çalışmalar mevcut sorunları çözmede istenilen başarıyı sağlayamamış ve 1990'ların ortalarında Japonya'daki Daicel şirketi yapılan çalışmaları devralmıştır [72]. 2000'li yıllardan sonra CMF üretimi ile ilgili nanoteknolojik çalışmalar tekrar hız kazanarak Japonya'da Kyoto Üniversitesi'nde bir grup araştırmacı ile Tokyo Üniversitesi'nde bir bilim insanı CMF üretimi ile ilgili uygulamalarını elektronik ve kağıt sektörü üzerinde yoğunlaşarak sürdürmüşlerdir. Birkaç yıl gibi kısa bir zaman zarfında ise dünya üzerindeki birçok araştırmacı bu alan üzerinde çalışmalara başlamışlardır. Yürütülen çalışmalar sonucunda elde edilen materyal “nanoselüloz” veya “nanofibrillenmiş selüloz” olarak ifade edilmeye başlanmıştır. Zaman içerisinde elde edilen materyalin ismindeki değişiklikler aslında üretilen ürünün kalitesinde her hangi bir şeye etki etmeyerek yalnızca nano ölçekli boyutlarını ifade etmek amacıyla kullanılmıştır. Günümüzde ise CNF alanında yürütülen oldukça fazla sayıda çalışma yer almakta olup, araştırmacılar yeni nanoteknolojik yaklaşımlarını çalışmalarında uygulamaktadırlar [67], [73]–[75]. Nanoselüloz üretiminde kullanılan ekstraksiyon teknikleri Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Nanoselüloz üretimi için ekstraksiyon teknikleri

Hammadde kaynağı	İşlem	Ekstraksiyon metodu	Nanoselüloz türü
Odun ve diğer lignoselülozik lif kaynakları	Mekanik yöntemler	• Bilyalı frezeleme, kriyo kırma • Çift vidalı ekstrüzyon • Yüksek yoğunluklu ultrasonikasyon • Süper kütle çarpışması	CNF
Tarımsal atıklar, odun hamuru, kağıt endüstrisi çamuru	Basınç kaynaklı yöntemler	• Buhar patlatma • Yüksek basınçlı homojenizasyon • Mikroakışkanlaştırma • Sulu karşı çarpışma • Kritik altı su yöntemi	CNC

Çizelge 1.2 (devam) Nanoselüloz üretimi için ekstraksiyon teknikleri

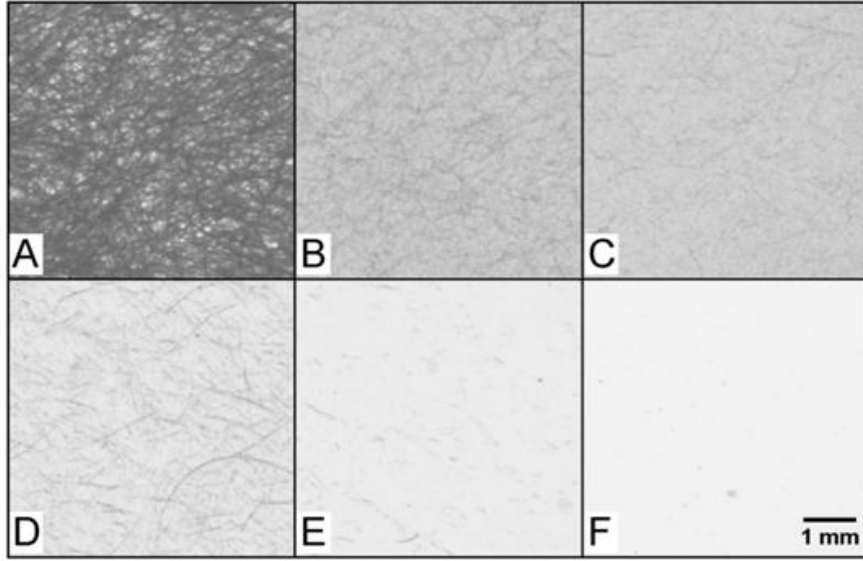
Pamuk linterleri, şeker kamışı küspesi, diğer tarımsal biyokütle kaynakları	Enzim destekli yöntemler	• Statik kültür • Karıştırılmış kültür	NCC
Hamurlar (yapraklı ve iğne yapraklı ağaç)	Yeşil stratejiler	• Fosfotungstik asit kullanarak • Organoclick stratejisi • Çözücü olarak iyonik sıvılar kullanarak	CNC
Kağıt hamuru	Yüzey modifikasyonları	• TEMPO oksidasyonu	CNF
Tarımsal kalıntılar bambu, çimenler		• Ötektik çözücüler • Amonyum persülfat oksidasyonu • Amerikan katma değerli kağıt hamuru	CNC

Transmisyon elektron mikroskobunun kullanılmaya başlanması ile araştırmacıların ultra yapısal çalışmalar için selüloz liflerini mikrofibriller veya elementer fibriller halinde parçalamaya çalıştıkları görülmektedir. Daha 1950'lerde, selüloz yapılarını parçalamak için ultrasonik yöntemler, hidroliz ve oksidasyon gibi ön işlemler uygulanmaya başlanmıştır [76]–[78]. Ek olarak [79] tarafından, selüloz liflerinin yapısını açmak ve böylece mikrofibril yapılarını transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizi için açığa çıkarmak amacıyla dövmeyle dayalı bir homojenizasyon işlemi de raporlanmıştır. Selüloz liflerinin yapısal bileşenlerine (mikrofibriller) parçalanması da endüstriyel olarak ilgi görmüştür. Yukarıda bahsedildiği gibi, 1983 yılında ticari amaçlarla selüloz liflerinin fibrilasyonu için bir homojenizasyon prosedürü tanıtılmıştır [64]. CMF üretiminde dövme etkisiyle (homojenizatör) lif çeperinin delaminasyonunun sağlanması bu noktada önem arz etmektedir. Lignoselülozik materyallerin yapısında var olan hemiselülozların dövme etkisini artırdığı ve buna bağlı olarak CMF üretimindeki ilk çalışmaların sülfat hamurları üzerinde yoğunlaştığı belirtilmektedir [59]. Karboksimetilasyon yöntemiyle elde edilen hamur lifleri ise yapılarında daha fazla miktarda karboksil grupları içermekte ve bu yapılar hamurun dövülmesini kolaylaştırmakta ve böylelikle liflerin elektriksel yük yoğunluklarını artırmaktadırlar. [80], yaptığı çalışmada elektriksel yük miktarının artmasının liflerin şişmesini artırdığını ve liflerin dövme sonucu daha kolay fibrillendiğini ortaya koymuştur [52]. Mikrofibriller, CMF'nin ana bileşeni gibi görünse de birçok çalışma; fibrilasyon prosesi sonucunda homojen olabilen [65], [81]–[83] lifler, lif parçaları, ince taneler ve fibriller içeren bir malzeme elde edildiğini göstermiştir. Her

bileşenin fraksiyonu; (1) homojenizasyon öncesi liflere uygulanan işlem, (2) homojenleştiriciden geçen geçiş sayısı ve (3) homojenizasyon sırasında uygulanan basınç faktörlerine doğrudan bağlıdır. Homojenizasyon ne kadar şiddetli olursa malzeme o kadar fazla fibrile olur.

Farklı hammadde kaynakları ve defibrilasyon şekilleri belirgin oranda farklı boyut ve özelliklere sahip CMF/CNF eldesine yol açmaktadır. Daha da önemlisi, kimyasal veya enzimatik ön muameleler ile birlikte minimum veya ihmal edilebilir heteropolisakkarit ve lignin içeriğine sahip ticari ağaç liflerinin hammadde olarak kullanılması, biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecek en yüksek kalitede ve saflıkta CMF/CNF eldesine olanak sağlar [84]. Kaynak ve işleme koşullarından bağımsız olarak, CNF'ler 5-50 nm çapında ve birkaç µm uzunluğunda olup genel olarak iyi esneklik derecesine sahiptir ve mekanik sertlikleri de 10 ila 50 GPa aralığındadır [85]. Geniş en boy oranları (100 veya daha yüksek), su emme kapasiteleri ve esneklikleri nedeniyle CNF düşük konsantrasyonlarda bile (ağırlıkça yaklaşık %1) [47] kolayca hidrojel oluşturur. Buna karşılık CNC, kimyasal hidrolizi veya selülozik liflerin oksidasyonu yoluyla üretilen, aksi takdirde CNF gibi yapılarda bulunan daha az düzenli alanları seçici olarak ortadan kaldıran oldukça kristalli, sert çubuk şekilli parçacıklardır [86]. Odun veya odun bazlı hammaddelerin lif yapısının bozulması; kuvvetli şartlarda asit hidrolizi veya homojenizatör yardımıyla mekanik parçalama şeklinde meydana gelebilir. Asit hidrolizi özellikle liflerin kristal olmayan bölgelerine etki etmekte ve böylece selüloz zincirinin DP değeri düşürülmektedir. Asit hidrolizinde daha çok hidroklorik asit (HCl) kullanılmakta ve üretilen ürün mikrokristalin selüloz (MCC) olarak isimlendirilmektedir. Hidroliz işleminde ayrıca sülfürik asit de (H_2SO_4) kullanılabilir. Bu asit selüloz üzerinde sülfat ester gruplarının oluşmasına neden olmakta bu ise liflerin ayrımını ve stabilizasyonu kolaylaştırmaktadır [73], [87]. Diğer bir yöntem olarak da; lifler yüksek basınçlı homojenizatörden geçirilerek birbirinden ayrılmakta olup, elde edilen ürün CMF, CNF veya basitçe nanoselüloz olarak isimlendirilmektedir [64], [65]. Elde edilen ürün kristalin olmayan amorf bölgelerin önemli bir kısmının bozunmadan kalması sebebiyle CNC'a nazaran daha düşük DP değerine sahiptir. Bunun dışında yüksek DP ve en boy oranına sahip CMF'ler liflerin daha yüksek oranda bağlantı oluşturabiliyor olması sebebiyle daha güçlü jellerin üretimine imkân vermektedir. Bu yöntemle üretilen ürünlerdeki en büyük sorun ise yüksek enerji tüketimidir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde homojenleştirme işlemlerinde kullanılan mikrofluidizerların da benzer bir etkiyle yüksek basınç altında lifleri nano boyuta indirgediği görülmektedir [88]. Lif boyuna eksenine uygulanan kayma gerilmeleri (kullanılan homojenizatör tipi, 1500 bar üzerinde uygulanan basınç ve 75-200 µm arasında değişen Y veya Z morfolojisi), süre ve odacıklardan geçiş sayısı gibi faktörler elde edilecek son ürünün boyutları üzerinde oldukça etkilidir. [89], sülfite hamurunu mekanik ve enzimatik ön muamele işlemleri sonrasında mikrofluidizerdan geçirmiş ve 10-20 nm genişliğinde nanofibrillerin elde edilebildiğini ortaya koymuşlardır. [65] tarafından da odun hamurundan homojenizasyon işlemi sonrasında 25-100 nm genişliğinde nanofibrillerin elde edilebildiği ortaya konmuştur. [90] ise şeker kamışından kimyasal yöntemle elde ettikleri hamur liflerini mekanik ön muamele sonrası APV Gaulin laboratuvar tipi homojenizatörden 300 bar basınç altında 10-15 kez geçirerek 30-100 nm genişliğinde nanofibrillerin elde edilebildiğini ortaya koymuşlardır. Şekil 1.4, (A) %100 *P. radiata* hamuru liflerinden yapılmış kontrol filmi, (B) CMF'den yapılmış, 3 geçiş ve 1000 bar basınçla homojenize edilmiş filmi, (C) CMF'den yapılmış, 5 geçiş ve 1000 bar ile homojenize edilmiş filmi, (D) TEMPO ile ön işleme tabi tutulmuş lifler, 3 geçiş ve 200 bar basınç ile üretilen CMF'den yapılmış filmi, (E) TEMPO ile ön işleme tabi tutulmuş lifler, 3 geçiş ve 600 bar basınç ile üretilen CMF'den yapılmış filmi ve (F) TEMPO ile ön işleme tabi tutulmuş lifler, 5 geçiş ve 1000 bar basınç ile üretilen CMF'den yapılmış film örneklerini göstermekte olup, koyu ipliksi yapılar zayıf şekilde fibrile edilmiş lifleri veya lif parçalarını ifade etmektedir [91].



Şekil 1.4. 20 g/m² gramajlı selüloz malzemeden yapılmış filmler.

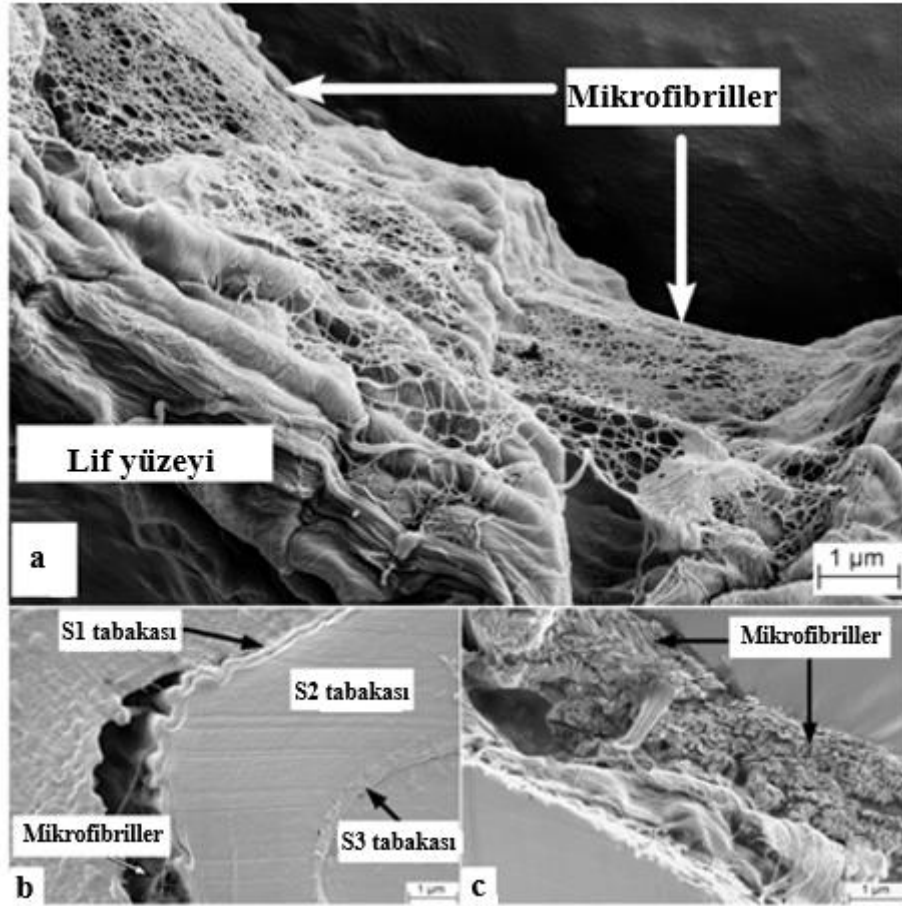
Genel anlamda, homojen yapıdaki fibrillerin üretimi ön işlemler ve üretim sırasındaki enerji tüketimi dahil olmak üzere büyük maliyetler gerektirebilir. Kullanılan enerji ne kadar az olursa, selüloz liflerinin fibrilasyon derecesi ve üretilen nanofibrillerin miktarı bir o kadar az olur [91]. Buna ek olarak; selülozik bir nano yapıyı tanımlamak için; fibrile liflerin oranı, nano fibrillerin oranı ve materyaldeki nanofibrillerin morfolojisi ile ilgili olarak önemli kanıtlara ulaşılması gerekmektedir.

1.3.1. Nanoselülozun Yapısal Karakterizasyonu

CMF/CNF üretiminde kullanılan en önemli selülozik lif kaynağı odun materyalidir. Bunun dışında buğday, arpa, yulaf, pirinç, şeker kamışı, mısır odun dışı bitkilerin özellikle yan ürünleri doğal lif kaynağı olarak kullanılabilir. Yıllık bitkiler oduna nazaran daha az lignin içerdiklerinden dolayı ağartma (delignifikasyon) işlemine gerek kalmadan CMF üretimi için kullanılabilirler [83]. Bunun yanı sıra, bu hammaddelerin primer çeperinde yer alan selüloz mikrofibrilleri odunun sekonder çeperinde yer alan mikrofibrillere nazaran daha az sıkı bağlantı oluşturmakta dolayısıyla CMF üretimi için daha az enerji gereksinimi ortaya çıkarmaktadırlar [92]. Bunun dışında bahsedilen hammadde kaynaklarının yan ürünleri yakacak olarak değerlendirilmekte ya da düşük değerli hayvan yiyeceği olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu hammadde kaynaklarının CMF üretiminde değerlendirilmesi çevresel açıdan da ayrıca bir önem taşımaktadır. Şimdiye kadar yapılan birçok çalışmada CMF üretiminde soya kabuğu ve buğday sapı [93], şeker kamışı [92], [94], [95] patates [96], havuç [97], sarı şalgam kökü [98], küspe [99], kaktüs [100], armut suyu [101], sisal [102], muz atıkları [103] ve bambu [104] gibi

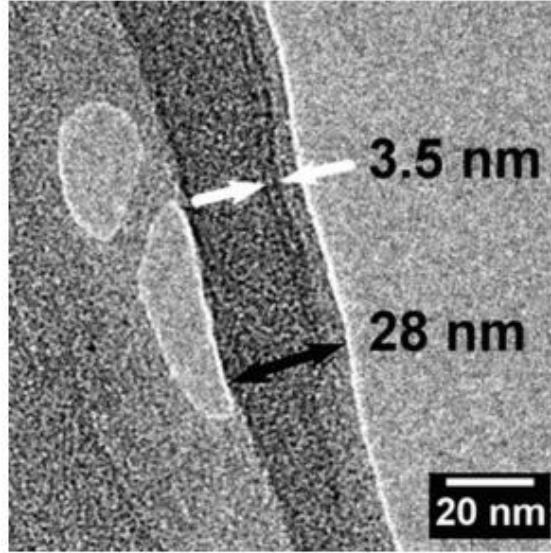
odun dışı hammadde kaynaklarının ve bunların yan ürünlerinin değerlendirildiği gözlemlenmiştir.

Lignoselülozik materyallerden CMF üretiminde temel amaç yapıda var olan lignini uzaklaştırmaktır. Fakat elde edilen son materyal uygulanan üretim yöntemine ve hammadde kaynağına bağlı olarak bir kısım atık hemiselülozları da yapısında ihtiva etmektedir [105]. Elde edilen son üründe hemiselülozların olması içerdikleri karboksilik gruplar dolayısıyla liflere negatif yük katmakta ve bu durumda lifler arasında oluşan itme etkisiyle liflerin kümelenmesini önlemektedir. Dolayısıyla hemiselüloz içeren CMF'ler ek bir dispersiyon işlemi gerektirmekte, aksi halde sıvı ortamda birbirinden ayrılmamış CMF lifleri kalitesi düşük son ürünün elde edilmesine sebebiyet vermektedir [106]. Odun hamuru lifleri çok ölçekli özelliklere sahiptir. Kabaca, tipik lif uzunlukları 1 ila 3 mm ve genişlikleri 10 ila 50 µm'dir. Şekil 1.5'te [107] görüldüğü gibi hücre çeperi kalınlığı kabaca 1 ile 5 µm arasındadır. Hücre çeperi, primer çeper (P) ve birkaç sekonder çeper katmanı (S1, S2 ve S3) dahil olmak üzere tanımlanmış katmanlardan oluşur. Bu katmanların her biri, 40 yıldan daha uzun bir süre önce tarif edildiği gibi, belirli bir fibril dizilimi ile karakterize edilir [108]. Kimyasal hamur lifleri, lignin ve hemiselülozun ekstrakte edildiği kimyasal pişirme yoluyla üretilir. Kimyasal hamur lifleri, lif yapısının dış katmanlarındaki kırıklıklar ve mikro lifler tarafından oluşturulan belirli bir desenle karakterize edilen bir yüzeye sahiptir. Kimyasal hamur liflerinin yüzey yapısı, esas olarak, kimyasal hamurlaştırma sırasında korunan lif duvarının primer ve S1 katmanlarına karşılık gelir. Fiber duvarın dış katmanlarının (P ve S1 tabakalarının) aksine, S2 tabakasının özelliği, sarmal bir şekilde organize edilmiş mikrofibrillerden oluşan bir yapıya sahip olmasıdır [108].



Şekil 1.5. Odun hamuru liflerinin yapısı (a) Dış duvar katmanını kaplayan mikrofibriller, (b) S1, S2 ve S3 tabakalarını gösteren kesit, (c) S2 tabakasındaki mikrofibrilleri gösteren kesit.

[109]’a göre, bir odun lifi hücre çeperinin selülozik bileşenleri, selüloz molekülü, elementer fibril, mikrofibril, makrofibril ve lamel membrandır. Aynı çalışmada “temel fibril” teriminin 3.5 nm çapında olduğu bildirilmiş ve [76]’ün terminolojisine göre uygulanmıştır. [108] ise pamuk, rami, jüt ve ağaç liflerinde aynı biyolojik yapıya rastlanması nedeniyle elementer fibrillerin doğal selülozun evrensel olarak yapısal birimleri olduğunu belirtmiştir. [110] ise pamukta ve bakteriyel selülozda yaklaşık 3.5 nm çapa sahip elementer fibrillerin oluştuğunu bildirmiş ve böylece temel fibriller hakkında destekleyici kanıtlar sağlamışlardır [81]. [109]’a göre, mikrofibriller temel fibrillerin kümeleridir ve Şekil 1.6’da [81] görüldüğü üzere her zaman 3.5 nm’nin katları olan çaplara sahiptirler. Siyah ok, çapı yaklaşık 28 nm olan bir mikrofibrilin sınırlarını gösterir. Beyaz oklar ise çapı 3.5 nm olan tek bir temel fibrili gösterir.



Şekil 1.6. *Pinus radiata*'ya ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü.

Elementer fibrillerin mikrofibriller halinde demetlenmesine, yüzeylerin serbest enerjisini azaltma mekanizması olarak tamamen fiziksel olarak koşullandırılmış birleşme neden olur [77]. Bir mikrofibrilin maksimum çapının 35 nm olduğu öne sürülmüştür [109]. Açıkça, 1950'den 1960'lara kadar bir bitki hücre duvarının temel bileşenlerini tanımlamak için uygulanan terminoloji hakkında bir tartışma olmuştur. Mikrofibril terimi, 3.5 nm çapındaki temel bitki hücre duvarı yapıları yani elementer fibriller için [108] ve [76] kullanmıştır [111]. [76] tarafından bildirilen mikrofibril yapıları, [111] tarafından “kompozit lifler” olarak tanımlanmıştır. Bitki fizyolojisinde yıllardır uygulanan klasik terminoloji ve fiber teknolojisiyle ilgili terminoloji de dahil olmak üzere CMF bileşenlerinin kaba bir sınıflandırılması Çizelge 1.3'te [71] gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. Mikrofibrillenmiş selülozun bileşenleri.

Çap (μm)	Faktör Grubu	Teknolojik terimler
10-50	Traheid	Selüloz Lif
<1	Makrofibriller [109],[77], [112]	İpliksi yapılar, ince tanecikler [113], [114]
<0.1		Nanofibriller, nanolifler [69], [115], [81], [116]
<0.035		
0.0035	Mikrofibril [109], [110] Elementer fibril [108], [110]	

Öte yandan nanoselülozların kristallik derecesinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda nanoselülozun selüloz kristal I düzeninde olduğu ve kristallik derecesinin nanoselülozun üretim yöntemine bağlı olarak değişim gösterdiği ortaya konmuştur. Kristalinite indeksi, selülozun kristal bölgelerinin miktarı ile ilgilidir ve bu bölgeler, çekme ve uzamaya karşı daha büyük direnç gösterir. Kristal ve amorf bölgeler arasındaki oran, selülozun kristallinite indeksini (CI) belirler [117]. Elde edilen veriler doğrultusunda kristalinite indeksi %63'ler civarında gözlemlenmiştir [118]. Kağıt hamuru kimyasının nanoselüloz mikroyapısı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Karboksimetilasyon, fibril yüzeylerindeki yüklü grupların sayısını artırarak fibrillerin serbest kalmasını kolaylaştırır ve fibril genişliklerinin 10-30 nm olduğu enzimatik ön muamele uygulanmış örneklerle kıyasla daha küçük ve daha düzgün fibril genişlikleri (5-15 nm) elde edilmesini sağlar [119]. Mekanik defibrilasyon ve homojenleştirme işlemleriyle nanoyapılı selüloz filmler üretilerek, X-ışını kırınımı ve [120] tarafından önerilen yöntem kullanılarak uzun lifli ahşapların kristalinite indeksi %53 ila %59 arasında gözlemlenmiştir. Uygulama yoğunluğuna bağlı olarak mekanik defibrilasyon işlemi, kristal bölgelerin bozulmasına ve malzemeyi yeni kimyasal bağların oluşumuna daha duyarlı hale getiren OH gruplarının açığa çıkmasına neden olabilir. Böylece, kristalinite indeksinin belirlenmesi lif yapısında yaşanan olası bozulmanın analiz edilmesine de olanak sağlamaktadır [121]. Bu çalışmalardan yola çıkarak nanolif boyutları üzerinde rol oynayan tüm faktörlerin tam olarak bilinmesinin zor olduğu ve kullanılan selülozik hammadde kaynağı ile birlikte üretim yöntemleri arasındaki değişimlerin de morfolojik özellikleri doğrudan etkilediği sonucuna varılmaktadır [52]. Çizelge 1.4'te [52] bazı farklı üretim metodları sonrasında elde edilen CMF'lerin çap değerleri görülmektedir.

Çizelge 1.4. Farklı üretim metodları sonrasında elde edilen CMF'lerde çap değerleri.

Mekanik muamele	Ön muamele	Çap (µm)
Homojenizatör	-	20 – 40 [122], [123]
Öğütücü	-	15 – 50 [69], [124]
Blender	-	15 – 20 [125]
	TEMPO Oksidasyonu	3 – 5 [53], [126]
	-	10 – 30 [127]
Microfluidizer	Karboksimetilasyon	10 – 15 [90]
	Enzimatik	20 – 30 [89]

Nanoselüloz dispersiyonlarının reolojisi araştırıldığında ve %0.125 ila %5.9 arasındaki tüm nanoselüloz konsantrasyonlarında elastik modülün (storage modulus, E') ve kayıp-viskoz modülün (loss modulus, E'') açısal frekanstan bağımsız olduğu gözlemlenmiştir [128]. Nanoselüloz ile (104 Pa) [65] %3 konsantrasyondaki nanokristalitler (102 Pa) [116] karşılaştırıldığında daha yüksek elastik modülü vermiştir.

Yapılan bir çalışmada; nano TiO_2 'in hekzadekanoik asit ile yüzey özellikleri araştırılmıştır. Modifiye edilmiş nano- TiO_2 içeren kaplamaların, modifiye edilmemiş nano- TiO_2 içeren kaplamalardan daha yüksek dinamik elastik modülü ve viskozite modülüne sahip olduğu gözlemlenmiştir [6]. CMF'nin sulu süspansiyonları son derece karışık bir network oluşturmakta ve yapay bir jel gibi davranış göstermektedirler [59]. Üretim esnasında süspansiyonun daha fazla sayıda homojenizatörden geçirilmesi viskoziteyi büyük ölçüde arttırmıştır. [65]. Bu bağlamda; CMF'nin reolojik özellikleri süspansiyon veya emülsiyonlarda (yiyecek, boya, kozmetik ve ilaç sanayinde) kalınlaştırıcı veya stabilizatör olarak kullanımına da büyük ölçüde imkan sağlamaktadır [129], [130].

1.3.2. Nanoselülozun Kullanım Alanları

1.3.2.1. Gıda

Nanoselülozun 1983 yılında bir gıda katkı maddesi olarak kullanılması, bu bitki kökenli biyopolimerin ilk uygulamalarından biriydi. Ancak o dönemde kullanılan izolasyon yöntemlerinin yüksek enerji maliyeti nedeniyle ürün ticarileşmemiştir. Şu anda, nanoselüloz üretimindeki gelişmeler ticarileştirilmesine izin vermektedir. Nanoselülozun yüksek yüzey alanı ve en-boy oranı, reolojik davranışı, su emilimi ve sitotoksik ve genotoksik özelliklerinin olmaması gıda uygulamalarında kullanımını kolaylaştırmaktadır. Nanoselüloz, gıda emülsiyonlarında bir dengeleyici madde olarak, diyet lifi olarak ve gıdanın kalori değerini düşürmek için potansiyel bir kullanıma sahiptir [131]. Ayrıca, normal koşullar altında viskoz olan ancak çalkalandığında veya başka bir şekilde gerildiğinde zaman içinde akan selüloz nanomateryal süspansiyonların kesme incilmesi ve tiksotropik davranışı gıda endüstrisinde fayda sağlamaktadır [33]. Yapılan bir çalışmada ise, CNF ve CNC kompozitlerinin ve kaplamasının, paketlenmiş gıdanın raf ömrünü artıran oksijen geçirgenliğini azalttığını göstermektedir. Saf CNF ve CNC filmlerin oksijen geçirgenliği ticari sentetik polimerlerle karşılaştırılabilir düzeydedir [132].

1.3.2.2. Kozmetik ve Tıp

Organik ve sürdürülebilir bir malzeme olarak selüloz nanomateryal, yüz ve vücut uygulamalarında ürünün uygulandığı andan itibaren yarattığı hissiyatı ile iyileştiren değerli bir kozmetik bileşendir. Asia Nano grubuna [133] göre, selüloz nanomalzemeler, suda yüksek dispersiyon stabilitesine sahip olmaları ve su tutma güçleri sayesinde kozmetiklerin diğer etkili bileşenlerini dağıtırlar. Selüloz nanomalzemeler reolojik özellikleri sayesinde saç, kirpik, kaş veya tırnaklar için üretilen kozmetik ürünlerde potansiyel uygulama alanı bulabilir ve çok yönlü özelliklerinden yararlanılabilirler. [33]. Selüloz hamuru, hidrojel ve selüloz nanolifleri gibi doğal polimerler, kozmetik ürünler için temel malzemeler olarak kullanılmaktadır. Bakteriyel selüloz, ilaç salınımı için destek olarak hali hazırda çalışılmıştır ve sonuçlar, hidrofobik ve hidrofilik ilaçların hızlı salınımı için etkinliğini destekler niteliktedir [134]. Bir başka çalışmada; akne ve enflamasyonlara yatkın cilt tipleri için nemlendirici ve anti-enflamatuvar bir maske olarak kullanılmak üzere, modifiye bir ortamda üretilen bakteriyel selüloz film içine bir propolis ekstraktının dahil edildiği bildirilmiştir. Oluşturulan polimer karışımı, kozmesötik endüstride “BioMask” olarak faydalı özellikler sunmuştur [135].

Yapılan bir diğer çalışmada, BNC'nin kozmetikte uygulanabilirliği temel olarak bir aktif bileşen taşıyıcısı veya kozmetik formülasyonların bir yapılandırma ajanı olarak araştırılmıştır. Buna göre; yenilikçi kozmetik endüstrisinde halen devam eden sürdürülebilirlik sorunları ve biyo bazlı ürün pazarı için büyüme beklentileri ile bu alanda BNC çok daha önemli bir rol oynamaktadır [136]. Dondurularak kurutulmuş nanoselülozlardan elde edilen aerogeller oldukça gözenekli yapıya sahip olmaları dolayısıyla bebek bezi, pansuman bezi ve hijyenik bez üretiminde kullanılmaktadırlar. Bundan başka lökosit tutucu kan transfüzyon filtresi üretiminde, fotoreaktif zararlı maddeleri uzaklaştırıcı materyal olarak, kırılan kemiklerin yeniden ve daha sağlam yapılanmasında ve bağırsak enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılan tabletlerin dış kısmındaki kapsüllerin üretiminde kullanılmaktadırlar [52].

1.3.2.3. Kompozit Malzemeler

Nanoselülozlar kompozit sektöründe genel olarak; polimer kompozitlerin oluşturulmasında, gıda paketlenme malzemelerinin geliştirilmesinde, iletken polimerlerin üretilmesinde, floresans özellikli malzemelerin geliştirilmesinde, biyomedikal ve kozmetik sektöründe kullanılan biyopolimerlerin oluşturulmasında, elektronikte

diyafram ve dijital ekranların üretilmesinde, askeri tekstil malzemelerinde, nanofiber/çimento kompozitlerinin oluşturulmasında, tıbbi uygulamalarda biyolojik bandajların ve doku yenilemesinde kullanılan selüloz esaslı membranların geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada; emülgatör olarak CNF'lerin yüksek potansiyelinden yararlanılarak CNF'lerin homojen kompozit filmleri ve suda çözünmeyen bir plastik üretilmiştir. CNF/polimer nanokompozit filminin mükemmel mekanik özelliklere ve düşük ısı genleşme katsayılarına sahip şeffaf bir malzeme olarak kullanılması öngörülmüştür [137]. Buna ek olarak nanoselüloz, düşük ısı genleşme katsayısı, yüksek en boy oranı, yüksek kristallik ve iyi mekanik ve optik özellikler içeren ilginç özellikleri sayesinde kurşungeçirmez yelekler, ateşe dayanıklı malzemeler gibi üst düzey askeri ürünler için yeni bir malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. [138].

1.4. NANOSELÜLOZUN KAĞIT ENDÜSTRİSİNDE KULLANIMI

Kağıt üretim süreçleri, maliyeti düşürme, ürün kalitesini iyileştirme ve çevre yasalarına uygunluk hedeflerini karşılamak için sıklıkla değişikliklere ihtiyaç duyar. Elektronik cihazların bilgi edinmek için giderek daha fazla kullanılmasına rağmen bazı kullanıcıların kısmen de olsa dijital medyanın karmaşıklığı nedeniyle basılabilir kaynaklara olan eğilimi ile kağıt tüketimi yüksek oranda devam etmektedir [139]. Ancak baskı ve yazı kağıdı pazarında büyüme olmaması nedeniyle, söz konusu durgunluğu katma değerle telafi etmek için inovasyona ihtiyaç vardır. Bu inovasyon eğer kağıdın yüzey görünümü ve/veya yazdırılabilirliği noktasında gelişmeler içeriyorsa müşteri tarafından fark edilebilecektir. Kağıt yapımında, her işlem ve bileşen, doğrudan veya dolaylı olarak yüzey özellikleri üzerinde sonuç etkisine sahiptir. Pürüzsüzlük, opaklık, parlaklık ve basılabilirlik, dolgu ve ince içerik ve kaplama gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilir [140]. Slovakya Kağıt Hamuru ve Kağıt Enstitüsü'nden araştırmacılar, tabaka oluşumu ve kaplama bileşiminin (veya formülasyonunun) baskı kalitesini nasıl etkilediğini incelemişlerdir [141], [142]. Temel kağıdın gözenekliliği ve iç boyutlandırma derecesi, kaplamalı kağıdın nihai pürüzsüzlüğünü ve parlaklığını etkilerken; yalnızca kaplama formülasyonu baskı kalitesi üzerinde dikkate değer bir etkiye sahiptir. Nanoselüloz, kağıt hamuru üretiminden sonra, baskı kalitesi ve yüzey özelliklerini geliştirmek için kaplama yoluyla da uygulanabilir [143]. Kağıt kaplama, dış sınırların selülozik liflerinin kaplanması ve aralarındaki boşluğun bağlayıcılar (sıklıkla nişasta ve/veya sentetik lateks), pigmentler ve/veya diğer maddelerle doldurulmasıyla düzgün bir yüzeye sahip

bir tabakanın elde edilebildiği bir işlemdir [144]. Genellikle kurutma ve perdahlamanın takip ettiği bu işlem, daha iyi boyutlandırma, baskı ve bariyer özelliklerine sahip bir kağıt elde etmek için gerçekleştirilir [145], [146].

Bu bağlamda; kağıt yapımı için nanoselülozun kullanışlı olmasının esas nedeni, güçlü bağlama ve bariyer özelliklerine sahip olmasıdır. Nanoselülozun birçok uygulaması zaten laboratuvar ölçeğinde tanımlanmış ve kağıt fabrikalarında giderek daha fazla yaygınlaşmaktadır. Yakın zamanda yapılan bir endüstri incelemesi; [147] çok iyi bilinen en az dört kağıt şirketinin şu anda kendi lokasyonlarında nanoselüloz ürettiğini belirtmektedir.

1.4.1. Kağıt Hamuru Süspansiyonuna Katılan CNF Uygulamaları

Nanoselülozların kağıt yapımında ıslak sonda kullanılması, yüksek mekanik dayanımları nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Filtrasyondan önce, mineral partiküller ve tutunma yardımcıları ile birlikte uygun miktarda CMF/CNF malzemeye eklenebilir. Nanoselüloz kağıdın kopma mukavemetini arttırırken, CMF/CNF'ler ıslak kağıt ağının gözeneklerini doldurduğu için süzülebilirlik azalır ve gözenek çapında bir azalmaya neden olur [148], [149]. Genel olarak kağıdın alt tabakası maliyetlerden tasarruf etmek ve kurutma verimliliğini artırmak için mineral dolgu maddeleri içerir. Selüloz lifleri arasındaki boşlukları doldururlar ve basılabilirliğin yanı sıra belirli optik ve yapısal özellikleri iyileştirirler. Bununla birlikte, çoğu dolgu maddesi (PCC, GCC, talk, kaolin ve TiO_2), lifler arası bağlanmalarının zayıf olması nedeniyle kağıdın gerilme mukavemeti üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir [150]. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için bir kağıt makinesinde ıslak sona CNF'ler eklenerek bu esnada dolgu maddeleri tarafından sağlanan optik özelliklerde iyileştirme elde edilirken mekanik dayanım da korunmuş olacaktır [151]. Kağıt üretiminde CNF, kağıt nihai halini almadan önce kağıt hamuru ile karıştırılabilir veya kurutmadan önce ıslak sonda kaplama olarak kullanılabilir. Gerilme mukavemeti, patlama indeksi ve kağıdın CNF ile iç kohezyonundaki gelişmeler, CNF'nin aktif yüzeyinde bulunan ve liflerle hidrojen bağını artıran yüksek sayıda hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, kağıt üretiminde CNF kullanmanın amacı kağıt ürünlerin mekanik özelliklerini artırmak olduğunda, genellikle kağıt hamuru ile karıştırılması tercih edilir [152]. CNF'lerin kağıda ıslak sonda ilavesinin avantajlarına rağmen, drenaj süresindeki artış ve yüksek özgül enerji gereksinimi hala endüstriyel kullanımlarını engellemektedir [153]. Bu problemlerin üstesinden gelmek için enzimatik

muamele ile üretilen CMF/CNF'ler dolgu maddeleri için iyi birer topaklaştırıcı olarak kabul edilmiştir. CMF/CNF'lerin dozaj optimizasyonu ile (%3 enzimatik CMF/CNF ve $\geq$ %5 dolgu maddesi) drenaj sorunu çözülebilir [154].

1.4.2. Sizing (Tutkallama) Yöntemiyle Katılan CNF Uygulamaları

Sizing (tutkallama), kâğıdın su emme kapasitesini azaltmak için doğrudan nişasta, sentetik malzemeler veya nanoselülozların makine yaklaşım sisteminde veya size preste (tutkallama presi) ilave edilmesi ile yapılmaktadır. Tutkallamada temel amaç; kâğıt mukavemetini veya baskı yazı işleminde kâğıdın basılabilirlik yeteneğini artırmaktır. Bazı kâğıt makinelerinde kurutma bölümünün ortalarında bulunan size press bölümü ve/veya kurutma bölümünün sonunda bulunan kalenderleme bölümü, kâğıtların yüzeylerinin daha da düzgünleştirilmesi ve sağlamlaştırılması amacıyla kullanılmaktadır [155]. Bununla birlikte, bu yüksek hidrojen bağlama yeteneği, verimli bir CNF dispersiyonu için enerji tüketimini artırabilir, parlaklığı azaltabilir ve kâğıt hamurunun drenaj süresini artırabilir [156], [157]. Bu bağlamda yapılan çalışmalar incelendiğinde; nanoselüloz içeren kaplama formülasyonlarını uygulamanın bir başka yolu, baskı ve yazı kâğıdının yüzeyi üzerinde bir sprey kaplayıcının kullanılmasıdır [158]. Kâğıdın kopma mukavemetini arttırmak için CMF/CNF içeren süspansiyonlar püskürtülebilir. Kuru kâğıt hamuru ağırlığına bağlı olarak %9'a kadar bir CMF/CNF içeriği kullanıldığında 15 Nm/g'dan (temel kâğıt) kabaca 40 Nm/g'a artış görülebilmektedir [159]. Hidrojen bağı oluşumunun her halükarda kâğıdın ağ yapısının güçlendirilmesinin birincil nedeni olduğu göz önünde bulundurulduğunda, bu ölçülen dayanım özellikleri fibrillerin kimyasal modifikasyonlarından büyük ölçüde etkilenmemektedir. CNF'lerle birlikte kitosan nanoparçacıkları da kâğıt substratın kopma mukavemetini geliştirmek için kullanılmaktadır [160]. Yüksek miktarda dolgu maddesi içeren ekonomik kâğıt üretiminde CMF/CNF kullanımının sağladığı faydalardan biri de dolgu içeriğinin bir sonucu olarak azalan dayanım özellikleri, kâğıt yüzeyine belirli miktarlarda CMF/CNF'lerin eklenmesiyle iyileştirilebilmektedir [161]. Nanoselüloz, CNF veya CNC formunda kâğıdın mekanik, bariyer ve optik özelliklerini arttırmak için kaplama formülasyonunda katyonik nişastalarla birlikte de kullanılır. Yapılan bir çalışmada; katyonik nişasta oranı %95 ve nanaokristal oranı %5 iken; çekme indeksinde 45 Nm/g'dan 54 Nm/g'a hafif bir artış sağlamıştır fakat bunun yanında hava geçirgenliğinde 15 kata varan bir sıçrama kaydedilmiştir [162]. Buna karşılık, yüksek oranda modifiye edilmiş katyonik nişasta (HCS) ve nanofibrillerin [163] bir süspansiyonu kullanıldığında;

hava geçirgenliğinde yaklaşık 2,5 kat oranında hafif bir artış ve kopma indeksinde de 27.8'den 41.3 Nm/g'a yükselme gözlemlenmiştir.

Bir diğer çalışmada ise; CNC ile kaplanan kağıdın yüzey parlaklığında (2.65'ten 4.09'a) ve baskı parlaklığında (5.27'den 10.61'e) bir artış tespit edilmiştir. Aynı şekilde renk yoğunluğu da, kaplanmış kağıtta kaplanmamış olana oranla 0.34'ten 0.48'e çıkmıştır. Ayrıca CNC kaplamanın bitkisel yağ bazlı mürekkebin kuruma süresini iyileştirdiği gözlemlenmiştir [164].

Sonuç olarak; CNF'ler, kağıt hamuruna bünyeden ilave edilmekten çok, kaplama için daha umut verici görünmektedir. CNF'lerin kağıt makinesinin ıslak sonundaki uygulamaları; suyun uzaklaştırılması, artan drenaj süresi ve kurutma için çok fazla enerji gerektirebilir. Nanoselülozun toplu olarak eklenmesinin drenaj hızı üzerindeki olumsuz etkisini telafi etmek, normalden daha fazla poliakrilamid (PAM) veya diğer polielektrolitlerin eklenmesini gerektirebilir. Yüzey işlemleri söz konusu olduğunda, ortaya çıkan aksaklıkların üstesinden gelmek daha kolay görünmektedir. Örneğin; kaplamadan sonra kurutma, ıslak son ile yüzey işlemi arasında kurutmaya göre çok daha az enerji kullanılmaktadır. Yüksek katyonik bir nişasta matrisindeki CMF/CNF'ler selüloz liflerine daha kolay bağlanacağından, istenen pigmentlerle birlikte hem nanoselüloz hem de katyonik nişasta aynı formülasyonda birleştirilerek daha iyi sonuçlar elde edilebilir. [165].

2. MATERİYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERİYAL TEMİNİ VE ÖRNEK HAZIRLAMA

Çalışma kapsamında temin edilen buğday sapları Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Örnek Hazırlama Laboratuvarları'na getirilip içeriğinde bulunan çeşitli yabancı otlar ayıklanarak 3-5 cm uzunluğunda boyutlandırılmıştır. Buğday sapları, hava kurusu hale getirildikten sonra rutubet miktarları belirlenerek her bir pişirme işlemi için 500 g. (fırın kurusu) olacak şekilde paketlenmiştir.

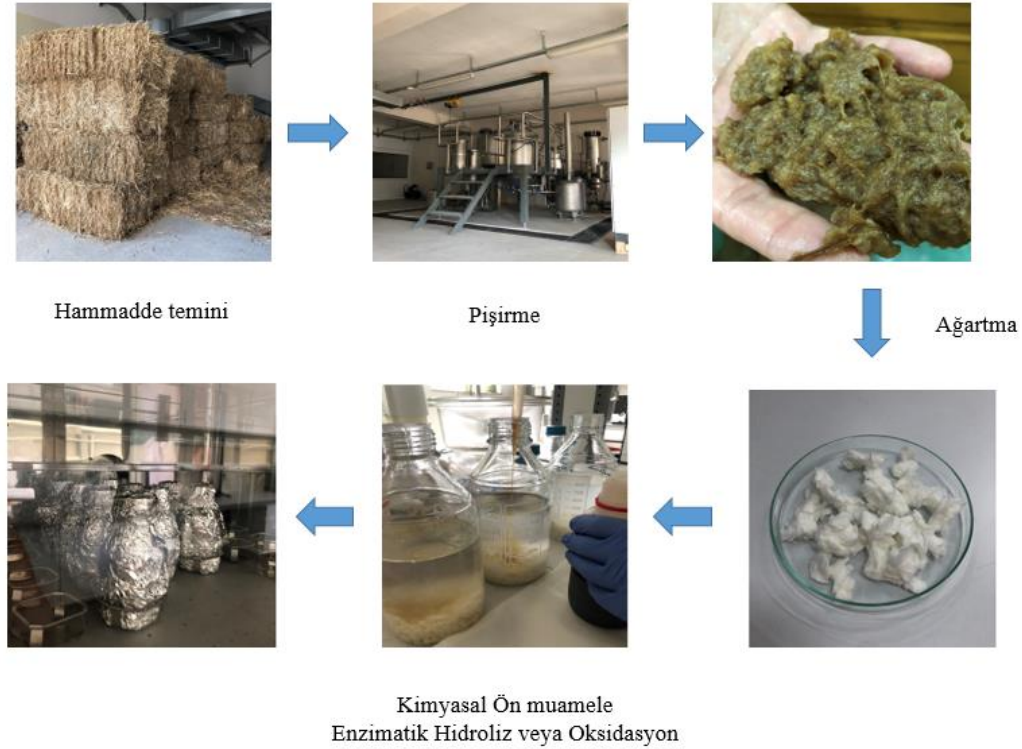
2.2. YÖNTEM

2.2.1. Lif Üretimi

İlk olarak ana hammadde kaynağı olan buğday saplarının kimyasal analizleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. HPLC analizlerinde örnekler tam kuru hale getirilip Wiley tipi değirmende öğütülmüş ve laboratuvar tipi sarsak elekte elenip 60-80 mesh'lik elek üzerinde kalan kısımların rutubet miktarları TAPPI T 264 cm-07 standardına [166] göre belirlenerek hidroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. Hidroliz işlemi Laboratory Analytical Procedures (LAP) - National Renewable Energy Laboratory (NREL) yöntemine göre uygulanmıştır [167]. HPLC analizleri Agilent 1200 sistemi ve bu sisteme bağlı kırılma indisi dedektörü (RID) ile gerçekleştirilmiştir. Analiz enjeksiyon hacmi 20 µL, mobil faz olarak ultra saf su, akış hızı dakikada 0.6 ml, kolon sıcaklığı 80°C olarak belirlenmiştir. Şekerlerin (sellobioz, glukoz, mannoz, ksiloz, galaktoz ve arabinoz) kromatografik ayrılması işlemi için Shodex SP-0810 kolonu kullanılmıştır. Ayrıca hidroliz sonrası asitte çözünmeyen lignin içerikleri tartımla, asitte çözünen lignin içeriği ise 320 nm dalga boyunda saf suya karşı UV spektrofotometrede belirlenmiştir.

Literatürde daha önce gerçekleştirilen kraft-N₂H₄ metoduyla bambu saplarından lif üretimlerinde bahsedilen modifiye yöntemle yüksek verimde lif üretimi gerçekleştirilebilmiş ve aynı hedef doğrultusunda buğday saplarından yüksek verimli soda-N₂H₄ metoduyla lif üretimlerinin gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Bu doğrultuda bahsedilen modifikasyonun yeni bir hammadde kaynağı olan buğday sapı üzerinde etkili

olup olmayacağı ve soda metoduyla birlikte çalışıp çalışmayacağını gözlemlemek amacıyla bir dizi ön deneme pişirmeleri gerçekleştirilmiştir. Homojenleştirme kademesine kadar gerçekleştirilen çalışmalar Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1. Buğday sapından nanoselüloz eldeinde pişirme, ağartma ve kimyasal ön muamele kademeleri.

Lif üretimleri 100 L kapasiteli, elektrikle ısıtılan, 25 kg/cm^3 basınca dayanıklı ve otomatik kontrol tablosu ile sıcaklığı termostatlı olarak kontrol edilebilen pişirme kazanında yapılmıştır. Üretimde aktif alkali oranı % Na_2O cinsinden %14 ve N_2H_4 oranı %0, 0.3, 0.5 ve 0.7 (hidrazinyum klorür-katı formda ve hidrazin monohidrat-sıvı formda) maksimum sıcaklık 140°C , maksimum sıcaklığa çıkış süresi 30, 35 ve 40 dakika, maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 50, 55 ve 60 dakika ve çözelti/sap oranı 5/1, 6/1 ve 8/1 olarak alınmıştır.

Ancak gerçekleştirilen ön denemeler sonucunda, buğday saplarından lif üretiminde soda- N_2H_4 metoduyla verim, kapp ve viskozitede arzu edilen sonuçların gözlenememesi sebebiyle B planı kapsamında N_2H_4 modifikasyonu yerine daha önce literatürde soda yöntemiyle ve buğday saplarıyla olumlu sonuçların elde edildiği bilinen NaBH_4 modifikasyonu ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Bu kapsamda lif üretimlerinde aktif alkali oranı (% Na₂O cinsinden) %12, 14 ve 16; NaBH₄ oranı %0, 0.3, 0.5 ve 0.7, maksimum sıcaklık 140°C, maksimum sıcaklığa çıkış süresi 40 dakika, maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 40 dakika ve çözelti/yonga oranı 6/1 olarak alınmıştır. Belirtilen pişirme koşullarında 12 adet 3 tekrarlı toplam 36 pişirme deneyi yapılmış olup buğday saplarından lif üretiminde optimum koşula sahip olan pişirme deneyi belirlenmiştir.

İşlemler sonrasında elde edilen materyal, 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşınca kadar yıkanarak laboratuvar tipi disintegratörde 10 dakika süreyle açılıp, yarık açıklığı 0.15 mm olan sarsıntılı vakum eleğinde TAPPI T 275 standardına [168] göre elenerek liflenmeyen kısımları ayrılmış ve elenme sonrası verim ve atık oranları TAPPI T 210 standardına [169] göre tespit edilmiştir. Optimum pişirme işlemi sonrasında elde edilen lifler, ligninden tamamen arındırmak için klorit ağartma yöntemi ile 16 saat süresince 25°C'de delignifikasyona tabi tutulmuşlardır. Ağartmada kullanılan NaClO₂ oranı %15, C₂H₃NaO₂ %3, CH₃COOH %7, CH₂O₂ %0.5 ve konsantrasyon %5 şeklindedir. Ağartma işlemi öncesi ve sonrasında liflerin viskozitesi SCAN-CM 15-62 standardına [170] ve kappa numaraları TAPPI T 236 standardına [171] göre tespit edilerek delignifikasyonun lignin ve polisakkarit yapısı üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Delignifikasyon öncesi ve sonrasında liflerin HPLC analizleri de gerçekleştirilmiştir. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur lifleri çalışma kapsamında AH olarak kodlanmış ve bu liflerin morfolojik ve yapısal analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), viskoelastik özellikleri reometre, termal özellikleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA), kimyasal özellikleri Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi (NMR) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Enzimatik Muamele

Ağartılmış lifler selüloz ve hemiselüloz enzimleriyle muamele edilmiştir. Bu kademede ksiloz üzerinde aktif etkisi olduğu bilinen hemiselüloz ve selüloz üzerinde aktif degrade etkisi olduğu bilinen selüloz ticari enzimleri kullanılmış ve bu enzim türleri Novozymes A.Ş.'den temin edilmiştir. Bu bağlamda her bir enzim uygulaması 50 g (fırın kurusu) lif 2.5 L fosfat tamponunda %2 w/w konsantrasyonda, 50°C'de, pH 7 ortamında ve 2 saat süreyle sıcak su banyosunda muamele edilmiştir. Fosfat tamponu 11 mM KH₂PO₄ ve 9 mM Na₂HPO₄ kullanılarak hazırlanmıştır. Hemiselüloz enzimi 0, 25, 100 ve 250 AXU/g

ve selüloz enzimi 0, 2, 5, 10 EGU/g ve konsantrasyonlarında hazırlanarak %2 w/w konsantrasyondaki lifler ile muamele edilmiştir. Muamele süresince her 30 dakikada bir örnekler karıştırılmış ve işlem sonunda örnekler saf suyla yıkanmıştır. Enzimatik muameleyi sonlandırmak için örnekler 80°C’de 30 dakika sıcak su banyosunda muamele edilmiştir. Süre sonunda hamurlar saf suyla tekrar tekrar yıkanmıştır.

3 farklı konsantrasyonda gerçekleştirilen enzim muamelesine bağlı olarak hemiselüloz enzim muamelesine tabi tutulan numuneler çalışma kapsamında AHE1 (25 AXU/g), AHE2 (100 AXU/g) ve AHE3 (250 AXU/g) olarak kodlanmıştır. 3 farklı konsantrasyonda selüloz enzim muamelesine tabi tutulan numuneler ise AHE4 (2 EGU/g), AHE5 (5 EGU/g) ve AHE6 (10 EGU/g) olarak kodlanmıştır. Her bir enzim muamelesi sonrasında liflerin morfolojik ve yapısal (SEM), viskoelastik (reometre), termal (DSC, TGA) ve kimyasal (HPLC, NMR ve FTIR) özellikleri belirlenmiştir.

2.2.3. Oksidasyon

2.2.3.1. 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil (TEMPO) Oksidasyonu

Bu işlemde 5 g fırın kurusu lif, 25 mg TEMPO ve 250 mg NaBr içeren 500 ml’lik sodyum fosfat (0.05 M, pH 7) tamponuna eklenmiş ve karışıma daha sonra sodyum klorit (%80, 1.13 g, 10 mM) ve 2 M sodyum hipoklorit (0.5 ml, 1.0 mmol) eklenerek karışım GFL 3033 marka çalkalamalı inkübatörde 150 rpm de 60°C’de 72 saat süresince oksidize edilmiştir. İşlem süresince serbest klorun açığa çıkmasına bağlı olarak renk giderek sarıya dönmüş ve süre sonunda oksidasyonu durdurmak için karışıma 100 ml etanol eklenerek karışım süzülüp, lifler saf suyla yıkanmıştır. TEMPO oksidasyonuna tabi tutulan ağartılmış hamur lifleri çalışma kapsamında AHO1 olarak kodlanmıştır.

2.2.3.2. N-hidroksi ftalimit (PINO) Oksidasyonu

Bu işlemde 16 g fırın kurusu lif 1.4 L saf su-asetonitril karışımı (6:1), 3.2 mmol AQ (antrakinin), 3.2 mmol O₂.NHPI ile oda sıcaklığında 5 gün boyunca muamele edilmiştir. Süre sonunda karışıma 100 ml etanol eklenerek reaksiyon durdurulmuş ve karışım süzülüp, saf su ve asetonla yıkanmıştır. PINO oksidasyonuna tabi tutulan ağartılmış hamur lifleri çalışma kapsamında AHO2 olarak kodlanmıştır.

2.2.3.3. Periyodat Oksidasyonu (IO₄⁻)

Bu işlemde 4 g fırın kurusu lif 5.33 g NaIO₄, 15.6 g NaCl ile 266 ml saf suya eklenmiş ve karışım oda sıcaklığında 105 rpm’de 4 gün süreyle GFL 3033 marka çalkalamalı

inkübatörde muamele edilmiştir. Reaksiyon kabının dışı ışık girmesini engellemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. 10, 16, 24 ve 96.saatın sonunda karışımın 1/4'ü alınıp yerine kalıntı periyodatı uzaklaştırarak reaksiyonu sonlandırmak için etilen glikol eklenmiştir. 4 gün sonunda lifler süzülüp, saf suyla yıkanmıştır. Periyodat oksidasyonuna tabi tutulan ağartılmış hamur lifleri çalışma kapsamında AHO3 olarak kodlanmıştır.

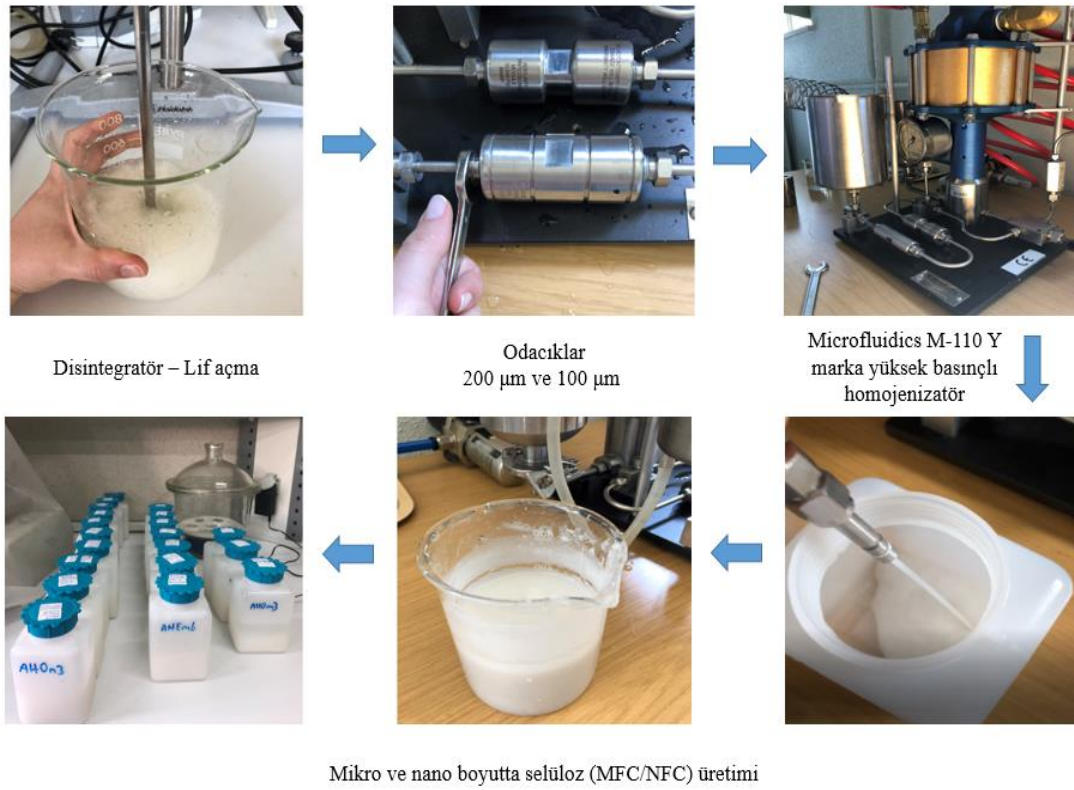
Her bir oksidasyon işlemi sonunda oksidize olmuş liflerin morfolojik ve yapısal (SEM), viskoelastik (reometre), termal (DSC, TGA) ve kimyasal (HPLC, NMR ve FTIR) özellikleri belirlenmiştir.

2.2.4. Homojenleştirme (Fluidizing-Jelleştirme)

Enzimatik muamele ve farklı oksidasyon işlemleri sonrasında elde edilen liflerin mikro ve nano boyuta indirgenmesi işlemleri Microfluidics M-110 Y marka yüksek basınçlı homojenizatör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda fluidizera gelene kadar gerçekleştirilen ön muamele işlemlerinin lifler üzerindeki etkisi takip edilerek, liflerin fluidizerdaki odacıklardan geçiş sayılarında değişikliğe gidilmiştir. Bu bağlamda tez önerisinde CMF/CMF-OX üretimleri için %2 w/w konsantrasyonundaki liflerin 1 kere 200 µm çapındaki odacıktan yüksek basınç altında (14000 psi) geçirilmesi düşünülmüş ancak yapılan ön çalışmalar neticesinde CMF/CMF-OX üretimleri için %2 w/w konsantrasyonundaki liflerin 2 kere 200 µm çapındaki odacıktan yüksek basınç altında (14000 psi) geçirilmesinin mikro boyutta selüloz üretiminde daha uygun olacağı tespit edilmiştir. Artan geçiş sayısının CMF/CMF-OX üretimlerini olumsuz etkilediği yapılan ön denemelerle gözlemlenmiştir. Yine tez önerisinde CNF/CNF-OX üretimleri için liflerin 1 kere 200 µm çapındaki odacıktan (14000 psi) sonra 5 kere 100 µm çapındaki odacıktan yüksek basınç altında (24000 psi) geçirilmesi düşünülmüş ise de yapılan ön çalışmalar neticesinde CNF/CNF-OX üretiminde %2 w/w konsantrasyonundaki liflerin 2 kere 200 µm çapındaki odacıktan (14000 psi) sonra 4 kere 100 µm çapındaki odacıktan yüksek basınç altında (24000 psi) geçirilmesinin daha olumlu sonuçlar ortaya koyduğu tespit edilmiştir. Artan veya azalan geçiş sayılarının CNF/CNF-OX üretimlerini olumsuz etkilediği yine yapılan ön denemelerle gözlemlenmiştir.

Çalışma kapsamında ön muamele işlemlerinin CMF/CMF-OX ve CNF/CNF-OX üretimleri üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla ayrıca kontrol numunesi olarak AH lifleri direkt olarak fluidizardan geçirilerek CMF ve CNF üretimleri de gerçekleştirilmiş ve bu numuneler çalışma kapsamında sırasıyla AHm ve AHn olarak kodlanmıştır.

Enzimatik muamele sonrasında fluidizerdan geçirilerek elde edilen CMF numuneleri çalışma kapsamında AHEm1, AHEm2, AHEm3, AHEm4, AHEm5 ve AHEm6 olarak oksidasyon işlemlerini takiben fluidizerdan geçirilerek elde edilen CMF-OX numuneleri ise AHOm1, AHOm2 ve AHOm3 olarak kodlanmıştır. Enzimatik muamele sonrasında fluidizerdan geçirilerek elde edilen CNF numuneleri ise çalışma kapsamında AHEn1, AHEn2, AHEn3, AHEn4, AHEn5 ve AHEn6 olarak oksidasyon işlemlerini takiben fluidizerdan geçirilerek elde edilen CNF-OX numuneleri ise AHOn1, AHOn2 ve AHOn3 olarak kodlanmıştır. (Şekil 2.2). Tüm lif türlerine ait kodlama tablosu Çizelge 2.1’de detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 2.2. Buğday sapından nanoselüloz eldesinde homojenleştirme ve numune kodlama kademeleri.

Çizelge 2.1. Tüm lif türlerine ait kodlama tablosu.

Lif Türü	Uygulanan Enzim Türü/Oksidasyon Türü	Homojenizasyon	Konsantrasyon	Kod
Ağartılmış Hamur	-	-	-	AH
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	-	25 AXU/g	AHE1
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	-	100 AXU/g	AHE2
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	-	250 AXU/g	AHE3
Ağartılmış Hamur	Selülaz	-	2 EGU/g	AHE4
Ağartılmış Hamur	Selülaz	-	5 EGU/g	AHE5
Ağartılmış Hamur	Selülaz	-	10 EGU/g	AHE6
Ağartılmış Hamur	TEMPO	-	-	AHO1
Ağartılmış Hamur	PINO	-	-	AHO2
Ağartılmış Hamur	Periyodat	-	-	AHO3
Ağartılmış Hamur	-	2x200 µm (14000 psi)	-	AHm
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	2x200 µm (14000 psi)	25 AXU/g	AHEm1
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	2x200 µm (14000 psi)	100 AXU/g	AHEm2
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	2x200 µm (14000 psi)	250 AXU/g	AHEm3
Ağartılmış Hamur	Selülaz	2x200 µm (14000 psi)	2 EGU/g	AHEm4
Ağartılmış Hamur	Selülaz	2x200 µm (14000 psi)	5 EGU/g	AHEm5
Ağartılmış Hamur	Selülaz	2x200 µm (14000 psi)	10 EGU/g	AHEm6
Ağartılmış Hamur	TEMPO	2x200 µm (14000 psi)	-	AHOm1
Ağartılmış Hamur	PINO	2x200 µm (14000 psi)	-	AHOm2
Ağartılmış Hamur	Periyodat	2x200 µm (14000 psi)	-	AHOm3

Çizelge 2.1. (devam) Tüm lif türlerine ait kodlama tablosu.

Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	2x200 µm (14000 psi)	25 AXU/g	AHEn
		+		
		4x100 µm (24000 psi)		
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	2x200 µm (14000 psi)	100 AXU/g	AHEn2
		+		
		4x100 µm (24000 psi)		
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	2x200 µm (14000 psi)	250 AXU/g	AHEn3
		+		
		4x100 µm (24000 psi)		
Ağartılmış Hamur	Selülaz	2x200 µm (14000 psi)	2 EGU/g	AHEn4
		+		
		4x100 µm (24000 psi)		
Ağartılmış Hamur	Selülaz	2x200 µm (14000 psi)	5 EGU/g	AHEn5
		+		
		4x100 µm (24000 psi)		
Ağartılmış Hamur	Selülaz	2x200 µm (14000 psi)	10 EGU/g	AHEn6
		+		
		4x100 µm (24000 psi)		
Ağartılmış Hamur	TEMPO	2x200 µm (14000 psi)	-	AHOn1
		+		
		4x100 µm (24000 psi)		
Ağartılmış Hamur	PINO	2x200 µm (14000 psi)	-	AHOn2
		+		
		4x100 µm (24000 psi)		
Ağartılmış Hamur	Periyodat	2x200 µm (14000 psi)	-	AHOn3
		+		
		4x100 µm (24000 psi)		

İşlemler sonrasında elde edilen CNF/CNF-OX ve CNF/CNF-OX'lerin morfolojik ve yapısal (SEM), viskoelastik (reometre), termal (DSC, TGA) ve kimyasal (HPLC, NMR ve FTIR) özellikleri belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen optimum CNF ve CNF-OX örnekleri fluting kağıt üretiminde ve gri ve mihver karton üretimlerinde laboratuvar ortamında denenmiştir. Bu kapsamda seri üretimin yoğun olarak yapıldığı üretim parametreleri dikkate alınarak fluting kağıtları 110 g/m², gri ve mihver karton üretimleri ise 160 g/m² olacak şekilde üretimler gerçekleştirilmiştir. Fluting kağıtlarının üretiminde atık kağıt olarak yerli balya (oluklu karışık) ve gri ve mihver karton üretimlerinde ise atık kağıt kaynağı olarak gri ve beyaz kağıtlar kullanılmakta olup, bu malzemeler seri üretimden temin edilmiştir.

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi bahsedilen her bir kağıt üretiminde optimum olarak belirlenen CNF ve CNF-OX örnekleri atık kağıt liflerine %0.5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında bünyeden ve size press kısmında eklenmiştir. Ayrıca test fluting kağıt üretimlerinde kullanılacak CNF ve CNF-OX'ler homojen renk stabilitesi sağlamak amacıyla kraft boya ile muamele edilmiştir. Karışımlar 500 rpm'de 30 dakika karıştırılarak ve eklenen CNF ve CNF-OX'lerin liflere tutunmasını sağlamak amacıyla karışımlara %0,5 katyonik nişasta (fırın kurusu life oranla) ve %0,8 kolloidal silika (fırın kurusu life oranla) eklenmiştir. Karışımların elektrokinetik potansiyelleri de bu noktada (zeta potansiyel) ile belirlenmiştir. Kağıt üretimleri Rapid Köthen (PTI, Vorchdorf, Austria) laboratuvar deney kağıdı makinesinde ISO 5269-1 ve DIN 54358-1 standartlarına [172], [173] göre gerçekleştirilmiş olup ve sonrasında üretilen kağıtlar TAPPI T 402 standardına [174] göre kondisyonlanmıştır.



Şekil 2.3. CNF/CNF-OX katkılı fluting kağıdı/gri ve mihver karton üretimi laboratuvar denemeleri.

2.2.5. Optimum CNF ve CNF-OX Katkılı Kağıt Üretimleri

CNF ve CNF-OX'lerin farklı atık lif kaynaklarından elde edilen kağıtların özellikle mekaniksel ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla öncelikle bu nano partiküller 90 ± 3 g/m² gramajlarında kağıt üretimleri gerçekleştirilecek şekilde fluting kağıtlarına hammadde kaynağı olan yerli balya (oluklu karışık) atık liflerine ve mihver kağıtlara hammadde kaynağı olan atık gri ve beyaz kağıt liflerine bünyeden (kağıt hamuru içine direkt) farklı oranlarda katılmışlardır. Sonrasında 90 g/m² gramajlarında üretilen fluting kağıtlarında optimum CNF ve CNF-OX'ler aynı zamanda yüzeyden uygulanmış ve elde edilen olumlu sonuçları takiben 110 g/m² gramajındaki fluting kağıtlarının ve 160 g/m² gramajındaki mihver kağıtların üretiminde optimum CNF ve CNF-OX'ler size press kısmında uygulanarak modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. 90 ± 3 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarına 60 kg/ton nişasta size press kısmında ve 110 ± 3 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarına 60 kg/ton nişasta size press kısmında ve 160 ± 3 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarına 60 kg/ton nişasta size press kısmında uygulanmış ve bu numuneler kontrol numuneleri olarak kabul edilerek, optimum CNF/CNF-OX'ler bu kontrol kağıtlarına nişasta ile birlikte yüzeyden uygulanmıştır.

Çalışma kapsamında kağıt üretiminde modifiye edici nano partiküller olarak belirtilen ve farklı morfolojik/yapısal, viskoelastik, termal ve kimyasal, analizler sonrasında optimum olarak belirlenen AHn, AHEn1 ve AHEn4 ile AHOn1, AHOn2 ve AHOn3 kullanılmıştır.

Bahsedilen her bir kağıt üretiminde optimum olarak belirlenen CNF ve CNF-OX örnekleri atık kağıt liflerine %0.5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında bünyeden ve size press kısmında eklenmişlerdir. Kağıt üretimlerinde atık lif-CNF/CNF-OX karışımları 500 rpm'de 30 dakika karıştırılmış ve eklenen CNF ve CNF-OX'lerin liflere tutunmasını sağlamak amacıyla karışımlara %0,5 katyonik nişasta (fırın kurusu life oranla) ve %0,8 kolloidal silika (fırın kurusu life oranla) eklenmiştir. Karışımların elektrokinetik potansiyelleri (zeta potansiyel) de bu noktada belirlenmiştir. Kağıt üretimleri Rapid Köthen laboratuvar deney kağıdı makinesinde ISO 5269-1 ve DIN 54358-1 [172], [173] standartlarına göre gerçekleştirilmiş ve sonrasında üretilen kağıtlar TAPPI T 402 standardına [174] göre kondisyonlanmıştır.

Çalışma kapsamında farklı oranlarda CNF ve CNF-OX ilavesiyle modifiye edilen kağıtların mekanik [Kopma İndisi-TAPPI T 494, Patlama İndisi-TAPPI T 403, İç Bağlanma Direnci (Internal Bond) - TAPPI T 569, Short-Span Compression Test (SCT) - TAPPI T 826, Concora Medium Test (CMT) - TS EN ISO 7263, Ring Crush Test (RCT) - TAPPI T 822 ve Concora Crush Test (CCT) - TAPPI T 824] özellikleri ilgili standartlara [175]–[181] göre test edilmiştir. Tez önerisinde yapılması planlanan mekanik özelliklerden biri olan yırtılma testi ise seri üretimin gerçekleştirildiği kağıt türlerinde aranan bir özellik olmaması sebebiyle yapılmamıştır. Öte yandan drenaj özelliği TS EN ISO 5267-1 [182] ve fiziksel özellikler (Kalınlık-TS EN ISO 534, Yoğunluk- TAPPI T 220, Hacimlilik- TAPPI T 220 ve Hava Geçirgenliği-TS EN ISO 5636-3) ilgili standartlara [183]–[185] göre belirlenmiştir. Tez önerisinde yapılması planlanan fiziksel özelliklerden biri olan yüzey düzgünlüğü testi ise seri üretimin gerçekleştirildiği fluting ve mihver kağıt türlerinde aranan bir özellik olmaması sebebiyle yapılmamıştır. Çalışma kapsamında yapılan ön çalışmalar neticesinde üretilen nanoteknolojik kağıtların Cobb değeri kontrol (nano partikül eklenmemiş fluting ve mihver kağıtları) numunelerinden farklılık göstermemiş olup elde edilen sonuçlar bu sebeple raporlanmamıştır. Bunun dışında yapılan ön çalışmalar neticesinde tüm nano modifikasyonlarının ağırlanmamış hamur liflerine eklenmesi ve bunun da optik özellikleri etkilemediği tespit edildiğinden optik (parlaklık ve opaklık) özellikler de raporlanmamıştır.

Bahsedilen tüm bu analizlere bağlı olarak metodolojik olarak seri üretim çalışmalarında

kullanılacak optimum CNF veya CNF-OX türü ve konsantrasyonunun belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

2.2.6. Fizibilite Çalışmaları

2.2.6.1. CNF ve CNF-OX Ürünlerinin Üretim Maliyetlerini Hesaplanması

Çalışma kapsamında daha önceden elde edilen optimum CNF ve CNF-OX örneklerinin tüm aşamalardaki üretim maliyetleri (kimyasal, elektrik ve su tüketimi) belirlenmiştir. Üretim maliyetleri belirlenirken 500 g buğday sapı (fırın kurusu) baz alınmış olup % verim oranlarına göre nihai çıkan ürün gramajına göre tüm hesaplamalar yapılmıştır.

Bu kapsamda harcanan kimyasal maliyetlerinin belirlenmesi için, üretim sırasında kullanılan tüm kimyasalların listesi oluşturulmuş ve 28.01.2020 tarihinde (1\$=5,94 TL) fiyat teklifi alınmıştır. Teklifte yer alan katı ve sıvı fazdaki ürünlerin “g ve ml” başına KDV dahil fiyatları hesaplanmıştır. Daha sonra çalışmamızın tüm üretim aşamalarında kullanılan kimyasalların miktarı belirlenmiş ve proformadan belirlenen birim fiyatlar üzerinden kimyasal maliyetleri hesaplanmıştır.

Tüketilen elektrik maliyetinin belirlenmesi için ise çalışmamızın üretim aşamasında kullanılan tüm elektronik cihazların listesi oluşturulmuş olup, bu cihazlar monofaze ve trifaze olarak gruplandırılmıştır. Daha sonra monofaze cihazlar için Wattmetre (enerji tüketim sarfiyat ölçer, 230V, 3680W, 16A) ve trifaze cihazlar için ise EPR-04-DIN güç ve enerji ölçer cihazı 3 adet CT-25 akım trafosu ile birlikte tedarik edilmiştir. Tedarik edilen bu cihazların çalışmamızın üretim aşamasında kullanılan tüm cihazlara entegrasyonu yapılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan tüm cihazların üretim aşamalarında belirlenen çalışma parametrelerine uygun olarak tükettikleri elektrik kWh olarak hesaplanmıştır. Harcanan enerji sarfiyatı hesaplanırken 25.05.2020 tarihli iş yeri gündüz tarifeli elektrik tüketim bedeli olan “0,527326 TL” birim fiyatı (TL/kWh) kullanılmıştır.

Diğer bir aşama olan su maliyetinin belirlenmesinde ise çalışmamızın tüm üretim aşamalarında kullanılan su sarfiyatı m³ cinsinden hesaplanmıştır. Bu aşamada harcanan su sarfiyatı hesaplanırken 25.05.2020 tarihli iş yeri gündüz tarifeli su tüketim bedeli olan “0,40 TL” birim fiyatı (TL/m³) kullanılmıştır. Tüm üretim aşamalarındaki kimyasal, elektrik ve su maliyeti hesaplandıktan sonra optimum üretim ve konsantrasyonlara (%0.5, 1, 2, 3, 4) sahip CNF ve CNF-OX ürünlerinin (AHn, AHEn1, AHEn4, AHOn1, AHOn2, AHOn3) TL/g lif miktarı belirlenmiştir.

2.2.6.2. Nanoteknolojik Ambalaj Kağıdı ve Karton Üretiminde Parametre Optimizasyonu

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında kağıt üretim kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla 5 farklı nano selüloz (AHn, AHEn1, AHEn4, AHOn2, AHOn3) ve bu nanoselülozların karışım içerisinde 5 farklı oranda (% 0.5, 1, 2, 3 ve 4) kullanılması ile üretilen kağıtların fiziksel ve mekanik dayanım özellikleri üzerindeki etkileri ve bu etkilerle ilişkili olarak ortaya çıkan maliyet değişimleri incelenmiştir (Parametre optimizasyonunda AHOn1 numunesi metodolojik olarak diğer nanoselüloz türlerinden oldukça düşük sonuçlar vermesi ve öte yandan üretim maliyetinin yüksek olması nedeniyle değerlendirmeye alınmamıştır). Elde edilen metodolojik sonuçlar fluting kağıtlarında mihver kağıtlarına nazaran daha etkin sonuçlar ortaya koyduğundan, parametre optimizasyonu nanoselülozların size press kısmında uygulandığı ve 90 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarından elde edilen mekaniksel ve fiziksel test sonuçları ve üretilen bu nanoselülozların üretim maliyetleri dikkate alınarak yapılmıştır.

Çalışmada 2 faktör ve 5 seviye olması nedeniyle ve çalışma kapsamındaki tüm kombinasyonlarda, sonuç parametreler üzerinde etkili faktörler ve bu faktörlerin etki düzeylerinin belirlenmesi amacıyla L25 (52) “Taguchi Ortogonal Deney Tasarımı” kullanılması uygun bulunmuştur. Aynı zamanda bu deney tasarımı 2 faktör ve 5 seviye olması nedeniyle 5x5=25 farklı üretim kombinasyonunu kapsayan tam faktöriyel deney tasarımıdır. Gerçekleştirilen deneyler sonucu ölçülen kalite performansları ve performans üzerinde etkili olan ve çalışmada kullanılan nano selülozlar ile bu nano selüloz konsantrasyonlarının, üretilen kağıtların maliyetlerine olan etkileri de göz önünde bulundurulmak suretiyle optimum üretim kombinasyonunun belirlenmesi için “Gri İlişkisel Analiz” (GİA) kullanılmıştır. Çalışma kapsamında belirlenen L25 ortogonal deney tasarımına göre deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen bulguların analizi Minitab 18 paket programı kullanılarak Taguchi yöntemi işlem basamaklarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaya esas faktörlerden, kullanılan CNF türü faktör A ve bu nanoselülozların karışımındaki % miktarı (KM) faktör B olarak kodlanmıştır. Çalışma kapsamında üretilen kağıtların mekanik özelliklerini belirlemek üzere, kopma direnci, patlama direnci, iç bağlanma direnci ve ezilme test değerleri ölçülmüştür. Ölçülen mekanik özellikler sırasıyla KD, PD, IB, CMT, RCT, CCT ve SCT olarak kodlanmıştır. Ayrıca üretilen kağıt kalitesi hakkında tanımlayıcı olan porozite, kalınlık, yoğunluk ve hacimlilik gibi fiziksel özellikleri de belirlenmiştir. Üretilen kağıtların mekanik ve fiziksel özelliklerine yönelik

elde edilen ölçüm değerleri için Taguchi yöntemi kullanılarak deneysel parametreler optimize edilmiştir. Gerçekleştirilen bu optimizasyonda tüm mekanik özellikler ve fiziksel özelliklerden porozite ile yoğunluk için maksimum değerleri veren faktör parametreleri (kullanılan nanoselüloz türü ve karışımdaki % nanoselüloz miktarı) belirlenmiştir. Diğer fiziksel özellikler olan kalınlık ve hacimliliğin yanı sıra maliyet faktörü için de minimum değerleri veren faktör parametreleri belirlenmiştir. Her bir faktörün malzeme mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde etkili olup olmadığı ve etki düzeylerini belirlemek amacıyla %95 güven düzeyinde varyans analizleri yapılmıştır. Varyans analizleri yanı sıra her bir faktörün mekanik ve fiziksel özellikler üzerindeki katkı düzeyleri de belirlenmiştir. Ayrıca malzeme performans göstergesi olan mekanik ve fiziksel özellikler ile bu özellikleri etkileyen bağımsız değişkenler (CNF ve KM) arasındaki sebep sonuç ilişkilerini belirlemek üzere regresyon analizleri yapılmıştır. Yapılan regresyon analizleri sonucu performans göstergesi olan mekanik ve fiziksel özelliklere yönelik tahminler yapabilmek amacıyla regresyon modelleri (matematiksel model) oluşturulmuştur. Son olarak Taguchi yöntemi ile belirlenen optimum işlem parametrelerine göre doğrulama deneyleri yapılmış elde edilen Sinyal/Gürültü (S/G) verileri kullanılarak Taguchi tahmin modeli oluşturulmuş ve sonuç değerlere yönelik %95 güven düzeyinde tahminler yapılmıştır. Gerçekleştirilen doğrulama değerleri ile tahmin değerleri sonuçları karşılaştırılarak Taguchi yönteminin uygulama başarısı analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında Taguchi yöntemi kullanılarak sonuç kalite parametreleri üzerinde etkili faktörlerin belirlenmesi tek başına, bir üretim sistemi için karar almada yeterli değildir. Ürün kalitesinde iyileştirmeler yapmak amacıyla kullanılan faktörlerin (CNF ve KM) üretim süreçlerinde kullanılması sonucu üretim maliyetlerinde farklı seviyelerde değişime neden olmaktadır. Ortaya çıkan bu maliyetlerinde dikkate alınarak optimum ürün bileşenlerinin ve üretim parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Örneğin kullanılan nanoselüloz türü ve kullanım miktarına bağlı olarak bazı mekanik ve fiziksel özelliklerde kayda değer iyileştirmeler sağlanırken aynı koşullarda üretim maliyetlerinde de büyük sayılabilecek maliyetler ortaya çıkabilmektedir. Bu durumda elde edilen kalite iyileştirmeleri ile sağlanan kazanımlara göre, maliyetlerin de dikkate alınarak optimum üretim kombinasyonun belirlenmesi probleminin çözülmesi gerekmektedir. Bu amaçla, çalışmada kullanılan faktörler ve bu faktör seviyeleri kullanımı sonucu ortaya çıkan mekanik ve fiziksel özellik değerleri ile üretimde ortaya çıkan maliyetler bütünlük olarak GİA yöntemi ile analiz edilmiş ve optimum üretim kombinasyon sıralamaları belirlenmiştir. Çizelge 2.2'de çalışmada kullanılan L25 (52)

ortogonal deney tasarımı görülmektedir.

Çizelge 2.2. Deney Faktörleri ve L25 (52) Ortogonal Dizin.

Deney Numarası	Değişkenler	Nanoselüloz Türü	Karışımındaki % Miktar (KM)
		(CNF) (A)	
1	A1B1	AHn	0,5
2	A1B2	AHn	1
3	A1B3	AHn	2
4	A1B4	AHn	3
5	A1B5	AHn	4
6	A2B1	AHEn1	0,5
7	A2B2	AHEn1	1
8	A2B3	AHEn1	2
9	A2B4	AHEn1	3
10	A2B5	AHEn1	4
11	A3B1	AHEn4	0,5
12	A3B2	AHEn4	1
13	A3B3	AHEn4	2
14	A3B4	AHEn4	3
15	A3B5	AHEn4	4
16	A4B1	AHOn2	0,5
17	A4B2	AHOn2	1
18	A4B3	AHOn2	2
19	A4B4	AHOn2	3
20	A4B5	AHOn2	4
21	A5B1	AHOn3	0,5
22	A5B2	AHOn3	1
23	A5B3	AHOn3	2
24	A5B4	AHOn3	3
25	A5B5	AHOn3	4

Çizelge 2.3'ten görüldüğü üzere çalışma kapsamında 25 deney tasarlanmış ve çalışmada güvenilirliği artırmak amacıyla deneyler 4'er kez tekrar edilmek suretiyle her bir fiziksel ve mekanik özellik için 100 adet deney yapılmıştır. Değerlendirmeye alınan mekanik özellikler için optimum işlem parametrelerinin belirlenmesi amacıyla toplam 700 adet, fiziksel özellikler için ise toplam 300 adet deney gerçekleştirilmiştir. Üretilen kağıtların çalışmada göz önünde bulundurulmuş mekanik özelliklerine göre optimum faktör seviyelerinin belirlenmesi için S/G oranları ve ortalama grafikleri en büyük en iyi

kriterine göre değerlendirmek suretiyle analizler yapılmıştır.

Fiziksel özelliklerden porozite ve yoğunluğa göre optimum faktör seviyelerinin belirlenmesi için S/G oranları ve ortalama grafikleri en büyük en iyi kriterine göre değerlendirilirken kalınlık, hacimlilik ve maliyete göre optimum faktör seviyelerinin belirlenmesi için S/G oranları ve ortalama grafikleri en küçük en iyi kriterine göre değerlendirilmek suretiyle analizler yapılmıştır. Optimum üretim faktör kombinasyonunu belirlemek amacıyla uygulanacak Gri ilişkisel optimizasyonda kullanılmak üzere üretici firma uzmanları ile birlikte sonuç ürün kalitesi üzerinde, ölçülen kalite parametrelerinin etki düzeyleri belirlenmiştir. Belirlenen etki düzeyleri Çizelge 2.3'te görülmektedir.

Çizelge 2.3. Sonuç üründe ölçülen kalite parametrelerinin etki düzeyleri (%).

Ölçülen Kalite Parametresi	Faktör Grubu	Etki Düzeyi (%)
KD	Mekanik	9
PD		12
IB		12
CMT		12
RCT		12
CCT		12
SCT		12
Maliyet	Ekonomik	19
Porozite	Fiziksel	0
Kalınlık		0
Yoğunluk		0
Hacimlilik		0
TOPLAM		100

Çizelge 2.3'te görülen etki düzeyleri Gri İlişkisel Optimizasyon sürecinde kalite parametrelerinin önceliklendirilmesinde ağırlık skoru olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Sonuç olarak gerçekleştirilen tüm deney kombinasyonları Gri ilişkisel optimizasyon skoruna göre sıralanmak suretiyle optimal üretim parametreleri en iyiden en kötüye doğru sıralanmak suretiyle üreticinin karar alma süreci için referans alınabilecek öneriler oluşturulmuştur.

Bu aşamanın ardından metodolojik ve maliyet açısından optimum olarak belirlenen CNF'nin (AHOn3 - %4 konsantrasyon ve size press kısmında atık kağıt liflerine modifikasyonu) pilot ölçekli üretimi ve yeni ürünlerin seri üretime entegrasyon çalışması

ve sistemin optimizasyonu planlanmıştır. Seri üretim için en az 60-70 kg bazında üretilmesi planlanan CNF örneğinin çalışma kapsamında üretilmesi işlemleri Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı tarafından koordine edilen ve Kalkınma Bakanlığımızla birlikte eşgüdüm halinde yürütülen "Üniversitelerimizin Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşması" temalı projesi kapsamında temin edilecek olan yüksek miktarlarda CNF üretimine imkan tanıyacak olan Microfluidics M-7125-30 marka yüksek basınçlı fluidizer ile planlanmıştır. Ancak süreç içerisinde bahsedilen yüksek kapasiteli fluidizerın bütçe dahilinde alınamaması ve sonrasında ülkemizde ve tüm dünyada yaşanan Covid-19 salgın sürecinde yaşanan aksaklıklar sebebiyle bahsedilen miktarlarda optimum CNF numunesinin laboratuvarımızda mevcut olan ve yalnızca laboratuvar ölçekli üretime imkan tanıyan Microluidics M-110 Y cihazıyla üretiminin gerçekleşmesinin mümkün olmadığı kanaatine varılmıştır. Bu noktada B planı kapsamında ticari CNF (P-CNF) numunesi (60 kg) alımı yapılmış ve bu numunenin bir sonraki iş paketi kapsamında seri üretim çalışmalarında denenmesi planlanmıştır.

Bu bağlamda alımı yapılan P-CNF numunesinin çalışmamız kapsamında optimum olarak ilk 3 sırada yer alan sırasıyla AHOn3, AHEn4 ve AHn numuneleriyle benzer özellikler gösterip göstermediğinin tespit edilmesi amacıyla ticari olarak alımı gerçekleştirilen CNF'nin morfolojik ve yapısal (SEM), viskoelastik (reometre), termal (DSC, TGA) ve kimyasal (HPLC, NMR ve FTIR) özellikleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar çalışmamız kapsamında optimum olarak belirlenen CNF numunesiyle karşılaştırılmıştır. Gerçekleştirilen tüm bu ek analizler, seri üretimde kullanılacak P-CNF destekli kağıt üretim sonuçlarının, çalışmamız kapsamında laboratuvar koşullarında optimum olarak belirlediğimiz CNF destekli kağıt üretim sonuçlarıyla paralellik gösterip göstermediğine dair doğru bir değerlendirmeyi mümkün kılmıştır. P-CNF'nin morfolojik ve yapısal (SEM), viskoelastik (reometre), termal (DSC, TGA) ve kimyasal (HPLC, NMR ve FTIR) özellikleri belirlenmiştir.

2.2.7. Laboratuvar ve Seri Üretim Ölçekli P-CNF Katkılı Kağıt Üretimleri

P-CNF kullanılarak fluting kağıtlarına bünyeden ve size press kısmında olmak üzere laboratuvar ölçekli 4 farklı deneme yapılmıştır.

Birinci aşama olarak seri üretim iş akışından temin edilen fluting kağıt hamuruna; Rapid Köthen laboratuvar deney kağıdı makinesinde 130 g/m² fluting kağıtların üretimi

sırasında bünyeden %2 ve %4 konsantrasyonlarında P-CNF ve %1 konsantrasyonunda PAM, %1 konsantrasyonda Retensiyon Kimyasalı (RK) (Perform PA 8136) gibi bağlayıcılar ilave edilerek iki farklı bağlayıcı ile iki farklı grup fluting kağıdı üretilmiş olup ardından fiziksel ve mekaniksel testlere tabi tutulmuştur.

İkinci aşama olarak P-CNF nişastasız ortamda yüzeyden uygulanmıştır. Aynı şekilde fluting kağıt hamuru seri üretim iş akışı esnasında temin edilerek Rapid Köthen laboratuvar deney kağıdı makinesinde içerisine bağlayıcı veya kağıt katkı kimyasalları katılmaksızın üretilmiştir (130 g/m^2). %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında P-CNF, %10 konsantrasyondaki süspansiyondan alınarak fluting kağıtlara size press kısmında uygulanmıştır. Fluting kağıtlar, 4 atm basınçta sıcaklık uygulamadan 3 tekrar yapılarak silindirler arasından geçirilip Rapid Köthen laboratuvar deney kağıdı makinesinde 10 dakika süreyle 100°C 'de kurutma işlemine tabi tutulmuşlardır. Yüzey uygulaması yapılan kağıtların fiziksel ve mekaniksel test sonuçları değerlendirilmiştir.

Üçüncü aşama olarak seri üretim iş akışı esnasında temin edilen fluting kağıt hamuru; Rapid Köthen laboratuvar deney kağıdı makinesinde bağlayıcı veya kağıt katkı kimyasalları katılmaksızın üretilmiştir (130 g/m^2). Fluting kağıtlara yüzeyden %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında P-CNF; %9 konsantrasyonunda modifiye nişasta süspansiyonundan alınarak hazırlanan karışımlar yine size press kısmında uygulanmıştır. Fluting kağıtlar size press kısmında 4 atm basınçta, sıcaklık uygulanmadan 3 tekrar yapılarak silindirler arasından geçirilmiş ve Rapid Köthen laboratuvar deney kağıdı makinesinde 10 dakika süreyle 100°C 'de kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Yüzey uygulaması yapılan kağıtların fiziksel ve mekaniksel test sonuçları değerlendirilmiştir. Bu noktada elde edilen sonuçlar birinci ve ikinci aşamada elde edilen sonuçlardan daha iyi gözlemlenmiş olup, nişasta varlığında yüzeyden %0.5 P-CNF uygulaması optimum sonuçlar vermiştir.

Dördüncü aşamada ise bu üç deneme sonucunda; seri üretim öncesi bir deneme daha olacak şekilde; üçüncü aşamada elde edilen etkiyi artırmak için %0.5 P-CNF'nin daha yüksek gramajda üretilen fluting kağıtlarına nişasta varlığında yüzeyden uygulanması planlanmış ve bu kapsamda 160 g/m^2 gramajında üretilen fluting kağıtlarına nişasta (nişasta kuru madde %14, üretime göre nişastada PAM kullanımı 2.2 kg/ton, üretime göre nişastada reçine kullanımı 1 kg/ton) ile birlikte yüzeyden uygulanmış ve sonuçlar daha da olumlu olunca bu üretim parametresi bir sonraki iş planı kapsamında seri üretimde uygulanmaya karar verilmiştir. Seri üretimde ise ek olarak P-CNF %0.5 konsantrasyonuna ek olarak %0.125 ve %0.25 oranlarında da eklenerek düşük

konsantrasyonun benzer etkiyi verip vermeyeceği ve buna bağlı olarak maliyet üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışma kapsamında farklı oranlarda P-CNF ilavesiyle modifiye edilen kağıtların mekanik özellikleri ilgili standartlara [175]–[181] göre test edilmiştir. Öte yandan fiziksel özelliklerinden hava geçirgenliği de ilgili standarda göre [185] belirlenmiştir.

Bahsedilen tüm bu analizler ışığında; metodolojik olarak seri üretim çalışmalarında kullanılacak P-CNF'nin optimum konsantrasyon, üretim yöntemi (size press veya bünyeden) ve bağlayıcı/katkı kimyasalı kombinasyonu saptanarak son ürün üzerindeki etkisinin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle seri üretimde kullanılabilecek en uygun reçete metodolojik olarak test edilerek optimum üretim yöntemi belirlenmeye çalışılmıştır.

2.2.8. Çalışma Kapsamında Kullanılan Tüm CMF/CMF-OX ve CNF/CNF-OX'lere Uygulanan Analitik Ölçümler

2.2.8.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Analizleri

HPLC analizlerinde CMF/CMF-OX ve CNF/CNF-OX'ler tam kuru hale getirilip Wiley tipi değirmende öğütülmüş ve laboratuvar tipi sarsak elekte elenip 60-80 mesh'lik elek üzerinde kalan kısımların rutubet miktarları belirlenerek örnekler hidroliz işlemine tabi tutulmuştur. Hidroliz işlemi NREL yöntemine göre uygulanmıştır [167]. HPLC analizleri Agilent 1200 sistemi ve bu sisteme bağlı RID (refractive index detector) detektör ile gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon hacmi 20 µL, mobil faz olarak ultra saf su ve akış hızı dakikada 0.6 ml olacak şekilde belirlenmiştir. Şekerlerin (sellobioz, glukoz, mannoz, ksiloz, galaktoz ve arabinoz) kromatografik ayrılması işlemi için Shodex SP-0810 kolonu kullanılmış ve kolon sıcaklığı 80°C olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hidroliz sonrası asitte çözünmeyen lignin içerikleri tartımla, asitte çözünen lignin içeriği ise 320 nm dalga boyunda saf suya karşı UV spektrofotometrede belirlenmiştir.

2.2.8.2. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Analizleri

Çalışmada Bruker Avance III marka NMR cihazı kullanılarak CMF/CMF-OX ve CNF/CNF-OX'lerin ¹³C-NMR spektrumu alınmıştır. Bu kapsamda numune 105°C'de 24 saat kurutulduktan sonra, havanda toz haline getirilmiştir. Ardından cihazın uygun bölmesine yerleştirilmiş olup, analizlerde, NMR cihazı 300 MHz ve 7 Tesla değerinde iken, manyetik alana uygulanan bir spesifik açıda döndürme yöntemi olan MAS yöntemi

(8500 Hz) ve ^{13}C çekirdeğine ait manyetik rezonans sinyalinin çapraz polarizasyon yöntemi olan Cross Polarization kullanılarak örneğe ait spektrumların alınması sağlanmıştır.

2.2.8.3. FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre) Analizleri

Çalışmada FTIR analizleri, Shimadzu marka, IR-Prestige 21 model IR cihazı ile 4 cm^{-1} çözünürlüğünde ve 20 tarama sonucunda elde edilmiştir. Bu amaçla, ZnSe kristalinde belli bir basınçla sıkıştırılan numunelerin $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan bölgedeki karakteristik moleküler absorpsiyon pikleri belirlenmiştir. Bu belirlenen bölge selüloz, hemiselüloz ve ligninin kimyasal karakterizasyonu için oldukça aydınlatıcı bilgiler vermektedir. Bu kapsamda %2 konsantrasyonundaki örnekler ile çalışılmıştır.

2.2.8.4. Reometre Analizleri

CMF/CMF-OX ve CNF/CNF-OX'lerin reolojik davranışını anlamak için kayma hızı-kayma gerilimi, kayma hızı-viskozite ve elastik modül ile viskoz modül ölçümleri 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Reoloji deneyinde örnek ultraturrax'da 15.000 rpm'de 5 dakika süresince iyice karıştırılıp homojen halde kalması sağlanmıştır. Deneyde kütleye %2 derişimde örnek kullanılmıştır. Kayma hızı-kayma gerilimi ve kayma hızı-viskozite gibi akış deneyleri cone-plate (37.5 mm) geometrisine sahip Brookfield RST-CPS Rheometer cihazı ile gerçekleştirilirken, elastik modül ve viskoz modül deneyleri ise paralel plate geometrisine sahip Thermo-Haake RS600 reometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Akış deneyleri ile örneğin akış özelliklerinin değişimleri incelenmiş ve modül deneyleri ile örneğin jel yapılarına frekansın etkisi araştırılmıştır.

2.2.8.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analizleri

Çalışmada FEI Quanta FEG250 marka SEM cihazı kullanılarak CMF/CMF-OX ve CNF/CNF-OX'lerin morfolojik ve yapısal karakterizasyonları belirlenmiştir. SEM görüntüleri sonucunda CNF moleküllerinin boyutları, topaklanması, kristalize ve amorf yapısı ile yüzeyinde meydana gelen fiziksel değişimler incelenmiştir. Bu kapsamda örnek 105°C 'de 24 saat kurutulduktan sonra yalıtkan haldeki bu numune iletken hale getirilerek kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için numune sputter cihazının kafesine yerleştirilmiş ve uygun potansiyelde oluşan plazma ortamında yaklaşık 5 nm kalınlıkta gold-paladyum ile kaplanmıştır. Kaplanan numune mikroskoba yerleştirilerek stage içinde belli bir yükseklikte ışık kaynağı ile etkileştirilmiştir. Işık kaynağı olarak, alan emisyonlu tabanca (FEG) kullanılmıştır. Örneğe 1-15 kV arasında hızlandırma

potansiyeline sahip bir voltaj uygulanmış ve dedektör olarak da ikincil elektron dedektörü kullanılarak görüntüler alınarak yorumlanmıştır. P-CNF'den 1 µm ve 100 µm skalasında görüntüler alınmıştır.

2.2.8.6. DTG (Diferansiyel Termogravimetri) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizleri

Çalışmada Shimadzu DTG60H ve Shimadzu DSC60 marka TGA ve DSC cihazları kullanılarak CMF/CMF-OX ve CNF/CNF-OX'lerin termal özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda hazırlanan örnekten 5-10 mg (fırın kurusu) arasında alınarak platin panın içine yerleştirilmiştir. Analiz şartları azot atmosferinde dakikada 10°C artış hızıyla oda sıcaklığından 700°C'ye kadar uzanan bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. DSC ölçümleri ise aynı şekilde ve miktarlarda numune alınarak alüminyum panla yine dakikada 10°C artış hızıyla oda sıcaklığından 300°C'ye kadar uzanan bir aralıkta gerçekleştirilmiştir.

.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. LİF ÜRETİMİNDE GERÇEKLEŞTİRİLEN ANALİZLER

3.1.1. Lif Üretiminde Gerçekleştirilen Verim, Viskozite ve Kappa Analizleri

Çalışma kapsamında öncelikle ana hammadde kaynağı olan buğday saplarının kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1'de görüldüğü üzere buğday sapları %40.7 glukoz, %17.7 ksiloz, %0.92 galaktoz, %5.88 mannoz+arabinoz ve %23.3 toplam lignin içeriğine sahip olmakla birlikte elde edilen veriler literatür ile karşılaştırılabilir niteliktedir [186]-[187].

Çizelge 3.1. Buğday saplarının kimyasal bileşenleri.

Kimyasal Bileşenler	%
Glukoz	40.7 ± 0.35
Ksiloz	17.7 ± 2.69
Galaktoz	0.92 ± 0.02
Mannoz+Arabinoz	5.88 ± 0.37
AIL (Asitte çözünmeyen lignin)	21.8 ± 0.45
ASL (Asitte çözünen lignin)	1.48 ± 0.15

Çizelge 3.2. Soda-N₂H₄ hamur üretim yöntemleri sonrasında elde edilen verim, kappa ve viskozite değerleri.

Piştirme No.	Aktif Alkali Oranı (%)	N ₂ H ₄ Oranı (%)	N ₂ H ₄ Türü	Sıcaklık (°C)	Mak. Sic. Çık. Süresi (dk.)	Mak. Sic. Piştirme Süresi (dk.)	Çözelti/Sap Oranı	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Kappa Numarası	Viskozite (cP)
1	14	-	-	140	40	60	8/1	40.9	9.82	50.7	22.6	52.6
2	14	0.3	Katı	140	40	60	8/1	37.7	13.1	50.8	27.8	40.7
3	14	0.5	Katı	140	40	60	8/1	39.6	12.9	52.5	30.6	38.5

Çizelge 3.2. (devam) Soda-N₂H₄ hamur üretim yöntemleri sonrasında elde edilen verim, kappa ve viskozite değerleri.

4	14	0.7	Katı	140	40	60	8/1	39.7	14.4	54.1	32.2	37.6
5	14	-	-	140	30	50	5/1	44.6	7.12	51.7	47.4	-
6	14	0.3	Katı	140	30	50	5/1	44.1	6.23	50.3	42.5	-
7	14	0.5	Katı	140	30	50	5/1	46.6	8.42	55.0	48.0	-
8	14	0.3	Sıvı	140	30	50	5/1	43.3	6.84	50.1	29.5	-
9	14	0.5	Sıvı	140	30	50	5/1	42.4	6.70	49.1	30.8	-
10	14	0.7	Sıvı	140	30	50	5/1	43.4	5.68	49.1	24.3	-
11	14	-	-	140	35	55	6/1	44.6	6.50	51.1	24.0	-
12	14	0.5	Sıvı	140	35	55	6/1	41.2	6.15	47.4	23.3	-

Çizelge 3.2’de 1-4 arası pişirme sonuçları incelendiğinde katı formdaki N₂H₄ modifikasyonuna bağlı olarak kappa numarasının artması ile toplam verimin ve elek artışı oranının arttığı ve neticede istenilen düzeyde delignifikasyon sağlanamamasına paralel olarak yeterli/etkin bir pişirme işleminin gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Bu dört pişirme baz alınıp pişirme koşullarında değişikliğe gidilerek yine katı formdaki N₂H₄ modifikasyonu ile gerçekleştirilen 5-7 arası pişirme sonuçları da incelendiğinde toplam verimin 1-4 arası pişirmelere kıyasla etkilenmediği ancak kappa numarasının artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu noktadan sonra farklı pişirme koşullarında ve sıvı formdaki N₂H₄ ile gerçekleştirilen pişirme sonuçları incelendiğinde ise toplam verim ve kappa numarasındaki değişimin 1-7 arası pişirmelerden çok farklılık göstermediği görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde buğday saplarından lif üretiminde soda-N₂H₄ metoduyla verim, kappa ve viskozitede arzu edilen sonuçların gözlenememesi sebebiyle B planı kapsamında N₂H₄ modifikasyonu yerine daha önce literatürde soda yöntemiyle ve buğday saplarıyla olumlu sonuçların elde edildiği bilinen NaBH₄ modifikasyonu ile devam edilmesine karar verilmiştir. Soda- NaBH₄ metoduyla elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3’te yer almaktadır.

Çizelge 3.3. Soda- NaBH₄ hamur üretim yöntemleri sonrasında elde edilen verim, kappa ve viskozite değerleri.

Piştirme No	Aktif Alkali Oranı (%)	NaBH ₄ Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Mak. Sic. Çık. Süresi (dk.)	Mak. Sic. Piştirme Süresi (dk.)	Çözelti/sap Oranı	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Kappa Numarası	Viskozite (cP)
1	12	0	140	40	40	6/1	38.8	7.22	46.0	32.0	783
2	14	0	140	40	40	6/1	37.8	6.38	44.2	28.0	767
3	16	0	140	40	40	6/1	37.0	5.67	42.6	23.0	753
4	12	0.3	140	40	40	6/1	41.3	6.78	48.0	26.0	795
5	14	0.3	140	40	40	6/1	40.8	5.57	46.4	23.0	789
6	16	0.3	140	40	40	6/1	39.7	4.48	44.1	22.0	784
7	12	0.5	140	40	40	6/1	42.9	4.96	47.9	25.0	805
8	14	0.5	140	40	40	6/1	41.5	4.47	46.0	22.0	798
9	16	0.5	140	40	40	6/1	40.3	3.75	44.1	21.0	791
10	12	0.7	140	40	40	6/1	43.0	3.84	46.8	24.0	807
11	14	0.7	140	40	40	6/1	41.8	3.65	45.5	22.0	801
12	16	0.7	140	40	40	6/1	40.7	3.32	44.0	21.0	792

Çizelge 3.3 incelendiğinde piştirme çözeltisindeki aktif alkali oranı arttıkça pişirmedeki alkali tüketimi artmakta, diğer bir ifadeyle alkali daha etkin bir şekilde kullanılmakta ve buna bağlı olarak hamurda kalan lignin oranı (kappa) azalmaktadır. Diğer taraftan aktif alkali oranının artışı piştirme ortamının pH derecesini artırdığından karbonhidrat fraksiyonunda da hissedilebilir bir kayıp söz konusudur. Meydana gelen karbonhidrat ve lignin kaybı sonucunda hamur veriminde aktif alkali oranının artışına paralel olarak bir azalma meydana geldiği gözlenmiştir.

NaBH₄ modifikasyonlu pişirmeler ise genel olarak incelendiğinde hamur veriminin arttığı, kappa değerinin düştüğü ve viskozitenin ise artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Aktif alkali oranı %12 sabit kalmak üzere artan NaBH₄ oranı hamur toplam verimini en fazla %4.35 oranında artırırken, viskozite en fazla %3.07 oranında artmış ve kappa ise en fazla %25.0 oranında düşüş göstermiştir. Aktif alkali oranı %14 sabit kalmak üzere artan NaBH₄ oranı hamur toplam verimini en fazla %4.98 oranında artırırken, viskozite en fazla

%4.43 oranında artmış ve kappa ise en fazla %21.4 oranında düşüş göstermiştir. Aktif alkali oranı %16 sabit kalmak üzere artan NaBH_4 oranı hamur toplam verimini en fazla %3.52 oranında artırırken, viskozite en fazla %5.18 oranında artmış ve kappa ise en fazla %8.70 oranında düşüş göstermiştir. Yapılan bir çalışmada tütün sapları soda- NaBH_4 metoduyla pişirildiğinde (aktif alkali:%20; NaBH_4 : %0.15; sıcaklık 170°C; maksimum sıcaklığa çıkış süresi: 25 dakika; maksimum sıcaklıkta pişirme süresi: 90 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1) ise NaBH_4 modifikasyonunun toplam verimi %2.87 oranında artırdığı, kappa değerini %42.2 ve viskozite değerini ise %22.4 oranında düşürdüğü gözlenmiştir [188]. Diğer bir çalışmada ise buğday saplarından soda-oksijen- NaBH_4 yöntemiyle kağıt hamuru üretimi gerçekleştirilmiş ve soda-oksijen yönteminde verim %4.10 daha yüksek tespit edilmiştir [189]. NaBH_4 'ün güçlü bir indirgen olması ve pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek soyulma reaksiyonunu durdurması ile elenmiş verimde ve dolayısıyla toplam verimde artış meydana gelmiştir. NaBH_4 karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyona karşı koruyarak kağıt hamurunun verimini artırmıştır [190]. Elde edilen bulgular NaBH_4 'ün bir yandan hamurdan lignini uzaklaştırdığını yani seçici lignin delignifikasyonu sağladığını, diğer yandan ise karbonhidratları koruyarak viskozite değerini artırdığını göstermiştir. Çizelge 3.4'te optimum pişirme işlemi sonrası elde edilen hamur liflerinin ve bu liflerden ağartma işlemi sonrasında elde edilen hamur liflerinin verim, kappa ve viskozite değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.4. Ağartılmamış ve ağartılmış hamurda elde edilen toplam verim, kappa ve viskozite değerleri.

	Toplam Verim	Kappa	Viskozite (cP)
Ağartılmamış Hamur	46.0	22.0	798
Ağartılmış Hamur	81.6	5.14	713

Çizelge 3.4'te elde edilen kappa ve viskozite değerleri dikkate alındığında delignifikasyonun hamurun kappa ve viskozitesini önemli ölçüde düşürdüğü gözlemlenmiştir. Kappa değeri ağartma işlemleri sonrasında ağartma öncesine göre %76.6 düşüş göstermiştir. Viskozite ise ağartma işlemi sonrasında %10.7 oranında azalma göstermiştir. Ağartma kademesinde viskozitede meydana gelen düşüşlerin polisakkarit degradasyonu neticesinde meydana geldiği literatür çalışmalarıyla da

desteklenmektedir [191].

3.1.2. Lif Üretiminde Gerçekleştirilen HPLC Analizleri

Çizelge 3.5'te ise pişirme ve ağartma işlemleri sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişimler görülmektedir. Elde edilen veriler Çizelge 3.6 ile de karşılaştırmalı olarak incelendiğinde pişirme ve ağartma işlemleri sonrasında ligninin yapıdan önemli ölçüde uzaklaşmasına bağlı olarak karbonhidrat içeriğinin oransal olarak artış gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 3.5. Hamur üretim ve ağartma sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

Kimyasal Bileşenler	Ağartılmamış Hamur	Ağartılmış Hamur
Glukoz	67.3 ± 0.00	69.1 ± 0.50
Ksiloz	20.4 ± 0.14	20.4 ± 0.91
Galaktoz	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Mannoz+Arabinoz	5.10 ± 0.66	4.85 ± 0.50
AIL (Asitte çözünmeyen lignin)	7.52 ± 0.92	4.95 ± 0.17
ASL (Asitte çözünen lignin)	0.74 ± 0.00	0.99 ± 0.08

Çizelge 3.6'da görüldüğü üzere ağartma işlemi sonrasında ligninin (tam kuru buğday sapında var olan lignin miktarına oranla) %90.4'ü, glukozun (tam kuru buğday sapında var olan glukoz miktarına oranla) %36.3'ü ve ksilozun (tam kuru buğday sapında var olan ksiloz miktarına oranla) %56.7'si serbest hale geçmiştir.

Çizelge 3.6. Hamur üretim ve ağartma sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen çözünme.

Tam kuru, g	Sap	Ağartılmamış Hamur	Ağartılmış Hamur
Toplam Hammadde	500.0	230.0	187.7
Glukoz	203.5	154.8	129.9
Ksiloz	88.5	46.9	38.3
Toplam lignin	116.5	19.0	11.1

	% Çözünen	Ağartılmamış Hamur	Ağartılmış Hamur
Tam kuru yongaya oranla	Hammadde	54.0	62.5
	Glukoz	23.9	36.3
Tam kuru sapa oranla	Ksiloz	47.7	56.7
	Toplam lignin	83.7	90.4

3.2. ÖN MUAMELE İŞLEMLERİ (ENZİMATİK ÖN MUAMELE VE OKSİDASYON) VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

3.2.1. Kimyasal Analizler

3.2.1.1. HPLC Analizleri

- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin Enzimatik Muamele Kademesinde Gerçekleştirilen HPLC Analizleri

Enzimatik muamele sonrasında hammaddelerden elde edilen glukoz ve ksiloz değerleri Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8’de verilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 3.1 ile birlikte incelendiğinde hemiselüloz enziminin ksiloz üzerinde ve selüloz enziminin ise glukoz üzerinde oldukça etkin olduğu ve artan enzim konsantrasyonlarında yapıdan daha fazla miktarda karbonhidrat uzaklaştırıldığı görülmektedir. Optimum hemiselüloz enzim konsantrasyonunun belirlenmesi noktasında muamele işlemleri sonrasında hammaddelerin yapısında kalan ksiloz/glukoz değeri baz alınmış olup, bu değerin maksimum olduğu nokta optimum olarak kabul edilmiştir. Başka bir deyişle; ksilozun daha fazla yapıda kaldığı glukozun ise daha fazla yapıdan uzaklaştığı nokta maksimum değeri vermektedir. Zira literatür çalışmaları incelendiğinde yüksek hemiselüloz içeriğine sahip liflerde hemiselülozun selüloz nanofibrilleri arasındaki bağlantıyı engelleyerek homojenleştirme işleminin verimliliğini artırdığı [192], öte yandan selüloz üzerindeki etkisi daha fazla olan muamelenin hücre çeperi delaminasyonunu artırarak homojenleştirme işleminde kullanılan odacıklarda tıkanma problemini minimize ettiği belirtilmiştir [59]. Bu değer AH için 0.30 ve AHE1, AHE2 ve AHE3 için sırasıyla 0.20, 0.19 ve 0.19 olarak tespit edilmiştir. HPLC verileri optimum hemiselüloz enzim konsantrasyonu olarak 25 AXU/g yani AHE1 uygulamasını tespit etmiştir. Öte yandan AHE1, AHE2 ve AHE3 kendi aralarında incelendiğinde AHE3 uygulaması diğer ikisine nazaran yapıdan daha fazla ksiloz uzaklaştırmıştır.

Çizelge 3.7. Hemiselülaz enzim muamelesi sonrasında hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

Kimyasal Bileşenler (%)	Sap	Ağartılmamış Hamur	AH	AHE1	AHE2	AHE3	
Glukoz	40.7 ± 0.35	67.3 ± 0.00	69.1 ± 0.50	68.5 ± 2.13	68.1 ± 0.00	68.0 ± 0.00	
Ksiloz	17.7 ± 2.69	20.4 ± 0.14	20.4 ± 0.88	14.0 ± 0.30	13.1 ± 0.21	13.1 ± 0.14	
Toplam Lignin	23.3 ± 0.12	8.26 ± 0.33	5.94 ± 0.03	5.45 ± 0.06	4.64 ± 0.27	4.54 ± 0.39	
Tam kuru (g)	Sap	Ağartılmamış Hamur	AH	AHE1	AHE2	AHE3	
Toplam Hammadde	500.0	230.0	187.7	157.1	156.5	155.6	
Glukoz	203.5	154.8	129.7	107.6	106.6	105.8	
Ksiloz	88.5	46.9	38.3	22.0	20.5	20.4	
Toplam lignin	116.5	19.0	11.1	8.80	8.66	8.03	
Hammadede kalan ksiloz/glukoz oranı	-	-	0.30	0.20	0.19	0.19	
		% Çözünen	Ağartılmamış Hamur	AH	AHE1	AHE2	AHE3
Tam kuru sapa oranla		Hammadde	54.0	62.5	68.6	68.7	68.9
Tam kuru sapa oranla		Glukoz	23.9	36.3	47.1	47.6	48.0
		Ksiloz	47.0	56.7	75.1	76.8	77.0
		Toplam lignin	83.7	90.4	92.4	92.6	93.1
Tam kuru ağartılmış life oranla		Glukoz	-	-	17.0	17.8	18.4
		Ksiloz	-	-	42.6	46.4	46.8
		Toplam lignin	-	-	-	-	-

Literatür çalışmaları incelendiğinde selülaz enziminin, selülaz aktivitesi dışında β -glukosidazlarca sağlanan hemiselülaz aktivitesine de sahip olduğu gözlemlenmiş olup [193], [194] çalışma kapsamında artan selülaz enzim konsantrasyonlarında AH'a oranla, AHE4, AHE5 ve AHE6 için sırasıyla %25.7, 31.8 ve 38.3 oranlarında glukoz ve %12.1, 25.0 ve 34.4 oranlarında ksilozun serbest hale geçtiği tespit edilmiştir. Optimum selülaz enzim konsantrasyonun belirlenmesi noktasında yine muamele işlemleri sonrasında

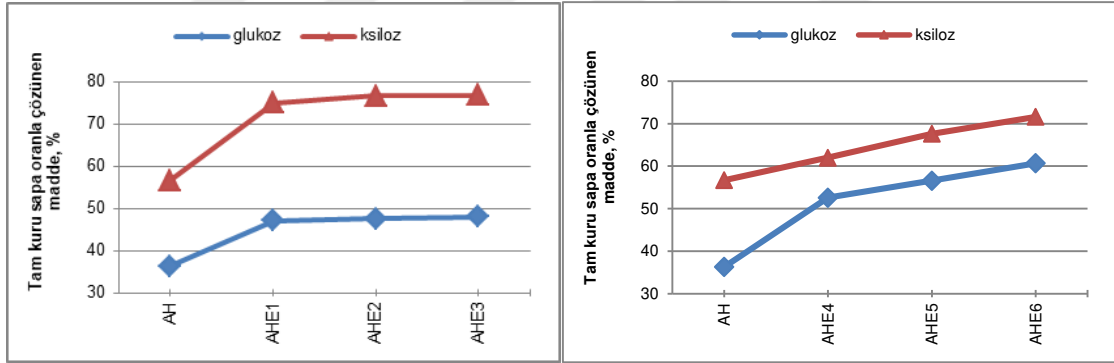
hammadelerin yapısında kalan ksiloz/glukoz değeri baz alınmış olup bu değer AH için 0.30 ve AHE4, AHE5 ve AHE6 için sırasıyla 0.35, 0.32 ve 0.31 olarak tespit edilmiştir. HPLC verileri optimum selüloz enzim konsantrasyonu olarak 2 EGU/g yani AHE4 uygulamasını tespit etmiştir.

Çizelge 3.8. Selüloz enzim muamelesi sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

Kimyasal Bileşenler (%)	Sap	Ağartılmamış Hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHE4	AHE5	AHE6
Glukoz	40.7 ± 0.35	67.3 ± 0.00	69.1 ± 0.50	60.7 ± 0.42	61.9 ± 0.93	62.1 ± 0.57
Ksiloz	17.7 ± 2.69	20.4 ± 0.14	20.4 ± 0.88	21.2 ± 0.28	20.1 ± 0.12	19.5 ± 0.29
Toplam Lignin	23.3 ± 0.12	8.26 ± 0.33	5.94 ± 0.03	2.92 ± 0.24	3.47 ± 0.05	3.07 ± 0.02
Tam kuru, g	Sap	Ağartılmamış Hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHE4	AHE5	AHE6
Toplam Hammadde	500.0	230.0	187.7	158.8	142.8	128.8
Glukoz	203.5	154.8	129.7	96.4	88.4	80.0
Ksiloz	88.5	46.9	38.3	33.7	28.7	25.1
Toplam lignin	116.5	19.0	11.1	5.76	5.11	3.89
Hammadede kalan ksiloz/glukoz oranı	-	-	0.30	0.35	0.32	0.31

Çizelge 3.8. (devam) Selülaz enzim muamelesi sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

	% Çözünen	Ağartılmamış Hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHE4	AHE5	AHE6
Tam kuru sapa oranla	Hammadde	54.0	62.5	68.2	71.4	74.2
	Glukoz	23.9	36.3	52.6	56.6	60.7
Tam kuru sapa oranla	Ksiloz	47.0	56.7	62.0	67.6	71.6
	Toplam lignin	83.7	90.4	95.1	95.6	96.7
Tam kuru ağartılmış life oranla	Glukoz	-	-	25.7	31.8	38.3
	Ksiloz	-	-	12.1	25.0	34.4
	Toplam lignin	-	-	-	-	-



a)

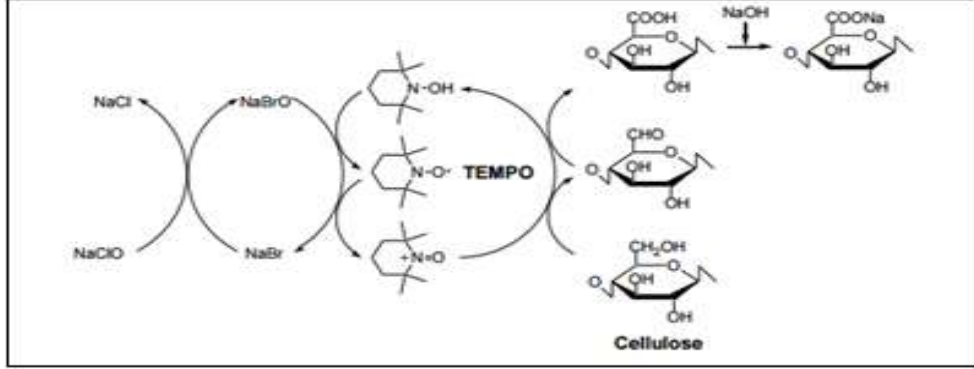
b)

Şekil 3.1. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden enzimatik muamele sonrası elde edilen materyallerde çözünür karbonhidrat oranları a) AHE1, AHE2, AHE3 b) AHE4, AHE5, AHE6.

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında Gerçekleştirilen HPLC Analizleri

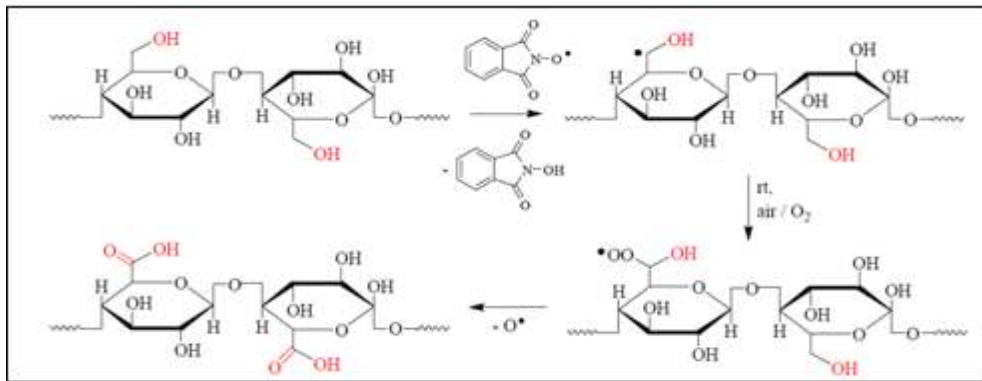
TEMPO, hidroksil gruplarının aldehit ve karboksilik aside yükseltgenmesi için kullanılan önemli kimyasallardan biridir. Oksidasyon sırasında altıncı karbondaki primer hidroksil grubu sodyum karboksilat grubuna dönüşmektedir. Fakat ara ürün olan aldehitin β

eliminasyonu sonucu oluşması ve yan ürün olarak (1,4) β glikozidik bağının radikaller tarafından koparılması sonucu depolimerizasyonu olması karşılaşılan durumlardır. Şekil 3.2 [195]-[196] bazik ortamda TEMPO aracılığı ile selülozun yükseltgenme reaksiyon mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 3.2. Bazik ortamda, TEMPO aracılığıyla selülozun yükseltgenme reaksiyonu mekanizması.

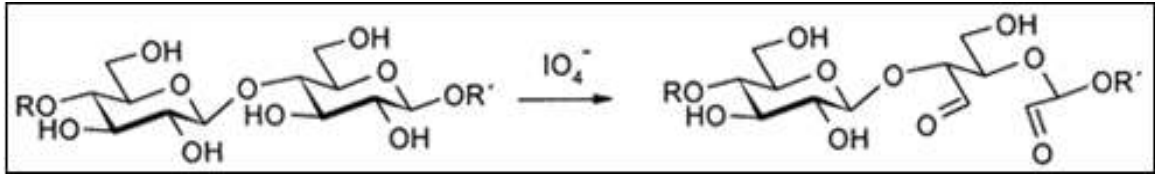
PINO ise TEMPO gibi nitroksil radikallerinden biridir [197]. Reaksiyon mekanizması PINO radikalinin glukoz molekülünün altıncı karbonundan bir hidrojen koparmasıyla başlamaktadır ve karbon merkezli bir hidroksimetil radikal oluşmaktadır. Bu radikale oksijen bağlanmasıyla yeni radikal ürünler meydana gelmektedir. Selüloz zincirlerinin iki katlı gradyen eksen yapısı nedeniyle, sadece hidroksimetil grupları reaksiyona girmekte, diğer bölgeler kristalin bölge olduğundan bu bölgelerde reaksiyon gerçekleşmemektedir Şekil 3.3 [198] selülozun PINO oksidasyonunu göstermektedir.



Şekil 3.3. Selülozun PINO oksidasyonu.

Selülozun periyodat oksidasyonu sırasında ise anhidroglukoz birimlerinin 2,3 komşu diolleri (C_2-C_3) ayrılmaktadır ve iki pozisyonda aldehit grubuna sahip ürün oluşmaktadır. Reaksiyon molekül içi bir redoks tepkimesi sonucu periyodat iyonun glukoz molekülündeki C_2-C_3 bağını ayırmasıyla başlamaktadır ve bir siklik diesteri üzerinden

ilerlemektedir. Şekil 3.4 [199], [200] selülozun periyodat oksidasyonunu göstermektedir.



Şekil 3.4. Selülozun periyodat oksidasyonu.

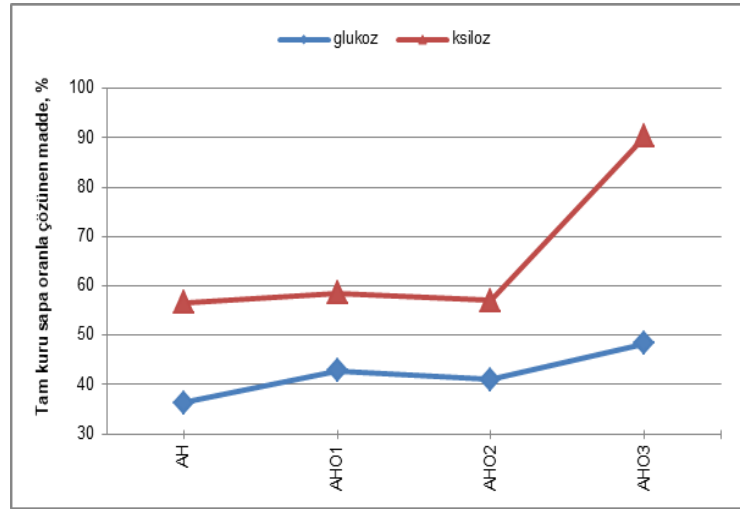
Ağartılmış soda- NaBH_4 hamurlarından TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonrasında elde edilen ürünlere ait HPLC analiz sonuçları Çizelge 3.9'da verilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 3.5 ile incelendiğinde ağartılmış soda- NaBH_4 hamurunun glukoz ve ksiloz içerikleri %69.1 ve %20.4 oranında iken, TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonrasında bu değerler %65.1-20.5, %67.1-21.3 ve %64.7-5.31 oranlarında değişim göstermiştir. AH'a oranla AHO1, AHO2 ve AHO3 numunelerinin glukoz-ksiloz çözünürlükleri %10.3-4.33, %7.56-0.60 ve %19.1-77.5 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgu genel anlamda tüm oksidasyonların glukoz üzerinde etkin olduğunu göstermiş olup [201], bu çalışmada ise periyodat oksidasyonunun ksiloz üzerinde diğerlerine nazaran daha fazla etkili olduğu görülmektedir. Yapılan bir diğer çalışmada; okaliptüs kraft hamurlarında 4 saatlik uygulama sonrasında TEMPO'nun glukozu %41.7 ve ksilozu %63.7 oranında uzaklaştırdığı, bu çalışmada ise 72 saatlik uygulama sonrasında TEMPO'nun glukozu %42.8 ve ksilozu %58.6 oranında uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. Oksidasyon sonucu oluşan üründe hidrolizlenmiş üronik asitlerin, hidrolizlenmemiş üronik asitlerin ve hidrolizlenmemiş nötral şekerlerin var olduğu ve bu bileşiklerin ise üronik asit üniteleri oluştuğunda aglikonların hidrolizindeki zorluktan kaynaklandığı düşünülmektedir. TEMPO oksidasyonu yapıda var olan çoğu nötral şeker ve lignin gibi suda çözülebilir bileşikleri uzaklaştırmaktadır [202].

Çizelge 3.9. Oksidasyon işlemleri sonrasında hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

Kimyasal Bileşenler (%)	Sap	Ağartılmamış Hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHO1	AHO2	AHO3
Glukoz	40.7 ± 0.35	67.3 ± 0.00	69.1 ± 0.50	65.1 ± 0.28	67.1 ± 0.00	64.7 ± 0.85
Ksiloz	17.7 ± 2.69	20.4 ± 0.14	20.4 ± 0.88	20.5 ± 0.00	21.3 ± 0.99	5.31 ± 0.00
Toplam Lignin	23.3 ± 0.12	8.26 ± 0.33	5.94 ± 0.03	5.45 ± 0.33	4.92 ± 0.44	3.74 ± 0.23

Tam kuru, g	Sap	Ağartılmamış Hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHO1	AHO2	AHO3
Toplam Hammadde	500.0	230.0	187.7	178.7	178.7	162.2
Glukoz	203.5	154.8	129.7	116.3	119.9	104.9
Ksiloz	88.5	46.9	38.3	36.6	38.1	8.61
Toplam lignin	116.5	19.0	11.1	8.93	8.58	8.11
Hammadde kalan ksiloz/glukoz oranı	-	-	0.30	0.31	0.32	0.08

	% Çözünen	Ağartılmamış Hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHO1	AHO2	AHO3
Tam kuru sapa oranla	Hammadde	54.0	62.5	64.3	64.3	67.6
	Glukoz	23.9	36.3	42.8	41.1	48.4
Tam kuru sapa oranla	Ksiloz	47.0	56.7	58.6	57.0	90.3
	Toplam lignin	83.7	90.4	92.3	92.6	93.0
	Glukoz	-	-	10.3	7.56	19.1
Tam kuru ağartılmış life oranla	Ksiloz	-	-	4.33	0.60	77.5
	Toplam lignin	-	-	-	-	-

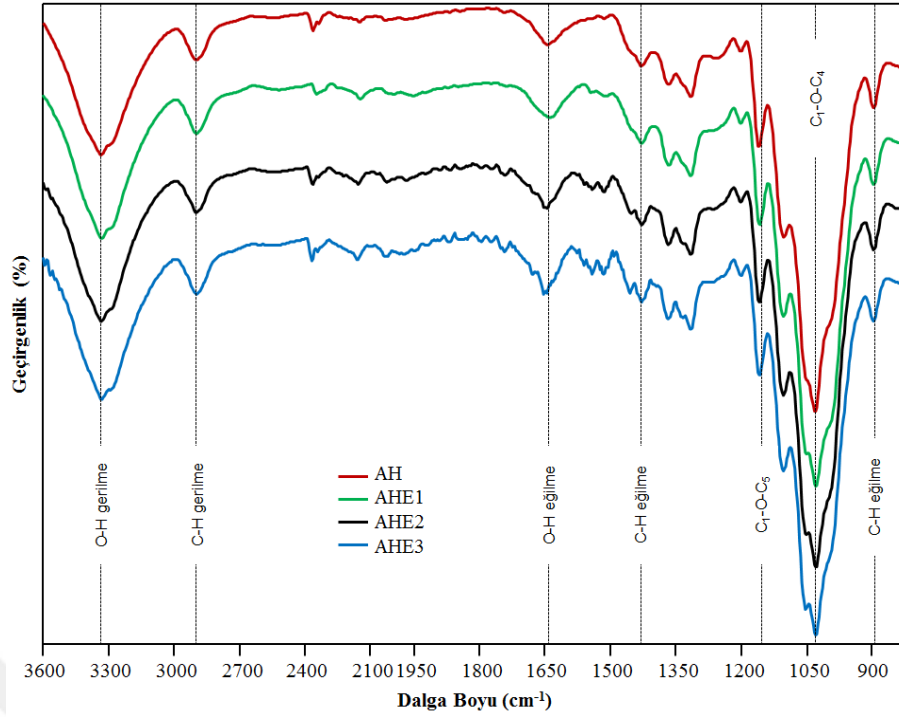


Şekil 3.5. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyon işlemleri sonrasında elde edilen materyallerde çözünen karbonhidrat oranları.

3.2.1.2. FTIR Analizleri

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin Enzimatik Muamele Kademesinde Gerçekleştirilen FTIR Analizleri
 - Farklı Enzim ve Enzim Konsantrasyonları Arasındaki Farklar
 - Hemiselülaz Enzim Muamelesi

Hemiselülaz enzim ön muamelesinin, FTIR spektroskopisindeki davranışlarını görmek için, ağartılmış soda- NaBH_4 lifleri (AH) ve farklı enzim konsantrasyonları (25, 100, 250 AXU/g) ile muameleler sonucu elde edilen ürünlerin (AHE1, AHE2, AHE3), temel O-H gerilimleri, C-H gerilimleri, C-O-C gerilimleri ve diğer gerilimleri ayrıntılı olarak Şekil 3.6'da incelenmiştir.



Şekil 3.6. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin FTIR analizleri.

Selülozun molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan O-H gerilme titreşimine ait pik, 3335 cm^{-1} 'de; O-H düzlemsel eğilme titreşimine ait pik 1647 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [203]–[208]. Hemiselüloz enzim uygulamalarının sonucunda, genel anlamda piklerin geçirgenlik şiddetlerinde bir miktar azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, etkileşimler sonucunda liflerin fiziksel yapıları değişmiş, yüzey alanlarının boyutları da azalmıştır. Dolayısıyla liflerin monomeri olan glukoz birimlerinin yüzey alanlarının boyutları küçülmüş ve daha fazla hidrojen bağı yapabilecek bir yüzey alanına sahip olmuştur [209]. Etkileşimler sonucunda, 1647 cm^{-1} 'de gözlenen O-H düzlemsel eğilme titreşiminde hemiselüloz enzim uygulamasının artan konsantrasyonları sonucunda dalga sayılarında önemli oranda artış olduğu görülmüştür. Dalga sayılarında görülen bu önemli değişim, enzim uygulaması sırasında selüloz moleküllerinde meydana gelen deformasyon sonucu molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarında meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır.

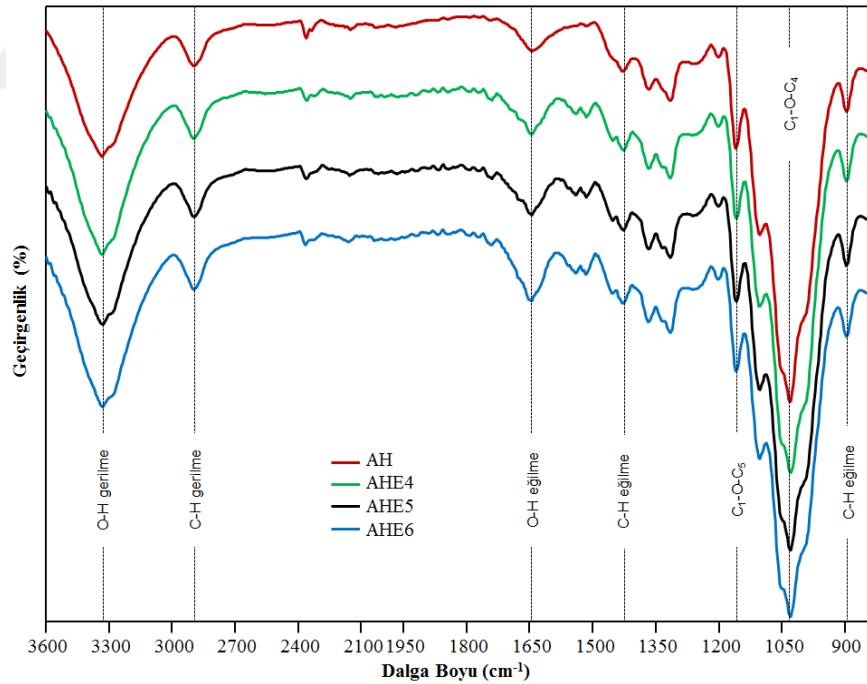
Metilen gruplarına ait C-H pikleri kristallik oranını oluşturan selülozdaki önemli piklerdir. CH_2 asimetrik gerilme titreşimi 2896 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [203], [205], [207]. Şekil 3.6 incelendiğinde, hemiselüloz enzim muamelesinin ardından kristallik oranının değişmesine bağlı olarak 2896 cm^{-1} 'deki CH_2 asimetrik gerilme titreşiminde minimal bir

kayma gözlenmiştir [204], [205]. C-H halka deformasyonundaki değişikliği ifade eden önemli piklerden biri 896 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu pik aynı zamanda makro yapıdaki selülozun amorflik derecesini de belirleyen unsurlardan biridir [204]. 1430 cm^{-1} 'deki C-H asimetrik eğilme titreşiminde ve 896 cm^{-1} 'deki C-H simetrik β glikozidik C-H rocking eğilmesi ile selüloz halkasındaki C-H deformasyonunda minimal kaymalar olduğu gözlenmemiştir.

Hemiselülaz enziminin ürünlerle etkileştirilmesi sonucunda 1160 cm^{-1} 'de gözlenen glikozidik bağdaki C_1-O-C_5 molekül içi simetrik gerilme titreşimi ve 1032 cm^{-1} 'deki C_1-O-C_4 moleküller arası asimetrik gerilme titreşimlerinin geçirgenlik ve dalga sayılarında değişimler olduğu görülmüştür. Bu durum, hemiselülaz enziminin kimyasal etkileşim sonrasında glikozidik bağı etkilediğini göstermektedir.

■ Selülaz Enzim Muamelesi

Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlardaki selülaz enzim uygulaması sonucu elde edilen numunelerin FTIR analizlerini gösteren grafikler Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin FTIR analizleri.

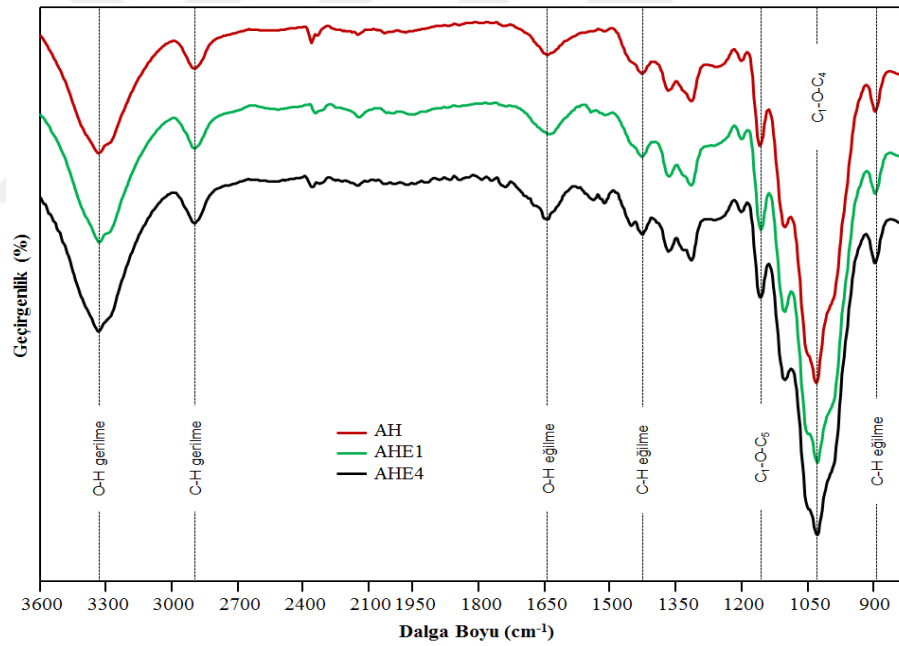
Selülaz enzim muamelesi sonucunda 3335 cm^{-1} 'deki O-H gerilme titreşimlerinde kayma gözlenmez iken, 1647 cm^{-1} 'de gözlenen O-H düzlemsel eğilme titreşimine ait piklerde

ise minimal kaymalar görülmektedir. Daha önceki etkileşimlerde OH geriliminin açıklamasında ifade edildiği gibi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının etkileşmesi sonucunda benzer değişimler gözlenmiştir (Şekil 3.7).

1430 cm^{-1} 'deki C-H asimetrik eğilme titreşimlerinde minimal kaymalar gözlenirken, 896 cm^{-1} 'deki CH deformasyon titreşimlerinde önemli bir kayma gözlenmemiştir. Etkileşimler sonucunda 1160 cm^{-1} 'deki $\text{C}_1\text{-O-C}_5$ molekül içi simetrik gerilme titreşimi ve 1032 cm^{-1} 'deki $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ moleküller arası asimetrik gerilme titreşimlerinin geçirgenlik değerlerinin azaldığı tespit edilirken ve dalga sayılarında değişim olmadığı gözlenmiştir.

➤ Optimum Enzimatik Muameleler Sonucunda Elde Edilen Ürünlerin FTIR Analizleri

Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlardaki hemiselüloz ve selüloz enzim uygulaması sonucu elde edilen optimum numunelerin FTIR analizlerini gösteren grafikler Şekil 3.8'de verilmiştir.



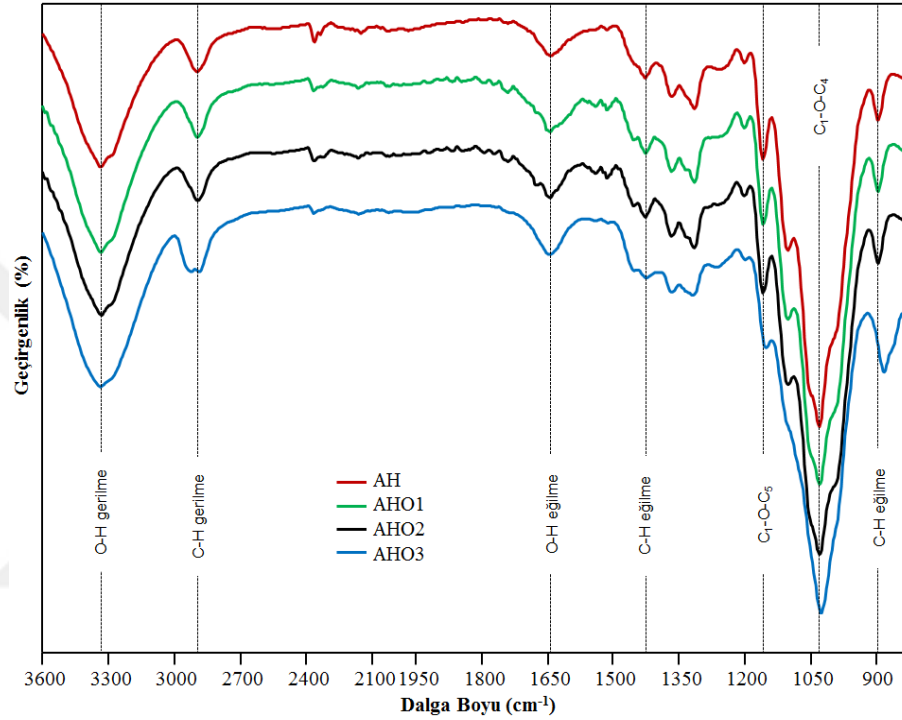
Şekil 3.8. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin FTIR analizleri.

O-H eğilme ve gerilme titreşimleri incelendiğinde, 3335 cm^{-1} 'deki O-H gerilme titreşimlerinde belirgin bir kayma gözlenmez iken, 1647 cm^{-1} 'de gözlenen O-H düzlemsel eğilme titreşimine ait piklerde ise minimal kaymalar görülmektedir. 1647 cm^{-1} 'de gözlenen pikte hemiselüloz enzim uygulaması sonucu dalga sayısında azalma görülürken, selüloz enzim uygulaması sonucu dalga sayısının arttığı görülmektedir (Şekil 3.8). Bu

durum enzim uygulamasının selüloz üzerinde etkili olduğunu ve aynı zamanda selülozun kristal/amorf yapısını değiştirdiğini destekler niteliktedir [204], [205].

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında Gerçekleştirilen FTIR Analizleri

AH ile TEMPO oksidasyonu, PINO oksidasyonu ve periyodat oksidasyonu işlemleri sonucu elde edilen ürünlerinin FTIR grafikleri Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin FTIR analizleri.

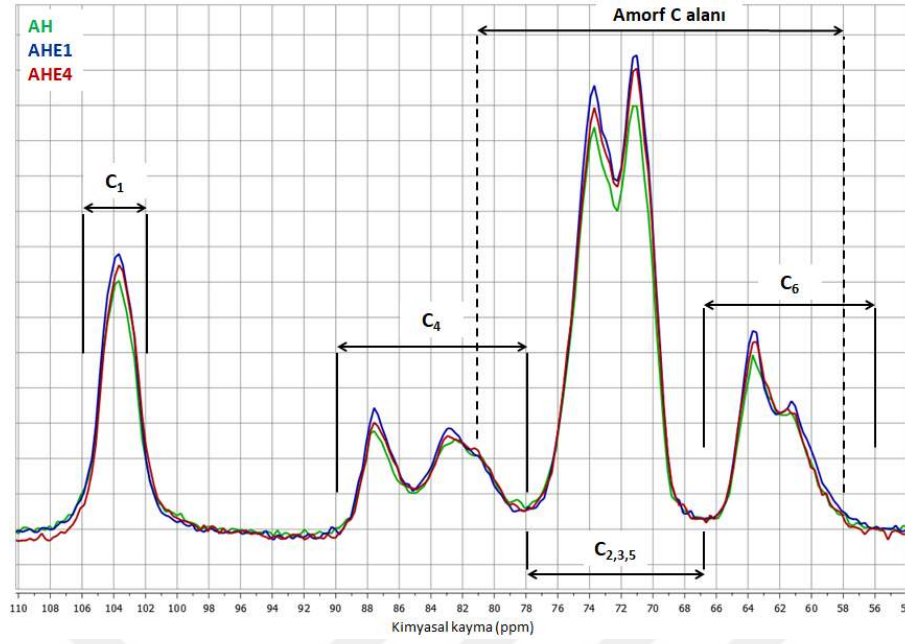
Şekil 3.9'da elde edilen titreşimler incelendiğinde, 2890 cm^{-1} 'de gözlenen metilen ($-\text{CH}_2$) gruplarına ait olan ve $-\text{CH}$ asimetrik gerilme titreşimlerini veren etkileşimlerde değişimler gerçekleşmiştir. Selüloz zincirlerinin iki katlı gradyen eksen yapısı nedeniyle, sadece hidroksimetil grupları reaksiyona girmekte, diğer bölgeler kristalin bölge olduğundan bu bölgelerde reaksiyon gerçekleşmemektedir [198]. Ayrıca β eliminasyonu sonucunda ara ürün olan aldehit de oluşabilmektedir. Bununla birlikte yan ürünler olarak (1,4) β glikozidik bağının radikaller tarafından koparılması sonucu depolimerizasyon da olabilmektedir [196], [197]. Selülozun periyodat modifikasyonunda ise anhidroglukoz birimlerinin ikinci ve üçüncü karbondaki komşu diolleri ayrılmaktadır ve reaksiyon siklik diesteri üzerinden ilerlemektedir. Bu durum sonucunda ikinci ve üçüncü karbondaki aldehit grubuna sahip ürün oluşmaktadır [199], [200]. Bu oluşan durumlar sonucunda AHO3'ün

amorfluğu daha fazla etkilenmiştir [210]. Ayrıca, selülozu oluşturan sellobiyoz monomerlerinin birimlerinden, anhidroglukoz molekülleri arasındaki glikozidik bağı ifade eden C₁-O-C₄ etkileşimi incelendiğinde, periyodat modifikasyonu sonrasında elde edilen AHO3'ün titreşim değerlerindeki değişim diğer modifikasyonlardaki elde edilen titreşimlerden daha fazla olmuştur. Bu titreşim değerlerindeki değişim, yukarıda açıklanan ikinci ve üçüncü karbonun etkilenmesinden kaynaklanmaktadır. Makro yapıdaki selülozun amorfluk derecesini belirleyen ve C-H halka deformasyonundaki değişikliği ifade eden 896 cm⁻¹'de gözlenen pikte periyodat oksidasyonu sonucu önemli derecede azalma meydana gelmiş olup, bu sonuç periyodat oksidasyonunun glukoz molekülleri üzerindeki etkinliğini destekler niteliktedir.

3.2.1.3. ¹³C-NMR Analizleri

- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin Enzimatik Muamele Kademesinde Gerçekleştirilen ¹³C-NMR Analizleri
 - Optimum Enzimatik Muameleler Sonucunda Elde Edilen Ürünlerin ¹³C-NMR Analizleri

Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlardaki hemiselülaz ve selülaz enzim uygulaması sonucu elde edilen optimum numunelerin ¹³C-NMR analizlerini gösteren spektrumlar Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekil 3.10 incelendiğinde ağartılmış hamur ve optimum enzim muamelesi sonucu elde edilen ürünlerin ¹³C-NMR piklerinin kimyasal kayma değerlerinde değişimler olduğu görülmektedir. Bu piklerden selülozun C₁ piki 104 ppm, C_{2,3,5} pikleri 68-78 ppm aralığında gözlenirken, selülozun C₄ piki 88 ppm ve C₆ piki ise 64 ppm'de gözlenmiştir [211]–[214]. C₄'ün olduğu bölge kristalin bölge olarak tanımlanırken, yanındaki küçük pik ise amorf bölge olarak tanımlanmıştır [212]. Bu yorumdan yola çıkıldığında C₄'ün ve C₆'nın yanındaki piklerin alanında minimal değişimlerin gözlenmesi kristal/amorf yapının değiştiği anlamına gelmektedir.



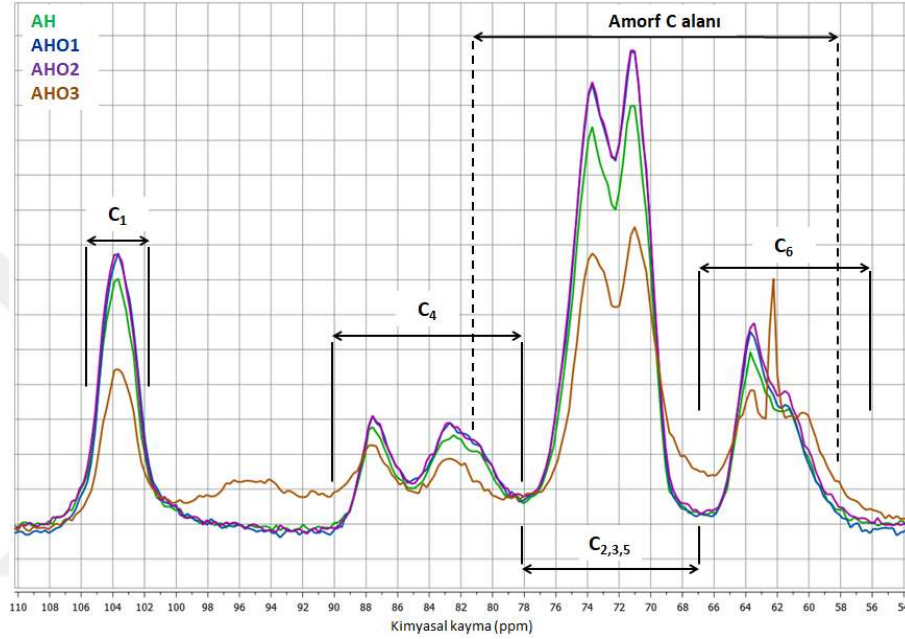
Şekil 3.10. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin ^{13}C -NMR analizleri.

Spektrumlar incelendiğinde hemiselüloz ve selüloz enzimlerinin ağartılmış hamur ile etkileştirilmesi sonucu oluşan numunelerin ^{13}C -NMR spektrumlarındaki pik şiddetlerinin ve pik alanlarının daha yüksek olduğu, kristallik ile ilgili olan C_4 pikinin ve amorflikla ilgili yanındaki bölgenin pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu durumda kristallik oranının değiştiği söylenebilir.

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında Gerçekleştirilen ^{13}C -NMR Analizleri

AH ile AHO1, AHO2 ve AHO3 numunelerinin ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 3.11’de verilmiştir. Oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen ürünlerin kimyasal ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde, AHO1 ve AHO2 numunelerinde kimyasal kayma değerlerinin birbirine yakın değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni ise her iki oksidasyon reaksiyonunun da C_6 atomuna etki etmesi ve bu atomun elektron kaybederek yükseltgenme reaksiyon gerçekleştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Periyodat oksidasyonunda ise yükseltgenme reaksiyonu C_2 ve C_3 atomlarında gerçekleştiği için bu karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerinin diğer numunelerin aynı karbon atomu piklerine göre farklılık gösterdiği gözlenmiştir [201]. Periyodat oksidasyonu sonucu oluşan AHO3 numunesine ait 3 ve 5 numaralı karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri 72- 68 ppm aralığında olurken AH, AHO1 ve AHO2 numunelerine ait olan ilgili atomlardaki kimyasal kayma değerleri 72-69 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu durum

periyodatın 2, 3 ve 5 numaralı karbon atomlarına etki etmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca TEMPO ve PINO kimyasalları C₆ atomlarına etki ettiği için kimyasal kayma değerleri, periyodat ile karşılaştırıldığında, 62 ppm’de AHO3’e ait farklı bir pik gözlenirken, diğerlerinde bu pik gözlenmemiştir. Bu durum sonucunda C₄ ve C₆ atomlarından kaynaklı olarak ortaya çıkan kimyasal kayma değerlerine bağlı amorflik değerleri, TEMPO, PINO ve periyodatın farklı atomlara etki etmesinden dolayı değişim göstermiştir (Şekil 3.11).

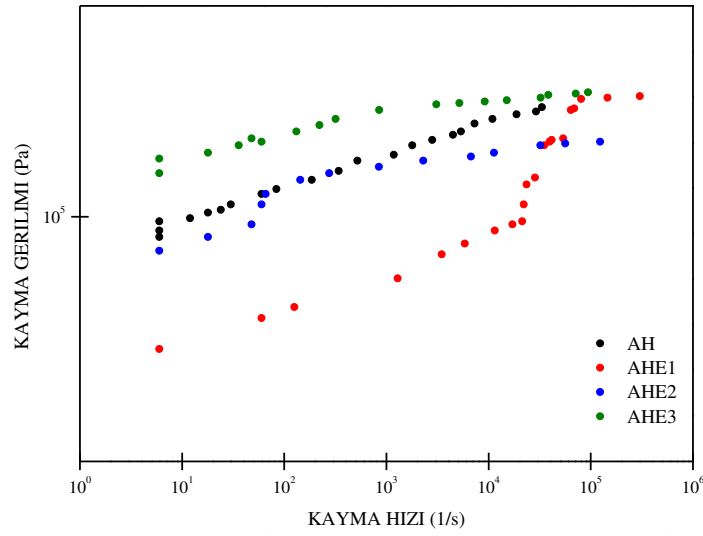


Şekil 3.11. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin ¹³C-NMR analizleri.

3.2.2. Reolojik (Viskoelastik) Analizler

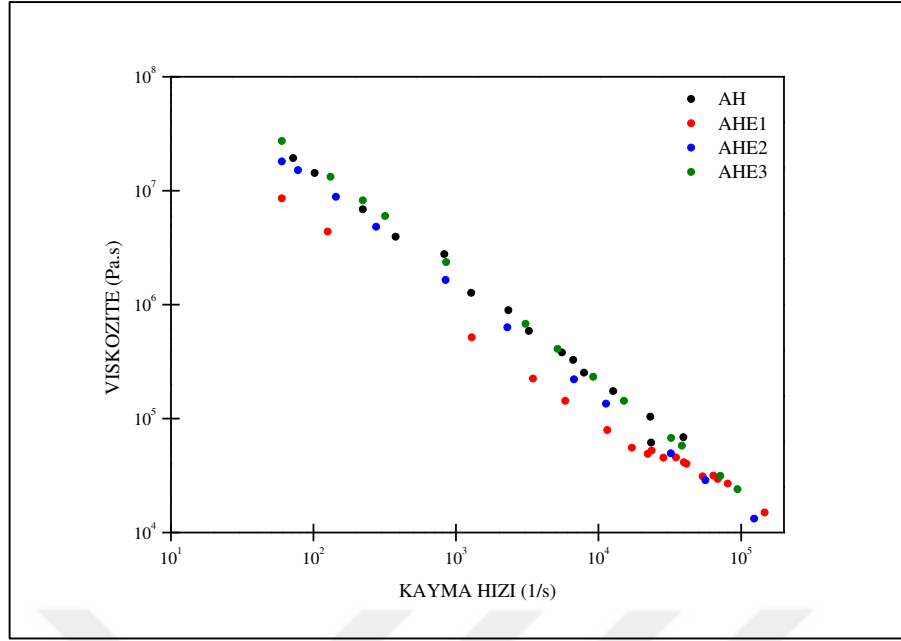
- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin Enzimatik Muamele Kademesinde Gerçekleştirilen Reolojik Analizler
 - Farklı Enzim ve Enzim Konsantrasyonları Arasındaki Farklar
 - Hemiselülaz Enzim Muamelesi

AH ve bu life uygulanan hemiselülaz enzim muamelesi sonrası artan konsantrasyona göre elde edilen ürünlerin (AHE1, AHE2, AHE3) kayma hızı-kayma gerilimi, kayma hızı-viskozite ve frekans-tan θ grafikleri sırasıyla Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14.’te verilmiştir.



Şekil 3.12. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.

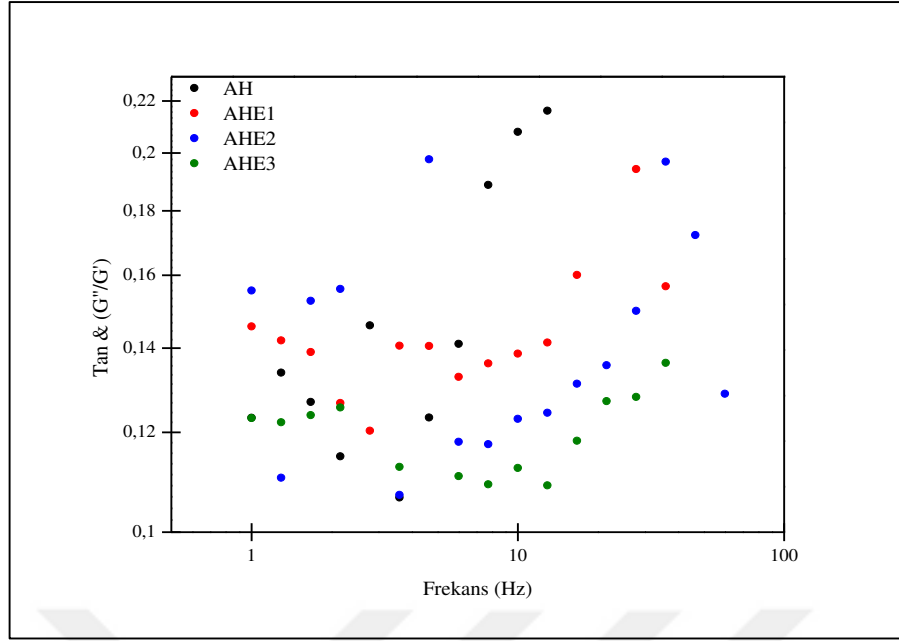
Şekil 3.12 incelendiğinde, kayma hızı değerleri arttıkça genel anlamda kayma gerilimi değerlerinin de arttığı gözlenmektedir. AH, hemiselülaz enzim uygulaması sonucu elde edilen AHE1 ve AHE2 ürünlerinden daha yüksek kayma gerilimi değeri gösterirken, AHE3 örneğinden daha düşük kayma gerilimi değeri göstermektedir. En düşük kayma hızında ($1 \cdot 10^0$ - $1 \cdot 10^1$ 1/s) en düşük gerilim değeri optimum olarak belirlenen AHE1 örneğinde görülmektedir. Yüksek kayma hızı değerlerine ulaşıldığında ($1 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^6$ 1/s) ise bu örneğin gerilim değerlerinin belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir.



Şekil 3.13. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-viskozite grafiği.

Hemiselülaz enzim uygulaması sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-viskozite grafiği incelendiğinde ise, enzim aktivasyon oranının artmasına bağlı olarak genel anlamda viskozite değerlerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 3.13 incelendiğinde, liflerin düşük kayma hızlarında yüksek viskozite, yüksek kayma hızlarında ise düşük viskozite değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Düşük kayma hızlarında ($1 \cdot 10^1$ - $1 \cdot 10^2$ 1/s) en yüksek viskozite değeri AHE3'te görülürken, yüksek kayma hızlarında ($1 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^6$ 1/s) ise en yüksek viskozite değeri AH'de görülmektedir. Düşük ve yüksek kayma hızı değerleri genel anlamda incelendiğinde ise, hemiselülaz enzim uygulaması sonucu elde edilen ve optimum olarak seçilen AHE1 örneğinin en düşük viskozite değerine sahip olduğu görülmektedir.

Numunelerin viskoz ve elastik davranışlarını belirlemek amacıyla dinamik reoloji çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, storage modulus (G') ve loss modulus (G'') değerlerinden yola çıkarak farklı frekans aralıklarında elde edilen verilerden $\tan \theta$ değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen $\tan \theta$ değeri 0-1 aralığında ise numuneler elastik davranış ya da jel davranışı gösterirken, 1 değerinin üstünde ise viskoz davranış gösterdiği bilinmektedir [59].

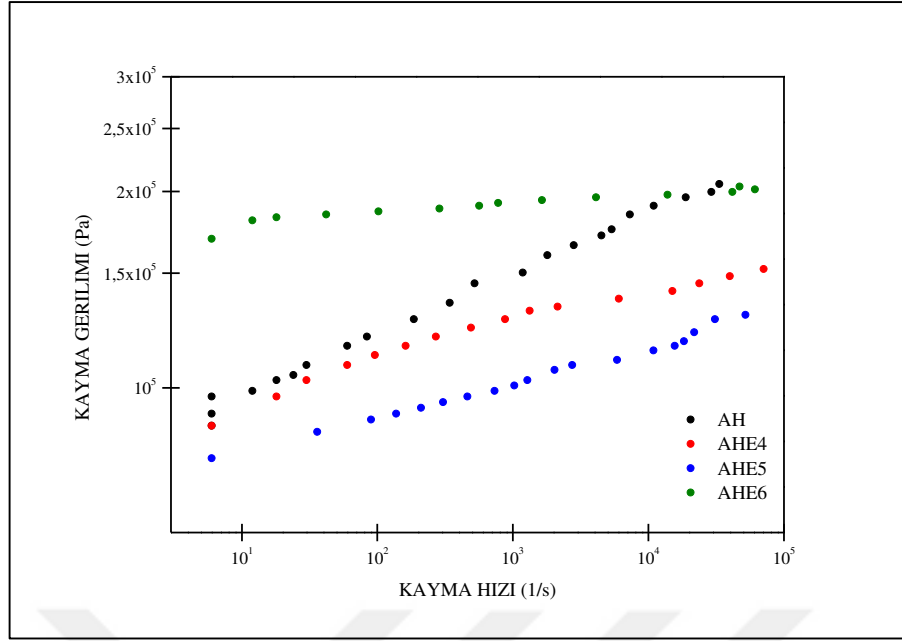


Şekil 3.14. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin frekans-tan θ grafiği.

Şekil 3.14.'teki grafik incelendiğinde ağartılmış hamur lifi uygulanan enzimatik muamele sonucunda elde edilen değerlerin literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [59], [215], [216]. Yapılan incelemede hemiselüloz enzim uygulaması sonucunda tan θ (Loss tangent) değerlerinin başlangıçtaki ağartılmış hamur lifine göre ciddi bir değişim göstermediği ve örneklerin genel anlamda viskoz özellik gösterdiği gözlenmiştir.

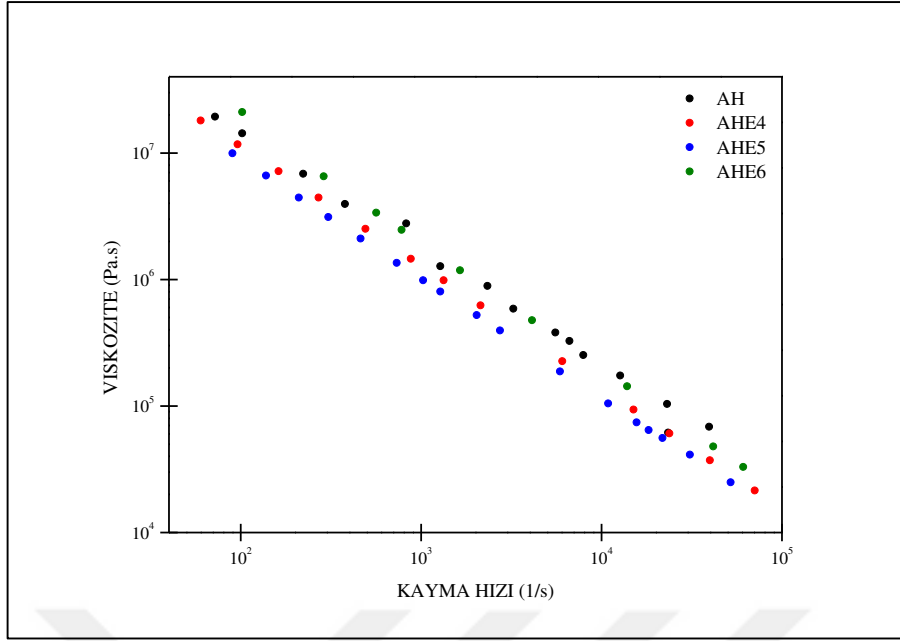
■ Selüloz Enzim Muamelesi

Selüloz enzimi ile etkileşen numunelerin kayma hızı-kayma gerilimi, kayma hızı-viskozite ve frekans-tan θ grafikleri sırasıyla Şekil 3.15, Şekil 3.16. ve Şekil 3.17.'de verilmiştir. Şekil 3.15 incelendiğinde, düşük kayma hızlarında ($1 \cdot 10^0$ - $1 \cdot 10^1$ 1/s) en yüksek gerilim değeri, AHE6 örneğinde gözlenirken, yüksek kayma hızı değerlerine ulaşıldığında ($1 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^5$ 1/s) ise en yüksek gerilim değeri AH'de görülmektedir. Hemiselüloz ve selüloz enzim uygulamalarının kayma hızı-kayma gerilimi grafikleri ortak incelendiğinde, her iki uygulamada da en yüksek enzim aktivasyon oranına sahip ürünlerde (AHE3 ve AHE6) gerilim değerlerinin AH'den daha yüksek olduğu görülmektedir.



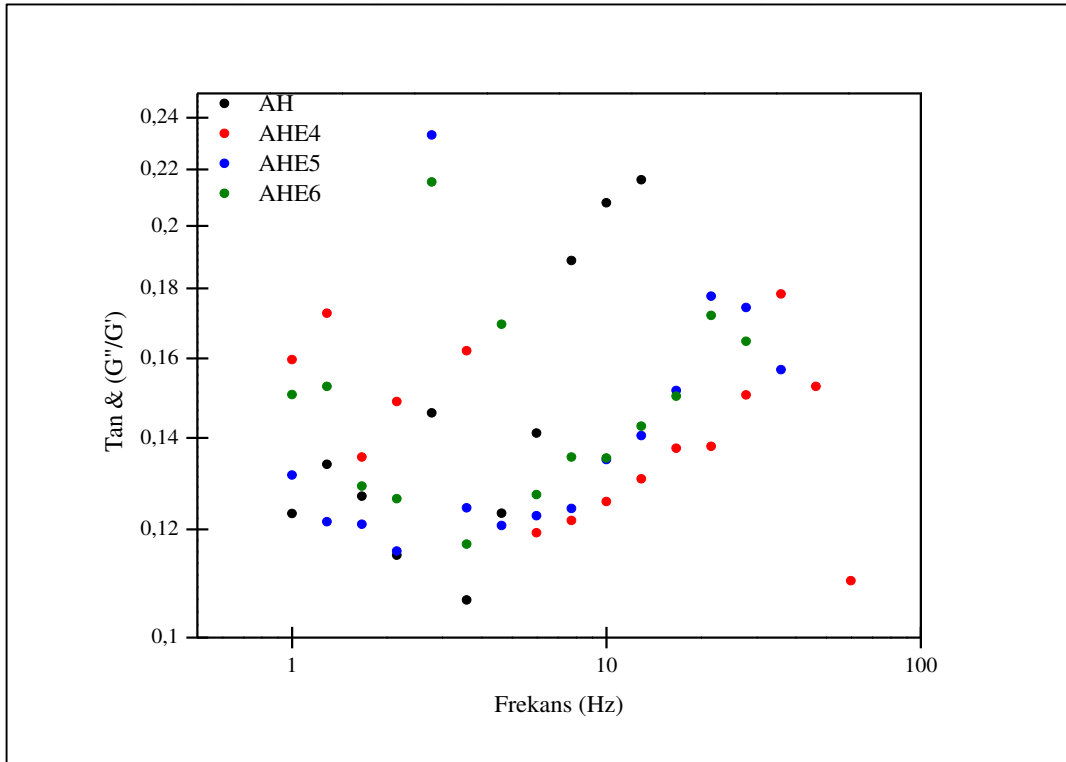
Şekil 3.15. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.

Selüloz enzimi ile etkileşen numunelerin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği incelendiğinde, genel anlamda kayma hızı değerlerinin artmasına bağlı olarak gerilim değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bu artış hemiselüloz enzimi ile karşılaştırıldığında daha orantılı bir artış olarak gözlemlenmektedir. AH, kayma incilmesi (shear thinning) davranış özelliği göstermekte olup, bu özellik hemiselüloz ve selüloz enzim uygulamaları (farklı aktivasyon oranlarında) sonucu elde edilen tüm örneklerde de görülmektedir [212], [217], [218]. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulaması sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-viskozite grafiği incelendiğinde, enzim aktivasyon oranı arttıkça genel anlamda viskozite değerlerinin azaldığı görülmektedir. Düşük kayma hızlarında ($1 \cdot 10^1$ - $1 \cdot 10^2$ 1/s) en yüksek viskozite değeri AHE6'da görülürken, yüksek kayma hızlarında ($1 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^5$ 1/s) ise en düşük viskozite değeri selüloz enzim aktivasyon oranının en düşük olduğu ve optimum olarak seçilen AHE4 örneğinde görülmektedir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selülaz enzim uygulaması sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-viskozite grafiği.

Her iki enzim uygulamasının kayma hızı-viskozite grafikleri beraber incelendiğinde ise, yüksek kayma hızlarında (1.10^4 - 1.10^6 1/s) AH'nin, enzim uygulaması sonucu elde edilen ürünlerden daha yüksek viskozite değerine sahip olduğu görülmektedir.

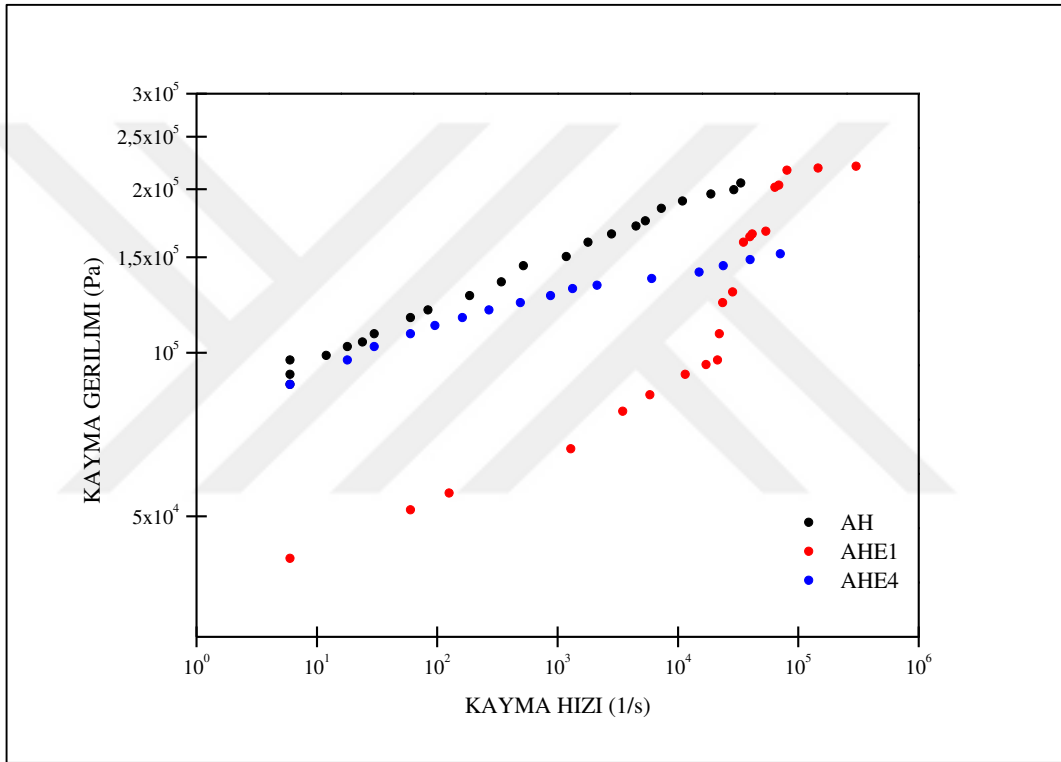


Şekil 3.17. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin frekans-tan θ grafiği.

Tan θ değerleri incelendiğinde ise, ağartılmış hamur lifi ile farklı aktivasyon oranlarında selüloz enzim muamelesi sonucu elde edilen örnekler düşük ve yüksek frekans değerlerinde farklı davranış özelliği gösterebilirler dahi, genel anlamda tüm örnekler viskoz özellik göstermektedirler.

➤ Optimum Enzimatik Muameleler Sonucunda Elde Edilen Ürünlerin Reolojisi

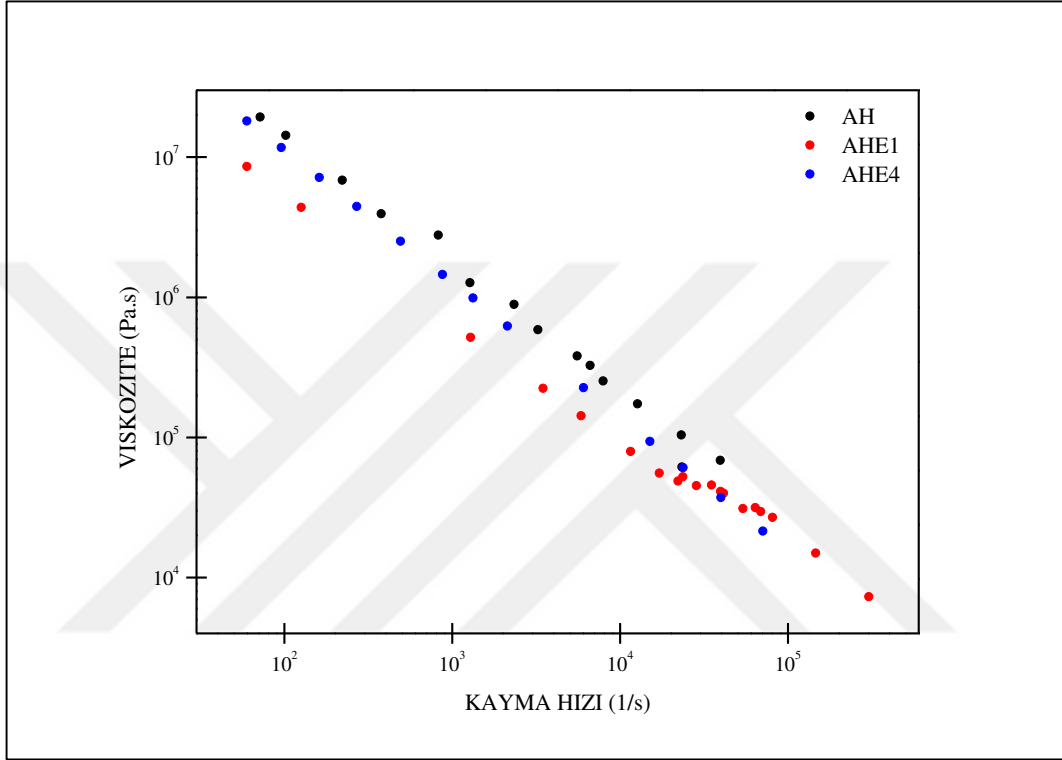
AH ve optimum enzimatik muameleleri sonucu elde edilen ürünlerin (AHE1 ve AHE4) kayma hızı-kayma gerilimi, kayma hızı-viskozite ve frekans-tan θ grafikleri sırasıyla Şekil 3.18, Şekil 3.19. ve Şekil 3.20’de verilmiştir.



Şekil 3.18. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden optimum enzimatik muameleler sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.

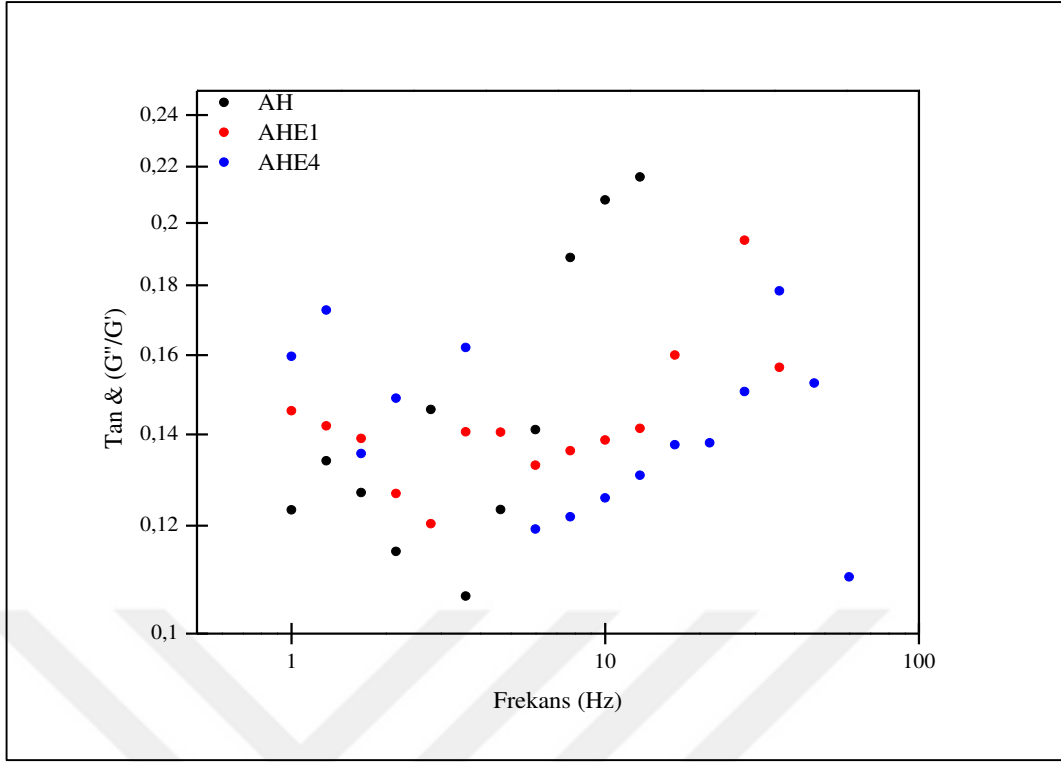
Şekil 3.18 incelendiğinde, ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerine uygulanan optimum enzimatik muameleler sonucu gerilim değerlerinin azaldığı görölmektedir. Düşük kayma hızlarında ($1 \cdot 10^0$ - $1 \cdot 10^1$ 1/s) en düşük viskozite değeri AHE1 örneğinde gözlenirken, yüksek kayma hızlarında ($1 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^6$ 1/s) en yüksek viskozite değerinin de AHE1 örneğinde olduğu görölmektedir. Bu bulgu ise, hemiselüloz enziminin ağartılmış hamur lifi üzerinde daha etkili olduğunu göstermektedir. AH, AHE1 ve AHE4 farklı bölgelerde ortak bir reaksiyon göstererek kayma incelmesi davranışı göstermektedirler. [212], [217], [218].

AH, AHE1 ve AHE4'e ait kayma hızı-viskozite grafiği incelendiğinde ise, enzim uygulamasının genel anlamda viskozite değerini düşürdüğü görülmektedir. Düşük ($1 \cdot 10^1$ - $1 \cdot 10^2$ 1/s) ve yüksek ($1 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^6$ 1/s) kayma hızlarında hemiselülaz enzim uygulaması sonucu elde edilen AHE1 örneği daha düşük viskozite değeri göstermiş olup, bu bulgu gerilim grafiğinden çıkan sonucu destekler niteliktedir. Buna istinaden hemiselülaz enzim uygulamasının ağartılmış hamur üzerinde daha etkin olduğu söylenebilir.



Şekil 3.19. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden optimum enzimatik muameleler sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-viskozite grafiği.

Optimum enzim muameleleri sonucu elde edilen ürünlerin viskozite davranışlarına bakıldığında ise genel anlamda kayma incilmesi davranışı gösterdikleri gözlenirken, ürünlerin psödoplastik malzeme sınıfında yer aldıkları söylenebilir [212], [217], [218]. Optimum enzim muameleleri sonucu elde edilen ürünlerin $\tan \theta$ değerleri Şekil 3.20'de verilmiştir.

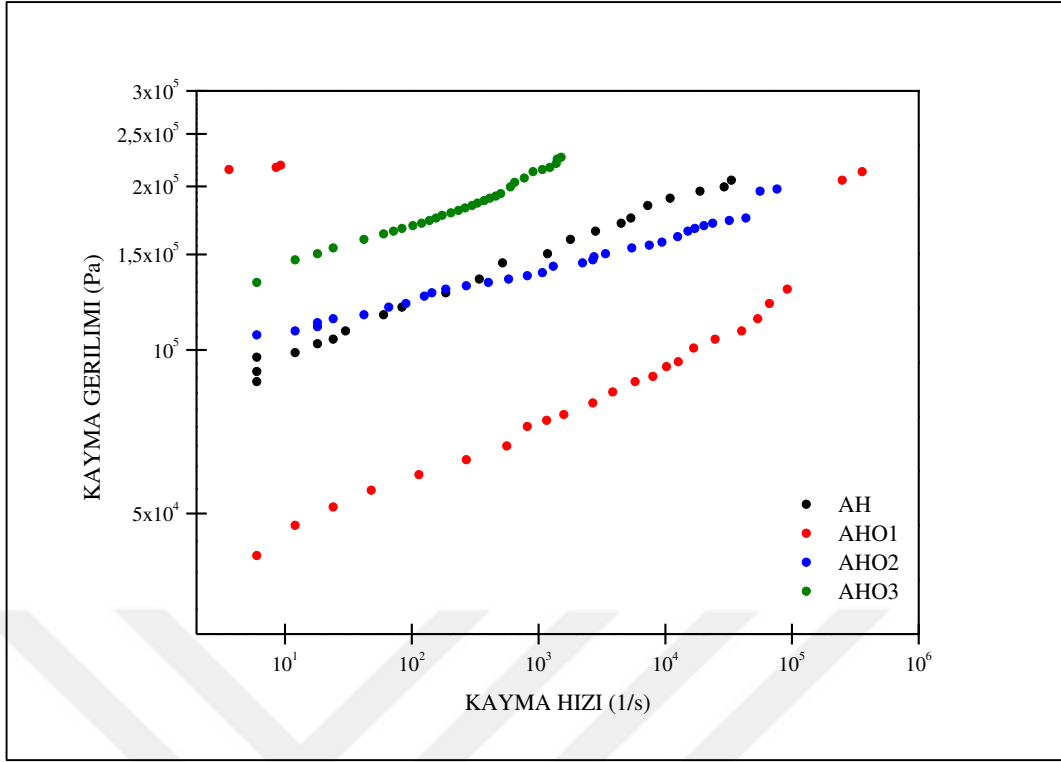


Şekil 3.20. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden optimum enzimatik muameleler sonucu elde edilen ürünlerin frekans-tan θ grafiği.

Optimum enzim muameleleri sonucu elde edilen ürünlerin tan θ değerleri incelendiğinde, düşük frekans değerlerinde ağartılmış hamur lifinin (AH), yüksek frekans değerlerinde ise selüloz enzim muamelesi sonucu elde edilen örneğin (AHE4) daha fazla viskoz özellik gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.20).

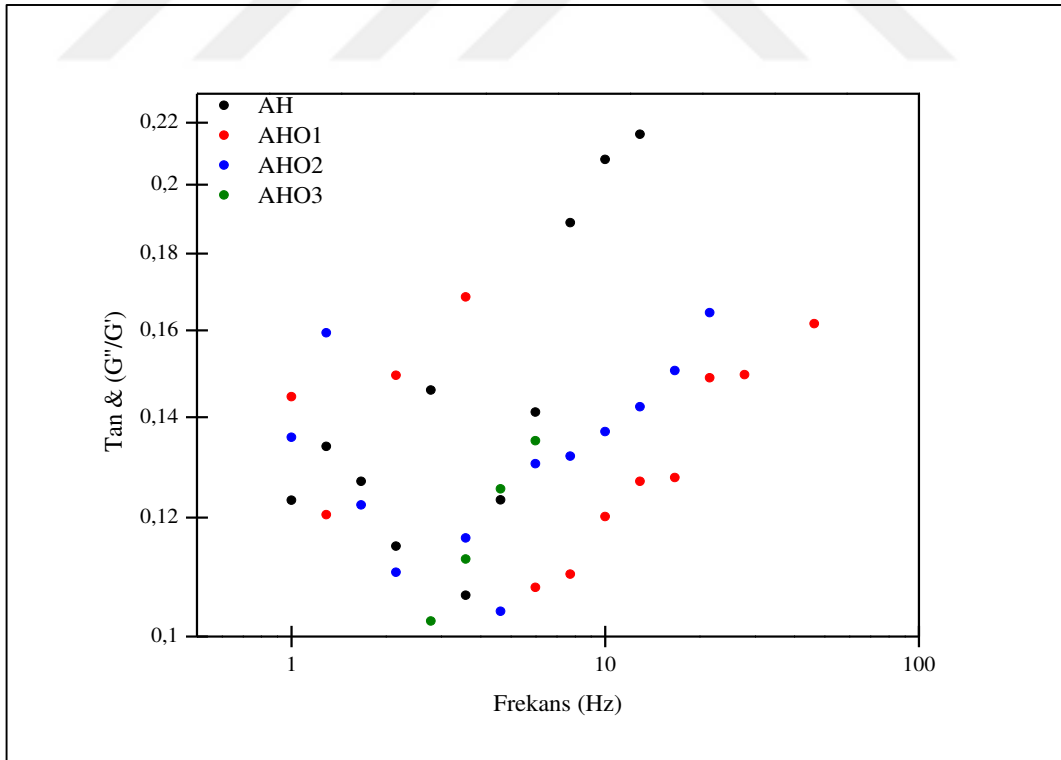
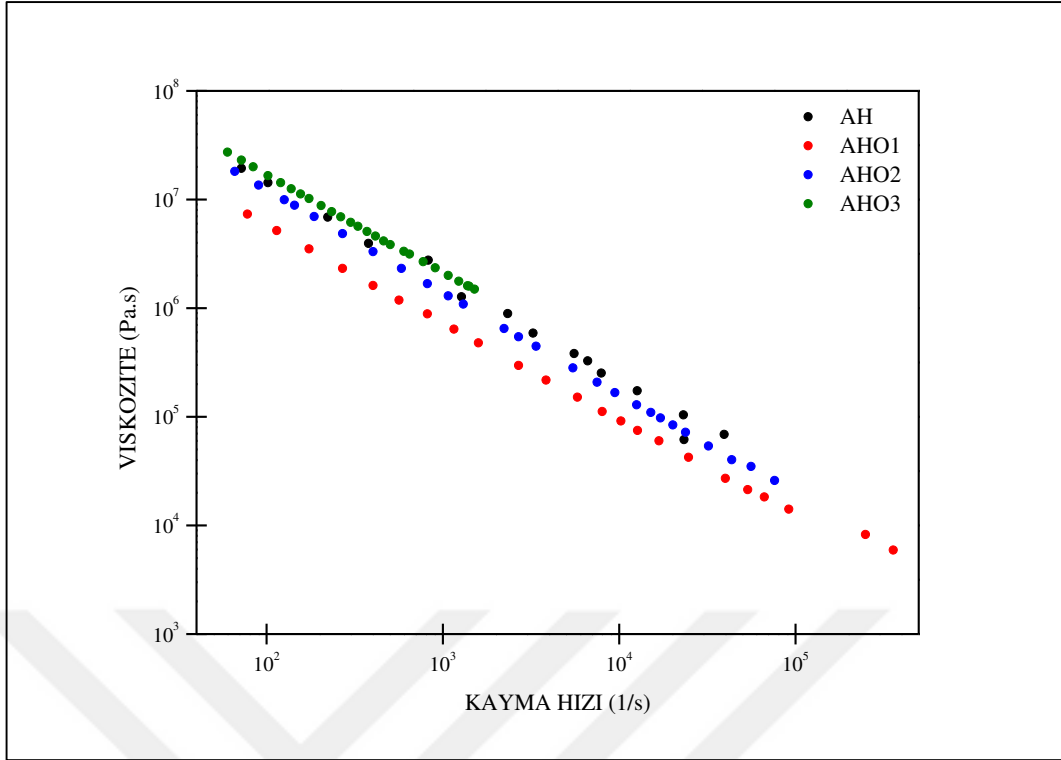
- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında Gerçekleştirilen Reolojik Analizleri

AH ile AHO1, AHO2 ve AHO3'e ait kayma hızı-kayma gerilimi, kayma hızı-viskozite ve frekans-tan θ grafikleri sırasıyla Şekil 3.21, Şekil 3.22 ve Şekil 3.23'te verilmiştir.



Şekil 3.21. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.

Şekil 3.21 incelendiğinde, AH ile AHO1, AHO2, AHO3 genel anlamda benzer kayma gerilimi davranışı göstermektedirler. Periyodat oksidasyonunun AH'ın kayma gerilimi değerlerinde artışa sebep olduğu görülürken, TEMPO oksidasyonunun ise ağartılmış soda-NaBH₄ hamur lifinin kayma gerilimi değerlerinde önemli oranda düşüşe sebep olduğu görülmektedir. PINO oksidasyonu sonucunda AH'ın gerilim değerlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmekte olup, TEMPO ve periyodat oksidasyonlarının hamur lifi üzerinde PINO oksidasyon işlemine göre daha etkin olduğu söylenebilir.



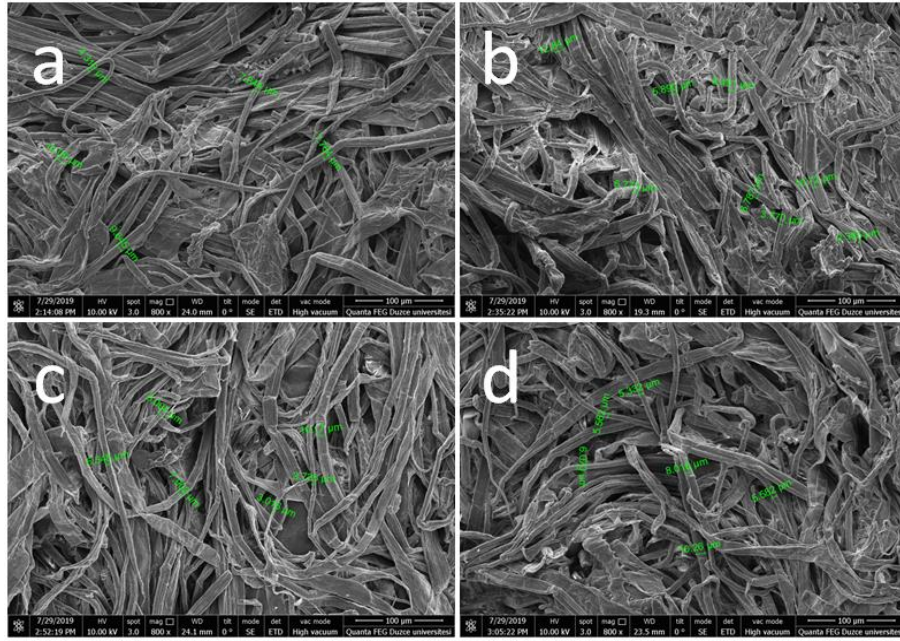
Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerin kayma hızı-viskozite grafiği incelendiğinde, kayma hızı arttıkça genel anlamda viskozite değerlerinin azaldığı görülmektedir [219]-[220]. Bundan dolayı ürünlerin daha önceki aşamalarda elde edilen ürünlerdeki gibi kayma incelmeleri davranışları göstermeye devam ettiği gözlenmiştir. AH ile AHO2'nin viskozite değeri pek değişmemiştir. Bundan dolayı PINO oksidasyonunun viskozite üzerinde etkin bir değer ortaya koymadığı görülmektedir. NaBH_4 'ün periyodatın etkisini inhibe etmesinden dolayı AHO3'ün viskozite değerinde düşüş görülmemektedir. Viskozite değerlerindeki en fazla düşüş AHO1 örneğinde gözlenmiş olup, TEMPO oksidasyonunun hamur lifi üzerinde daha fazla etki gösterdiği görülmektedir. Şekil 3.23'teki veriler incelendiğinde AH'a uygulanan oksidasyon işlemleri sonucunda numunelerin daha viskoz hale getirdiği gözlenmiştir.

3.2.3. Morfolojik ve Yapısal (SEM) Analizler

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin Enzimatik Muamele Kademesinde Gerçekleştirilen SEM Analizleri
 - Farklı Enzim ve Enzim Konsantrasyonları Arasındaki Farklar

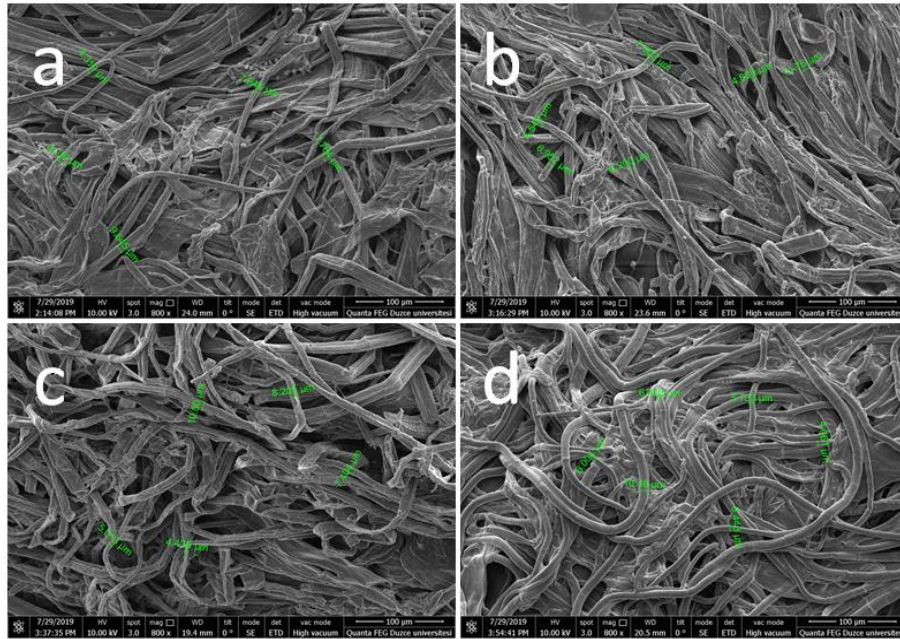
Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'te AH'tan farklı konsantrasyonlarda enzim muameleleri sonrası elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri 100 μm skalasında verilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde nano boyutta selüloz I elde etmede homojenleştirme işleminin tek başına yeterli olmadığı belirtilmektedir. Homojenleştirme işlemi öncesinde uygulanabilecek bir mekanik ön muamele işlemi fibriler yapıya zarar vermekte, fakat lif çeperi içerisindeki yapı tam olarak dağıtılamadığından ötürü lifin şişmesi çok fazla olmamaktadır. Bu yapının tamamen dağılması ise kimyasal veya enzimatik bir etkiyle mümkün olabilmektedir [221].

Homojenleştirme öncesinde uygulanabilecek bir kuvvetli asit hidrolizi işleminin ise nano boyutta selüloz I elde etmede etkin olduğu ancak, lifler üzerindeki yoğun etkisi nedeniyle düşük en boy oranına (aspect ratio) sahip selüloz I eldesine imkan tanıdığı belirtilmektedir [59]. Ancak bu çalışma kapsamında kullanılan özellikle selüloz enziminin kristalin olmayan selülozun seçici hidrolizine imkan tanınması sebebiyle homojenleştirme işlemi sonrasında yüksek en boy oranına sahip nano boyutta selüloz I elde edilebileceği tespit edilmiştir.



Şekil 3.24. a) AH, b) AHE1 c) AHE2, d) AHE3 SEM görüntüleri.

HPLC analizleri sonrasında optimum hemiselüloz enzim muamelesi olarak AHE1 muamelesi tespit edilmiş ve yüksek hemiselüloz içeriğinin liflerin hücre çeperi kohezyonunu düşürdüğü ve hücre çeperi delaminasyonunu kolaylaştırdığı belirtilmiştir [59], [192]. Eldeki bu bilgi SEM analizleri ile birlikte değerlendirildiğinde (Şekil 3.24) AHE1'in diğer ikisine nazaran homojenleştirme işleminin etkinliğini daha fazla artırdığı ve böylece daha kolay CMF ve CNF eldesine imkan tanıdığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.25. a) AH, b) AHE4 c) AHE5, d) AHE6 SEM görüntüleri.

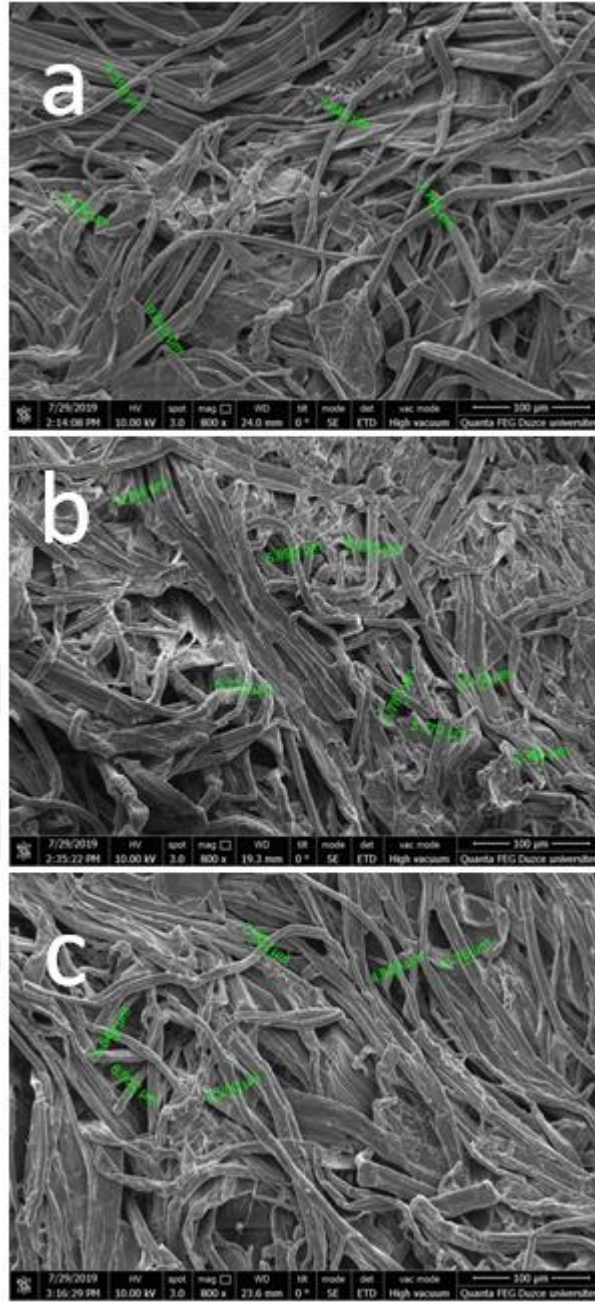
Öte yandan HPLC analizleri sonrasında optimum selüloz enzim muamelesi olarak AHE4 muamelesi tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında artan selüloz enzim konsantrasyonu lifler üzerinde oldukça etkili olmuş ve bunun neticesinde özellikle AHE4 muamelesi sonrasında homojenizatördeki odacıklarda tıkanma söz konusu olmamıştır. Şekil 3.25 incelendiğinde AHE4 muamelesi sonrası liflerde hücre çeperi delaminasyonunun diğer ikisine nazaran daha fazla olduğu görülmektedir. Enzimatik muameleler sonrasında elde edilen ürünlerin en küçük ve en büyük lif çapları Çizelge 3.10’da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Enzimatik muameleler sonrası elde edilen lif türleri ve çapları.

Lif Türü	Uygulanan Enzim Türü/Oksidasyon Türü	Homojenizasyon	Konsantrasyon	Kod	Lif çapı (µm)
Ağartılmış Hamur	-	-	-	AH	4.31-14.06
Ağartılmış Hamur	Hemiselüloz	-	25 AXU/g	AHE1	2.38-12.84
Ağartılmış Hamur	Hemiselüloz	-	100 AXU/g	AHE2	3.01-10.17
Ağartılmış Hamur	Hemiselüloz	-	250 AXU/g	AHE3	5.33-10.26
Ağartılmış Hamur	Selüloz	-	2 EGU/g	AHE4	4.82-11.76
Ağartılmış Hamur	Selüloz	-	5 EGU/g	AHE5	4.43-10.80
Ağartılmış Hamur	Selüloz	-	10 EGU/g	AHE6	4.06-10.48

➤ Optimum Enzimatik Muameleler Sonucunda Elde Edilen Ürünlerin SEM Analizleri

Şekil 3.26’da optimum hemiselüloz ve selüloz enzim uygulamaları sonucu elde edilen ürünlerin (AHE1 ve AHE4) SEM analizleri verilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde yüksek hemiselüloz içeriğinin tek başına homojenleştirme işleminde homojenizatördeki odacıkların tıkanmasını engellemeye yeterli olmayacağı, ancak selüloz enziminin hücre çeperi delaminasyonunu artırmasıyla odacıklardaki tıkanmanın daha etkin bir şekilde önlenebileceği belirtilmektedir [59]. Optimum enzimler karşılaştırıldığında selüloz enzim uygulamasının hemiselüloz enzim uygulamasına göre liflerde hücre çeperi delaminasyonunu daha fazla artırdığı görülmektedir.

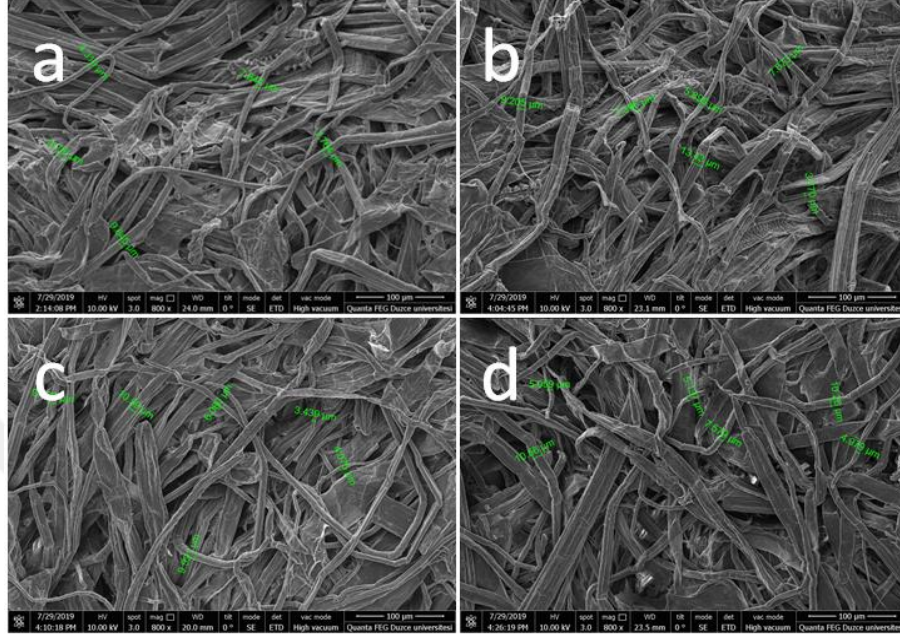


Şekil 3.26. a) AH, b) AHE1 c) AHE4 SEM görüntüleri.

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında Gerçekleştirilen SEM Analizleri

AH'nin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonrasında elde edilen ürünlerin 100 μm skalasında SEM görüntüleri Şekil 3.27'de, en küçük ve en büyük lif çapları ise Çizelge 3.11'de verilmiştir. Oksidasyon sonrası elde edilen görüntüler genel olarak incelendiğinde çoğu lifin oksidize olmamış liflere nazaran değişmeden kaldığı ancak oksidasyon işlemi takip eden homojenizasyon işlemi sonrasında oksidasyonun neden olduğu amorf bölgelerdeki depolimerizasyon sonucu daha küçük nanopartiküllerin elde

edilebildiği gözlemlenmiş olup elde edilen bu bulgu literatürle de paralellik göstermektedir [202]. Öte yandan literatür çalışmaları incelendiğinde, TEMPO oksidasyonunun primer çepere ek olarak S1'in alt tabakasını ve S2'nin iç tabakasını dahi parçaladığı görülmüştür [222].



Şekil 3.27. a) AH, b) AHO1 c) AHO2, d) AHO3 SEM görüntüleri.

Çizelge 3.11. Oksidasyon muameleleri sonrası elde edilen lif türleri ve çapları.

Lif Türü	Uygulanan Enzim Türü/Oksidasyon Türü	Homojenizasyon	Konsantrasyon	Kod	Lif çapı (µm)
Ağartılmış Hamur	-	-	-	AH	4.31-14.06
Ağartılmış Hamur	TEMPO	-	-	AHO1	3.77-13.43
Ağartılmış Hamur	PINO	-	-	AHO2	3.43-10.59
Ağartılmış Hamur	Periyodat	-	-	AHO3	5.13-10.56

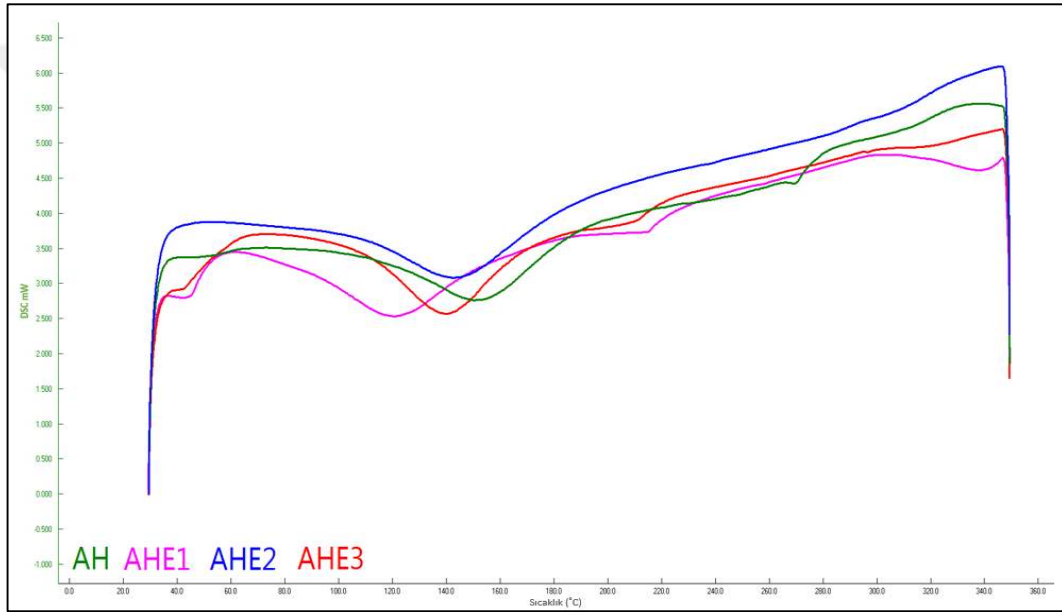
3.2.4. Termal Analizler

3.2.4.1. DSC Analizleri

- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin Enzimatik Muamele Kademesinde Gerçekleştirilen DSC Analizleri
 - Farklı Enzim ve Enzim Konsantrasyonları Arasındaki Farklar
 - Hemiselülaz Enzim Muamelesi

Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlardaki hemiselülaz enzim

uygulamasý sonucu elde edilen numunelerin DSC analizlerini gösteren grafikler Şekil 3.28'de, elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları ise Çizelge 3.12'de verilmiştir. Elde edilen örneklerin sıcaklık ile bozunması ve entalpi değişimleri incelenmiş olup sonuçlar literatür ile uyumlu biçimdedir [223], [224]. Çizelge 3.12'de verilen değerler incelendiğinde, ağartılmış hamur lifinin T_1 ve T_2 bozunma sıcaklıkları sırasıyla 152.4°C ve 269.5°C'dir. Artan aktivasyon oranlarında hemiselüloz enzim uygulaması sonucu bozunma sıcaklıklarının genel anlamda düştüğü görülmektedir. Hemiselüloz enzim muamelesinin hemiselüloz yapılarındaki glukoz birimlerine doğrudan etki ederek hidrojen bağı sayısını, polimerizasyon derecesini ve kristallik/amorfluk oranını değiştirerek bozunma sıcaklıklarını düşürdüğü görülmektedir.



Şekil 3.28. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin DSC analizleri.

Bütün ürünlerde, yaklaşık olarak 100°C ile 180°C arasında geniş endotermik bir pik gözlenmektedir. Bu endotermik pik, selülozdan kaynaklanmaktadır [223]–[226]. Bu sıcaklık aralığındaki pikler incelendiğinde, ağartılmış hamur lifi için ilk bozunma sıcaklığı 152.4°C'de gözlenirken, birinci enzim konsantrasyonundan sonra bu sıcaklık 121,5°C'ye kadar düşmüş, ikinci enzim konsantrasyonundan sonra ise 143.4°C olarak gözlenmiştir. Üçüncü enzim konsantrasyonunda ise T_1 bozunma sıcaklığı bir miktar düşerek 140.0°C olarak gözlenmiştir. T_2 bozunma sıcaklıklarının da ağartılmış hamur lifine göre düştüğü gözlenmiş ancak, ikinci enzim konsantrasyonu sonucu elde edilen AHE2 örneğinde T_2 bozunma sıcaklığı gözlenmemiştir.

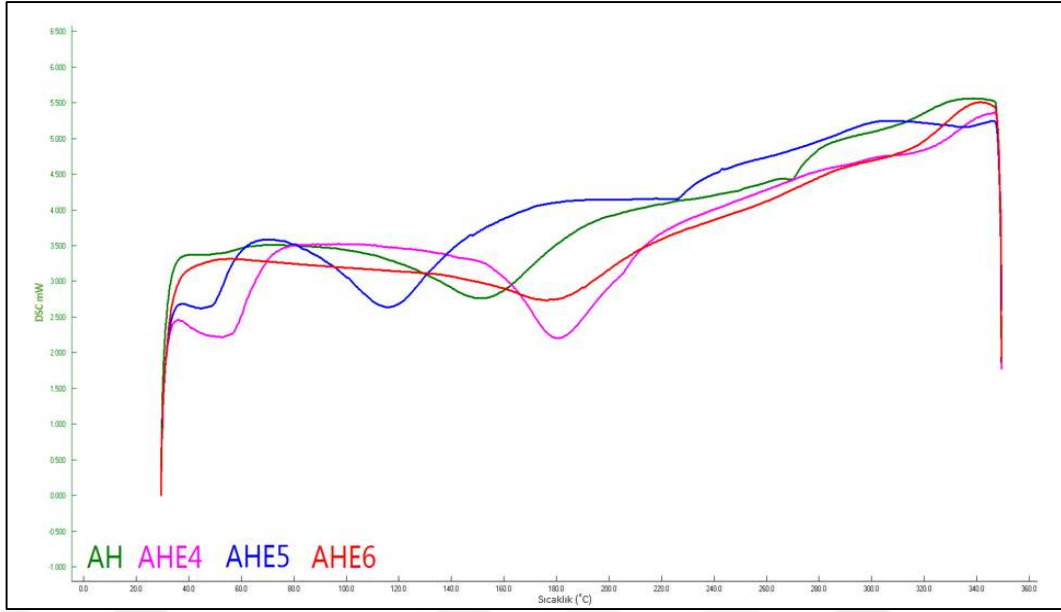
Bununla birlikte, 30°C'den başlayarak 60°C'ye kadar devam eden ve serbest haldeki suyun uzaklaşan miktarını veren endotermik pik gözlenmektedir (Şekil 3.28). Bu pikin alanlarında değişimler söz konusudur. Bu değişim, moleküllerin, işlemler sonucunda yüzey alanlarının değişmesi ve hidrojen bağı yapabilme kapasitesinin değişiminden kaynaklanmaktadır [226], [227].

Çizelge 3.12. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları.

Örnek	T ₁ (°C)	ΔH ₁ (mJ/mg)	T ₂ (°C)	ΔH ₂ (mJ/mg)
AH	152.4	71.9	269.5	0.80
AHE1	121.5	99.3	214.4	3.29
AHE2	143.4	48.6	-	-
AHE3	140.0	127.0	245.4	0.96

▪ Selülaz Enzim Muamelesi

Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlardaki selülaz enzim uygulaması sonucu elde edilen numunelerin DSC analizlerini gösteren grafikler Şekil 30'da, elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları ise Çizelge 3.13'te verilmiştir. Selülaz enzim muamelesi sonucu elde edilen ürünlerin DSC grafiği incelendiğinde ise hemiselüloz enzim uygulanmasının aksine T₁ ve T₂ bozunma sıcaklıklarında genel anlamda bir artış olduğu görülmektedir. Selülaz enzimi selülozdaki glukoz birimlerine aktifliği ile doğru orantılı bir etki yaparak kristallik oranını değiştirmiştir.



Şekil 3.29. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin DSC analizleri.

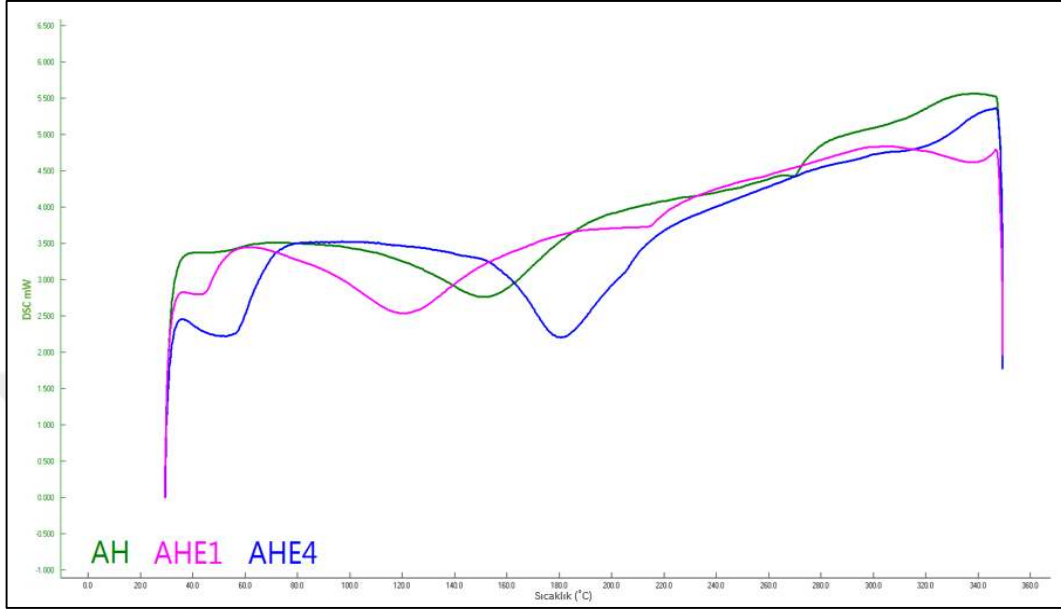
Çizelge 3.13'teki değerler incelendiğinde, ağartılmış hamur lifinin T_1 bozunma sıcaklığı 152.4°C iken selüloz enzim uygulamasından sonra artan konsantrasyonlarda bu sıcaklığın sırasıyla 181.0 - 115.3 - 178.4°C olduğu görülmektedir. Ağartılmış hamur lifinin T_2 bozunma sıcaklığı 269.5°C iken selüloz enzim uygulamasından sonra ise artan konsantrasyonlarda bu sıcaklığın sırasıyla 319.5 - 226.1 - 313.3°C olduğu görülmektedir. Çizelgedeki sayısal değerler karşılaştırıldığında, genel anlamda selüloz enzim uygulamasının T_1 ve T_2 bozunma sıcaklıklarını artırdığı, fakat ikinci enzim uygulamasının ise bu sıcaklıkları düşürdüğü gözlenmiştir.

Çizelge 3.13. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları.

Örnek	T_1 ($^\circ\text{C}$)	ΔH_1 (mJ/mg)	T_2 ($^\circ\text{C}$)	ΔH_2 (mJ/mg)
AH	152.4	71.9	269.5	0.80
AHE4	181.0	92.0	319.5	5.90
AHE5	115.3	111.0	226.1	1.07
AHE6	178.4	17.2	313.3	3.02

➤ Optimum Enzimatik Muameleler Sonucunda Elde Edilen Ürünlerin DSC Analizleri

Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlardaki hemiselüloz ve selüloz enzim uygulaması sonucu elde edilen optimum numunelerin DSC analizlerini gösteren grafikler Şekil 3.30'da, elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları ise Çizelge 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.30. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin DSC analizleri.

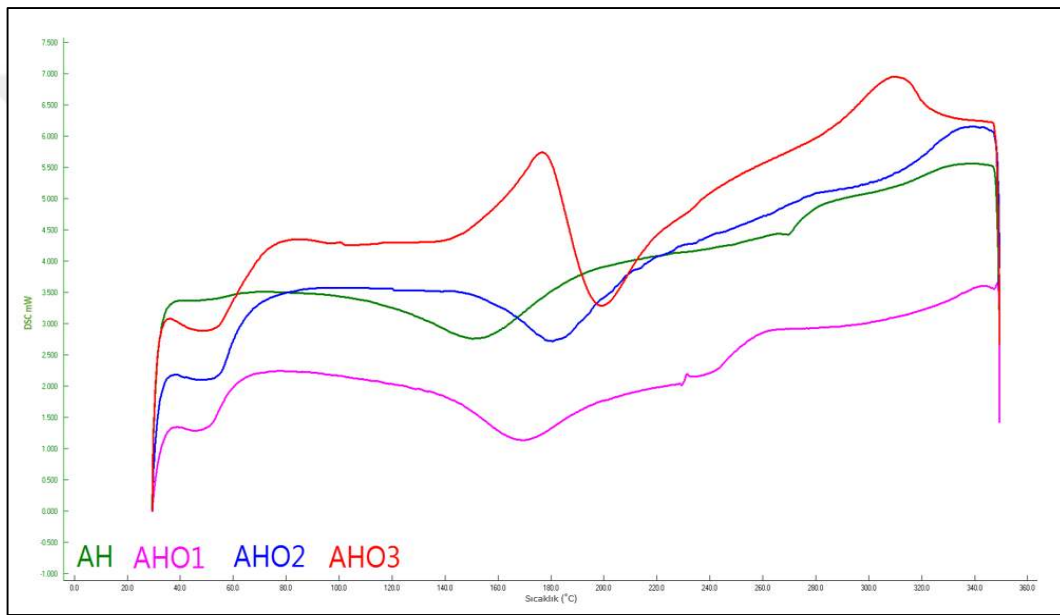
Şekil 3.30 ve Çizelge 3.14 birlikte incelendiğinde, farklı enzim uygulamaları sonrasında selülozdan kaynaklı olarak yaklaşık 100°C ile 180°C arasında gözlenen geniş endotermik bir pikin bulunduğu sıcaklık değerlerinde değişimler olduğu gözlenmektedir. Ağartılmış hamur lifine göre hemiselüloz enzim uygulamasının T_1 ve T_2 bozunma sıcaklıklarını düşürdüğü, selüloz enzim uygulamasının ise artırdığı gözlenmiştir. Her iki enzim uygulamasının da kristallik/amorfluk oranını değiştirerek bozunma sıcaklıklarını etkilediği görülmektedir [226], [227].

Çizelge 3.14. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları.

Örnek	T_1 ($^\circ\text{C}$)	ΔH_1 (mJ/mg)	T_2 ($^\circ\text{C}$)	ΔH_2 (mJ/mg)
AH	152.4	71.9	269.5	0.80
AHE1	121.5	99.3	214.4	3.29
AHE4	181.0	92.0	319.5	5.90

- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında Gerçekleştirilen DSC Analizleri

AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonu işlemleri sonucu elde edilen ürünlerinin DSC grafikleri Şekil 3.31’de, elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları ise Çizelge 3.15’te verilmiştir. Şekil 3.31 incelendiğinde, TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonlarının AH’a göre termal kararlılığı değiştirdiği gözlenmektedir. Çizelge 3.15’teki bozunma sıcaklıklarına bakıldığında, ağartılmış hamur lifinin T₁ bozunma sıcaklığı 152,4°C iken, TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu bu sıcaklığın sırasıyla 169,2-180,9-198,6°C olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.31. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur lifinin TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin DSC analizleri.

TEMPO oksidasyonu sırasında altıncı karbondaki primer hidroksil grubu sodyum karboksilat grubuna dönüşmektedir. Ancak ara ürün olan aldehitin β eliminasyonu sonucu oluşması ve yan ürün olarak (1,4) β glikozidik bağının radikaller tarafından koparılması sonucu depolimerizasyonu olması karşılaşılan durumlardır [195], [196], [222]. Halka yapısında meydana gelen bu değişim hidrojen bağı yapabilme kabiliyetine etki ederek kristallik/amorfluk oranını değiştirmiş olup bozunma sıcaklığını artırmıştır.

PINO oksidasyonunda, TEMPO oksidasyonunda olduğu gibi hidroksimetil grupları reaksiyona girmekte ve glukoz molekülünün altıncı karbonunda karboksil grubu oluşmaktadır. Diğer bölgeler ise kristalin bölge olduğu için bu bölgelerde reaksiyon gerçekleşmemektedir [198]. Glukoz moleküllerinin altıncı karbonunda meydana gelen bu

değişim ise termal kararlılığı etkilemektedir.

Selülozun periyodat oksidasyonu sırasında ise anhidroglukoz birimlerinin ikinci ve üçüncü komşu diolleri (C₂-C₃) ayrılmaktadır ve iki pozisyonda aldehit grubuna sahip ürün oluşmaktadır [199], [200]. Halka yapısında meydana gelen bu değişim, diğer oksidasyon çeşitlerinde olduğu gibi kristallik/amorfluk oranını değiştirerek termal kararlılığı etkilemektedir. Bütün oksidasyonlar genel anlamda incelendiğinde ise bozunma sıcaklığını en fazla periyodat oksidasyonunun artırdığı söylenebilir.

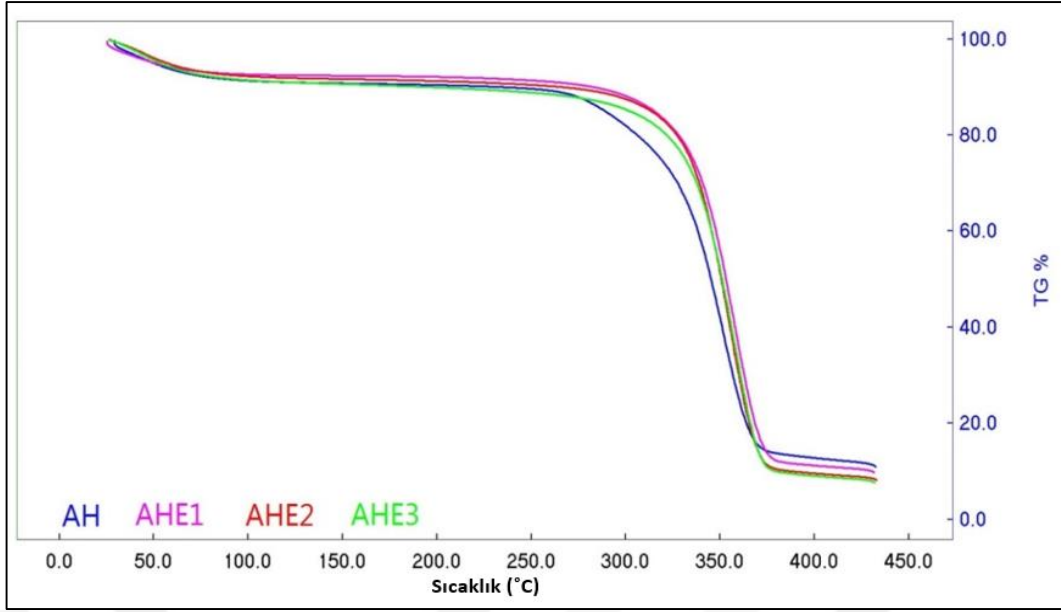
Çizelge 3.15. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur lifinin TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin bozunma sıcaklıkları.

Örnek	T ₁ (°C)	ΔH ₁ (mJ/mg)	T ₂ (°C)	ΔH ₂ (mJ/mg)
AH	152.4	71.9	269.5	0.80
AHO1	169.2	128.0	-	-
AHO2	180.9	32.9	-	-
AHO3	198.6	153	-	-

3.2.4.2. TGA Analizleri

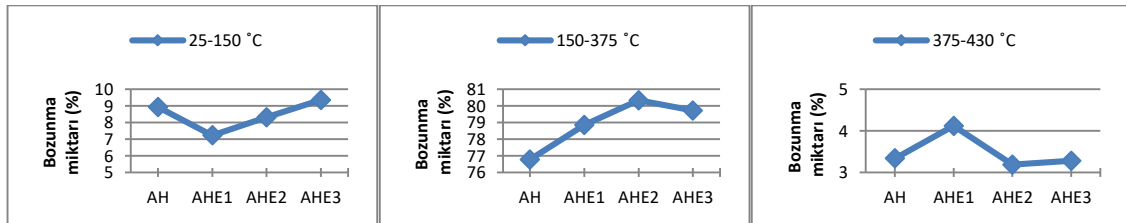
- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin Enzimatik Muamele Kademesinde Gerçekleştirilen TGA Analizleri
 - Farklı Enzim ve Enzim Konsantrasyonları Arasındaki Farklar
 - Hemiselülaz Enzim Muamelesi

Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden farklı konsantrasyonlardaki hemiselülaz enzim uygulaması sonucu elde edilen numunelerin TGA analizlerini gösteren grafikler Şekil 3.32'de verilmiştir. Şekil 3.32 incelendiğinde, ağartılmış hamur lifinin bozunma sıcaklığının 276°C olduğu, artan aktivasyon oranlarındaki hemiselülaz enzim uygulaması sonrasında ise bu sıcaklıkların arttığı ve dolayısıyla da termal kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Hemiselülaz enzim uygulaması ağartılmış hamur lifinin kimyasal yapısına etki etki ederek kristallik oranını değiştirmiş olup, reolojik testler sonucunda viskozitede meydana gelen değişimler de bu bulguyu desteklemektedir.



Şekil 3.32. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin TGA analizleri.

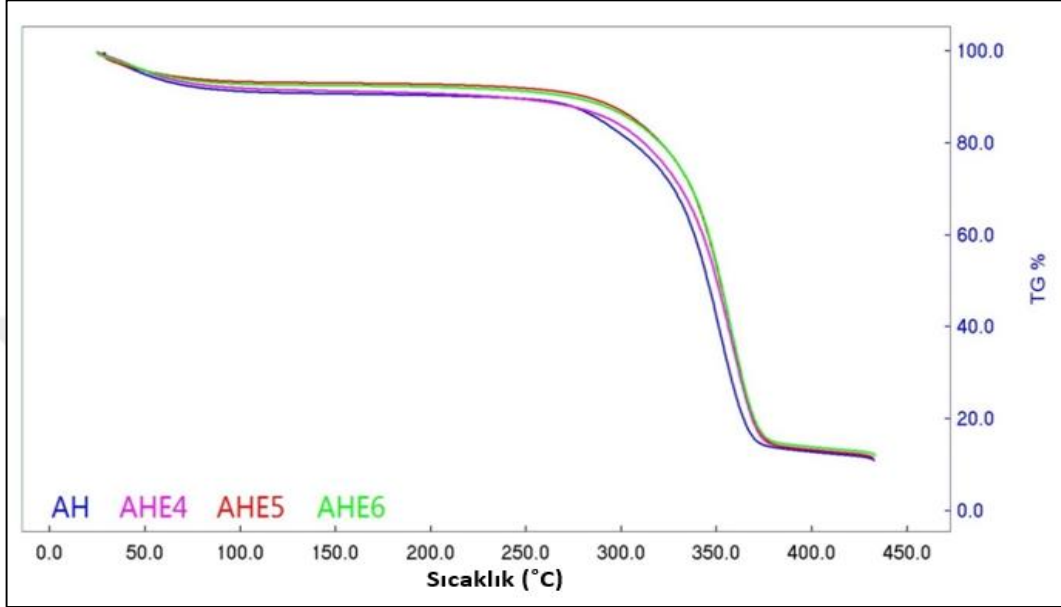
Verilen sıcaklık zamanlarındaki kütle kayıpları incelendiğinde ise (Şekil 3.33), ilk bölge olan 25-150°C aralığında %6-10 oranında su ve düşük molekül ağırlıklı yapıların uzaklaştığı [226], ikinci bölge olan 150-375°C aralığında %75-85 oranında selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapıdan uzaklaştığı [224], üçüncü bölge olan 375-450°C arasında ise karbonizasyon ve %3-5 arasında ligninin yapıdan uzaklaştığı gözlenmiştir. Ağartılmış hamur lifine uygulanan hemiselülaz enzim muamelesinin özellikle ikinci bölgedeki kütle kayıplarını artırdığı görülmektedir. Birinci bölgede en düşük, üçüncü bölgede ise en yüksek kütle kaybı optimum olarak seçilen AHE1 örneğinde olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra AHE1’de diğer enzim konsantrasyonlarına (AHE2 ve AHE3) kıyasla ikinci bölgede daha az kütle kaybı olduğu görülmektedir (Şekil 3.33). Bu, AHE1 örneğinin termal kararlılığının diğer örneklerden daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.33. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda hemiselülaz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma miktarları.

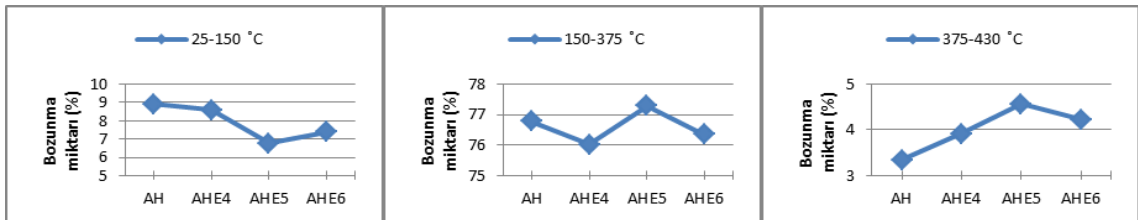
- Selülaz Enzim Muamelesi

Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlardaki selüloz enzim uygulaması sonucu elde edilen numunelerin TGA analizlerini gösteren grafikler Şekil 3.34'te verilmiştir. Selüloz enzim uygulaması sonucu elde edilen numunelerin TGA grafiği incelendiğinde, bir önceki enzim muamelesine benzer şekilde termal kararlılığın arttığı görülmektedir (Şekil 3.34).



Şekil 3.34. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin TGA analizleri.

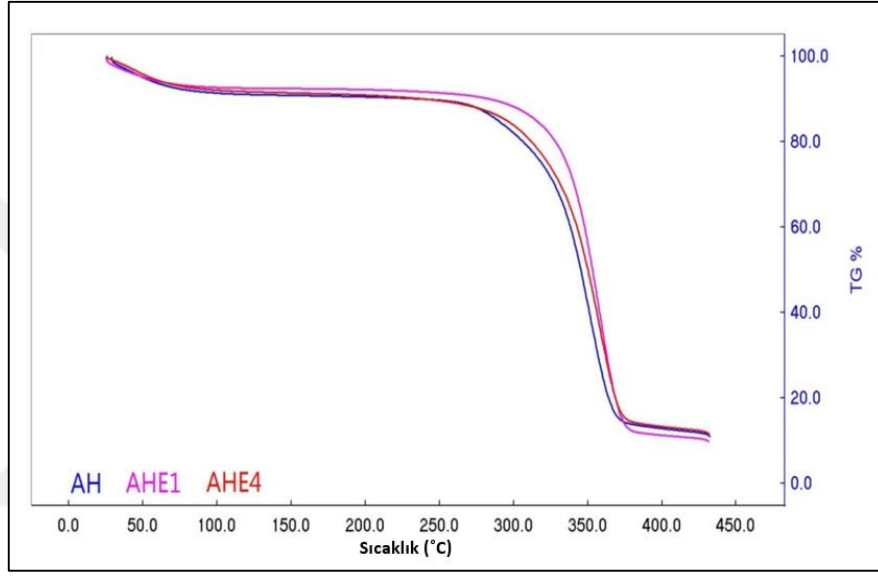
Şekil 3.35 incelendiğinde ise, ilk bölge olan 25-150°C aralığında %5-10 oranında su ve düşük molekül ağırlıklı yapıların uzaklaştığı [226], ikinci bölge olan 150-375°C aralığında %75-80 oranında selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapıdan uzaklaştığı [224], üçüncü bölge olan 375-450°C arasında ise karbonizasyon ve % 3-5 arasında ligninin yapıdan uzaklaştığı gözlenmiştir. İkinci bölgede en az kütle kaybı selüloz enzim muamelesi sonucu optimum olarak seçilen AHE4 örneğinde gözlenmiştir.



Şekil 3.35. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma miktarları.

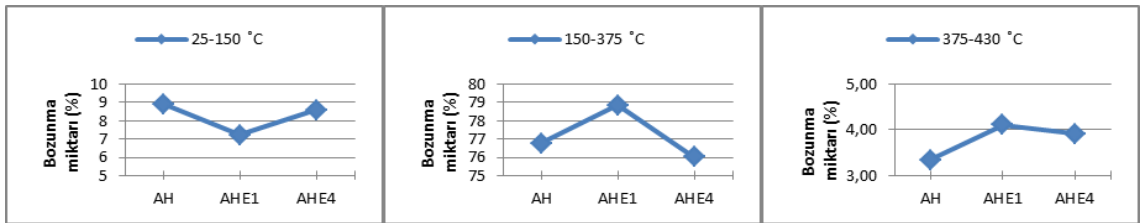
➤ Optimum Enzimatik Muameleler Sonucunda Elde Edilen Ürünlerin TGA Analizleri

Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden farklı konsantrasyonlardaki hemiselüloz ve selüloz enzim uygulaması sonucu elde edilen optimum numunelerin TGA analizlerini gösteren grafikler Şekil 3.36'da verilmiştir. AH ile optimum enzim muameleleri sonucu elde edilen ürünler olan AHE1 ve AHE4'ün TGA grafiği incelendiğinde (Şekil 3.36), hemiselüloz enzim uygulamasının termal kararlılığı selüloz enzim uygulamasına göre daha fazla artırdığı görülmektedir.



Şekil 3.36. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin TGA analizleri.

Şekil 3.37 incelendiğinde, birinci bölgede (25-150°C) en az kütle kaybı optimum hemiselüloz enzim muamelesinde (AHE1), ikinci bölgede ise en az kütle kaybı optimum selüloz enzim muamelesinde (AHE4) gözlenmiştir.

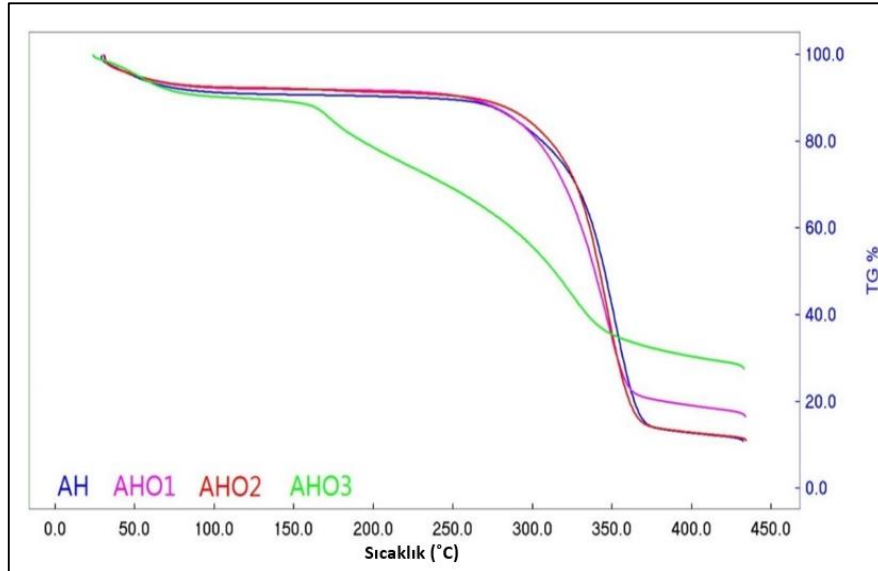


Şekil 3.37. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden optimum enzim uygulanması sonucu elde edilen ürünlerin bozunma miktarları.

Farklı enzim uygulamalarının selülozun kristallik/amorfluk oranını değiştirerek termal kararlılığı etkilediği söylenebilir.

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında Gerçekleştirilen TGA Analizleri

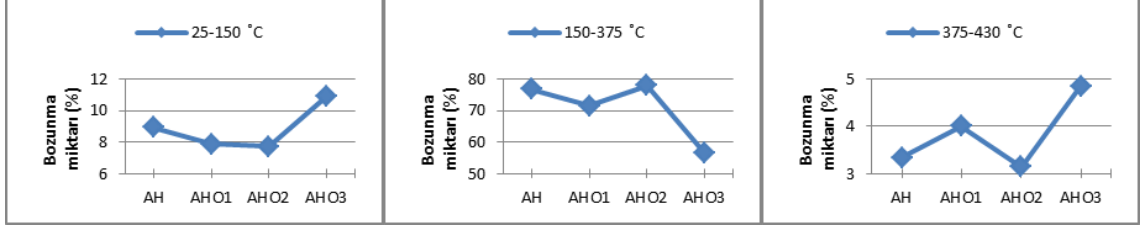
AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonu işlemleri sonucu elde edilen ürünlerinin TGA grafikleri Şekil 3.38’de verilmiştir. Şekil 3.38 incelendiğinde, AH’ın kimyasal yapısı nedeniyle en yüksek termal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir. Ağartılmış hamur lifine yapılan oksidasyon işlemleri sonucu termal kararlılıklarının azaldığı gözlenmektedir [228]–[231]. TEMPO ve PINO oksidasyonlarında glukoz birimlerinin altıncı karbonlarındaki hidroksilleri karboksil grubuna dönüşürken, periyodat oksidasyonunda ise anhidroglukoz birimlerinin 2,3. komşu karbondaki diolleri ayrılarak iki pozisyonda aldehit grubuna sahip ürün oluşmaktadır. Bu bağlamda aldehit gruplarının termal kararlılığı halka açılmasına neden olduğundan [230], [231] karboksil gruplarına ve karboksimetil selüloza göre daha düşük olduğundan dolayı; selüloz, hemiselüloz ve lignin degradasyonunu gösteren bölgede ($150\text{-}375^\circ\text{C}$) ilk olarak periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen numune olan AHO3’ün bozulma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca aldehit gruplarının kimyasal yapısı nedeniyle karboksil gruplarına göre hidrojen bağı yapabilme kapasitesinin daha az olmasından dolayı, su ve küçük moleküllerin uzaklaştığı bölgede ($25\text{-}150^\circ\text{C}$) AHO3 örneğinin daha fazla bozulma gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.38).



Şekil 3.38. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin TGA analizleri.

Şekil 3.39’daki bozunma miktarlarını gösteren grafikler incelendiğinde, selüloz ve ligninin yapıdan uzaklaştığı bölge olan $150\text{-}375^\circ\text{C}$ aralığında ağartılmış hamur lifinde

%76.8 kütle kaybı gözlenirken, TEMPO oksidasyonunda % 71.5, PINO oksidasyonunda 78.0, periyodat oksidasyonunda ise %56.7 oranında kütle kaybı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.39. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur lifinin TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen ürünlerinin bozunma miktarları.

3.3. CMF/CNF VE CMF-OX/CNF-OX ÜRETİMLERİ VE KARAKTERİZASYONLARI

3.3.1. Kimyasal Analizler

3.3.1.1. HPLC Analizleri

- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin CMF ve CNF Üretiminde Optimum Enzimatik Muamele ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen HPLC Analizleri

Enzimatik muamele ve homojenleştirme işlemleri sonrasında hammaddelerden elde edilen glukoz ve ksiloz değerleri Çizelge 3.16 ve Çizelge 3.17’de verilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 3.40 ile birlikte incelendiğinde, tam kuru sapa oranla, ağartılmış soda-NaBH₄ hamurunda %36.3 glukoz ve %56.7 ksilozun serbest hale geçtiği görülmektedir. Farklı konsantrasyonlardaki hemiselüloz enzim uygulaması sonucunda çözünen glukoz ve ksiloz oranlarının arttığı tespit edilmiştir. Optimum olarak seçilen AHE1 örneğinde tam kuru sapa oranla, %47.1 glukoz ve %75.1 ksiloz serbest hale geçmiştir. Homojenleştirme işlemi sonrasında elde edilen CMF (AHEm1) ve CNF (AHEn1) örneklerinde, tam kuru sapa oranla sırasıyla %49.7 ve %56.0 oranında glukozun; %77.3 ve %78.1 oranında da ksilozun serbest hale geçtiği tespit edilmiştir (Çizelge 3.16). Bu sonuçlar uygulanan homojenleştirme işleminin mekanik bir işlem olup liflerin kimyasal yapısında ciddi bir değişikliğe sebep olmadığını desteklemektedir.

Çizelge 3.16. Hemiselülaaz enzim muamelesi ve homojenleştirme işlemleri sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

Kimyasal Bileşenler (%)	Sap	Ağartılmamış hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHE1	AHE2	AHE3	AHm	AHn	AHEm1	AHEN1
Glukoz	40.7 ± 0.35	67.3 ± 0.00	69.1 ± 0.50	68.5 ± 2.13	68.1 ± 0.00	68.0 ± 0.00	75.3 ± 0.32	74.8 ± 0.76	76.1 ± 0.00	74.0 ± 0.00
Ksiloz	17.7 ± 2.69	20.4 ± 0.14	20.4 ± 0.88	14.0 ± 0.30	13.1 ± 0.21	13.1 ± 0.14	21.8 ± 0.11	22.2 ± 0.72	14.9 ± 0.35	16.0 ± 0.00
Toplam Lignin	23.3 ± 0.12	8.26 ± 0.33	5.94 ± 0.03	5.45 ± 0.06	4.64 ± 0.27	4.54 ± 0.39	5.87 ± 0.60	5.79 ± 0.04	5.13 ± 0.37	5.05 ± 0.41
	% Çözünen	Ağartılmamış hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHE1	AHE2	AHE3	AHm	AHn	AHEm1	AHEN1
Tam kuru sapa oranla	Hammadde	54.0	62.5	68.6	68.7	68.9	67.8	71.1	73.1	75.8
Tam kuru sapa oranla	Glukoz	23.9	36.3	47.1	47.6	48.0	40.5	46.8	49.7	56.0
	Ksiloz	47.0	56.7	75.1	76.8	77.0	60.4	63.7	77.3	78.1
	Toplam lignin	83.7	90.4	92.4	92.6	93.1	91.9	92.8	94.2	94.8
Tam kuru ağartılmış life oranla	Glukoz	-	-	17.0	17.8	18.4	6.61	16.6	21.0	30.9
	Ksiloz	-	-	42.6	46.4	46.8	8.42	16.2	47.6	49.4
	Toplam lignin	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 3.17 incelendiğinde; farklı konsantrasyonlarda selüloz enzim uygulaması sonucunda tam kuru sapa oranla, AHE4, AHE5 ve AHE6 için çözünen glikoz ve ksiloz oranlarında artış görülmüştür. Optimum olarak seçilen AHE4 örneğinde tam kuru sapa oranla, %52.6 glukoz ve %62 ksiloz serbest hale geçmiştir. Homojenleştirme işlemi sonrasında elde edilen CMF (AHEm4) ve CNF (AHEn4) örneklerinde, tam kuru sapa oranla sırasıyla %55.4 ve %58.5 oranında glukozun; %64.8 ve %70.1 oranında da ksilozun serbest hale geçtiği tespit edilmiştir (Çizelge 3.17). Bu sonuçlar diğer enzim uygulamasına paralel olarak uygulanan homojenleştirme işleminin mekanik bir işlem olup liflerin kimyasal yapısında ciddi bir değişikliğe sebep olmadığını desteklemektedir. Çizelge 3.16, Çizelge 3.17 ve Şekil 3.40 birlikte incelendiğinde homojenleştirme işlemleri sonrasında elde edilen hammaddelerde glukoz ve ksiloz değerlerinin çok fazla etkilenmediği görülmektedir. CMF ve CNF üretimi sonrasında gerçekleştirilen HPLC analizlerinde yapıda kimyasal olarak çok fazla değişimin olmadığı yapılan literatür çalışmalarıyla da desteklenmektedir [232], [233].

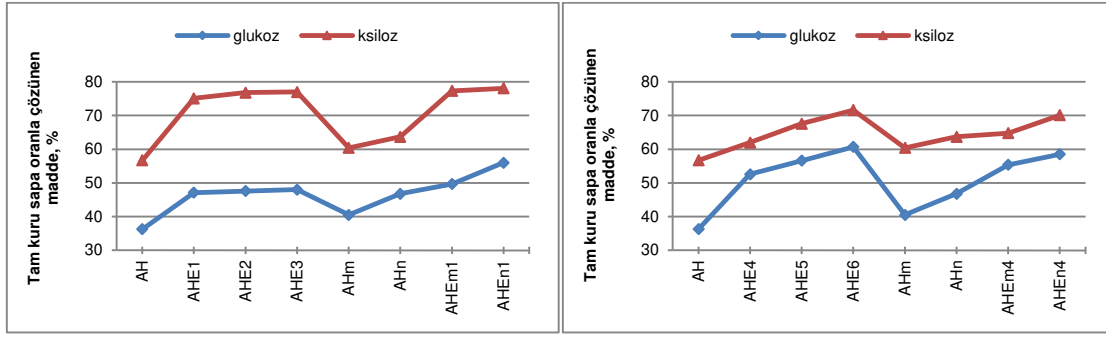


Çizelge 3.17. Selülaaz enzim muamelesi ve homojenleştirme işlemleri sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

Kimyasal Bileşenler (%)	Sap	Ağartılmamış hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHE4	AHE5	AHE6	AHm	AHn	AHEm4	AHEN4
Glukoz	40.7 ± 0.35	67.3 ± 0.00	69.1 ± 0.50	60.7 ± 0.42	61.9 ± 0.93	62.1 ± 0.57	75.3 ± 0.32	74.8 ± 0.76	66.7 ± 0.00	69.1 ± 0.00
Ksiloz	17.7 ± 2.69	20.4 ± 0.14	20.4 ± 0.88	21.2 ± 0.28	20.1 ± 0.12	19.5 ± 0.29	21.8 ± 0.11	22.2 ± 0.72	22.9 ± 0.00	21.6 ± 0.07
Toplam Lignin	23.3 ± 0.12	8.26 ± 0.33	5.94 ± 0.03	2.92 ± 0.24	3.47 ± 0.05	3.07 ± 0.02	5.87 ± 0.60	5.79 ± 0.04	2.73 ± 0.27	2.69 ± 0.14
Tam kuru, g	Sap	Ağartılmamış hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHE4	AHE5	AHE6	AHm	AHn	AHEm4	AHEN4
Toplam Hammadde	500.0	230.0	187.7	158.8	142.8	128.8	160.9	144.6	136.1	122.3
Glukoz	203.5	154.8	129.7	96.4	88.4	80.0	121.1	108.2	90.8	84.5
Ksiloz	88.5	46.9	38.3	33.7	28.7	25.1	35.1	32.1	31.2	26.4
Toplam lignin	116.5	19.0	11.1	5.76	5.11	3.89	9.44	8.37	5.72	5.38
Hammadede kalan ksiloz/glukoz oranı	-	-	0.30	0.35	0.32	0.31	-	-	-	-

Çizelge 3.17. (devam) Selüloz enzim muamelesi ve homojenleştirme işlemleri sonrası hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

	% Çözünen	Ağartılmamış hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHE4	AHE5	AHE6	AHm	AHn	AHEm4	AHEN4
Tam kuru sapa oranla	Hammadde	54.0	62.5	68.2	71.4	74.2	67.8	71.1	72.8	75.5
	Glukoz	23.9	36.3	52.6	56.6	60.7	40.5	46.8	55.4	58.5
	Ksiloz	47.0	56.7	62.0	67.6	71.6	60.4	63.7	64.8	70.1
Tam kuru sapa oranla	Toplam lignin	83.7	90.4	95.1	95.6	96.7	91.9	92.8	95.1	95.4
	Glukoz	-	-	25.7	31.8	38.3	6.61	16.6	30.0	34.8
Tam kuru ağartılmış life oranla	Ksiloz	-	-	12.1	25.0	34.4	8.42	16.2	18.6	31.0
	Toplam lignin	-	-	-	-	-	-	-	-	-



Şekil 3.40. Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur liflerinden enzimatik muamele ve homojenleştirme işlemleri sonrası elde edilen materyallerde çözünen karbonhidrat oranları.

- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinden TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrası Elde Edilen CMF-OX ve CNF-OX Ürünlerinin HPLC Analizleri

Oksidasyon ve homojenleştirme işlemleri sonrasında hammaddelerden elde edilen glukoz ve ksiloz değerleri Çizelge 3.18’de verilmiştir. Uygulanan oksidasyon işlemlerinde çözünen glukoz ve ksiloz oranlarının arttığı tespit edilmiştir. Tam kuru sapa oranla TEMPO oksidasyonunda %42.8 glukoz ve %58.6 ksiloz, PINO oksidasyonunda %41.1 glukoz ve %57.0 ksiloz, periyodat oksidasyonunda %48.4 glukoz ve %90.3 ksiloz serbest hale geçmiştir.

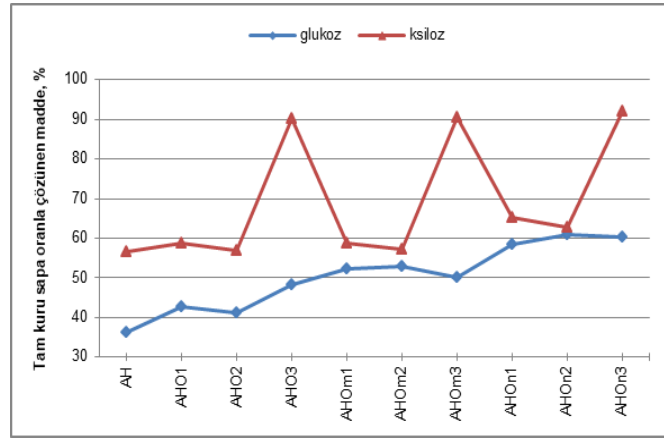
Oksidasyon işlemleri sonrasında elde edilen örneklere uygulanan homojenleştirme işlemi sonrasında ise CMF örneklerinde (AHOm1, AHOm2 ve AHOm3) sırasıyla %52.2, %52.9, %50.1 oranında glukoz ve %58.8, %57.1 ve %90.4 oranında ksiloz serbest hale geçmiştir. CNF örneklerinde ise (AHOn1, AHOn2 ve AHOn3) sırasıyla %58.5, %60.8, %60.3 oranında glukoz ve %65.2, %62.8, %92.1 oranında ksiloz serbest hale geçmiştir. Şekil 3.41’de de görüldüğü üzere homojenleştirme işleminin mekanik bir muamele olması ve odacıklardan geçiş sayısına göre kimyasal yapıda önemli bir değişim olmamasından dolayı % çözünen glukoz ve ksiloz oranlarında önemli bir değişim olmadığı görülmektedir.

Çizelge 3.18. Soda-NaBH₄ hamur liflerinden oksidasyon ve homojenleştirme işlemleri sonrasında hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

Kimyasal Bileşenler (%)	Sap	Ağartılmamış hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHO1	AHO2	AHO3	AHOM1	AHOM2	AHOM3	AHON1	AHON2	AHON3
Glukoz	40.7 ± 0.35	67.3 ± 0.00	69.1 ± 0.50	65.1 ± 0.28	67.1 ± 0.00	64.7 ± 0.85	63.5 ± 0.00	62.6 ± 0.00	73.0 ± 1.13	61.4 ± 0.00	58.0 ± 0.00	64.7 ± 0.64
Ksiloz	17.7 ± 2.69	20.4 ± 0.14	20.4 ± 0.88	20.5 ± 0.00	21.3 ± 0.99	5.31 ± 0.00	23.8 ± 0.42	24.8 ± 0.00	6.10 ± 0.00	22.4 ± 0.14	23.9 ± 0.00	5.63 ± 0.00
Toplam Lignin	23.3 ± 0.12	8.26 ± 0.33	5.94 ± 0.03	5.45 ± 0.33	4.92 ± 0.44	3.74 ± 0.23	5.17 ± 0.74	4.80 ± 0.84	3.66 ± 0.56	5.09 ± 0.12	4.73 ± 0.21	3.58 ± 0.13
Tam kuru, g	Sap	Ağartılmamış hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHO1	AHO2	AHO3	AHOM1	AHOM2	AHOM3	AHON1	AHON2	AHON3
Toplam Hammadde	500.0	230.0	187.7	178.7	178.7	162.2	153.1	153.1	139.0	137.7	137.7	124.9
Glukoz	203.5	154.8	129.7	116.3	119.9	104.9	97.2	95.9	101.5	84.5	79.8	90.8
Ksiloz	88.5	46.9	38.3	36.6	38.1	8.61	36.4	38.0	8.5	30.8	32.9	7.03
Toplam lignin	116.5	19.0	11.1	8.93	8.58	8.11	8.27	7.96	7.92	8.26	7.85	7.87
Hammadede kalan ksiloz/glukoz oranı	-	-	0.30	0.31	0.32	0.08	-	-	-	-	-	-

Çizelge 3.18. (devam) Soda-NaBH₄ hamur liflerinden oksidasyon ve homojenleştirme işlemleri sonrasında hammaddelerin kimyasal bileşenlerinde meydana gelen değişim.

	% Çözünen	Ağartılmamış hamur	Ağartılmış Hamur (AH)	AHO1	AHO2	AHO3	AHOm1	AHOm2	AHOm3	AHOn1	AHOn2	AHOn3
Tam kuru sapa oranla	Hammadde	54.0	62.5	64.3	64.3	67.6	69.4	69.4	72.2	72.5	72.5	75.0
	Glukoz	23.9	36.3	42.8	41.1	48.4	52.2	52.9	50.1	58.5	60.8	60.3
Tam kuru sapa oranla	Ksiloz	47.0	56.7	58.6	57.0	90.3	58.8	57.1	90.4	65.2	62.8	92.1
	Toplam lignin	83.7	90.4	92.3	92.6	93.0	92.9	93.2	93.2	92.9	93.3	93.2
	Glukoz	-	-	10.3	7.56	19.1	25.0	26.1	21.8	34.8	38.4	37.7
Tam kuru ağartılmış life oranla	Ksiloz	-	-	4.33	0.60	77.5	4.82	0.82	77.9	19.5	14.1	81.6
	Toplam lignin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

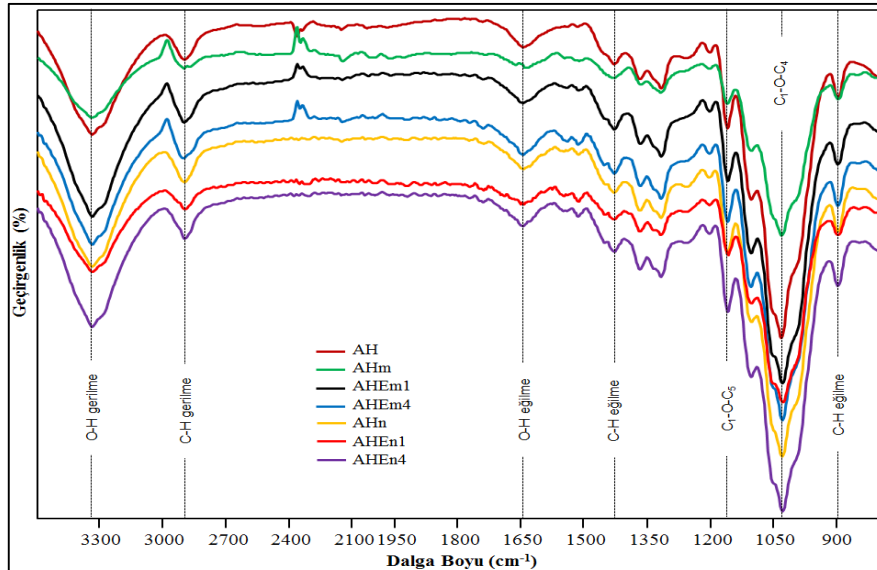


Şekil 3.41. Ağartılmış Soda- NaBH_4 hamur liflerinden TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonu ve homojenleştirme işlemleri sonrasında elde edilen materyallerde çözünen karbonhidrat oranları.

3.3.1.2. FTIR Analizleri

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinden CMF ve CNF Üretiminde Optimum Enzimatik Muamele ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen FTIR Analizleri

AH ve optimum enzim muamelesi sonucu elde edilen CMF ile CNF örneklerinin FTIR grafikleri Şekil 3.42’de verilmiştir.



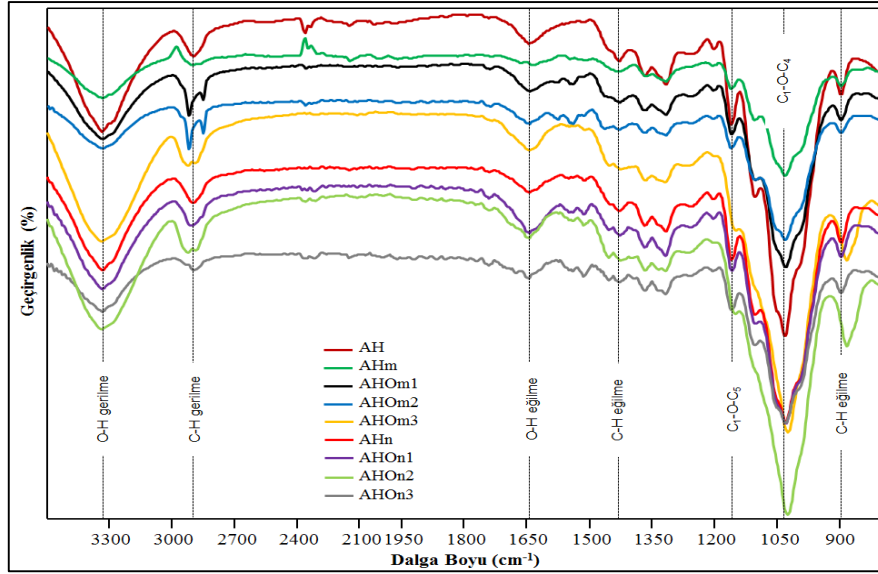
Şekil 3.42. AH ve bu liflerden elde edilen CMF (AHm, AHEm1, AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin FTIR analizleri.

Şekil 3.42 incelendiğinde CNF numunelerinin O-H titreşimleri hemiselüloz ile selüloz enzim uygulamaları sonucunda elde edilen CMF (AHEm1 ve AHEm4) ve CNF (AHEn1 ve AHEn4) numunelerinde oldukça düşmüştür ve OH bağları azalması sonucu hidrojen bağları kırılmış ve azalmıştır. Bu durumda düşük tane boyutlu hücreden geçirildikten sonra (100 µm çapındaki odacıktan) liflerin birbiri içerisine dağıldığı ve daha amorf ve viskoz bir ürün oluştuğu düşünülebilir. Bu durum AHm ve AHn numunelerinde ise görülmemektedir.

AH ile CMF ve CNF yapılarının, CH₂ asimetrik gerilme titreşimleri incelendiğinde, özellikle gerilimlerde küçük kaymalar gözlenmektedir. AH, 2986 cm⁻¹'de gözlenirken, fiziksel etkileşimler sonucunda oluşan CNF ve CMF'lerde bu pikin daha yüksek dalga boylarına kaydığı gözlenmektedir. Ayrıca hemiselüloz ve selüloz enzimi ile etkileşim sonucu elde edilen numunelerde (AHEm1, AHEn1, AHEm4, AHEn4) asimetrik ve simetrik C-H piklerinin ayrılmaya başladığı gözlenmiştir. C-H piki kristalite için önemli bir pik olduğundan bu pikin değişimi kristalitede bir değişim olduğunu göstermektedir [234]. Bu durumla birlikte pik geçirgenlik şiddetlerinde de azalma söz konusudur. Sonuçta, liflerin fiziksel yapıları değişmiş, yüzey alanlarının boyutları da azalmıştır. Hidroksil grupları ve hidrojen bağları tarafından sarılan ve selülozun temel monomerini oluşturan glukoz birimlerinin yüzey alanlarının boyutları küçülmüş ve daha fazla hidrojen bağı yapabilecek bir yüzey alanına sahip olmuştur [209]. Homojenizasyon işlemleri sonucunda 1162 cm⁻¹'de gözlenen piklerden olan glikozidik bağdaki C₁-O-C₅ titreşimi ve 1035 cm⁻¹'deki C₁-O-C₄ titreşimlerinin geçirgenlik değerlerinde azalma ile birlikte, absorpsiyon yaptığı noktalarda minimal kimyasal kaymalar gözlemlenmiştir.

- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen FTIR Analizleri

AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen CMF (AHm, AHOm1, AHOm2, AHOm3) ve CNF (AHn, AHOn1, AHOn2, AHOn3) ürünlerinin FTIR grafikleri Şekil 3.43'te verilmiştir.



Şekil 3.43. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur lifi ile TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin FTIR analizleri.

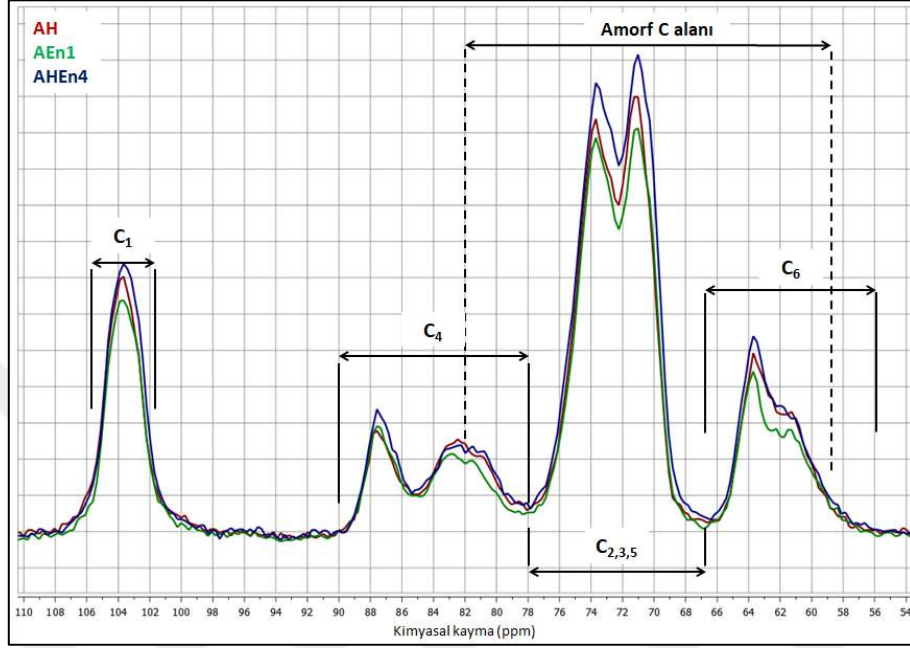
Oksidasyon işlemlerini takiben uygulanan homojenizasyon işlemi sonrasında asimetrik ve simetrik C-H piklerinin ayrılmaya başladığı burada da görülmektedir. C-H piki kristalite için önemli bir pik olduğundan bu pikin değişimi kristalitede bir değişim olduğunu göstermektedir [234]. CH eğilme titreşimleri incelendiğinde ise, mikro yapıların geçirgenlik değerleri ile nano yapıların geçirgenlik değerlerinin farklı olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte kaymalar da görülmektedir. Bu durum oksidasyon işlemlerinin selüloz moleküllerinde deformasyona sebep olduğunu ve uygulanan homojenizasyon işleminin ise liflerin kristal/amorf yapısını değiştirdiğini göstermektedir [204], [205]. Oksidasyon işlemleri sonrasında C-O gruplarının yükseltgenme reaksiyonuna maruz kalmasından dolayı özellikle 1162 cm^{-1} 'de gözlenen piklerden olan glikozidik bağdaki $\text{C}_1\text{-O-C}_5$ titreşimi ve 1035 cm^{-1} 'deki $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ titreşimlerinde önemi kimyasal kaymalar olduğu görülmektedir (Şekil 3.43).

3.3.1.3. $^{13}\text{C-NMR}$ Analizleri

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin CNF Üretiminde Optimum Enzimatik Muamele ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen $^{13}\text{C-NMR}$ Analizleri

AH ve optimum enzim muamelesi sonucu elde edilen CNF örneklerinin (AHEn1 ve AHEn4) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 45'te verilmiştir. Şekil 3.44'te optimum enzim muamelesi sonucu elde edilen CNF ürünlerinin (AHEn1 ve AHEn4) kimyasal kayma

değerleri incelendiğinde, genel anlamda çok belirgin bir kayma gözlenmezken, amorflikla ilgili bölgede minimal kaymalar olduğu gözlenmiştir. Bu durum homojenleştirme işleminin mekanik bir muamele olmasından dolayı selüloz moleküllerinin kimyasal yapısını çok fazla değiştirmeyerek yapıyı biraz daha amorf hale getirmesinden kaynaklanmaktadır.

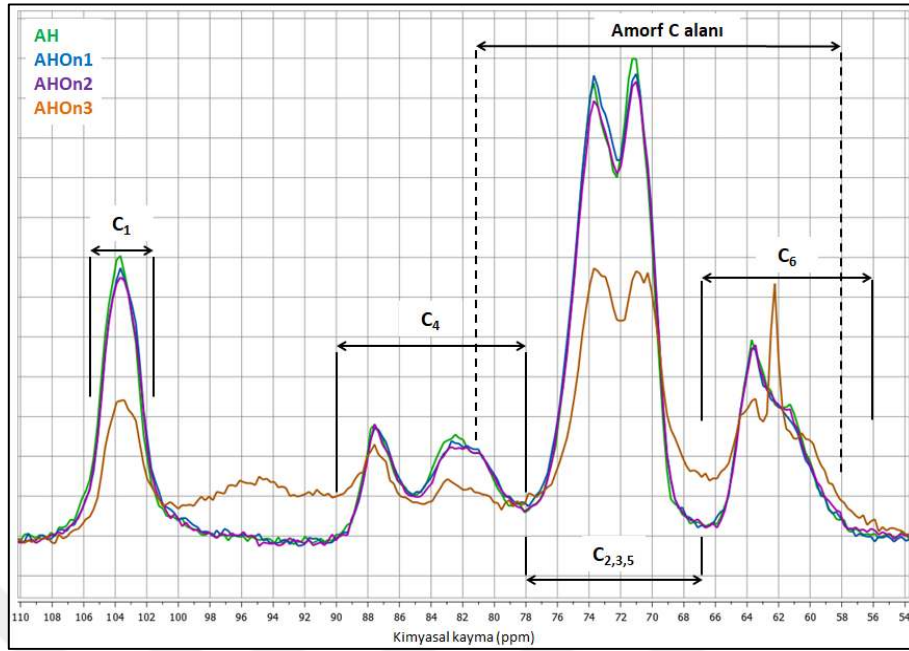


Şekil 3.44. AH ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin ^{13}C -NMR analizleri.

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen ^{13}C -NMR Analizleri

AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen CNF (AHOn1, AHOn2, AHOn3) ürünlerinin ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 3.45'te verilmiştir. Oksidasyon işlemlerini takiben uygulanan homojenleştirme işlemleri sonrası elde edilen CNF ürünlerinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, aynı şekilde homojenleştirme işleminin mekanik bir muamele olması dolayısıyla genel anlamda kimyasal kayma değerlerini çok fazla etkilemediği görülmektedir. Periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen CNF'nin (AHOn3) ^{13}C -NMR spektrumunda, 72-70 ppm arasında gözlenen pikin şiddetinde bir değişim ve çatallanma olduğu, ayrıca ağartılmış hamur lifi ve diğer CNF (AHOn1 ve AHOn2) ürünlerine kıyasla $\text{C}_{2,3,5}$ atomlarında belirgin bir şekilde kimyasal kaymalar olduğu gözlenmiştir. Periyodat selülozun 2. ve 3. karbonuna etki ederek bu karbon atomlarını aldehit grubuna dönüştürmektedir ve uygulanan mekanik muamele de

yapıdaki kristallik/amorfluk oranını değiştirerek kimyasal kaymalara sebep olmaktadır.

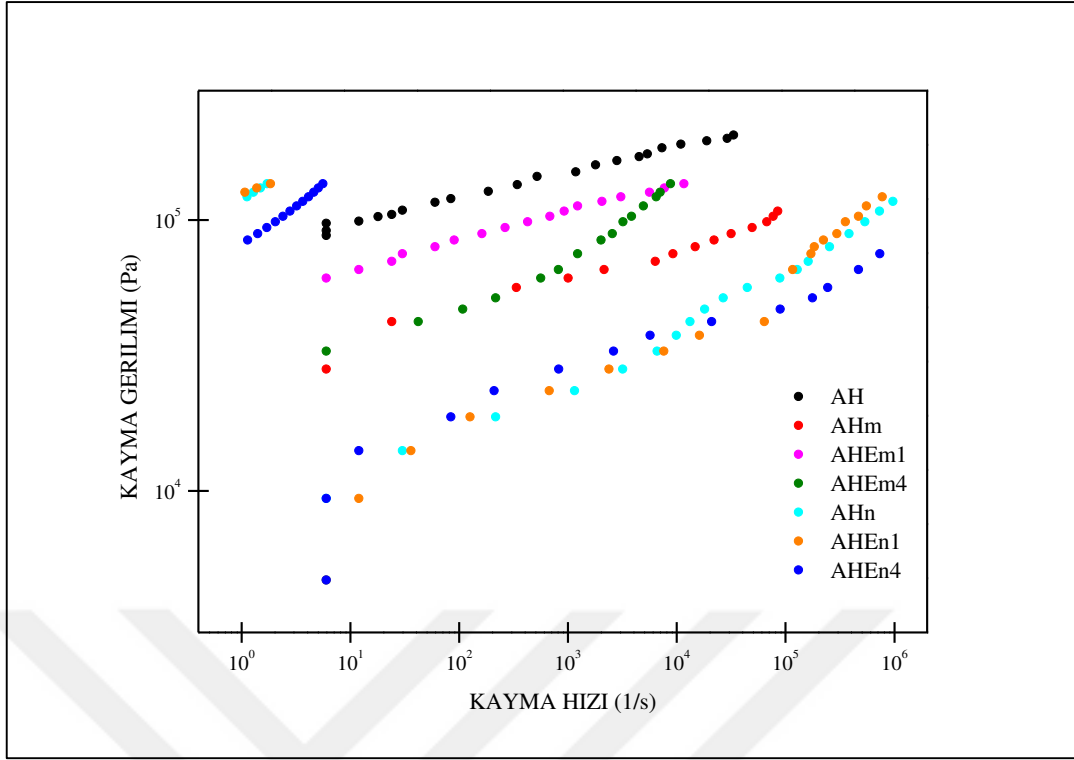


Şekil 3.45. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin ^{13}C -NMR analizleri.

3.3.2. Reolojik (Viskoelastik) Analizler

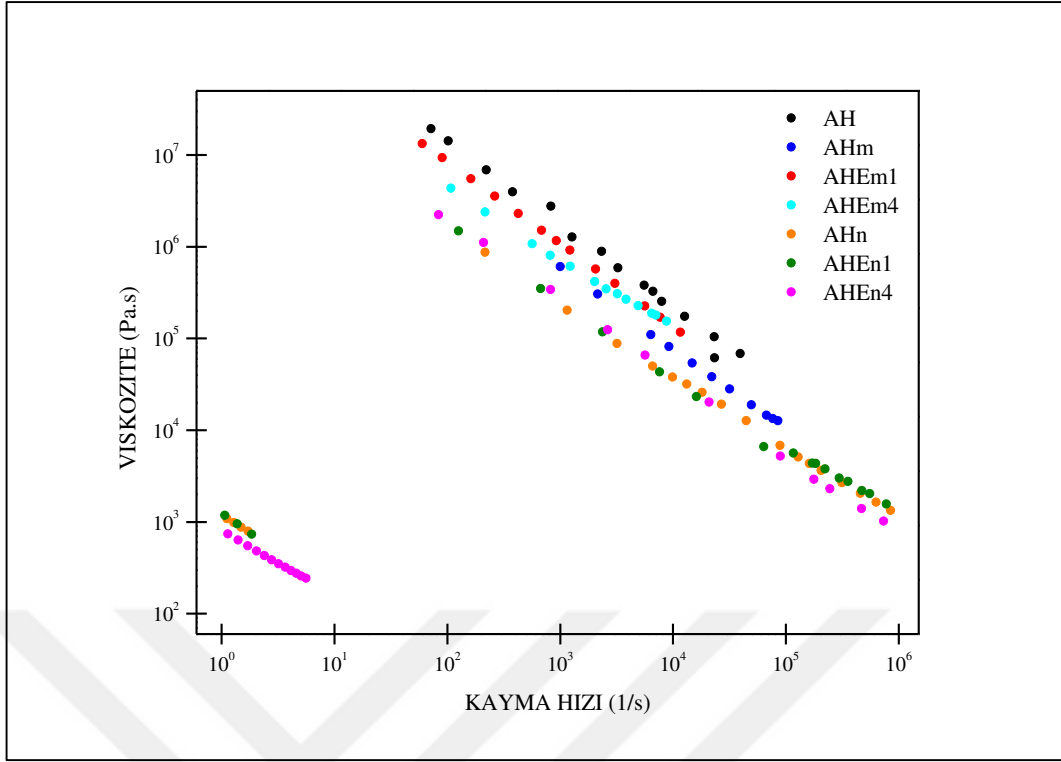
- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin CMF ve CNF Üretiminde Optimum Enzimatik Muamele ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen Reolojik Analizleri

AH ile homojenleştirme işlemleri sonucunda elde edilen CMF (AHm, AHEm1, AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin kayma hızı-kayma gerilimi, kayma hızı-viskozite ve frekans-tan θ grafikleri sırasıyla Şekil 3.46, Şekil 3.47 ve Şekil 3.48’de verilmiştir.



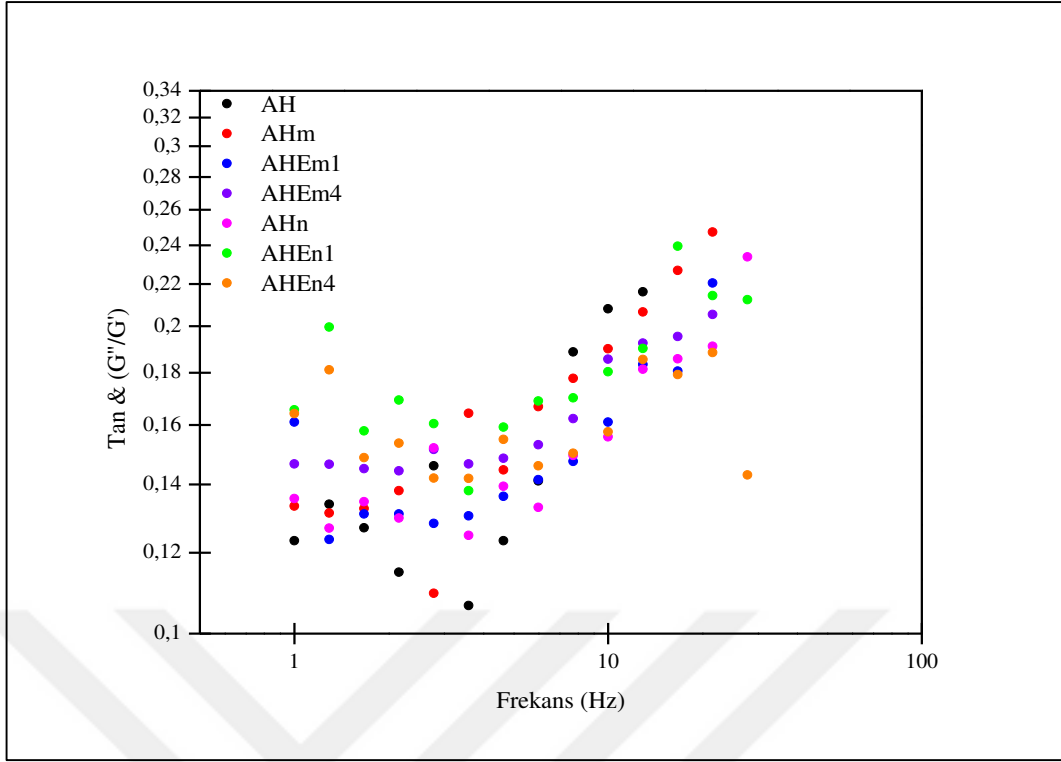
Şekil 3.46. AH ile CMF (AHm, AHEm1 ve AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1 ve AHEn4) numunelerine ait kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.

Şekil 3.46’da verilen CMF (AHm, AHEm1 ve AHEm4) ile CNF’lerin (AHn, AHEn1 ve AHEn4) kayma gerilimi değerleri incelendiğinde AH’a oranla gerilim değerlerinde oldukça düşme gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Homojenleştirme aşamalarında elde edilen ürünler kendi aralarında kıyaslandığında ise, genel anlamda CNF'nin CMF'ye göre daha düşük bir kayma gerilimi oranına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Mikro ve nano örnekler arasında en düşük kayma gerilimi AHEn4’te görülürken, en yüksek kayma gerilimi ise AHEm1’de gözlenmektedir. Aynı zamanda CNF ürünlerinin (AHn, AHEn1, AHEn4) hem düşük hem de yüksek kayma hızlarında davranış gösterdikleri görülmektedir.



Şekil 3.47. AH ile CMF (AHm, AHEm1 ve AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1 ve AHEn4) numunelerine ait kayma hızı-viskozite grafiği.

Şekil 3.47 incelendiğinde, CMF ve CNF'lerin viskozite değerinin ağartılmış hamur lifine (AH) göre daha düşük değerde olduğu gözlenmektedir. Ayrıca CMF ürünleri (AHm, AHEm1, AHEm4), CNF ürünlerine (AHn, AHEn1, AHEn4) göre daha yüksek bir viskozite değerine sahip olmuştur. Homojenizasyon kademesinde odacıklardan geçiş sayısının CMF numunelerinde CNF'lere nazaran daha az olması sonrasında numunelerin süspansiyon yoğunluğu ve konum etkileşimindeki değişimin viskozite değerlerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Elde edilen bu bulgu ise literatürde Einstein katsayısı (uzunluk/çap oranı) ile açıklanmaktadır [235]. Bu ise elde edilen numunelerin spesifik yüzey alanını, selülozun reaktif yüzeylerini ve topaklanmayı artırmaktadır [236]. Aynı zamanda CNF ürünlerinin (AHn, AHEn1, AHEn4) hem düşük hem de yüksek kayma hızlarında davranış gösterdikleri görülmektedir.

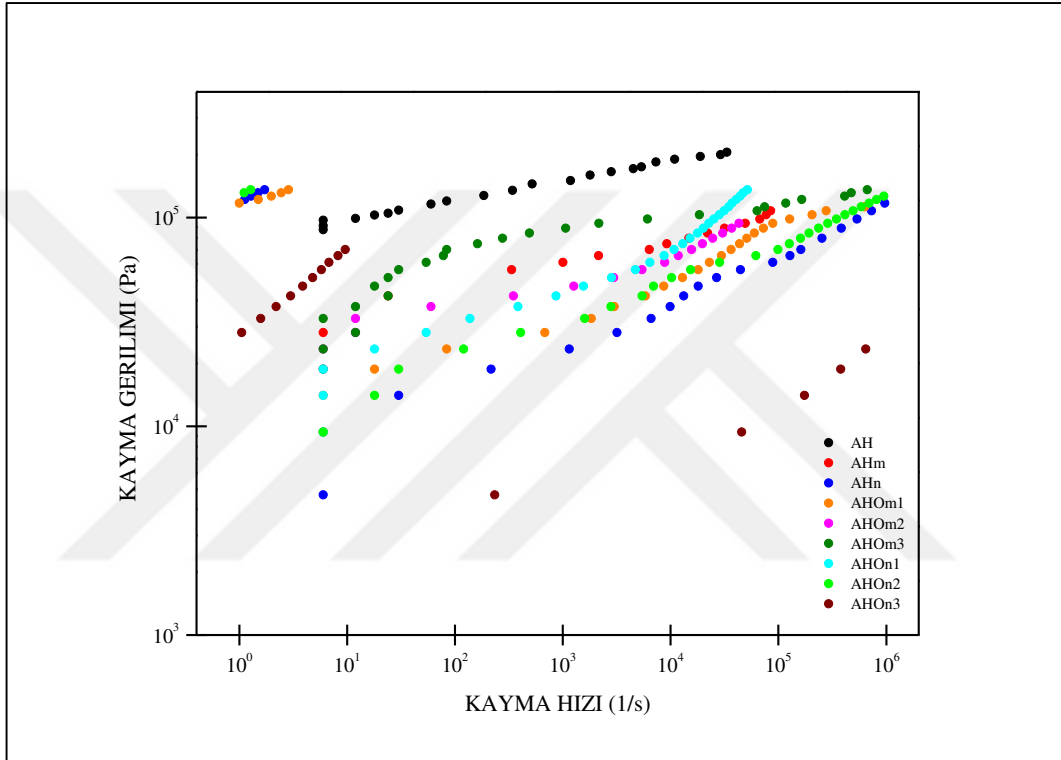


Şekil 3.48. AH ile CMF (AHm, AHEm1 ve AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1 ve AHEn4) numunelerine ait frekans-tan δ grafiği.

Şekil 3.48 incelendiğinde yüksek frekans değerlerinde mikro ve nano yapıların genel anlamda daha viskoz özellik gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan muamelelerle birlikte kayma gerilimi ve kayma hızları karşılaştırıldığında, genel olarak kayma gerilimlerinde azalma gözlemlenmiştir [215], [216]. Viskozite değerleri incelendiğinde ise, örneklerin viskozite değerleri literatür ile paralellik göstermekte olup artan kayma hızına karşın azalma göstermiştir [49], [59], [237]. Bu ortaya çıkan değerler incelendiğinde, CMF ve CNF numuneleri kayma incelmesi türünden viskoelastik davranış göstermiş ve genel anlamda psödoplastik malzemeler sınıfında yer almıştır. Selüloz süspansiyonlarının reolojik davranışlarını etkileyen temel unsurlar topaklanma, liflerin konumu ve süspansiyonların yoğunluğudur. Kayma hızı değerinin artmasıyla, liflerin topaklanması ve konumunu etkileyen mekanik kuvvetler ile koloidal kuvvetlerin etkileşimleri azalır ve viskozite değerleri düşer [237]. Ayrıca, yumru ve sarmal halde üç boyutlu sistemde, amorf ile kristal yapıların bir arada bulunduğu kafes ağındaki selüloz lifleri topaklanmış halde bulunurken, liflere uygulanan gerilimin etkisiyle, lifler hemen aşınır ya da ikiye bölünerek yavaş yavaş açılır. Bu durum sonucunda topaklanma bozulur. Bu sistemlerde kayma gerilimi, belli bir değere kadar azalan hızla artarken, viskozite de azalır [217].

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen Reolojik Analizleri

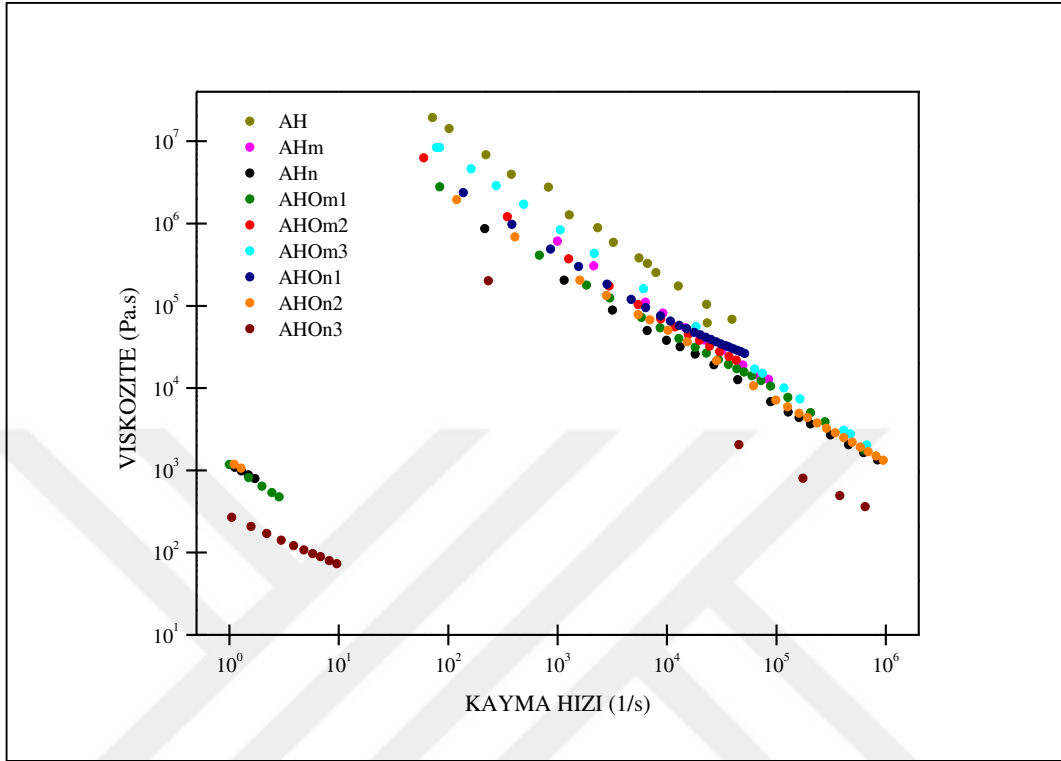
AH, AHm, AHn ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF (AHOm1, AHOm2, AHOm3) ve CNF (AHOn1, AHOn2, AHOn3) ürünlerinin kayma hızı-kayma gerilimi, kayma hızı-viskozite ve frekans-tan θ grafikleri sırasıyla Şekil 3.49, Şekil 3.50 ve Şekil 3.51’de verilmiştir.



Şekil 3.49. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.

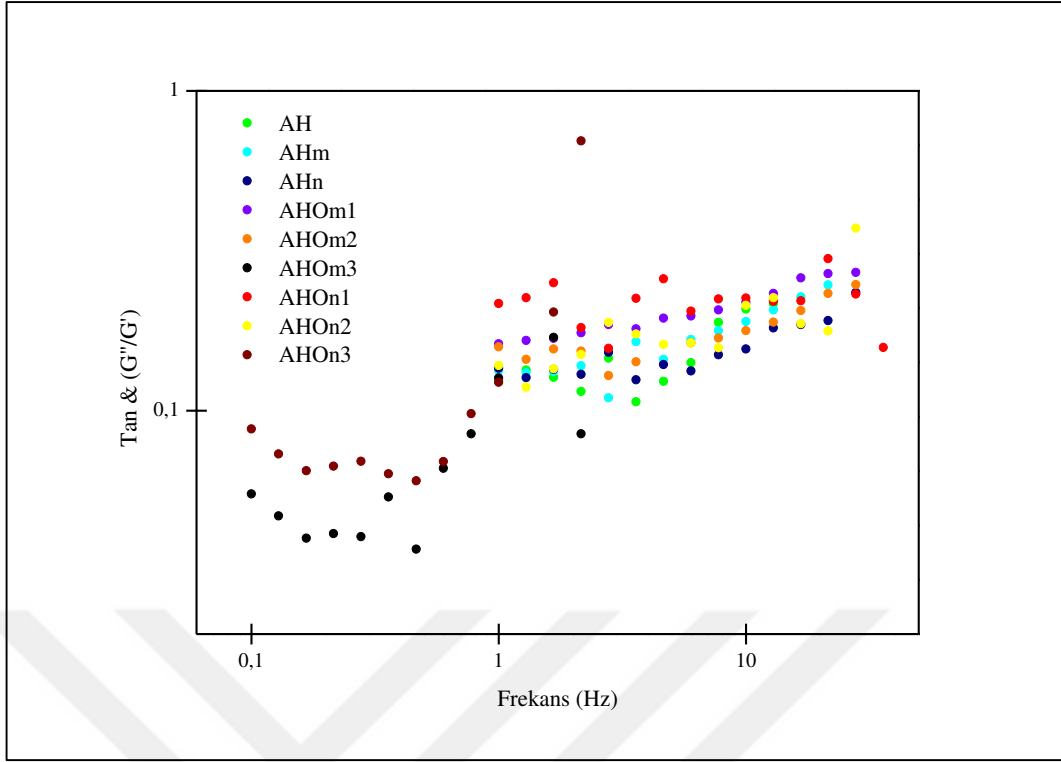
CMF ve CNF’lerin gerilim değerleri incelendiğinde, TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyon ürünlerinin AH’a göre gerilim değerlerinin oldukça düştüğü görülmektedir. Genel anlamda CMF örnekleri CNF örneklerine göre yüksek kayma gerilimine sahip olmasına karşın TEMPO oksidasyonu sonucu elde edilen AHOn1 ürünü, AHOm1 ürününe göre daha yüksek bir kayma gerilimi değerine sahiptir. Ağartılmış hamur lifinden elde edilen CNF ürünü (AHn), düşük kayma hızlarında ($1 \cdot 10^0$ - $1 \cdot 10^2$ 1/s) en düşük kayma gerilimi değerine sahip iken, yüksek kayma hızlarında ise ($1 \cdot 10^5$ - $1 \cdot 10^6$ 1/s) periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen CNF ürünü olan AHOn3’ün en düşük kayma gerilimi değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Genel anlamda en düşük gerilim değeri

periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen CNF ürünü olan AHOn3'te görülmekte olup, bu örnek hem düşük hem de yüksek kayma hızlarında davranış göstermektedir (Şekil 3.49).



Şekil 3.50. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin kayma hızı-viskozite grafiği.

Şekil 3.50 incelendiğinde, AH'a uygulanan TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonlarının ardından yapılan homojenizasyon işlemleri sonucunda viskozite değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. CNF ürünlerinden AHn, AHOn2 ve AHOn3 hem düşük hem de yüksek kayma hızlarında davranış gösterirken, TEMPO oksidasyonu sonucu elde edilen CNF ürünü olan AHOn1 ise sadece yüksek kayma hızlarında davranış göstermiştir. Genel anlamda CMF örneklerinin CNF örneklerine göre daha yüksek viskozite değerine sahip olduğu görülürken, liflere uygulanan TEMPO oksidasyonu sonucu elde edilen AHOm1'in AHOn1'e göre daha düşük bir viskozite değeri gösterdiği görülmektedir. Homojenleştirme aşamasında elde edilen tüm oksidasyon ürünleri kıyaslandığında ise periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen ürün olan AHOn3'ün en düşük viskozite değerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.51. AH ile TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin frekans-tan θ grafiği.

Şekil 3.51'deki oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen numunelerin tan θ değerleri incelendiğinde TEMPO ve PINO oksidasyon işlemleri sonucunda elde edilen CMF (AHOm1, AHOm2) ve CNF (AHOn1, AHOn2) ürünlerinin yüksek frekans değerlerinde benzer davranış sergileyerek viskoz özellik gösterdiği görülmektedir. Ancak periyodat oksidasyonunu takiben homojenleştirme işlemi sonucu elde edilen AHOm3 ve AHOn3 örnekleri düşük frekans değerlerinde diğer örneklerle nazaran daha viskoz özellik göstermektedirler. Frekans değerlerinin artmasıyla özellikle AHOn3 örneğinin davranış açısından diğer örneklerle nazaran elastik özellik gösterme potansiyelinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çalışma kapsamında yürütülen tüm reolojik analizler genel olarak değerlendirildiğinde AH'ın tan θ grafiği değerlendirildiğinde, oksidasyon işlemleri sonucunda viskoz özellik gösterme eğilimleri yüksek bulunmuş olup oksidasyon işleminin yapıları daha viskoz hale getirdiği gözlenmiştir. Numunelerde muamelelerle birlikte genel olarak kayma gerilimlerinde azalma gözlemlenirken, her bir numune ayrı olarak incelendiğinde ise kayma hızı ile yüzey gerilimi belirli bir değere kadar artış göstermiş olup bu noktadan sonra sabit kalmaktadır. Bu davranışlar literatür ile uyumludur [215], [216]. Örneklerin viskozite değerleri de literatürle paralellik göstermekte olup artan kayma hızına karşın

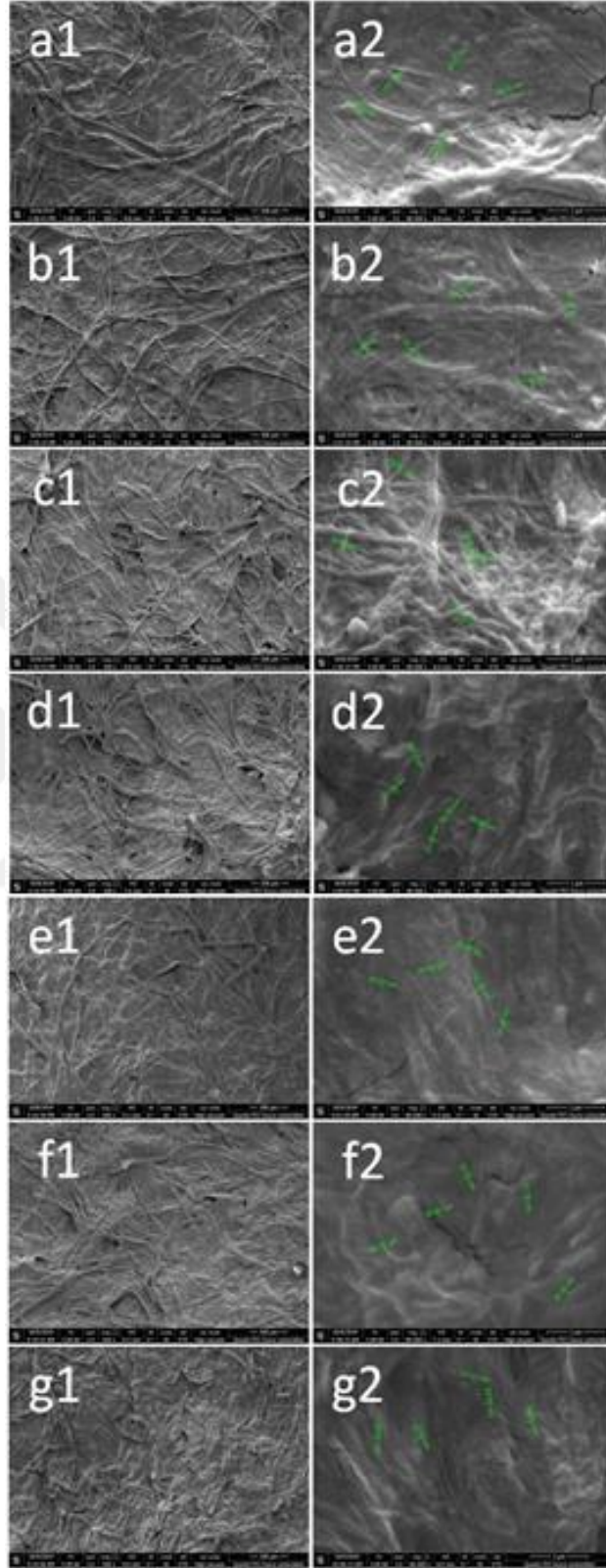
azalma göstermiştir [49], [59], [237]. Ortaya çıkan bu değerler incelendiğinde, CMF ve CNF numuneleri kayma incelmesi türünden visko-elastik davranış göstermiş ve psödoplastik malzemeler ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca psödoplastik yapı, değişken işlemler sonucunda bozunmaya uğramamıştır. Selüloz süspansiyonlarının reolojik davranışlarını etkileyen temel unsurlar, topaklanma, liflerin konumu ve süspansiyonların yoğunluğudur. Bu parametreleri etkileyen unsurlarda, mekanik kuvvetler ve Van der Waals ile elektrostatik çift katmanlı yüzey gerilimleri olan, kolloidal kuvvetlerdir. Van der Waals kuvvetleri, molekülün yüzeyindeki geçici indüklenmiş ya da sürekli dipollerin oluşması sonucunda, yüzey moleküllerinin birbirlerini çekmesidir. Elektrostatik çift katmanlar (electrostatic double layers) ise yüklü yüzey veya su ortamının etrafında toplanan iyonların, birbirini itmesi sonucu oluşur. Kayma hızı değerinin artmasıyla, mekanik kuvvetler ve kolloidal kuvvetlerin etkileşimleri azalır ve viskozite değerleri düşer [237]. Selüloz lifleri ayrıca üç boyutlu sistem denilen, amorf ile kristal yapıların bir arada bulunduğu bir kafes ağında bulunur. Yumru ve sarmal haldeki bu sistemde, topaklanmış olarak bulunan liflere uygulanan gerilimin etkisiyle lifler hemen aşınır ya da ikiye bölünerek yavaş yavaş açılır. Bu durum sonucunda topaklanma bozulur. Bu sistemlerde kayma gerilimi, belli bir değere kadar azalan hızla artarken, viskozite de azalır [217]. Yapılan çalışmada ağartılmış hamur lifleri düşük kayma hızlarında yüksek viskozite değerlerine sahip iken jel tipi davranış özelliği göstermiştir. Dolayısıyla yüksek viskoziteye sahiptir. Ancak uygulanan gerilimin etkisiyle liflerin direnci azalmış ve viskozite değerleri düşmüştür. Enzimatik muamele ve homojenizasyon işlemleri ile örneklerin boyutları küçültülmüş ve buna bağlı olarak yüksek frekanslarda jel oluşumu devam etmiştir.

3.3.3. Morfolojik ve Yapısal (SEM) Analizler

Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin CMF ve CNF Üretiminde Enzimatik Muamele ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen SEM Analizleri

Şekil 3.52’de 100 µm ve 1 µm skalasında farklı enzimatik muamele işlemleri sonrasında elde edilen CMF’lere ait SEM görüntüleri ve Çizelge 3.19’da ise elde edilen ürünlerin en küçük ve en büyük lif çapları verilmiştir. 100 µm skalasında geniş yelpazede alınan görüntülerde µm genişliğindeki liflerin giderek parçalandığı ve 1 µm skalasında daha yakından alınan görüntülerde ise yer yer nanofibrillerin yer aldığı görülmektedir. Ön muamele işlemlerinde artan enzim konsantrasyonuna bağlı olarak artan hücre çeperi

delaminasyonu her iki enzim türü için de şekillerde net bir şekilde gözlemlenmektedir.



Şekil 3.52. SEM görüntüleri. a1-a2) AHm, b1-b2) AHEm1 c1-c2) AHEm2, d1-d2) AHEm3, e1-e2) AHEm4, f1-f2) AHEm5, g1-g2) AHEm6

Çizelge 3.19. Enzimatik muameleler sonrası elde edilen CMF'lerin lif çapları.

Lif Türü	Uygulanan Enzim Türü/Oksidasyon Türü	Homojenizasyon	Konsantrasyon	Kod	Lif çapı (nm)
Ağartılmış Hamur	-	2x200 µm (14000 psi)	-	AHm	28.81-38.15
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	2x200 µm (14000 psi)	25 AXU/g	AHEm1	27.81-41.71
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	2x200 µm (14000 psi)	100 AXU/g	AHEm2	29.01-42.66
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	2x200 µm (14000 psi)	250 AXU/g	AHEm3	21.33-43.84
Ağartılmış Hamur	Selülaz	2x200 µm (14000 psi)	2 EGU/g	AHEm4	24.32-27.81
Ağartılmış Hamur	Selülaz	2x200 µm (14000 psi)	5 EGU/g	AHEm5	22.62-36.32
Ağartılmış Hamur	Selülaz	2x200 µm (14000 psi)	10 EGU/g	AHEm6	23.61-27.81

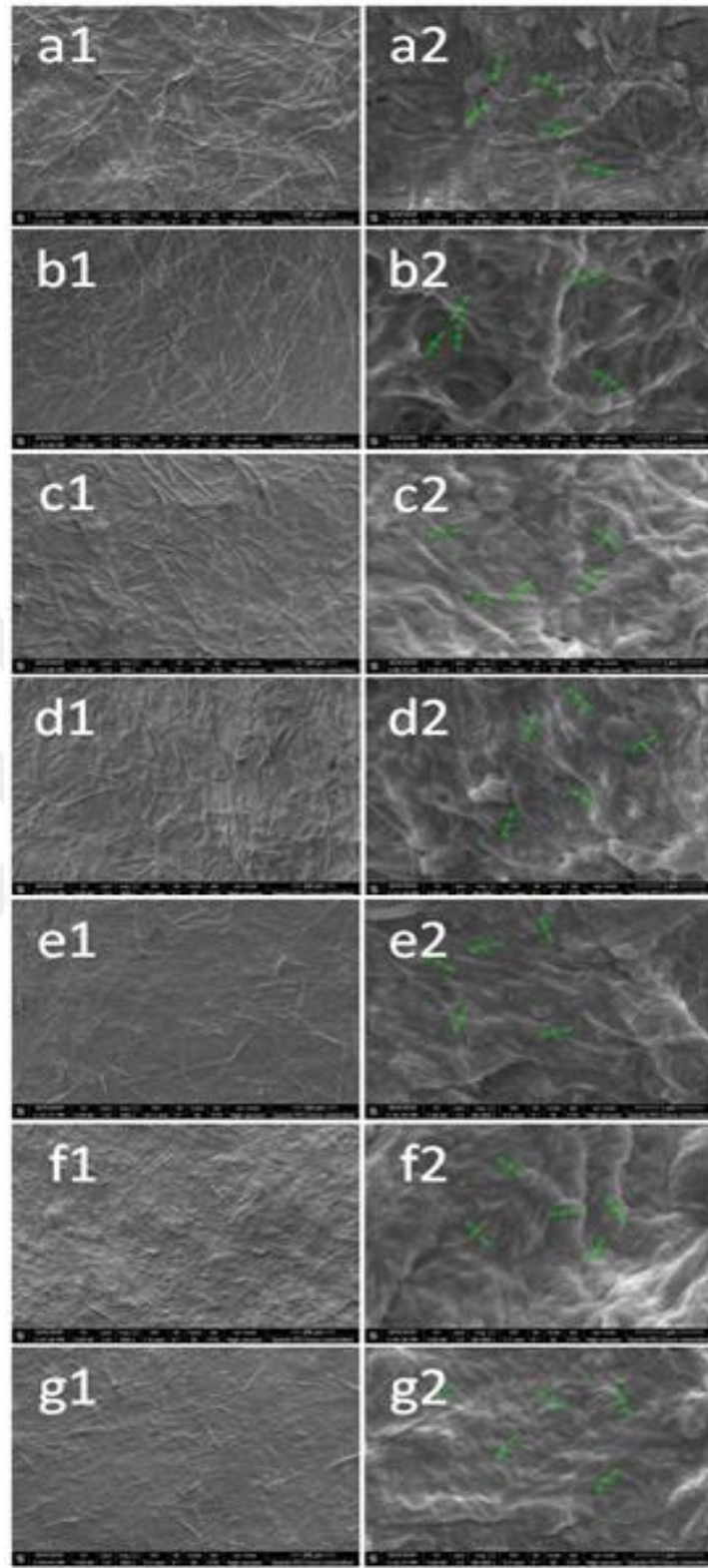
Şekil 3.53'te 100 µm ve 1 µm skalasında farklı enzimatik muamele işlemleri sonrasında elde edilen CNF'lere ait SEM görüntüleri ve Çizelge 3.20'de ise elde edilen ürünlerin en küçük ve en büyük lif çapları verilmiştir. Homojenleştirme işleminde 2 kere 200 µm çapındaki odacıktan (14000 psi) geçirildikten sonra 4 kere 100 µm çapındaki odacıktan yüksek basınç altında (24000 psi) geçirilen liflerden elde edilen CNF örneklerinin SEM görüntüleri 100 µm skalasında incelendiklerinde oldukça homojen bir üretimin gerçekleştiği gözlemlenmekte olup, µm seviyesinde genişliğe sahip hiçbir lif tespit edilmemiştir. Bu çalışma kapsamında ağartılmış hamur liflerinden enzimatik muamele ve homojenleştirme işlemleri sonrasında 20-50 nm arasında değişen genişliklere sahip nanofibrillerin elde edildiği gözlemlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada hemiselülozca zengin sülfite hamuru önce mekanik ön muamele işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında elde edilen lifler mikrofluidizardan geçirilerek 100 nm altında genişliğe ve yüksek en boy oranına sahip nanofibrillerin elde edilebildiği ortaya konmuştur [238]. Bir başka çalışmada ise süper öğütme (super-grinding) metoduyla odun hamurundan 20-90 nm genişliğinde nanofibrillerin elde edilebildiği ortaya konmuş ve lifin boyuna ekseni kayma gerilmelerine maruz kaldığında liflerin nano boyuta indirgenebileceğini belirtmişlerdir [239]. Literatür çalışmaları incelendiğinde homojenleştirme işlemlerinde kullanılan mikrofluidizerların da benzer bir etkiyle yüksek basınç altında lifleri nano boyuta indirgediği görülmektedir [88]. Lif boyuna eksenine uygulanan kayma gerilmeleri (kullanılan homojenizatör tipi, 1500 bar üzerinde uygulanan basınç ve 75-200 µm arasında değişen Y veya Z morfolojisi), süre ve odacıklardan geçiş sayısı gibi faktörler elde edilecek son ürünün boyutları üzerinde

oldukça etkilidir. Sülfite hamuru mekanik ve enzimatik ön muamele işlemleri sonrasında mikrofluidizardan geçirilmiş ve 10-20 nm genişliğinde nanofibrillerin elde edilebildiği ortaya konmuştur [89]. Odun hamurundan homojenizasyon işlemi sonrasında 25-100 nm genişliğinde nanofibrillerin elde edilebildiği de başka bir çalışma ile gözlemlenmiştir [65]. Bir diğer çalışmada ise; şeker kamışından kimyasal yöntemle elde edilen hamur lifleri mekanik ön muamele sonrası APV Gaulin laboratuvar tipi homojenizatörden 300 bar basınç altında 10-15 kez geçirilerek 30-100 nm genişliğinde nanofibriller elde edilebildiğini gözlemlemişlerdir [90].

Çizelge 3.20. Enzimatik muameleler sonrası elde edilen CNF’lerin lif çapları

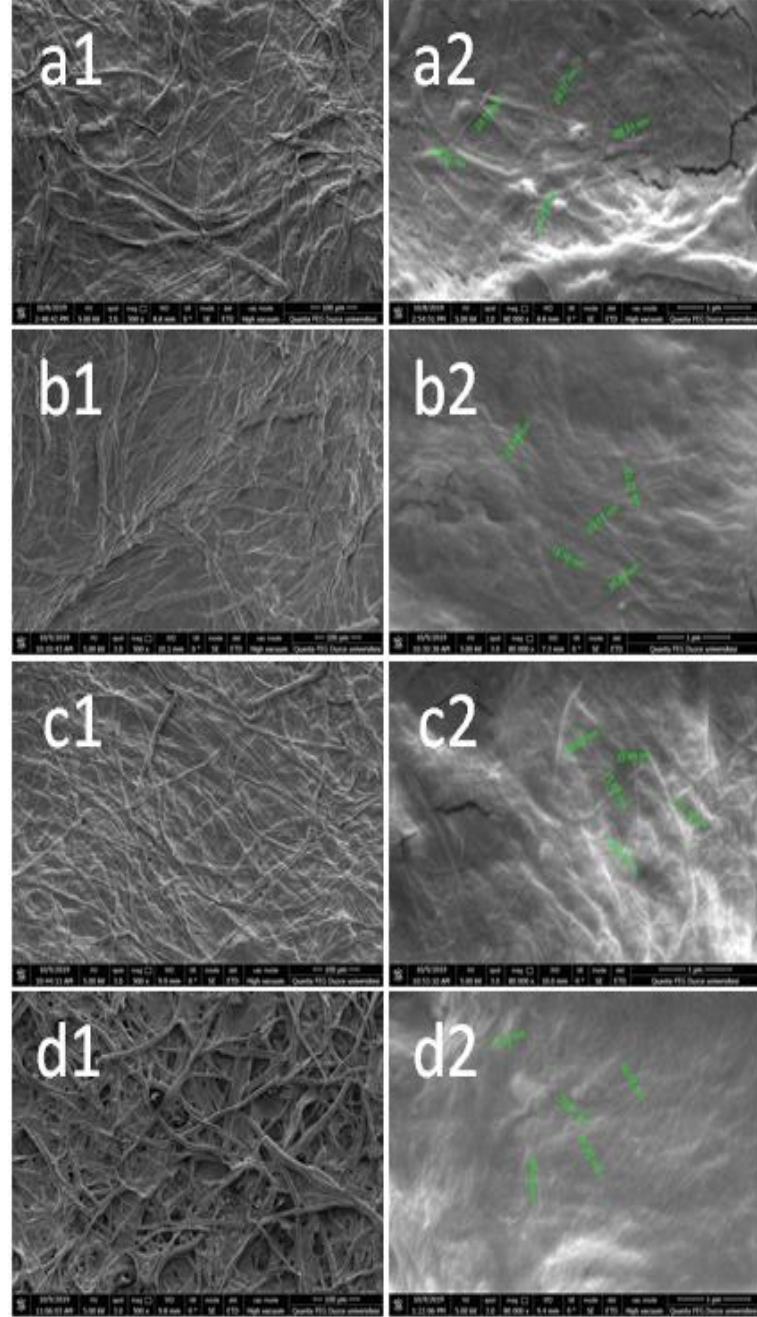
Lif Türü	Uygulanan Enzim Türü/Oksidasyon Türü	Homojenizasyon	Konsantrasyon	Kod	Lif çapı (nm)
Ağartılmış Hamur	-	2x200 µm (14000 psi) +	-	AHn	13.90-28.62
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	4x100 µm (24000 psi) 2x200 µm (14000 psi) +	25 AXU/g	AHEn1	19.66-48.64
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	4x100 µm (24000 psi) 2x200 µm (14000 psi) +	100 AXU/g	AHEn2	23.85-45.37
Ağartılmış Hamur	Hemiselülaz	4x100 µm (24000 psi) 2x200 µm (14000 psi) +	250 AXU/g	AHEn3	26.34-35.85
Ağartılmış Hamur	Selülaz	4x100 µm (24000 psi) 2x200 µm (14000 psi) +	2 EGU/g	AHEn4	19.66-28.81
Ağartılmış Hamur	Selülaz	4x100 µm (24000 psi) 2x200 µm (14000 psi) +	5 EGU/g	AHEn5	19.65-45.37
Ağartılmış Hamur	Selülaz	4x100 µm (24000 psi) 2x200 µm (14000 psi) +	10 EGU/g	AHEn6	22.62-31.82
Ağartılmış Hamur	Selülaz	4x100 µm (24000 psi)			



Şekil 3.53. SEM görüntüleri. a1-a2) AHn, b1-b2) AHEn1 c1-c2) AHEn2, d1-d2) AHEn3, e1-e2) AHEn4, f1-f2) AHEn5, g1-g2) AHEn6

- Ağartılmış Soda- NaBH_4 Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen SEM Analizleri

Şekil 3.54 ve Şekil 3.55'te 100 μm ve 1 μm skalasında AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonrasında elde edilen CMF-OX ve CNF-OX'lere ait SEM görüntüleri, en küçük ve en büyük lif çapları ise Çizelge 3.21'de verilmiştir.



Şekil 3.54. SEM görüntüleri. a1-a2) AHm, b1-b2) AHom1, c1-c2) AHom2, d1-d2) AHom3

Çizelge 3.21. Oksidasyon muameleleri sonrası elde edilen CMF ve CNF’lerin lif çapları.

Lif Türü	Uygulanan Enzim Türü/Oksidasyon Türü	Homojenizasyon	Konsantrasyon	Kod	Lif çapı (nm)
Ağartılmış Hamur	-	2x200 µm (14000 psi)	-	AHm	28.81-38.15
Ağartılmış Hamur	TEMPO	2x200 µm (14000 psi)	-	AHOm1	18.16 - 36.48
Ağartılmış Hamur	PINO	2x200 µm (14000 psi)	-	AHOm2	22.62 - 33.89
Ağartılmış Hamur	Periyodat	2x200 µm (14000 psi)	-	AHOm3	20.23 - 33.72
Ağartılmış Hamur	-	2x200 µm (14000 psi) +	-	AHn	13.90 - 28.62
Ağartılmış Hamur	TEMPO	4x100 µm (24000 psi) 2x200 µm (14000 psi) +	-	AHOn1	21.33 - 31.09
Ağartılmış Hamur	PINO	4x100 µm (24000 psi) 2x200 µm (14000 psi) +	-	AHOn2	16.86 - 33.89
Ağartılmış Hamur	Periyodat	4x100 µm (24000 psi) 2x200 µm (14000 psi) +	-	AHOn3	19.66 - 29.01

TEMPO oksidasyonu sonrasında oluşan karboksilat grupları selüloz içerisindeki nanofibriller arasında itici kuvvetler oluşturmakta ve oluşan yapı liflerin su içerisinde daha kolay dağılarak homojenizasyon işlemi sırasında daha kolay CMF-OX ve CNF-OX üretimine imkan tanımaktadır (Şekil 3.54 ve Şekil 3.55) [195]. Ağartılmış hamur lifleri (AH) ortalama 10 µm çapında olmakla birlikte TEMPO oksidasyonu sonrasında elde edilen ürünlerde 20 nm'ye kadar düşüş göstermiştir. Benzer sonuçlar TEMPO oksidasyonu sonrasında literatür çalışmalarında da tespit edilmiştir [219], [228]. TEMPO oksidasyonu sonucunda elde edilen nanofibrillerin çapı literatür çalışmalarında benzerlik göstermekle birlikte uzunluklarının ise oksidasyon koşullarına bağlı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir [195].

3.3.4. Termal Analizler

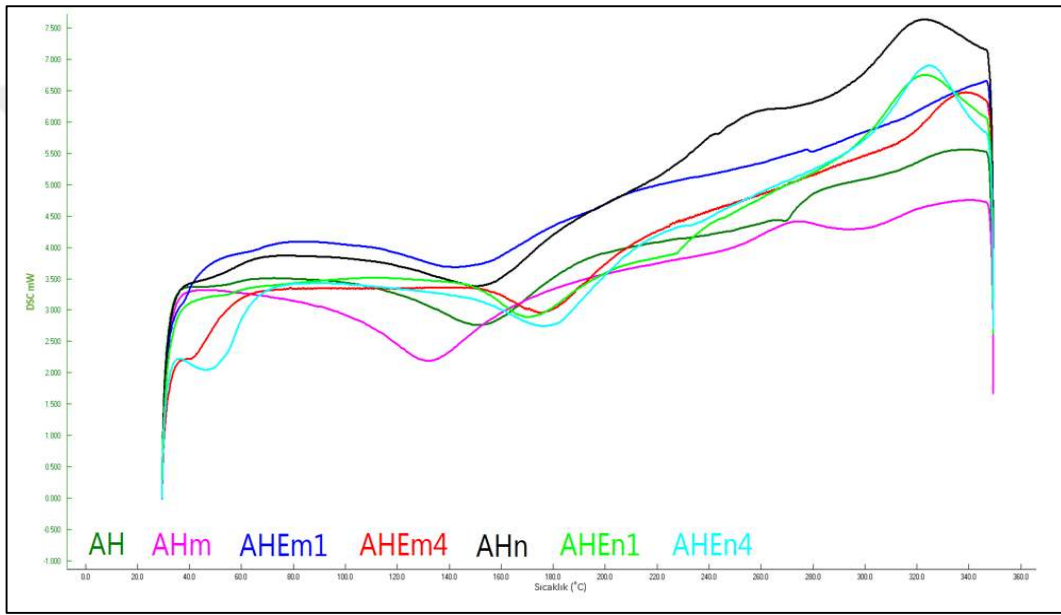
3.3.4.1. DSC Analizleri

- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin CMF ve CNF Üretiminde Optimum Enzimatik Muamele ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen DSC Analizleri

Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur lifi ve optimum enzim muamelesi sonucu elde edilen

CMF ile CNF örneklerinin DSC grafikleri Şekil 3.56’da, elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları ise Çizelge 3.22’de verilmiştir.

Şekil 3.56 incelendiğinde, optimum enzim muamelesi ve sonrasında gerçekleştirilen homojenleştirme işleminin termal kararlılığı değiştirdiği görülmektedir. Optimum CNF ürünlerinin (AHEn1 ve AHEn4) termal kararlılığının ağartılmış hamur lifine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. T₁ bozunma sıcaklıklarındaki artış bu yorumu desteklemektedir (Çizelge 3.22). Ayrıca optimum hemiselülaz enzim uygulaması sonucu elde edilen CNF örneğinin (AHEn1) T₁ ve T₂ olmak üzere iki farklı bölgede bozunma sıcaklığı gösterdiği görülmektedir.



Şekil 3.56. AH ile CMF (AHm, AHEn1, AHEn4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin DSC analizleri.

Çizelge 3.22’deki sayısal veriler incelendiğinde ise, AH’a uygulanan homojenleştirme işlemlerinin yapıyı değiştirerek bozunma sıcaklığını düşürdüğü AHm ve AHN numunlerinden görülmektedir. Fakat enzim muamelesi sonucu yapılan homojenleştirme işlemlerinin ise gerek CMF gerekse CNF ürünlerinde bozunma sıcaklığını artırdığı görülmektedir. Özellikle selülaz enzimi, ağartılmış hamur lifine uygulandıktan sonra selülozdaki glukoz birimlerine etki ederek kristallik oranını değiştirmiş, bu değişim homojenleştirme aşamasında da devam ederek bozunma sıcaklığının hem CMF (AHEn4) hem de CNF (AHEn4) ürünlerinde arttığı gözlenmiştir. Enzim uygulama aşamasından CNF üretim aşamasına kadar olan süreç genel anlamda incelendiğinde, selülaz enziminin hemiselülaz enzimine oranla daha etkili olduğu ve termal kararlılığı

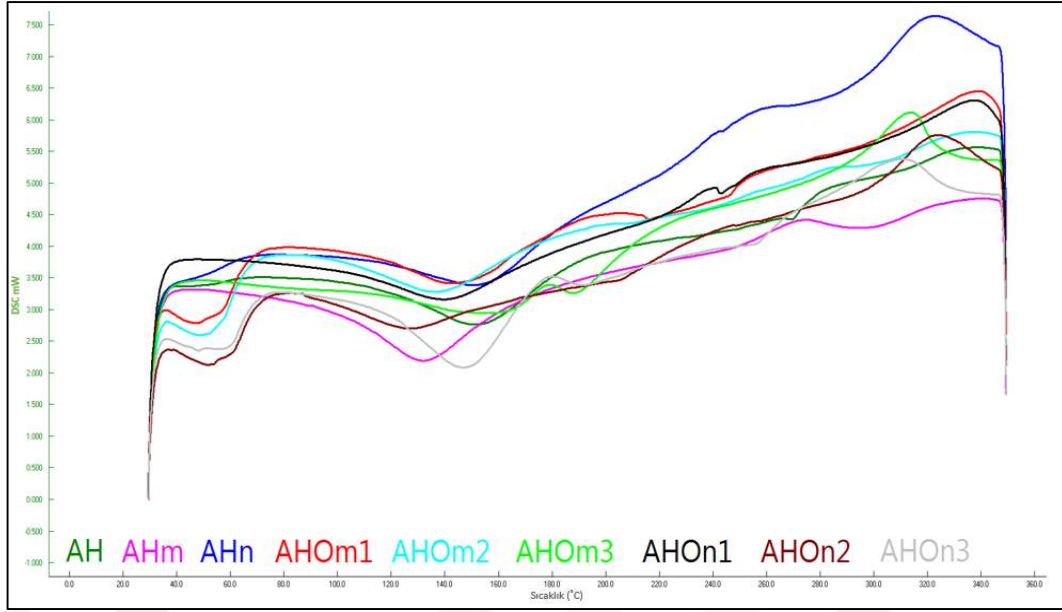
daha fazla artırdığı söylenebilir.

Çizelge 3.22. AH ile ve CMF (AHm, AHEm1, AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin bozunma sıcaklıkları.

Örnek	T ₁ (°C)	ΔH ₁ (mJ/mg)	T ₂ (°C)	ΔH ₂ (mJ/mg)
AH	152.4	71.9	269.5	0.80
AHm	130.7	116.0	-	-
AHEm1	144.9	84.1	-	-
AHEm4	176.3	40.9	-	-
AHn	151.1	32.7	-	-
AHEn1	170.4	32.7	227.9	4.03
AHEn4	178.3	57.6	-	-

- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen DSC Analizleri

AH ile TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen CMF (AHm, AHOm1, AHOm2, AHOm3) ve CNF (AHn, AHOn1, AHOn2, AHOn3) ürünlerinin DSC grafikleri Şekil 3.57’de, elde edilen ürünlerin bozunma sıcaklıkları ise Çizelge 3.23’te verilmiştir. TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin DSC analizlerini gösteren grafik incelendiğinde (Şekil 3.57), oksidasyon işlemini takiben yapılan homojenleştirme işlemi sonrasında ise genel anlamda bozunma sıcaklıklarının azaldığı görülmektedir.



Şekil 3.57. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin DSC analizleri.

Çizelge 3.23'te verilen T_1 bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, CMF örneklerinin ağartılmış hamur lifine göre daha düşük bir sıcaklıkta bozunma gösterdiği, fakat periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen CMF örneğinin (AHOm3) ise daha yüksek bir sıcaklıkta bozunma gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 3.23. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur lifi ile TEMPO, PINO ve Periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin bozunma sıcaklıkları.

Örnek	T_1 (°C)	ΔH_1 (mJ/mg)	T_2 (°C)	ΔH_2 (mJ/mg)
AH	152.4	71.9	269.5	0.80
AHm	130.7	116.0	-	-
AHOn1	143.5	61.7	-	-
AHOn2	136.2	67.6	-	-
AHOn3	155.0	30.4	-	-
AHn	151.1	32.7	-	-
AHOn1	140.3	62.7	243.7	2.28
AHOn2	126.6	36.1	204.9	11.6
AHOn3	146.0	145.0	256.1	13.0

DSC sonuçları genel olarak incelendiğinde ise, ön muamele işlemlerinin selülozun halka yapısında meydana getirdiği deformasyon sonucu polimerizasyon derecesini etkileyerek kristallik/amorfluk oranını değiştirmiş, bu değişim de termal kararlılığı etkilemiştir.

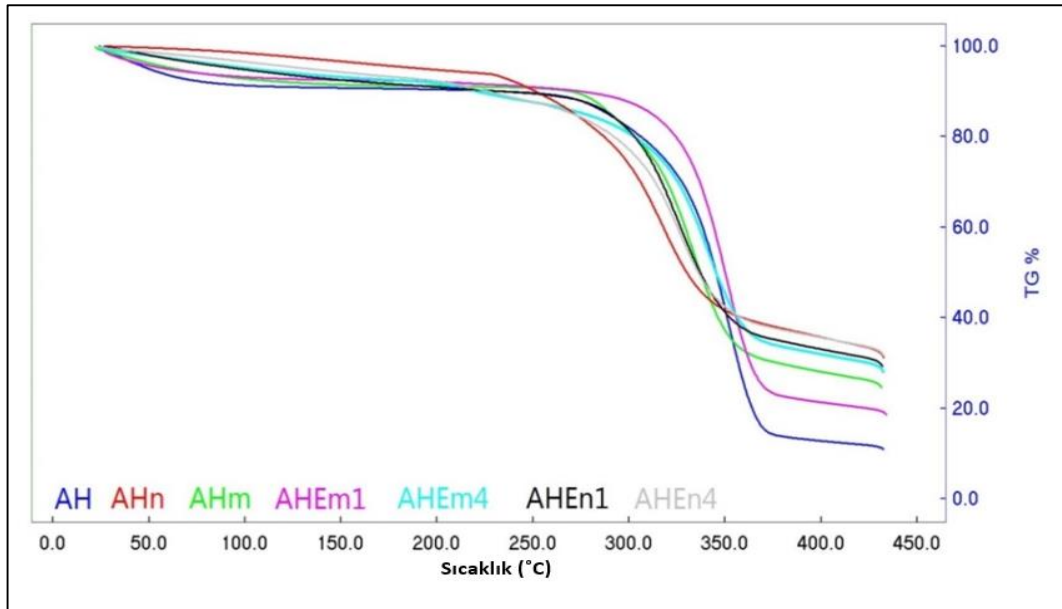
Homojenleştirme işlemlerinde örneklerin homojenizatördeki odacıklardan (200 - 100 µm) geçişi sonrası kristallik oranının azaldığı ve buna bağlı olarak bozunma sıcaklığının bir miktar düştüğü gözlenmiştir. Homojenizasyon işleminde hücre tipi ve hücrelerden geçiş sayısına göre elde edilen ürünlerdeki kristallik/amorfluk oranının değiştiği söylenebilir. CMF ve CNF ürünleri karşılaştırıldığında ise, enzimatik muamele sonucu elde edilen örneklerde nano yapıların, oksidasyon işlemi sonucu elde edilen örneklerde de mikro yapıların termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

3.3.4.2. TGA Analizleri

- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin CMF ve CNF Üretiminde Optimum Enzimatik Muamele ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen TGA Analizleri

AH ve optimum enzim muamelesi sonucu elde edilen CMF ile CNF örneklerinin TGA grafikleri Şekil 3.58’de, bozunma miktarları ise Şekil 3.59’da verilmiştir.

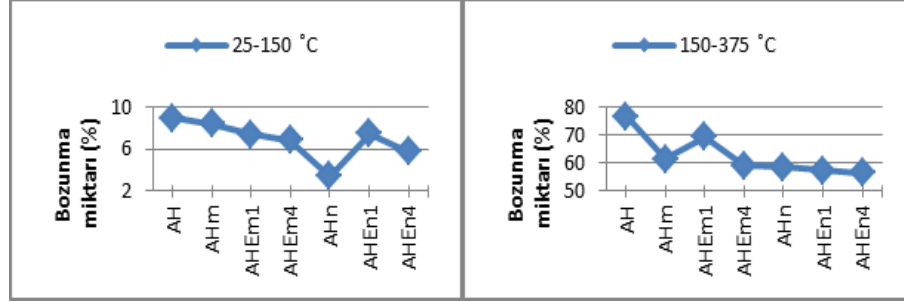
Şekil 3.58’deki TGA grafiği incelendiğinde, homojenleştirme işleminin genel anlamda termal kararlılığı düşürdüğü görülmektedir. Ancak optimum hemiselüloz enzim uygulaması ve homojenizasyon işlemi sonucu elde edilen AHEm1 örneğinin AH’a göre termal direncinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.58. AH ile CMF (AHm, AHEm1, AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin TGA analizleri.

Şekil 3.59’daki bozunma miktarlarını gösteren grafikler incelendiğinde, homojenleştirme

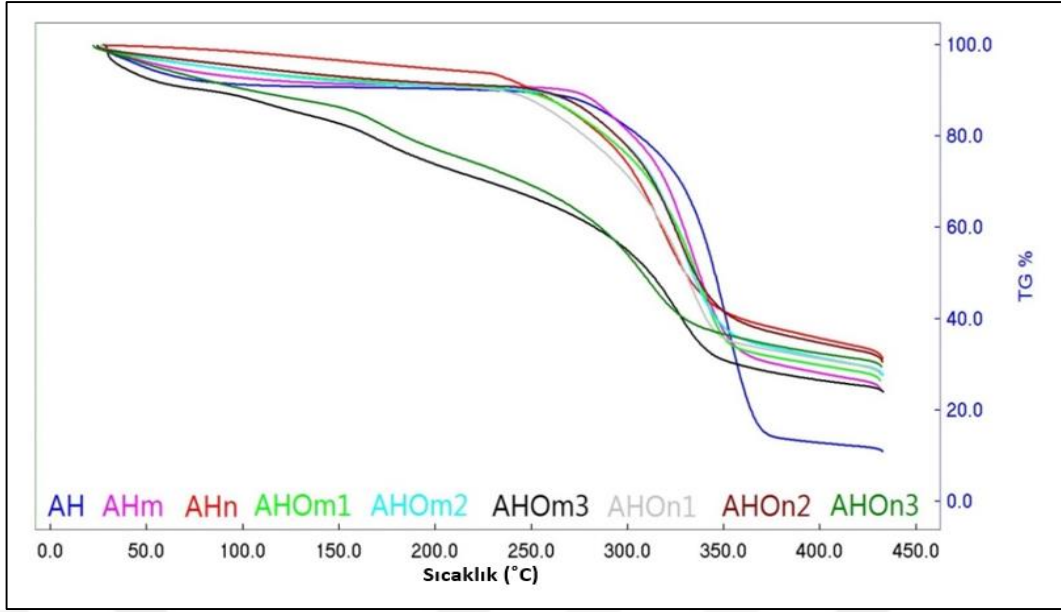
işleminin CMF ve CNF ürünlerinde AH'a göre birinci (25-150°C) ve ikinci (150-375°C) bölgede daha az kütle kaybına, üçüncü bölgede (375-430°C) ise daha fazla kütle kaybına yol açtığı görülmektedir. Homojenizasyon işlemi ile yapı parçalandıkça bozunma oranı düşmekte ve buna bağlı olarak yapıdaki selüloz oranı da azalmaktadır [201].



Şekil 3.59. AH ile CMF (AHm, AHEm1, AHEm4) ve CNF (AHn, AHEn1, AHEn4) ürünlerinin bozunma miktarları.

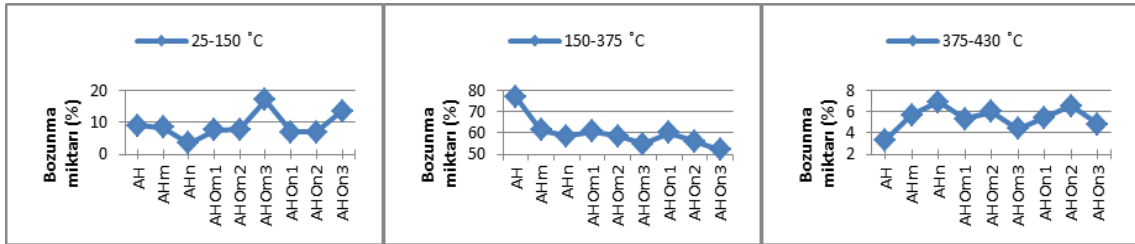
- Ağartılmış Soda-NaBH₄ Hamur Liflerinin TEMPO, PINO ve Periyodat Oksidasyonları Sonrasında ve Homojenleştirme Kademelerinde Gerçekleştirilen TGA Analizleri

AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF (AHm, AHOm1, AHOm2, AHOm3) ve CNF (AHn, AHOn1, AHOn2, AHOn3) ürünlerinin TGA grafikleri Şekil 3.60'ta, elde edilen ürünlerin bozunma miktarları ise Şekil 3.61'de verilmiştir. Oksidasyon işlemlerini takiben yapılan homojenleştirme işlemleri sonrasında elde edilen CMF ve CNF ürünlerinde genel anlamda termal kararlılığın düştüğü görülmektedir. Homojenleştirme işlemi sırasında odacıklardan geçiş sayısına göre yapıda deformasyon meydana gelmekte ve buna bağlı olarak daha amorf bir yapı oluşmakta, bu da termal kararlılığı düşürmektedir. DSC sonuçlarındaki homojenleştirme sonrası T₁ ve T₂ bozunma sıcaklıklarında meydana gelen düşüş ve reoloji sonuçlarında viskozite değerlerinde gözlenen düşüş bu yorumu desteklemektedir. Tüm CMF ve CNF oksidasyon ürünleri karşılaştırıldığında periyodat oksidasyonunun mikro ve nano yapılarının termal kararlılığının diğer oksidasyon ürünlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 3.60).



Şekil 3.60. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin TGA analizleri.

Şekil 3.61’de TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonrası elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin bozunma miktarlarını gösteren grafikler incelendiğinde, enzim muamelesi sonrası elde edilen mikro ve nano yapılarıdakine benzer şekilde ikinci bölgede kütle kaybı düşmüş, üçüncü bölgede ise kütle kaybı artmıştır. Su ve düşük molekül ağırlıklı yapıların uzaklaştığı birinci bölgede (25-150°C) ise mikro ve nano yapıların kütle kayıplarında değişimler olduğu görülmektedir.



Şekil 3.61. AH ile TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyonları sonucu elde edilen CMF ve CNF ürünlerinin bozunma miktarları.

3.4. OPTİMUM CNF VE CNF-OX KATKILI KAĞITLARA UYGULANAN TESTLER

3.4.1. Mekanik Özellikler

Çalışma kapsamında atık ekin saplarından soda- NaBH_4 kimyasal pişirme yöntemiyle elde edilen liflerin ağartma işlemi ve farklı enzimatik ve oksidasyon ön muamele işlemlerini

takiben yüksek basınçlı homojenizatörden geçirilmeleriyle elde edilen CNF/CNF-OX'ler seri üretimde kullanılan atık kağıt liflerine ilave edildiğinde mukavemet özellikleri geliştirilmiş ambalaj kağıdı ve kartonların üretimi hedeflenen amaç doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

3.4.1.1. *Kopma Direnci*

Çalışma kapsamında aynı gramajlarda (90 g/m^2) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) mihver kağıtları (15.2 Nm/g), atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) fluting kağıtlarına (19.1 Nm/g) göre daha düşük kopma indis değeri vermiştir. Elde edilen sonuçlar literatür çalışmalarıyla paralellik göstermekte olup, [189] mihver kağıtlarının daha düşük kopma indis değerleri vermesi hammadde kaynağı olarak kullanılan gri ve beyaz kağıtlarının yapıda daha fazla dolgu maddesi içermesi ile açıklanabilir [240]. Her iki kağıdın kopma indis değerleri arasındaki farklılık çok büyük olmamakla birlikte bunun mihver kağıt üretiminde kullanılan gri ve beyaz atık kağıtlarında dolgu maddesinin kopma direnci üzerindeki olumsuz etkisini minimize eden kuru direnç artırıcı katkı maddelerinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir [240].

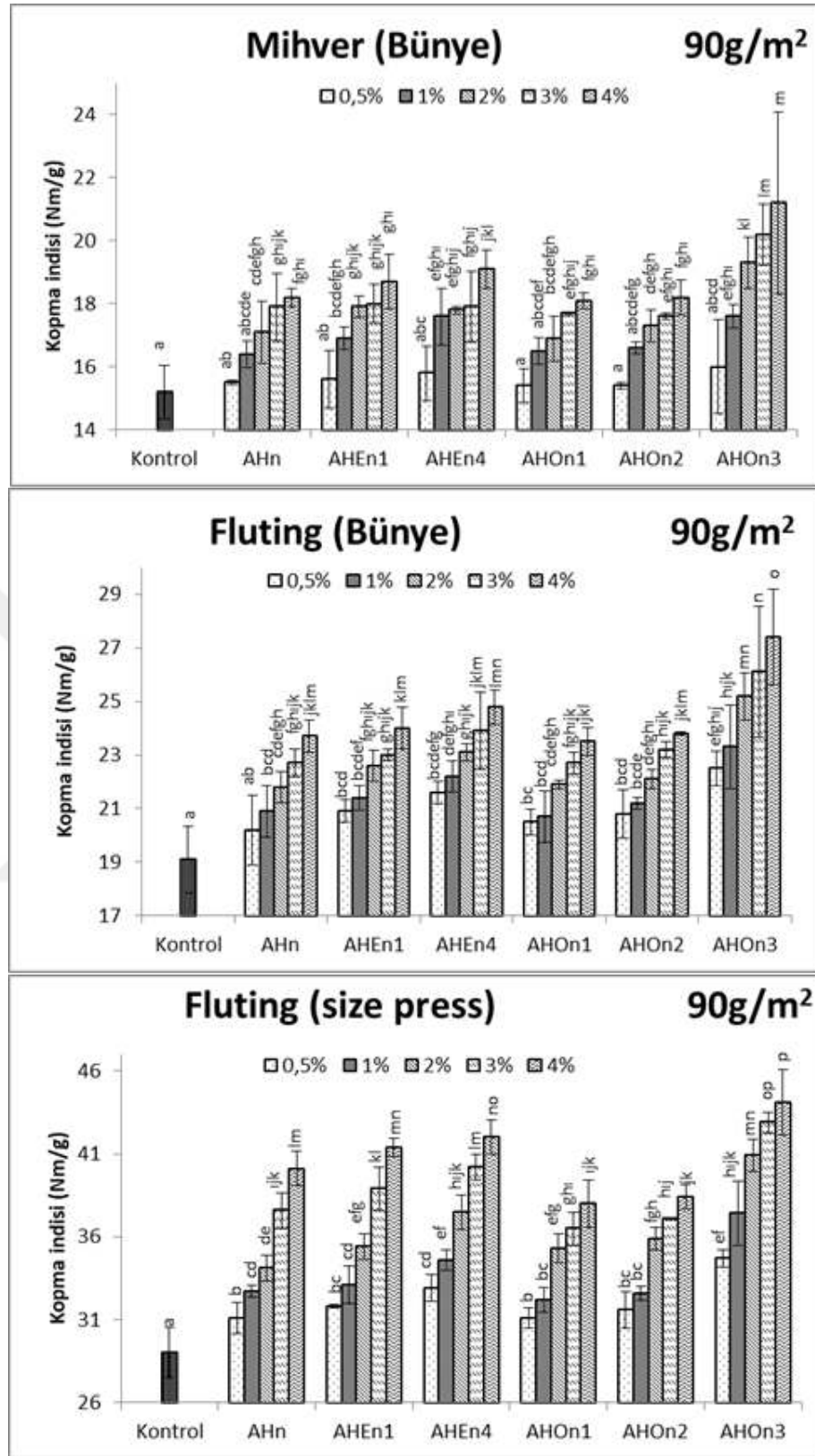
Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin (kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde) daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmalarına bağlı olarak lifler arasındaki bağlantı miktarını artırarak kopma indis değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir (Şekil 3.62) [241]–[244]. Artan CNF/CNF-OX konsantrasyonu ise lifler arasında daha fazla hidrojen bağı oluşumuna sebebiyet vermesi dolayısıyla kopma indis değerlerini artırmıştır.

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m^2 gramajında üretilen kontrol mihver (15.2 Nm/g) ve fluting hamur liflerine (19.1 Nm/g) bünyeden eklenmesi ile kopma indis değerleri sırasıyla $15.4\text{--}21.2 \text{ Nm/g}$ ve $20.2\text{--}27.4 \text{ Nm/g}$ aralığında gözlemlenmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (29.0 Nm/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise kopma indis değerleri $31.1\text{--}44.1 \text{ Nm/g}$ aralığında değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (49.3 Nm/g) size press kısmında

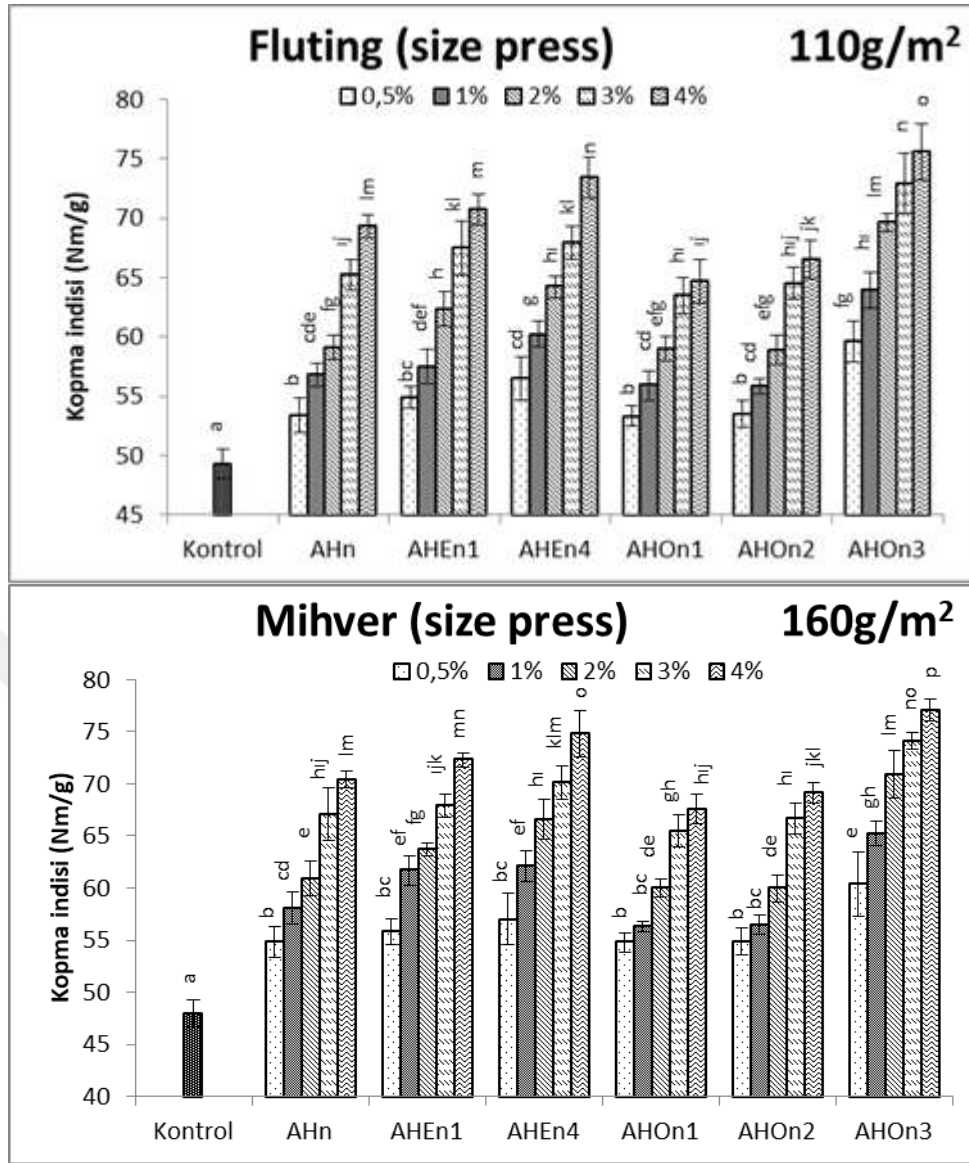
eklenmesi durumunda ise kopma indis değerleri 53.3-75.6 Nm/g aralığında ve 160 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (48.0 Nm/g) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise kopma indis değerleri 54.8-77.1 Nm/g aralığında değişim göstermiştir.

90 g/m² gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden eklenmesiyle kopma indis değerlerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%39.2) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%43.3) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek kopma indis değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%52.2) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 110 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek kopma indis değeri değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%53.3) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise en yüksek kopma indis değeri kontrol mihver hamur liflerine %4 AHOn3 (%60.5) ilave edildiğinde elde edilmiştir.

Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların kopma indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.001).



Şekil 3.62. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların kopma direnci üzerine etkisi.



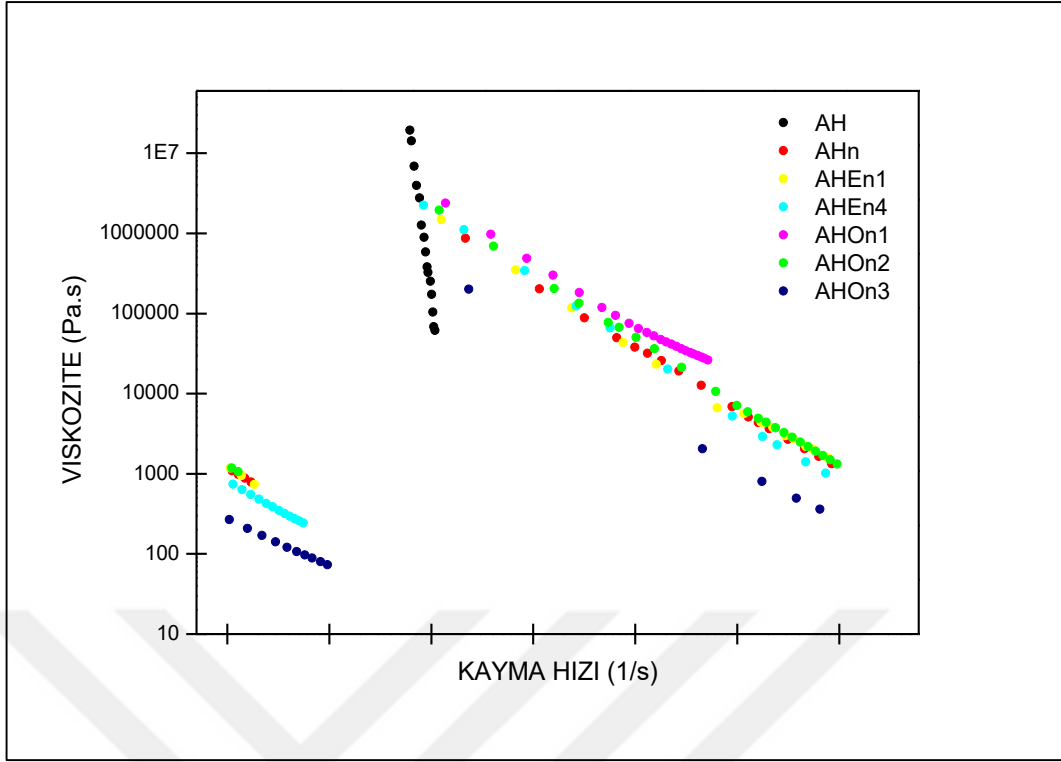
Şekil 3.62. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların kopma direnci üzerine etkisi.

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi sonucunda kopma indis değerlerinde meydana gelen artışlar, kontrol mihver hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir. Bu durum mihver kağıtlarının yapıda daha fazla dolgu maddesi içermesiyle ve dolgu maddelerinin ise lif-CNF arasındaki interfiber bağları azaltmasıyla açıklanabilir. Benzer bir çalışmada CNF'nin farklı atık kağıt lifleri üzerindeki etkisini görmek amacıyla, okaliptüs kraft hamur liflerinden elde edilen CNF %10 oranında atık karton hamur liflerine, atık yazı ve baskı kağıdı hamur liflerine ve atık gazete kağıdı hamur liflerine ilave edildiğinde kopma indis değeri; atık karton hamur liflerinden elde edilen kağıtlarda %97, atık yazı ve baskı

kağıdı hamur liflerinden elde edilen kağıtlarda %96 ve atık gazete kağıdı hamur liflerinden elde edilen kağıtlarda ise %20 oranında artış göstermiştir [245].

Öte yandan çalışma kapsamında %0.5 CNF/CNF-OX kullanımıyla kağıtların kopma indis değerlerindeki artış, mihver kağıtlarında fluting kağıtlarına nazaran daha düşük olmakla birlikte artan CNF/CNF-OX konsantrasyonu bu düşüş oranı azalma göstermektedir. Elde edilen bu sonuç ise her iki kağıt türünde de tüm denemelerde aynı oranda kullanılan katyonik nişasta ve kolloidal silikanın CNF/CNF-OX'nin tutunmasına katkı sağladığı ve artan CNF/CNF-OX konsantrasyonuna bağlı olarak maksimum oranda CNF/CNF-OX'nin etkin bir şekilde kağıdın yapısında tutunduğunu göstermektedir. Çalışma kapsamında elde edilen bu sonuçlara benzer bir şekilde okalıptüs kraft hamur liflerinden elde edilen CNF farklı oranlarda (%0.5-12) atık gazete kağıdı ve atık magazin (fazlaca dolgu maddesi içermekte) kağıdı içeren hamur karışımlarına (70/30, 60/40, 50/50 ve 30/70) ilave edildiğinde üretilen kağıtların kopma direncindeki artışın hamur karışımında artan atık magazin kağıdı kullanımıyla azaldığı, bu azalma oranının artan CNF konsantrasyonu ile düşüş gösterdiği tespit edilmiştir [240].

Yapılan bir çalışmada ağartılmış okalıptüs hamur liflerine %3, 6 ve 9 oranlarında CNF ilavesi ile kopma indis değerlerinde sırasıyla %25, 67 ve 100 oranlarında artışlar tespit edilmiştir. [246]. Ağartılmış iğne yapraklı kraft hamur liflerinden elde edilen CNF atık karton kağıt hamur liflerine %1.5, 3, 4.5 ve 6 oranında ilave edildiğinde kopma direnci %6.6, 19.2, 24.2 ve 34.6 oranında artış göstermiştir [247]. Farklı hammadde kaynaklarından elde edilen CNF'ler %1-5 oranında atık gazete kağıdı hamur liflerine ilave edildiğinde ise elde edilen kağıtların kopma direncinde %35'e varan oranlarda artışlar gözlemlenmiştir [248]. Ayrıca atık karton kağıtlarından elde edilen hamur liflerine ağartılmış okalıptüs kraft hamurundan ve ağartılmış çam hamurundan üretilen CNF'ler %4.5 oranında ilave edildiğinde kopma direncinde %45'e varan oranlarda artışlar tespit edilmiştir [156]. Atık karton kağıdı hamur liflerine %2 oranında CNC (kristal nanoselüloz) ve kimyasal olarak modifiye edilen CNC'ler ilave edildiğinde ise kontrol kağıtlarına göre kopma direnci, %20.5-40.3 oranlarında artış göstermiştir [249]. AHOn3 numuneleri en düşük viskozite değerine sahip olmaları (Şekil 3.63) dolayısıyla her iki atık kağıt lifinde kopma indis değerlerini en yüksek oranlarda artırmışlardır. Viskozitesi en düşük olan AHOn3'in lifler arasında daha homojen dağılarak hidrojen bağı sayısını artırdığı ve böylelikle daha yüksek kopma indis değerinin elde edilmesine imkan tanıdığı tespit edilmiştir [250].



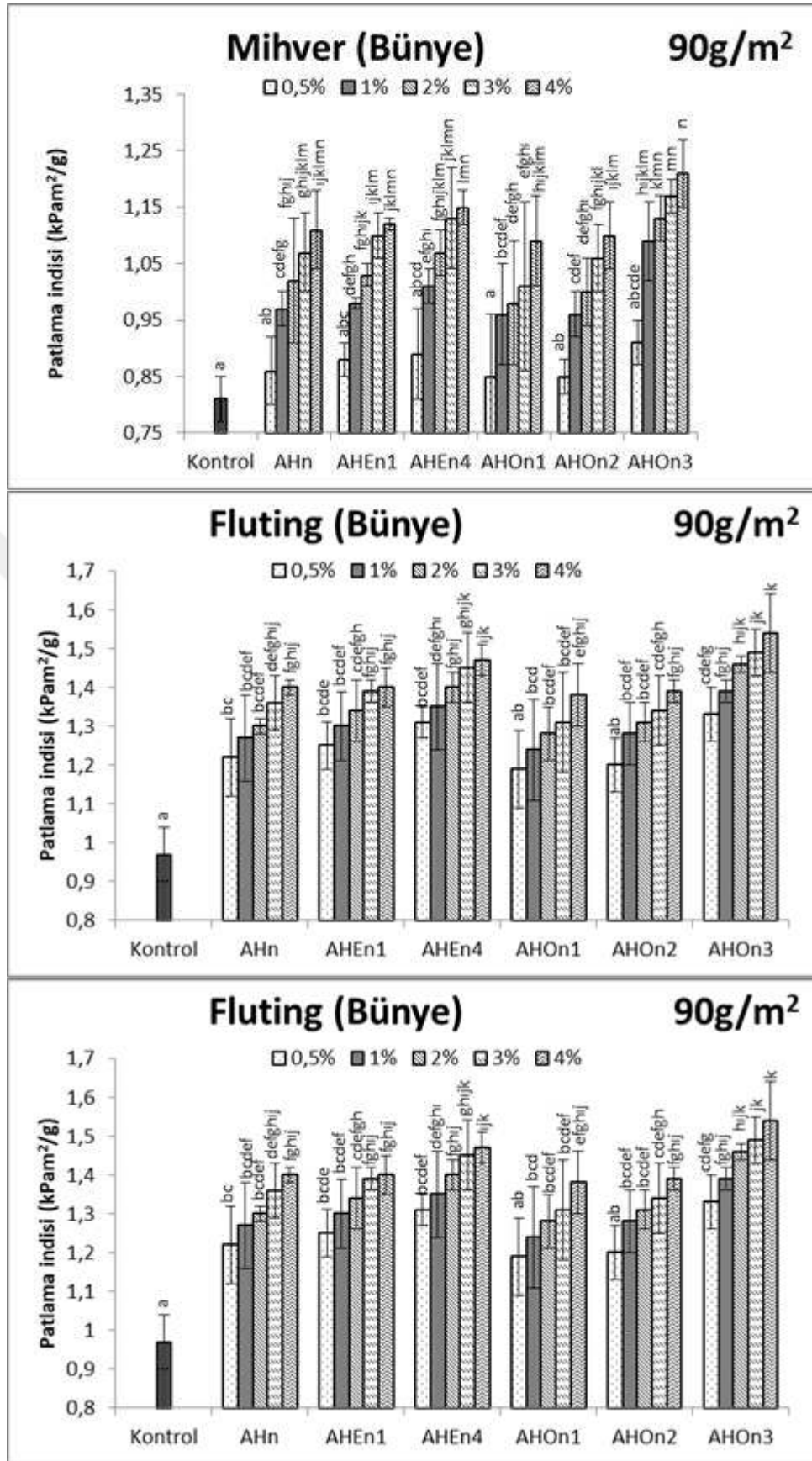
Şekil 3.63. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin viskozite değerleri.

3.4.1.2. Patlama Direnci

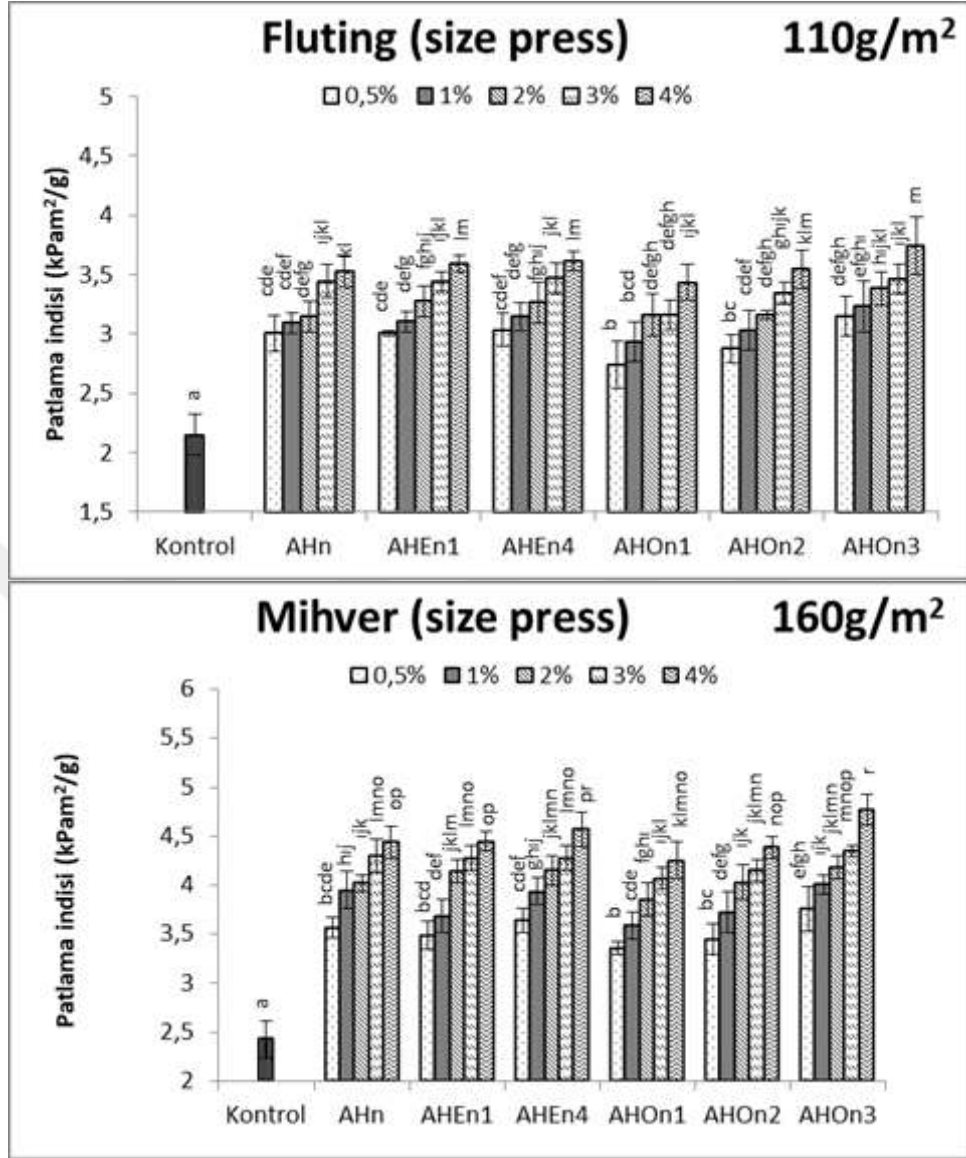
Aynı gramajlarda (90 g/m^2) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen mihver (kontrol) kağıtları, atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen fluting (kontrol) kağıtlarına göre daha düşük (%19.8) patlama indis değeri vermiştir. Mihver kağıtlarının daha düşük patlama indis değerleri vermesi hammadde kaynağı olarak kullanılan gri ve beyaz kağıtlarının yapıda daha fazla dolgu maddesi içermesi ile açıklanabilir [240]. Kopma direncine paralel bir şekilde farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'ler kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde patlama indis değerlerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.64). Patlama direnci lifler arası bağlantı miktarına, bireysel lif sağlamlığına bağlı olup, kağıdın makine yönü ve enine yön sağlamlık oranından ve kağıdın uzama miktarından etkilenir [242]. Dolayısıyla bu çalışmada farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde patlama indis değerlerini artırması artan lifler arası bağlantı miktarı ile açıklanabilir.

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver (0.81 kPam²/g) ve fluting hamur liflerine (0.97 kPam²/g) bünyeden eklenmesi ile patlama indis değerleri sırasıyla 0.85-1.21 kPam²/g ve 1.19-1.54 kPam²/g aralığında gözlemlenmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (1.54 kPam²/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise patlama indis değerleri 2.04-2.65 kPam²/g aralığında değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (2.15 kPam²/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise patlama indis değerleri 2.74-3.74 kPam²/g aralığında ve 160 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (2.43 kPam²/g) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise patlama indis değerleri 3.36-4.77 kPam²/g aralığında değişim göstermiştir.





Şekil 3.64. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların patlama direnci üzerine etkisi.



Şekil 3.64. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-
OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların patlama direnci
üzerine etkisi.

90 g/m² gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden eklenmesiyle patlama indis değerlerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%48.9) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%59.1) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek patlama indis değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%72.5) ilave edildiğinde

elde edilmiştir. 110 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek patlama indis değeri değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%74.2) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise en yüksek patlama indis değeri kontrol mihver hamur liflerine %4 AHOn3 (%96.3) ilave edildiğinde elde edilmiştir.

Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların patlama indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.001).

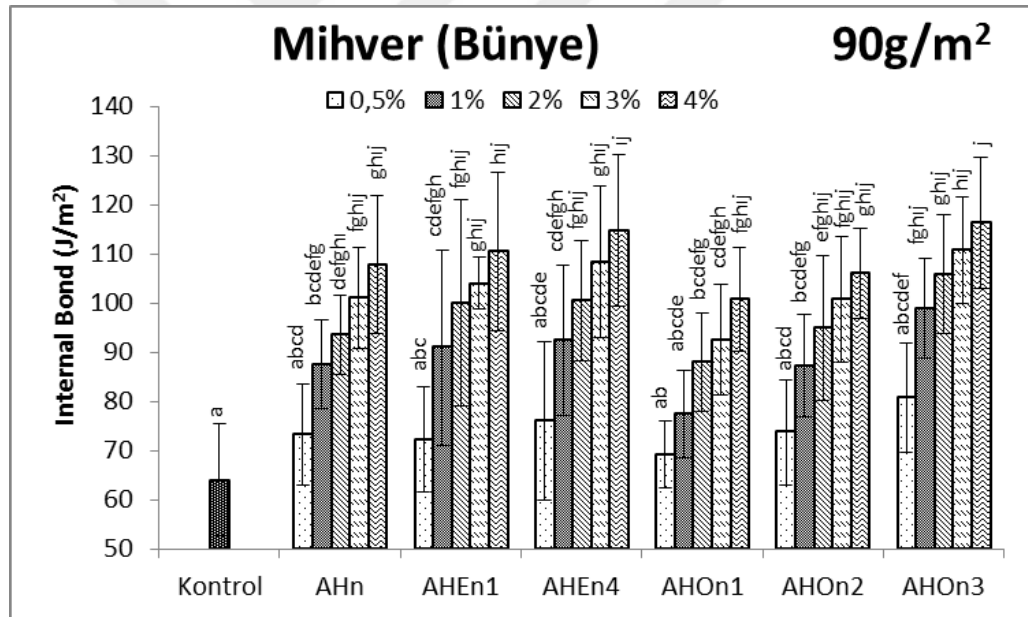
Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi sonucunda patlama indis değerlerinde meydana gelen artışlar, kontrol mihver hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir. Bu durum mihver kağıtlarının yapıda daha fazla dolgu maddesi içermesiyle ve dolgu maddelerinin ise lif-CNF arasındaki interfiber bağları azaltmasıyla açıklanabilir. Benzer bir çalışmada CNF'nin farklı atık kağıt lifleri üzerindeki etkisini görmek amacıyla, okalıptüs kraft hamur liflerinden elde edilen CNF, %10 oranında atık karton hamur liflerine, atık yazı ve baskı kağıdı hamur liflerine ve atık gazete kağıdı hamur liflerine ilave edildiğinde patlama indis değeri atık karton hamur liflerinden elde edilen kağıtlarda %133, atık yazı ve baskı kağıdı hamur liflerinden elde edilen kağıtlarda %101 ve atık gazete kağıdı hamur liflerinden elde edilen kağıtlarda ise %26 oranında artış göstermiştir [245].

Ayrıca kopma direncine paralel bir şekilde, diğer CNF/CNF-OX'lere nazaran AHOn3'ün daha düşük viskozite değerine sahip olması dolayısıyla (Şekil 3.63) lifler arasında daha homojen dağılarak hidrojen bağı sayısını artırdığı ve böylelikle daha yüksek patlama indis değerinin elde edilmesine imkan tanıdığı tespit edilmiştir [250]. CNF ilavesinin hamur liflerinin patlama direnci üzerindeki etkisi ise literatürde tartışmalı bir konudur. [242]'e göre küspe hamur liflerine farklı oranlarda CMF eklendiğinde patlama direncinin düştüğünü gözlemlenirken, [246] ise ağartılmış okalıptüs hamur liflerine %3 oranında CNF ilavesi ile patlama indis değerinde %76 oranlarında artış tespit etmişlerdir. Bunun dışında [247], ağartılmış iğne yapraklı kraft hamur liflerinden elde ettikleri CNF'i atık karton kağıt hamur liflerine %1.5, 3, 4.5 ve 6 oranında ilave ettiklerinde patlama direnci

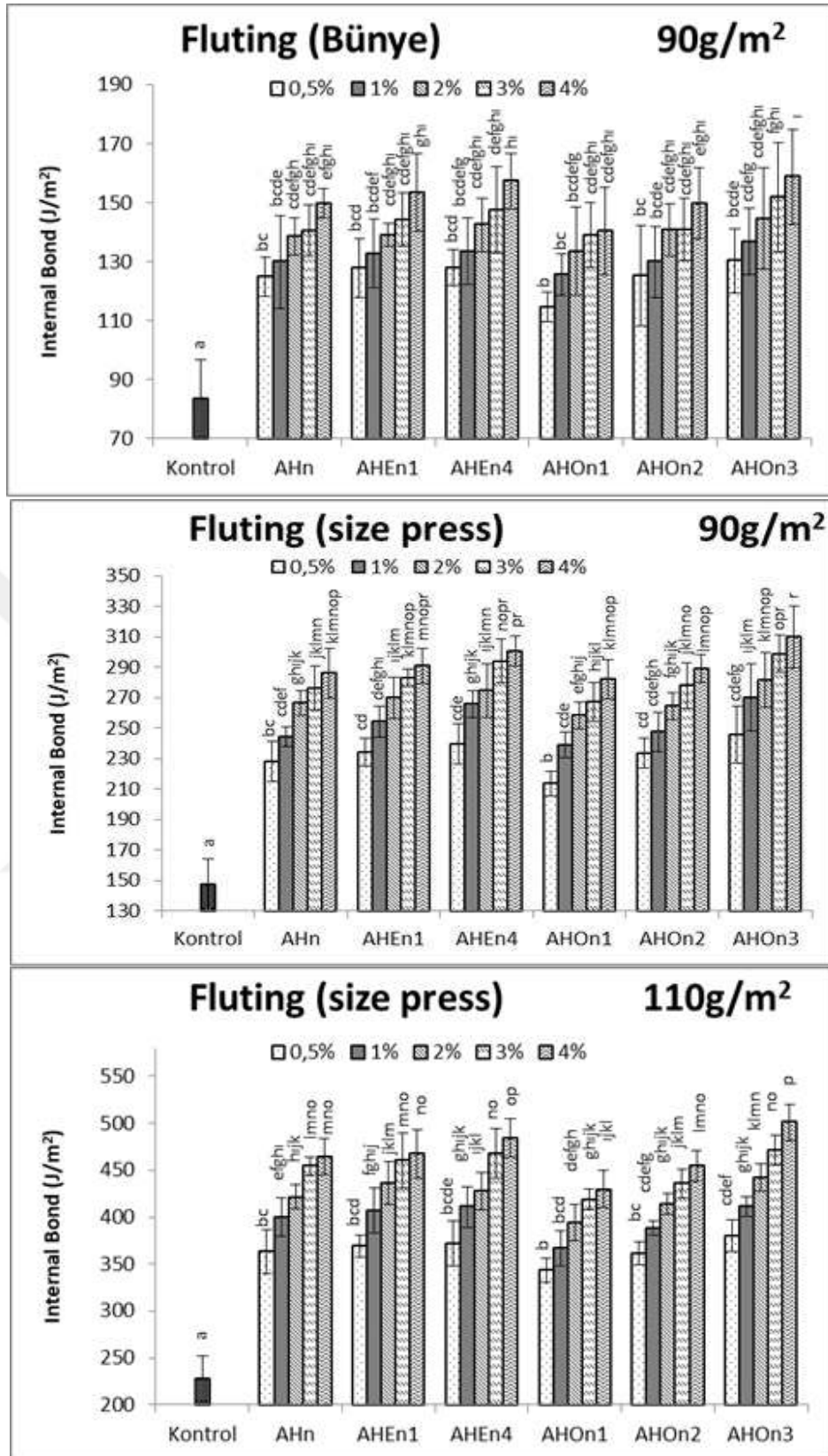
%22.0, 32.3, 39.7 ve 48.6 oranında artış göstermiştir. Ayrıca [156] atık karton kağıtlarından elde ettikleri hamur liflerine ağartılmış okalıptüs kraft hamurundan ürettikleri CNF'leri %4.5 oranında ilave ettiklerinde patlama direncinde %50'ye varan oranlarda, ağartılmış çam hamurundan ürettikleri CNF'i ise %6 oranında kattıklarında %52 oranında artışlar tespit etmişlerdir. [249] ise atık karton kağıdı hamur liflerine %2 oranında CNC (kristal nanoselüloz) ve kimyasal olarak modifiye ettikleri CNC'leri ilave ettiklerinde patlama direnci kontrol kağıtlarına göre %10.8-46.0 oranlarında artış göstermiştir.

3.4.1.3. İç Bağlanma Direnci (Internal Bond)

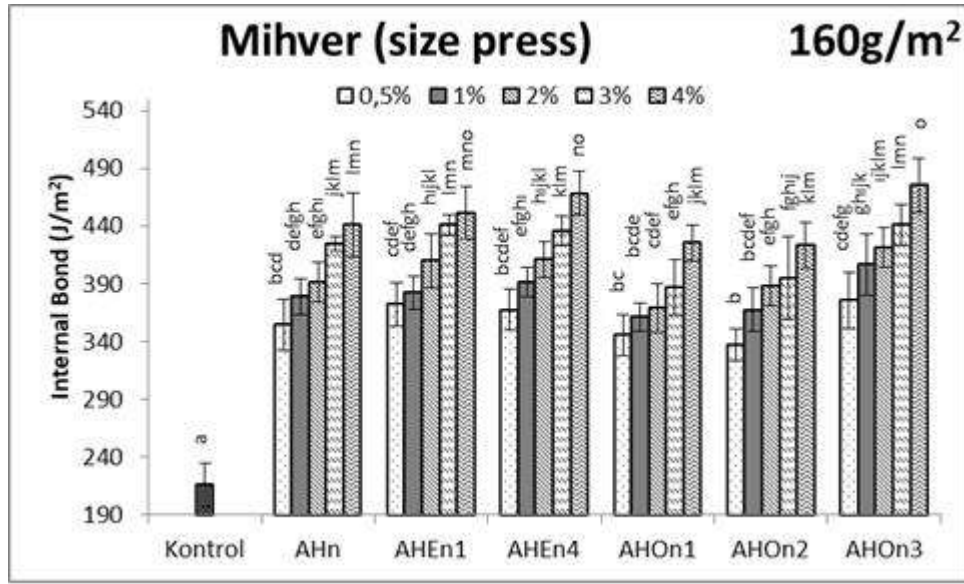
Çalışma kapsamında aynı gramajlarda (90 g/m²) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) mihver kağıtları (64 J/m²), atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) fluting kağıtlarına (83.5 J/m²) göre daha düşük IB değeri vermiştir.



Şekil 3.65. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların IB değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.65. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların IB değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.65. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-
OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların IB değeri üzerine
etkisi.

Gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen mihver kağıtlarında kağıdın formasyonu süresince liflerin yerleşimi dolgu maddesinin varlığından dolayı diğer atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen fluting kağıtlarına göre daha zor olmakta bu ise lifler arası bağ miktarının daha düşük olduğu düşük yoğunlukta ve daha kalın kağıtların üretilmesine sebebiyet vermektedir. Azalan lifler arası bağ miktarı ve düşük yoğunluğun bir göstergesi olarak mihver kağıtları fluting kağıtlarına göre daha düşük IB değeri vermiştir. IB kağıtta önemli bir rol oynar, çünkü zayıf bağlanma mukavemeti, özellikle baskı ve kaplama işlemlerinde delaminasyon ve ayrılma ile sonuçlanır. IB lifler arası bağlantı miktarıyla ve bağ direnciyle yakından ilgilidir. Aynı zamanda, hem kağıt hamuru özelliklerinden hem de kağıt yapım işlemi sırasında kullanılan muamelelerden etkilenmektedir [251]. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'ler (kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde) liflere nazaran daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmalarına bağlı olarak lifler arasındaki bağlantı miktarını artırarak [241]–[244] IB değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir (Şekil 3.65). Artan CNF/CNF-OX konsantrasyonu ise lifler arasında daha fazla hidrojen bağı oluşumuna sebebiyet vermesi dolayısıyla IB değerlerini artırmıştır.

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver (64 J/m²) ve

fluting hamur liflerine (83.5 J/m^2) bünyeden eklenmesi ile IB değerleri sırasıyla 69.3-116.3 J/m^2 ve 114.5-158.8 J/m^2 aralığında gözlemlenmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (147.8 J/m^2) size press kısmında eklenmesi durumunda ise IB değerleri 213.5-310.0 J/m^2 aralığında değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (227.8 J/m^2) size press kısmında eklenmesi durumunda ise IB değerleri 343.0-501.0 J/m^2 aralığında ve 160 g/m^2 gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (216.3 J/m^2) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise IB değerleri 337.3-475.3 J/m^2 aralığında değişim göstermiştir.

90 g/m^2 gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden eklenmesiyle IB değerlerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%81.6) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%90.1) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m^2 gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek IB değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%109.8) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 110 g/m^2 gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek IB değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%120) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m^2 gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise en yüksek IB değeri kontrol mihver hamur liflerine %4 AHOn3 (%119.8) ilave edildiğinde elde edilmiştir.

Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların IB değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p < 0.001$).

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi sonucunda IB değerlerinde meydana gelen artışlar, kontrol mihver hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir. Bu durum mihver kağıtlarının yapıda daha fazla dolgu maddesi içermesiyle ve dolgu maddelerinin ise lif-

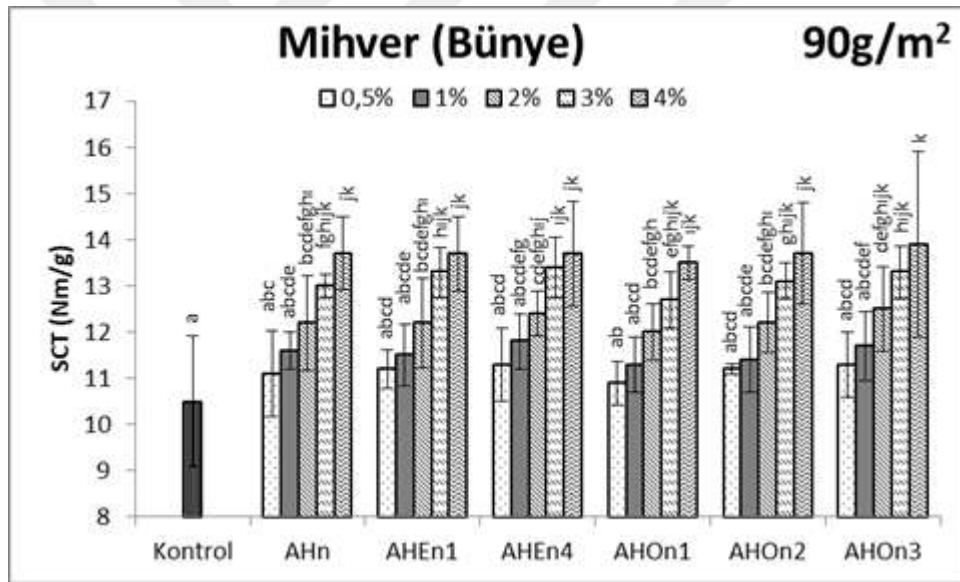
CNF arasındaki interfiber bağları azaltmasıyla açıklanabilir.

AHOn3 numuneleri en düşük viskozite değerine sahip olmaları (Şekil 3.63) dolayısıyla her iki kontrol hamurunda IB değerlerini en yüksek oranlarda artırmışlardır. Viskozitesi en düşük olan AHOn3'in lifler arasında daha homojen dağılarak hidrojen bağı sayısını artırdığı ve böylelikle daha yüksek IB değerinin elde edilmesine imkan tanıdığı tespit edilmiştir [250].

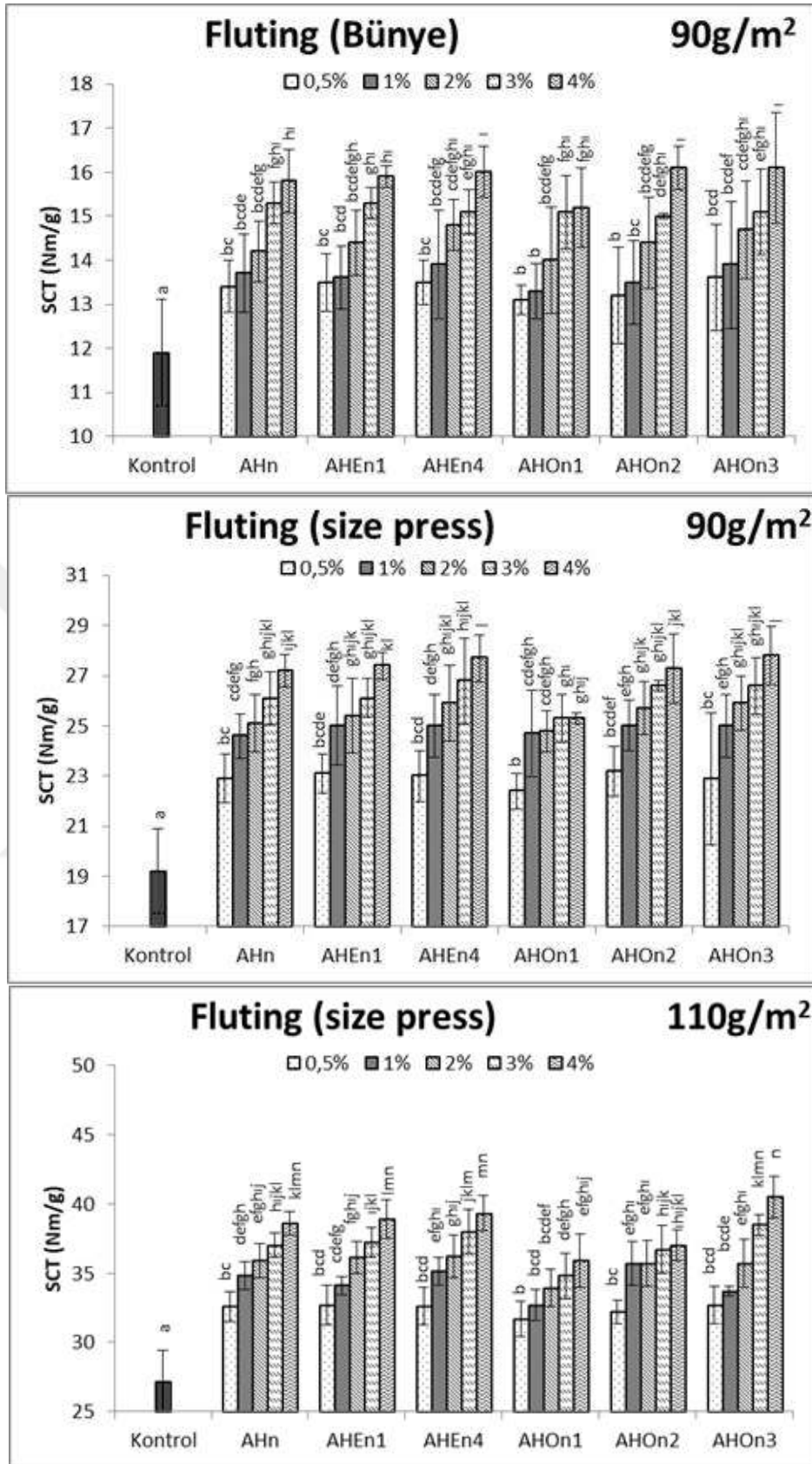
3.4.1.4. Ezilme Testleri

- Short-Span Compression Test (SCT)

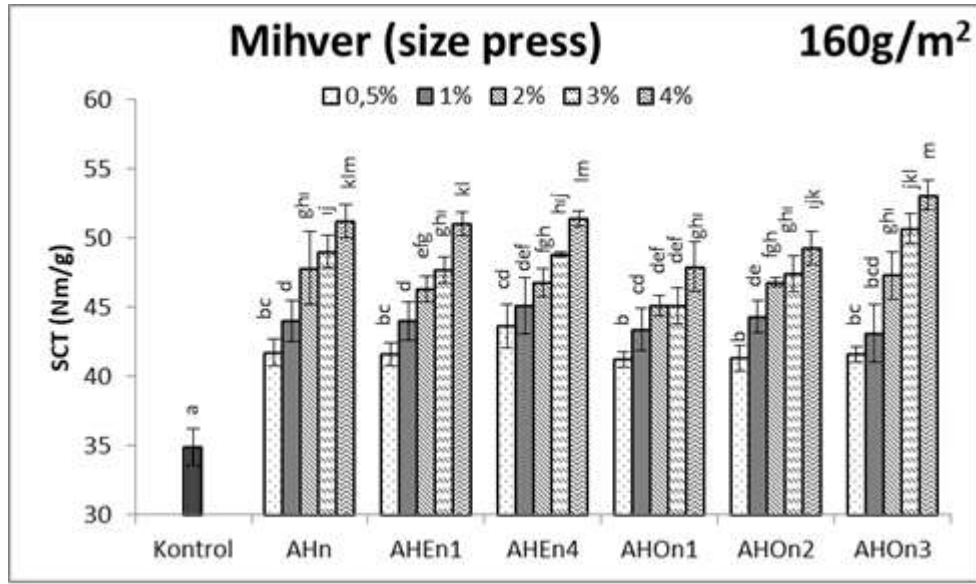
Şekil 3.66'da görüldüğü üzere; aynı gramajlarda (90 g/m²) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen mihver (kontrol) kağıtları, atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen fluting (kontrol) kağıtlarına göre daha düşük (%13.3) SCT değeri vermiştir.



Şekil 3.66. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların SCT değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.66. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların SCT değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.66. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların SCT değeri üzerine etkisi.

Literatür çalışmalarında SCT değerinin kağıdın yoğunluğu ile doğru orantılı olarak değişim gösterdiği belirtilmekte olup [252] gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen mihver kağıtlarında dolgu maddesinin varlığından dolayı diğer atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen fluting kağıtlarına göre kağıdın formasyonu süresince liflerin yerleşimi daha zor olmakta bu ise lifler arası bağ miktarının daha düşük olduğu düşük yoğunlukta ve daha kalın kağıtların üretilmesine sebebiyet vermektedir.

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde SCT değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir (Şekil 3.66). Elde edilen bu sonuç CNF modifikasyonlu kağıtların kontrol kağıtlarına nazaran daha yüksek yoğunluk değerleri vermesi ile ilişkilendirilebilir.

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver (10.5 Nm/g) ve fluting hamur liflerine (11.9 Nm/g) bünyeden eklenmesi ile SCT değerleri sırasıyla 10.9-13.9 Nm/g ve 13.1-16.1 Nm/g aralığında gözlemlenmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (19.2 Nm/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise SCT değerleri 22.4-27.8 Nm/g aralığında

değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (27.2 Nm/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise SCT değerleri 31.7-40.5 Nm/g aralığında ve 160 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (34.9 Nm/g) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise SCT değerleri 41.2-53.1 Nm/g aralığında değişim göstermiştir.

90 g/m² gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden eklenmesiyle SCT değerlerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%31.9) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%35.4) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek SCT değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%45.1) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 110 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek SCT değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%49.1) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise en yüksek SCT değeri kontrol mihver hamur liflerine %4 AHOn3 (%52.0) ilave edildiğinde elde edilmiştir.

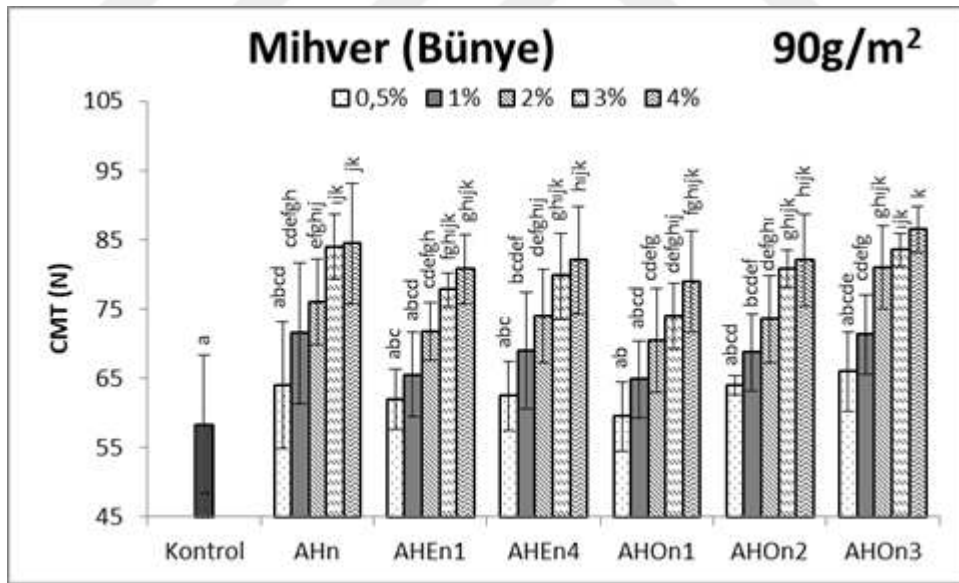
Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların SCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.001).

[247] ise ağartılmış iğne yapraklı kraft hamur liflerinden elde ettikleri CNF'i atık karton kağıt hamur liflerine %1.5, 3, 4.5 ve 6 oranında ilave ettiklerinde SCT değeri %12.3, 16.3, 19.0 ve 23.4 oranında artış göstermiştir. [156] ise atık karton kağıtlarından elde ettikleri hamur liflerine ağartılmış okalıptüs kraft hamurundan ve ağartılmış çam hamurundan ürettikleri CNF'leri %4.5 oranında ilave ettiklerinde SCT değerinde %40'a varan oranlarda artışlar tespit etmişlerdir. Ayrıca atık gazete kağıdı ve eski oluklu mukavva liflerine yine bu lif kaynaklarından TEMPO oksidasyonu sonrasında elde ettikleri CNF'leri %1, 2 ve 3 oranında kattıklarında SCT değeri %20'ye varan oranlarda artış göstermiştir [253].

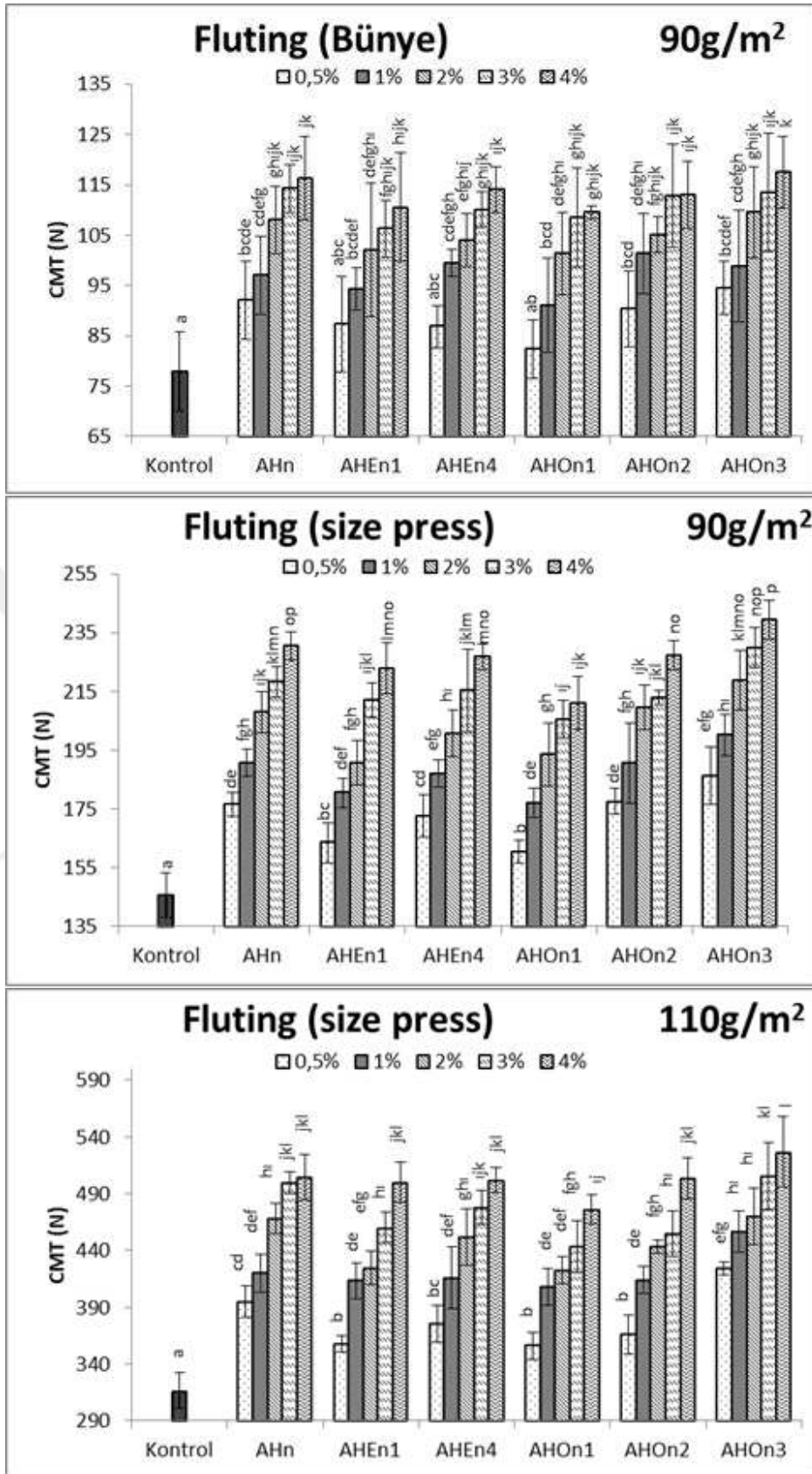
- Concora Medium Test (CMT)

Şekil 3.67’de aynı gramajlarda (90 g/m^2) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) mihver kağıtları (58.3 N), atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) fluting kağıtlarına (78 N) göre daha düşük CMT değeri vermiştir. [254] tarafından eski oluklu mukavvalardan 120 g/m^2 gramajında üretilen kağıtlarda CMT değeri 64.5 N olarak kaydedilmiştir. Çalışma kapsamında kontrol mihver ve fluting kağıtlarından elde edilen CMT değerleri diğer literatür çalışmalarıyla da benzerlik göstermekte olup [255], [256] atık kağıt lifleri kullanılarak daha yüksek CMT değerlerinin (145 N) elde edildiği çalışmalar da mevcuttur [257].

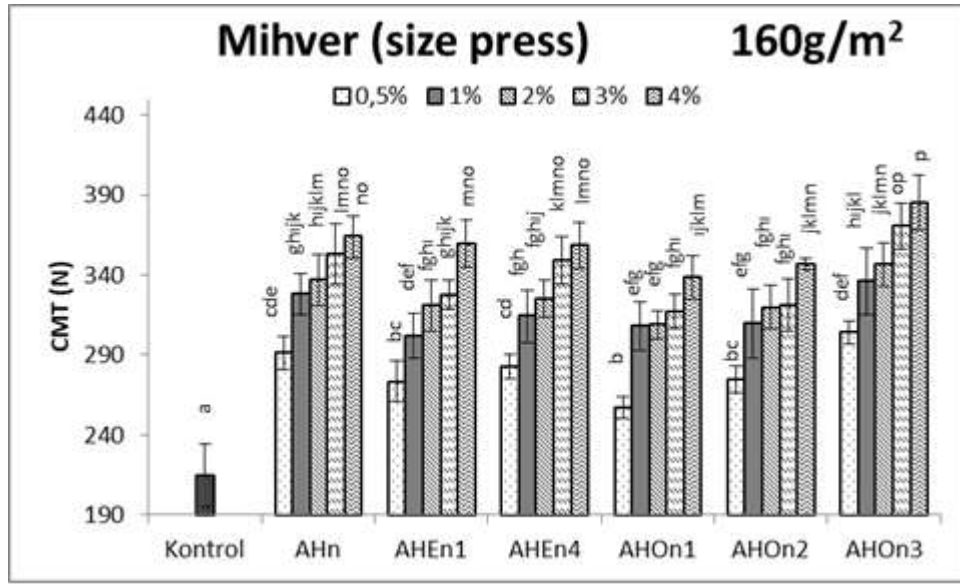
Kopma, patlama ve yırtılma gibi çoğu standart kağıt testi karton üretiminde oluklu tabakanın nasıl performans göstereceği ile ilişkili değildir. CMT testi oluklu tabakanın nihai ürüne üretilmeden önce değerlendirilmesine imkan tanımaktadır. Oluklu mukavvalar genellikle sıkıştırma mukavemeti ile dirençli yüklere maruz kaldığı için, CMT oluklu mukavva performans özelliklerinin ana ölçüsüdür [256], [258].



Şekil 3.67. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CMT değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.67. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-
OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CMT değeri üzerine
etkisi.



Şekil 3.67. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CMT değeri üzerine etkisi.

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde CMT değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir (Şekil 3.67). CMT, lifler arası bağlantı miktarıyla doğru orantılıdır ve bu bağ miktarı arttıkça CMT değeri de artar [254], [259]. Çalışma kapsamında CNF modifikasyonunun lifler arası bağlantı miktarını artırmasına paralel olarak CMT değeri de artış göstermektedir.

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver (58.3 N) ve fluting hamur liflerine (78 N) bünyeden eklenmesi ile CMT değerleri sırasıyla 59.5-86.5 N ve 82.3-117.5 N aralığında gözlemlenmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (145.5 N) size press kısmında eklenmesi durumunda ise CMT değerleri 160.5-239.3 N aralığında değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (316.3 N) size press kısmında eklenmesi durumunda ise CMT değerleri 356.0-526.8 N aralığında ve 160 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (214.8 N) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise CMT değerleri 257.3-385.5 N aralığında değişim göstermiştir.

90 g/m² gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden eklenmesiyle CMT değerlerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%48.5) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%50.6) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek CMT değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%64.4) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 110 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek CMT değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%66.6) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise en yüksek CMT değeri kontrol mihver hamur liflerine %4 AHOn3 (%79.5) ilave edildiğinde elde edilmiştir.

Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların CMT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.001).

Öte yandan farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi sonucunda CMT değerlerinde meydana gelen artışlar, kontrol mihver hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir. Bu durum mihver kağıtlarının yapıda daha fazla dolgu maddesi içermesiyle ve dolgu maddelerinin ise lif-CNF arasındaki interfiber bağları azaltmasıyla açıklanabilir.

- Ring Crush Test (RCT)

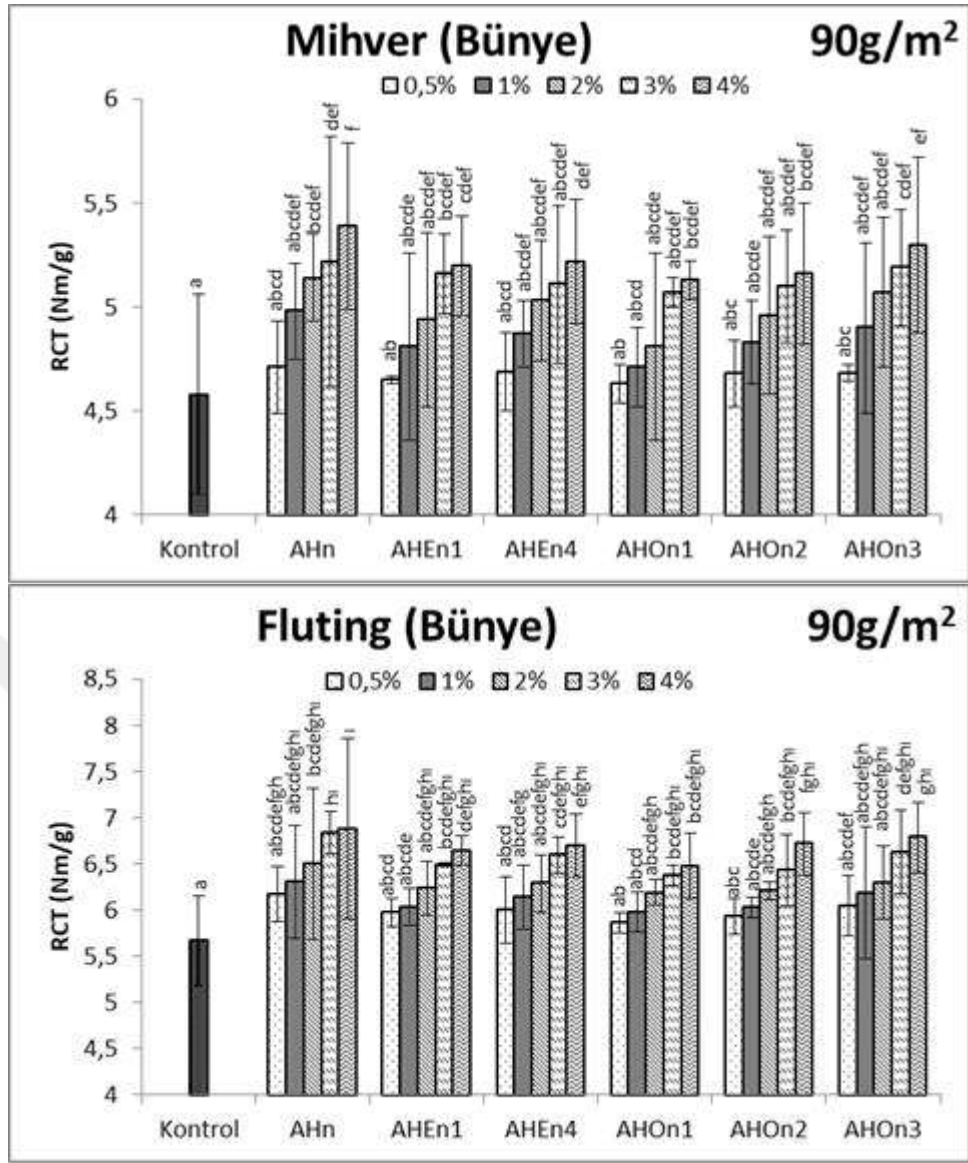
Çalışma kapsamında aynı gramajlarda (90 g/m²) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) mihver kağıtları (4.58 Nm/g), atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) fluting kağıtlarına (5.67 Nm/g) göre daha düşük RCT değeri vermiştir. Elde edilen sonuçlar literatür çalışmalarıyla paralellik göstermekte olup, yapılan bir çalışmada atık kağıt liflerine nişasta bünyeden ve size press kısmında uygulanarak farklı gramajlarda (90-175 g/m²) fluting kağıtlarının üretiminde RCT değeri 4.44-8.07 Nm/g aralığında tespit edilmiştir [189]. Şekil 3.68'de farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen

CNF/CNF-OX'lerin kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde RCT değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir [148].

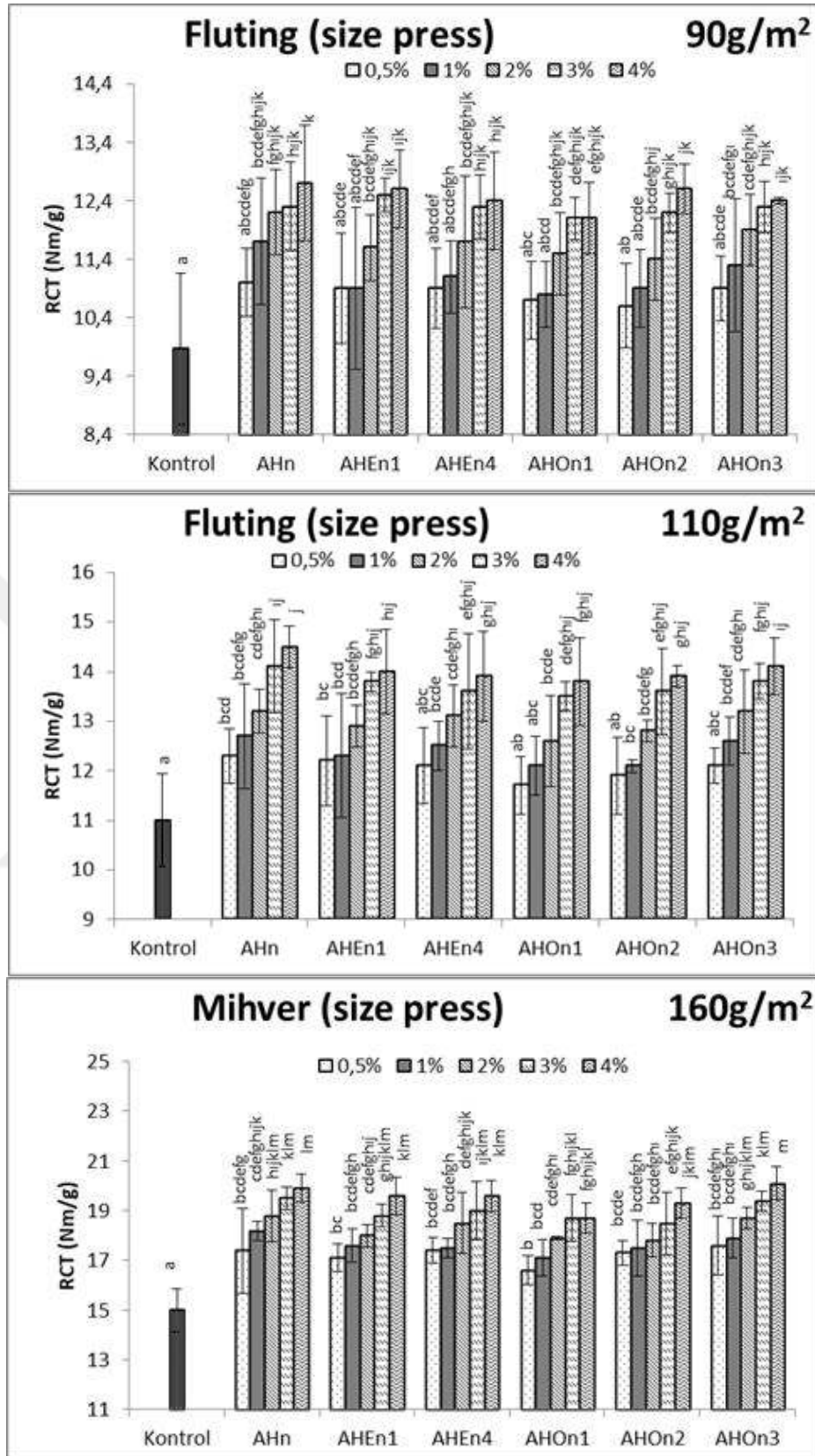
Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver (4.58 Nm/g) ve fluting hamur liflerine (5.67 Nm/g) bünyeden eklenmesi ile RCT değerleri sırasıyla 4.63-5.39 Nm/g ve 5.86-6.88 Nm/g aralığında gözlemlenmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (9.87 Nm/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise RCT değerleri 10.6-12.7 Nm/g aralığında değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (11.0 Nm/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise RCT değerleri 11.7-14.5 Nm/g aralığında ve 160 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (15.0 Nm/g) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise RCT değerleri 16.6-20.1 Nm/g aralığında değişim göstermiştir.

90 g/m² gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden eklenmesiyle RCT değerlerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHn (%17.7) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHn (%21.5) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek RCT değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHn (%28.9) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 110 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek RCT değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHn (%31.8) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise en yüksek RCT değeri kontrol mihver hamur liflerine %4 AHOn3 (%33.9) ilave edildiğinde elde edilmiştir.

Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların RCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.001).



Şekil 3.68. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların RCT değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.68. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-
OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların RCT değeri üzerine
etkisi.

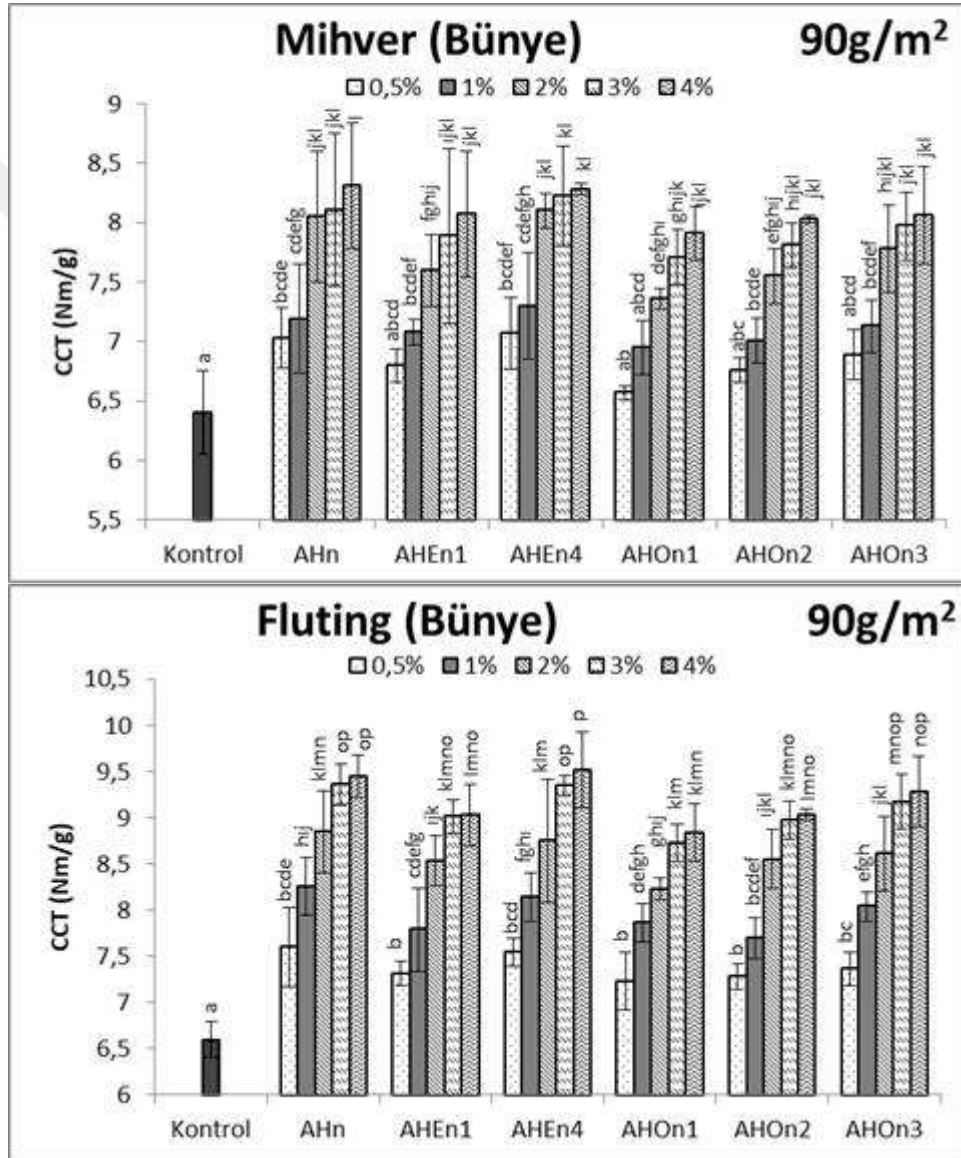
- Concora Crush Test (CCT)

Şekil 3.69’da aynı gramajlarda (90 g/m^2) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) mihver kağıtları (6.41 Nm/g), atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) fluting kağıtlarına (6.60 Nm/g) göre daha düşük CCT değeri vermiştir. Elde edilen sonuçlar literatür çalışmalarıyla paralellik göstermekte olup, [189] tarafından yapılan bir çalışmada atık kağıt liflerine bünyeden ve size press kısmında nişasta eklenerek farklı gramajlarda ($90\text{-}175 \text{ g/m}^2$) fluting kağıtlarının üretiminde CCT değeri $10.4\text{-}16.2 \text{ Nm/g}$ aralığında tespit edilmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde CCT değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m^2 gramajında üretilen kontrol mihver (6.41 Nm/g) ve fluting hamur liflerine (6.60 Nm/g) bünyeden eklenmesi ile CCT değerleri sırasıyla $6.57\text{-}8.31 \text{ Nm/g}$ ve $7.23\text{-}9.52 \text{ Nm/g}$ aralığında gözlemlenmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (13.8 Nm/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise CCT değerleri $16.1\text{-}21.2 \text{ Nm/g}$ aralığında değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (19.1 Nm/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise CCT değerleri $24.1\text{-}33.4 \text{ Nm/g}$ aralığında ve 160 g/m^2 gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (24.2 Nm/g) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise CCT değerleri $31.1\text{-}43.9 \text{ Nm/g}$ aralığında değişim göstermiştir.

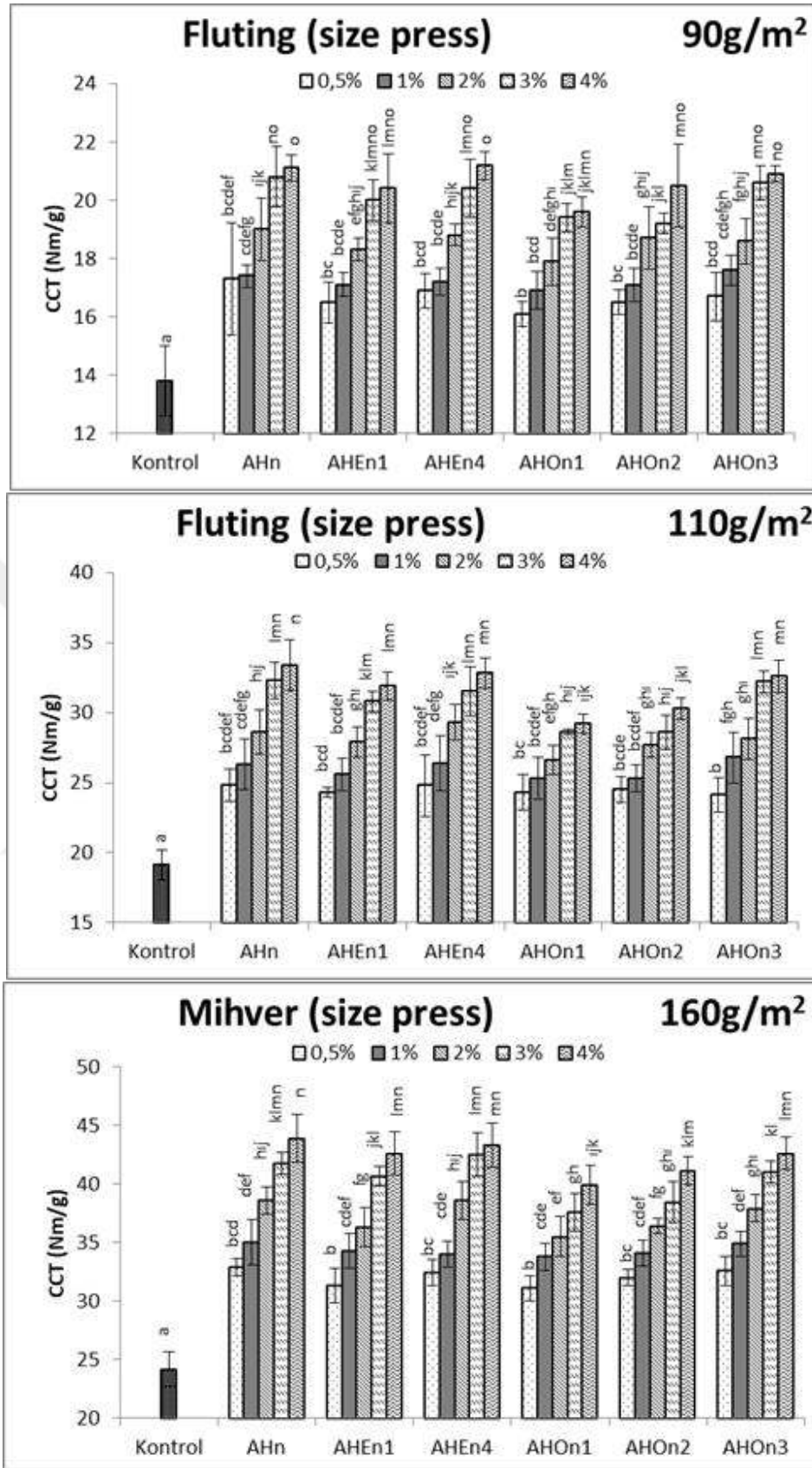
90 g/m^2 gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin bünyeden eklenmesiyle CCT değerlerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHn (%29.6) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHEn4 (%44.1) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m^2 gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek CCT değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHEn4 (%53.3) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 110 g/m^2 gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin size press kısmında eklenmesiyle en yüksek CCT değeri

kontrol fluting hamur liflerine %4 AHn (%75.0) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise en yüksek CCT değeri kontrol mihver hamur liflerine %4 AHn (%81.6) ilave edildiğinde elde edilmiştir.

Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların CCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.001).



Şekil 3.69. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CCT değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.69. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-
OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CCT değeri üzerine
etkisi.

3.4.2. Schopper Riegler Serbestlik Değeri (°SR)

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden eklendiklerinde (90 g/m^2 gramajında gerçekleştirilen üretimlerde) °SR değerlerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 3.24) Yapılan bir çalışmada; yüksek moleküler ağırlıklı polielektrolitlerin seçilmesiyle yüksek direnç özelliklerine sahip ve drenaj özellikleri etkilenmemiş kağıtların üretiminin mümkün olduğunu belirtilmiştir [148]. Bu çalışmada farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0.5 katyonik nişasta (fırın kurusu lif) ve %0.8 kolloidal silika (fırın kurusu lif) ile desteklendiğinde ve %0,5 (fırın kurusu lif) oranında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden eklendiklerinde °SR değeri üzerinde minimal etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir. Artan CNF/CNF-OX konsantrasyonu ise her iki kontrol hamurunda °SR değerlerini artırmış olup elde edilen bu sonuç literatür çalışmalarıyla da paralellik göstermektedir. Drenaj süresi kağıt üretiminde hamurdan suyun uzaklaştırılmasında verimliliği etkileyen bir faktör olup, özellikle sonrasında pres ve kurutma safhalarında tüketilen enerjiyi doğrudan etkilemektedir [260]. °SR değerlerindeki artışların drenaj süresi üzerindeki olumsuz etkisi düşünüldüğünde CNF/CNF-OX ilavesinin kağıdın drenaj özelliklerini olumlu yönde etkilemediği görülmektedir. °SR değerlerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%17.0) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%23.1) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. [246] tarafından ağartılmış okalıptüs hamur liflerine %3 oranında CNF ilavesi ile °SR değerinde %61,1 oranında artış tespit edilmiştir. Literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında °SR değerlerindeki artış daha minimal olmakla birlikte bunun kullanılan CNF'nin karakteristik özelliklerinden ve/veya CNF modifikasyonunun gerçekleştirildiği lif kaynağından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar genel olarak incelendiğinde farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin liflere nazaran yüksek fibrilasyon dereceleri ve geniş yüzey alanları drenaj verimliliğini düşürmektedir [151]. Yüksek miktarlarda CNF/CNF-OX kullanımının kağıdın mekanik özelliklerini artırdığı çalışmalar mevcuttur. Ancak yüksek CNF/CNF-OX kullanımının oluşturacağı drenaj problemleri ve seri üretim ölçeğinde özellikle pres ve kurutmada daha yüksek enerji tüketimine sebebiyet verecek olması dolayısıyla düşük oranlarda CNF/CNF-OX kullanımının kağıdın hem fiziksel hem de mekanik özellikleri açısından daha değerli sonuçlar ortaya koyacağı aşikardır.

Çizelge 3.24. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların °SR değeri üzerine etkisi.

CNF/CNF-OX Türü	Konsantrasyon	Mihver (Bünye-90 g/m ²)	Fluting (Bünye-90 g/m ²)
Kontrol	-	47	39
AHn	%0.5	47	38
	1%	48	39
	2%	50	41
	3%	51	42
	4%	54	44
AHEn1	%0.5	47	39
	1%	49	41
	2%	49	43
	3%	52	33
	4%	53	44
AHEn4	%0.5	47	40
	1%	48	42
	2%	49	45
	3%	51	45
	4%	52	45
AHOn1	%0.5	48	40
	1%	48	41
	2%	49	43
	3%	49	44
	4%	51	44
AHOn2	%0.5	48	40
	1%	47	40
	2%	50	42
	3%	52	44
	4%	53	45
AHOn3	%0.5	48	42
	1%	50	44
	2%	51	46
	3%	53	46
	4%	55	48

3.4.3. Elektrokinetik Potansiyelleri (Zeta Potansiyel)

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden eklenmesiyle (90 g/m² gramajında gerçekleştirilen üretimlerde) elde edilen karışımların elektrokinetik potansiyellerine ait değerler Çizelge

3.25'te verilmiştir.

Çizelge 3.25. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesiyle elde edilen karışımların elektrokinetik potansiyelleri üzerine etkisi.

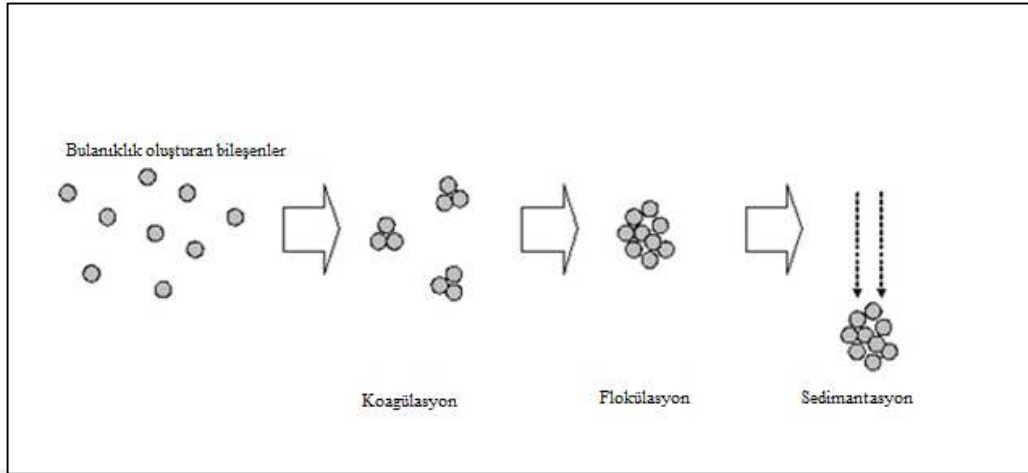
CNF/CNF-OX Türü	Konsantrasyon	Mihver (Bünye-90 g/m ²)	Fluting (Bünye-90 g/m ²)
Kontrol	-	-1,13	-0,56
AHn	%0.5	-0,8	-11,5
	1%	-1,5	-9,2
	2%	-0,4	-10,1
	3%	-0,5	-0,4
	4%	-0,7	-0,2
AHEn1	%0.5	-0,5	-0,2
	1%	-0,6	-0,2
	2%	-0,7	-0,2
	3%	-0,5	-0,3
	4%	-0,7	-0,1
AHEn4	%0.5	-11,1	-0,4
	1%	-9,5	-0,2
	2%	-13,3	-0,2
	3%	-11,1	-0,3
	4%	-10,5	-0,2
AHOn1	%0.5	-0,6	-0,6
	1%	-0,7	-0,5
	2%	-1,1	-0,9
	3%	-1	-0,11
	4%	-1,2	-1,1
AHOn2	%0.5	-0,95	-1,6
	1%	-0,4	-1,5
	2%	-0,2	-1,8
	3%	0	-1,9
	4%	-1,6	-1,6
AHOn3	%0.5	-0,6	-0,4
	1%	-0,2	-0,9
	2%	-0,3	-0,6
	3%	-0,3	-1,1
	4%	-0,4	-1

Süspansiyon ya da bir başka ifade ile kolloidal sistemde bulunan (katı_{x,y,z} ve sıvı) taneciklerin birbirleri arasında çekme ve itme kuvvetleri sonucunda 3 farklı etkileşim görülebilir (emülsiyonlarda ise topaklanmanın olmadığı ve bu durum yerine faz ayrımı olduğu bilinmektedir). Bu etkileşimler ise Şekil 3.70'te [261] görüldüğü gibi 3 durum ile açıklanabilir:

1. Taneciklerin etkileşmesi sonucunda topaklanmalar meydana gelir. Bu durum sonucunda pıhtılaşma olarak ifade edilen koagülasyon olayı meydana gelebilir.
2. Tanecikler, küme oluşturarak (topak ya da flok) daha büyük topaklanmalar olarak ifade

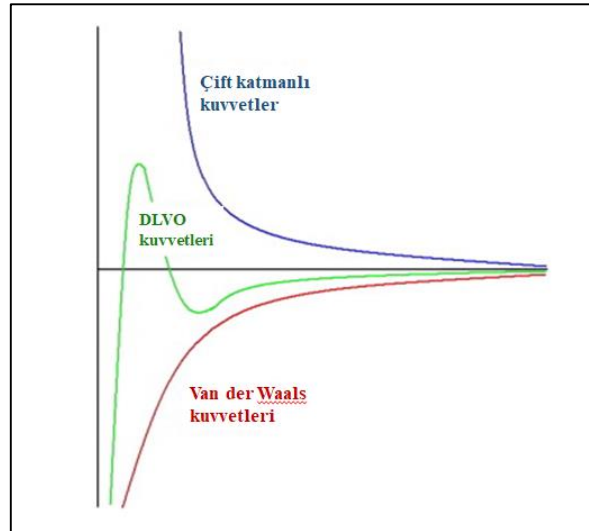
edilen flokulasyon olayı meydana gelebilir.

3. Tanecikler etkileşir ve çökme (sedimentasyon) meydana getirebilir.



Şekil 3.70. Kollloidal sistemde taneciklerin birbiriyle etkileşmeleri sonucu ortaya çıkan durumlar.

Genel anlamda bu durum Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) teorisi ile açıklanmaktadır. Şekil 3.71’de [262] görüldüğü gibi, DLVO teorisi, elektrostatik itme kuvvetleri ve Van der Waals çekim kuvvetleri arasındaki ilişkiden yola çıkarak, tanelerin dağılmış (disperse) olarak mı yoksa koagüle (topak) olarak mı bulunduklarını açıklamaktadır.

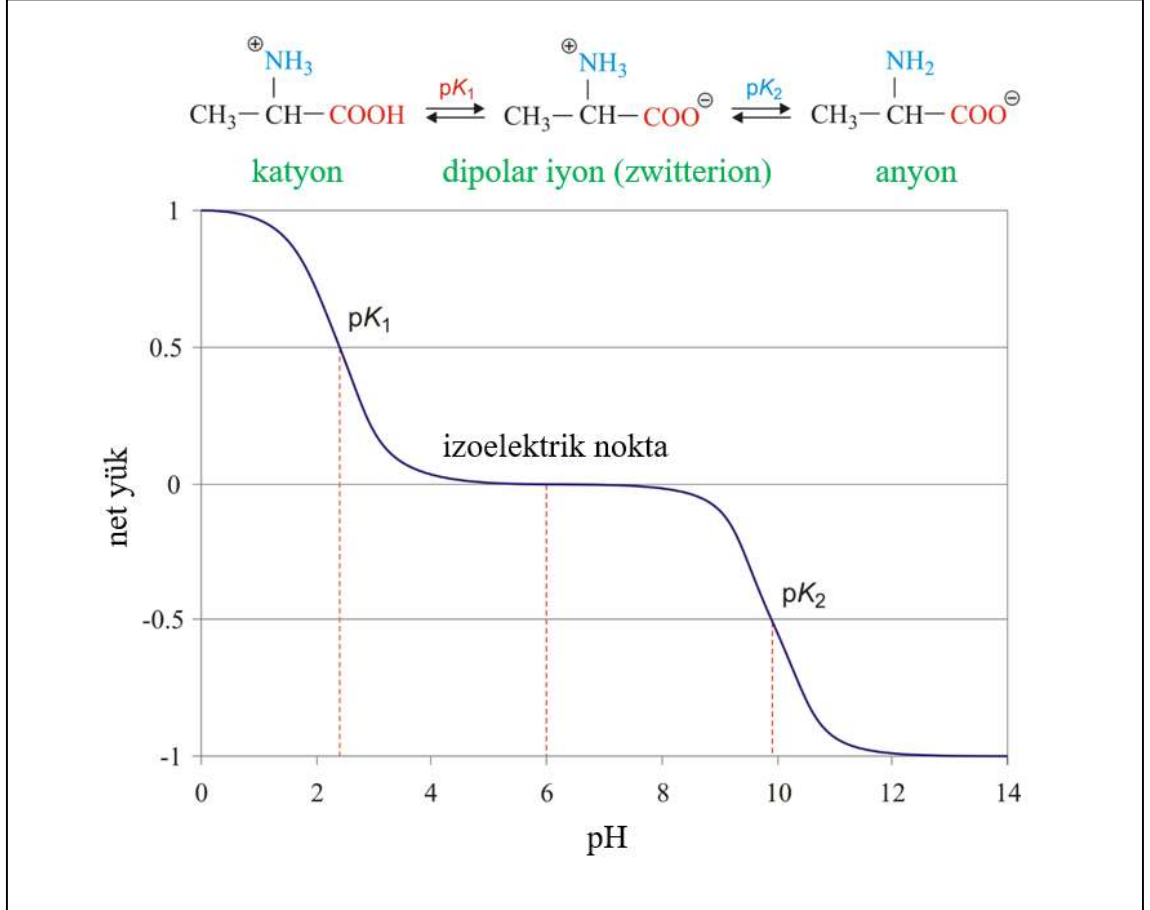


Şekil 3.71. Kuvvetler arası ilişki.

Zeta potansiyel ise pH, iletkenlik ve konsantrasyona bağlı olarak değişen ve elektrostatik itme kuvvetlerini etkileyen parametrelerden biridir. Aynı zamanda yüzeydeki yük yoğunluğudur. Zeta potansiyelin 0 olduğu nokta izoelektrik noktadır. Bir diğer ifade ile

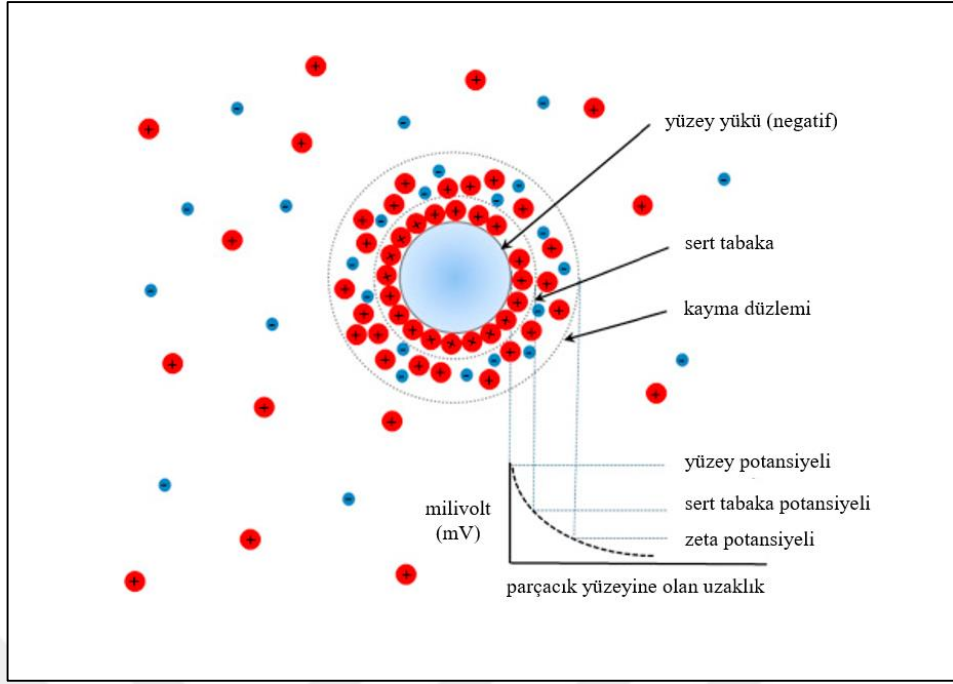
bu noktada tanecik yüzeyinde (+) ve (-) yükler eşit durumdadır. İzoelektrik noktanın öncesinde ve sonrasında genel olarak topaklanmanın görülmesi beklenmektedir. Özellikle proteinlerin ayrılmasında bu nokta önemli olup elektroforez olarak adlandırılır.

Şekil 3.72'de [263] izoelektrik noktanın öncesinde ve sonrasında net yük değişimi ile pH arasındaki ilişki verilmiş olup, bir proteinin asidik ortamdaki pozitif yüzey yükü ile bazik ortamdaki negatif yüzey yükündeki değişim görülmektedir.



Şekil 3.72. Net yük ve pH arasındaki ilişki.

Ayrıca zeta potansiyelinin yüzeydeki yük yoğunluğu ile arasındaki ilişki Şekil 3.73'te [264] verilmiştir.



Şekil 3.73. Zeta potansiyel ve tabakalar arası yük yoğunlukları.

[265] tarafından, tuz ve yüzey aktif madde kullanılarak, nanoselüloz kristallerinin (CNC) zeta potansiyellerinin düzenlenmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, hem düşük pH değerlerinde hemde yüksek pH değerlerinde yüzeydeki yüzey yük yoğunluğu (-) olarak bulunmuştur. [266] ise tekstil endüstrisinde kullanılan selüloz liflerinin elektrokinetik özelliklerini zeta potansiyellerini ölçerek incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda, selüloz lifleri halindeki selüloz polimerlerinin negatif bölgedeki zeta potansiyeli değerlerinin yapısında bulunan hidroksil ve karboksil gruplarından dolayı artışta olduklarını bir diğer ifade ile (-) yük yoğunluğunun yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir.

Elde edilen kolloidal sistemdeki veriler incelendiğinde (Çizelge 3.25) zeta potansiyelin genel olarak (-) yüklü değerlerde olduğu belirlenmiştir. Fluting kağıt üretiminde, hem AHEn1 hem de AHEn4 karışımının zeta potansiyelinde önemli oranda değişikliğe sebep olmazken, mihver kağıt üretiminde AHEn1'in zeta potansiyel ve dolayısıyla sistemin yüzey yükünde önemli bir değişikliğe sebebiyet vermediği görülmüştür. Fakat, mihver kağıt üretiminde AHEn4'ün etkisi incelendiğinde ise yüzey yükünü önemli oranda değiştirdiği gözlenmiş olup, yüzeydeki (-) yükleri artırdığı görülmüştür. Yüzey yüklerin artmasının da bazıklığı arttığı düşünülmektedir. Bu durumun sonucunda, topaklanmayı kararlı olmayan bir şekilde bir miktar arttırdığı beklenmektedir.

AHOn1, AHOn2 ve AHOn3'in ilavesi ile elde edilen kolloidal sistemdeki değerlerin,

AHEn1 ve AHEn4 muamelesi ile elde edilen değerler ile paralellik gösterdiği gözlenmiş olup genel olarak (-) yüklü değerler elde edilmiştir. Fluting kağıt üretiminde elde edilen değerler incelendiğinde, AHOn1 ve AHOn3'ün karışımın zeta potansiyelini önemli oranda etkilemediği gözlenirken, AHOn2'nin ise zeta potansiyelini bir miktar düşürdüğü gözlenmiştir. Mihver kağıt üretiminde ise kullanılan AHOn1, AHOn2 ve AHOn3 arasında ise AHOn1'in ortamdaki (-) yük yoğunluğunu önemli oranda değiştirdiği gözlenmiştir. Bu durum sonucunda elektrostatik itme kuvvetleri artacağından koagülasyon ve flokülasyon, bir başka ifade ile topraklanmayı artırması beklenmektedir.

Elde edilen kolloidal sistemdeki veriler incelendiğinde zeta potansiyelin genel olarak (-) yüklü değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum ile birlikte, fluting kağıt üretiminde lif-CNF/CNF-OX karışımının düşük oranlarda zeta potansiyelinde anlamlı bir değişiklik olduğu gözlenerek (-) yük yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir, Mihver kağıt üretiminde ise lif-CNF/CNF-OX karışımının zeta potansiyelinde önemli oranda değişiklik gözlenmemiştir.

3.4.4. Fiziksel Özellikler

3.4.4.1. Hava Geçirgenliği (Porozite)

Aynı gramajlarda (90 g/m²) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) mihver kağıtları (2590 m³/dakika), atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) fluting kağıtlarına (1862 m³/dakika) göre daha yüksek hava geçirgenliğine (daha poroz) sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu durum mihver kağıtlarının üretiminde kullanılan gri ve beyaz kağıtların yapısında daha fazla dolgu maddesi bulunmasıyla açıklanabilir.

Şekil 3.74'de farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde hava geçirgenliğinin düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen bu bulgu CNF/CNF-OX modifikasyonunun yapıyı daha kompakt bir hale dönüştürerek poroziteyi azalttığı şeklinde yorumlanabilir. [151] tarafından yapılan bir çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiş ve CNF'nin lifler arasındaki boşluklara yerleşerek açıklıkları tıkadığı ve artan CNF oranının poroziteyi düşürdüğü ortaya konmuştur. Porozitedeki düşüş ise kağıdın bariyer özelliklerini artırmakla birlikte düşük porozite düşük yüzey porozitesini işaret etmekte, bu ise kağıdın baskı özelliğini olumlu yönde etkilemektedir [159].

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver (2590 m³/dakika) ve fluting hamur liflerine (1862 m³/dakika) bünyeden eklenmesi ile hava geçirgenliği değerleri sırasıyla 1027-2522 m³/dakika ve 715-1798 m³/dakika aralığında gözlemlenmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (1619 m³/dakika) size press kısmında eklenmesi durumunda ise hava geçirgenliği değerleri 563-1555 m³/dakika aralığında değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (666 m³/dakika) size press kısmında eklenmesi durumunda ise hava geçirgenliği değerleri 124-554 m³/dakika aralığında ve 160 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (384 m³/dakika) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise hava geçirgenliği değerleri 96-324 m³/dakika aralığında değişim göstermiştir.

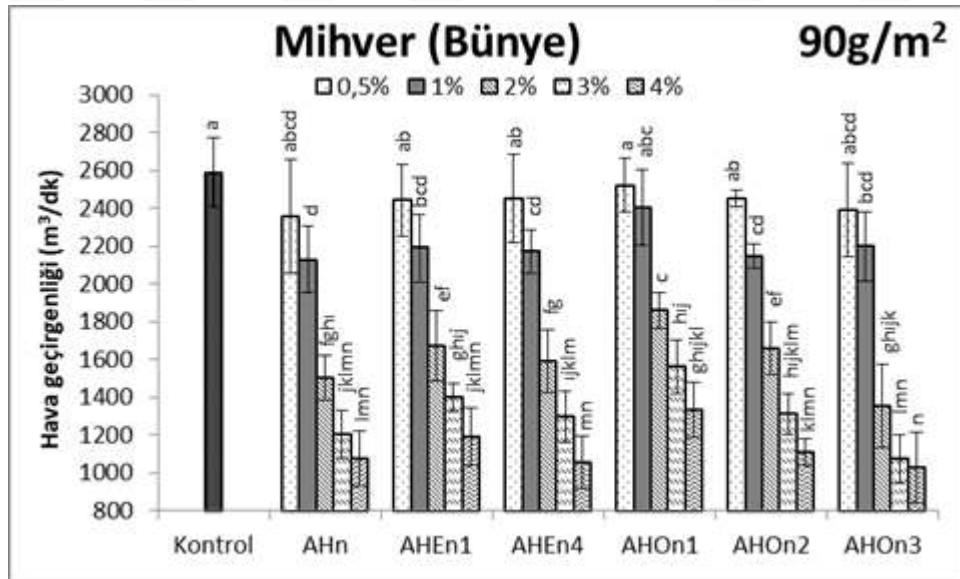
90 g/m² gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden eklenmesiyle hava geçirgenliği değerlerindeki en yüksek düşüş kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%60.3) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%61.6) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en düşük hava geçirgenliği değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%65.3) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 110 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle en düşük hava geçirgenliği değeri kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn3 (%81.4) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise en düşük hava geçirgenliği değeri kontrol mihver hamur liflerine %4 AHOn3 (%74.9) ilave edildiğinde elde edilmiştir.

Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

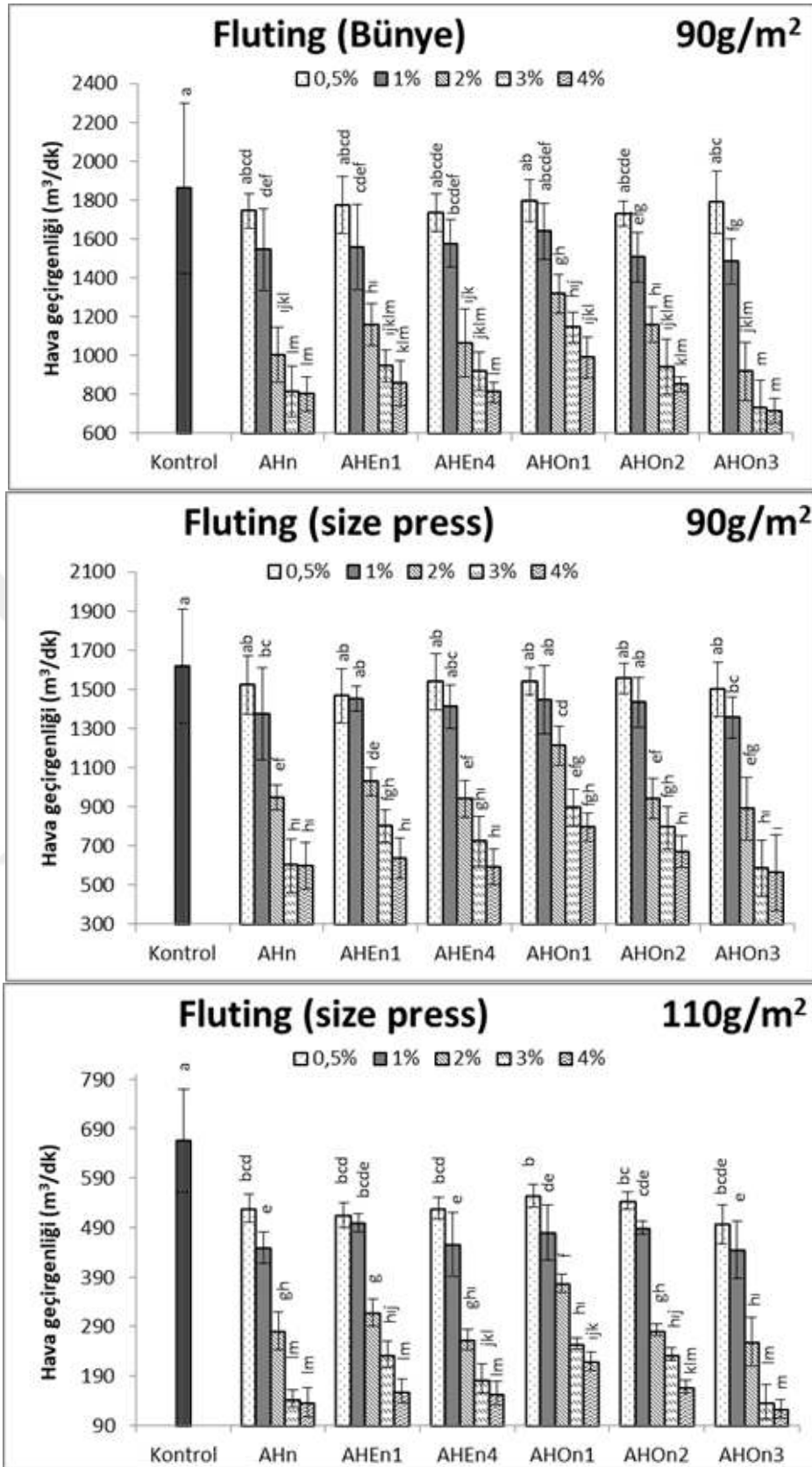
($p < 0.001$).

[247], ağartılmış iğne yapraklı kraft hamur liflerinden elde ettikleri CNF'yi atık karton kağıt hamur liflerine %1.5, 3, 4.5 ve 6 oranında ilave ettiklerinde hava geçirgenliği %55.9, 64.4, 75.8 ve 87.7 oranında düşüş göstermiştir. [248] ise farklı hammadde kaynaklarından elde ettikleri CNF'leri %1-5 oranında atık gazete kağıdı hamur liflerine ilave ettiklerinde elde ettikleri kağıtların hava geçirgenliği değerleri %75'e varan oranlarda düşüş göstermiştir. Ayrıca [156] atık karton kağıtlarından elde ettikleri hamur liflerine ağartılmış okalıptüs kraft hamurundan ve ağartılmış çam hamurundan ürettikleri CNF'leri %4.5 oranında ilave ettiklerinde hava geçirgenliğinde %90'a varan oranlarda düşüş tespit etmişlerdir.

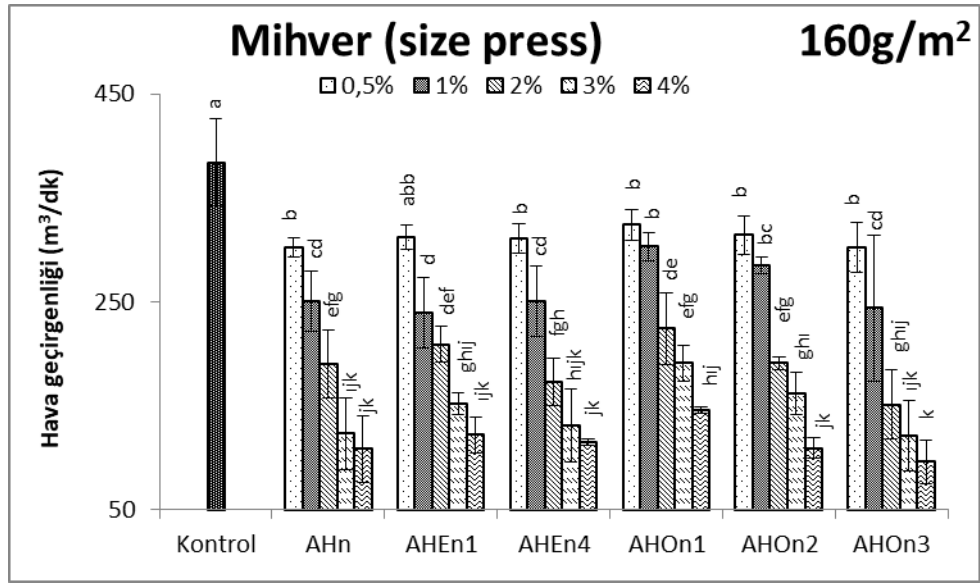
Öte yandan AHOn3 numuneleri en düşük viskozite değerine (Şekil 3.63) sahip olmaları dolayısıyla lifler arasında daha homojen dağılarak hidrojen bağı ile liflere daha fazla bağlanmakta, böylelikle lifler arasındaki açıklıkları daha fazla tıkayarak porozitenin daha da düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi sonucunda hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen düşüşler, kontrol mihver hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir.



Şekil 3.74. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.74. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.74. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değeri üzerine etkisi.

Çalışma kapsamında atık ekin saplarından soda- NaBH_4 kimyasal pişirme yöntemiyle elde edilen liflerin ağartma işlemi ve farklı enzimatik ve oksidasyon ön muamele işlemlerini takiben yüksek basınçlı homojenizatörden geçirilmeleriyle elde edilen CNF/CNF-OX'ler seri üretimde kullanılan atık kağıt liflerine ilave edildiğinde daha ince, daha yoğun, düşük hacimli, düşük poroziteye sahip ve bariyer-koruyucu özellikleri iyileştirilmiş ambalaj kağıdı ve kartonların üretimi hedeflenen amaç doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

3.4.4.2. Kalınlık

Aynı gramajlarda (90 g/m^2) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) mihver kağıtları ($300 \mu\text{m}$), atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) fluting kağıtlarına ($289 \mu\text{m}$) göre daha kalın olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu fluting kağıtlarının daha kompakt bir yapı gösterdiğini ortaya koymakta olup, mihver kağıtların yapısında bulunan dolgu maddesi kalınlığının artmasına neden olmuştur [267]. Şekil 3.75'te farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden eklendiklerinde kalınlık değerlerini düşürdükleri gözlemlenmiştir. CNF/CNF-OX modifikasyonu lifler arasındaki etkileşimi artırmakta ve kağıdın üretilmesi sırasında lifler arasındaki boşlukları doldurarak daha düzgün ve kompakt bir yapı sağlamaktadır [235], [246]. Bu aynı gramaj için daha yüksek yoğunluklu ve daha ince kağıtların oluşumunu açıklamaktadır [240]. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde

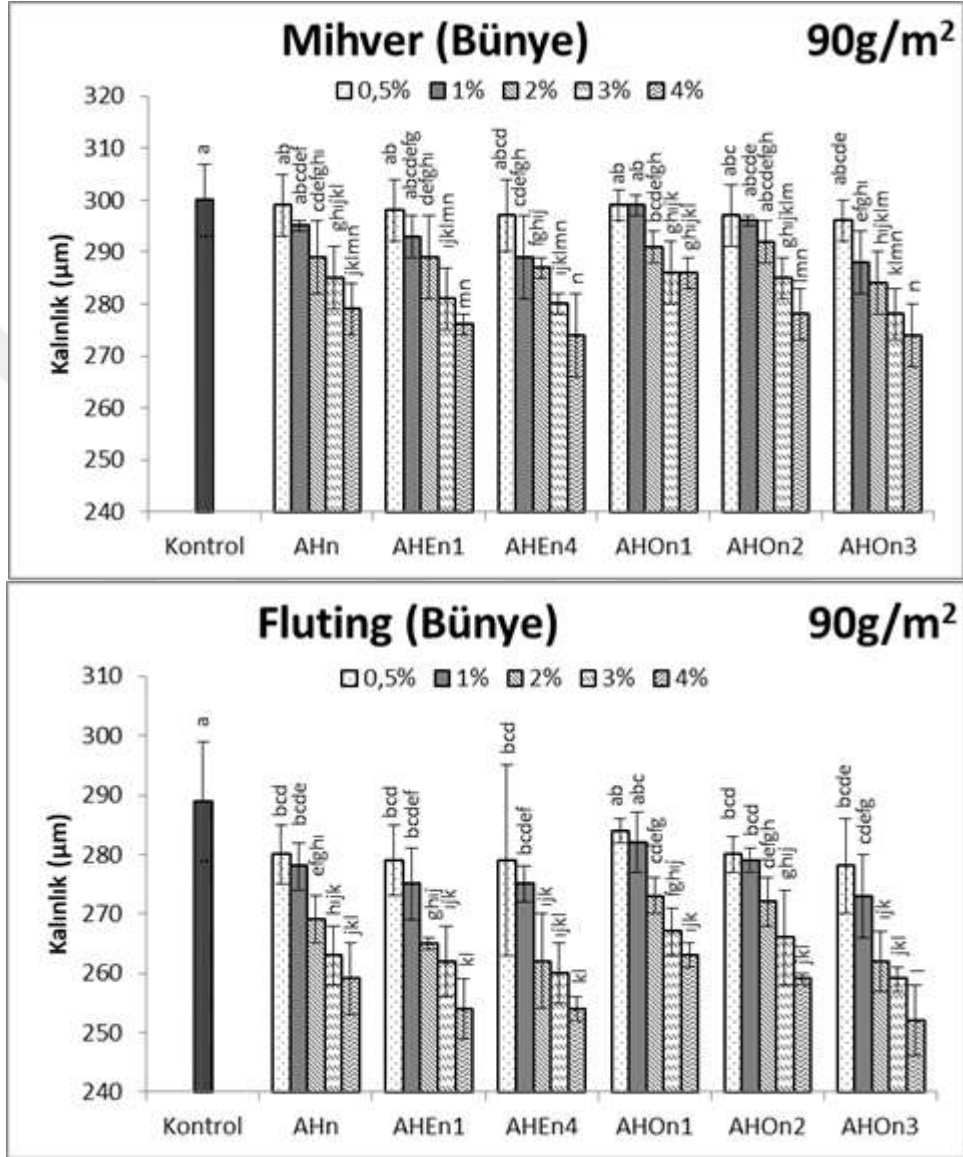
elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver (300 µm) ve fluting hamur liflerine (289 µm) bünyeden eklenmesi ile kalınlık değerleri sırasıyla 299-274 µm ve 284-252 µm aralığında gözlemlenmiştir.

Öte yandan farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol fluting ve mihver hamur liflerine size press kısmında eklendiklerinde ise kalınlık değerlerinin arttığı tespit edilmiştir (Şekil 3.75). Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (284 µm) size press kısmında eklenmesi durumunda ise kalınlık değerleri 286-306 µm aralığında değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (294 µm) size press kısmında eklenmesi durumunda ise kalınlık değerleri 296-318 µm aralığında ve 160 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (330 µm) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise kalınlık değerleri 332-352 Nm/g aralığında değişim göstermiştir.

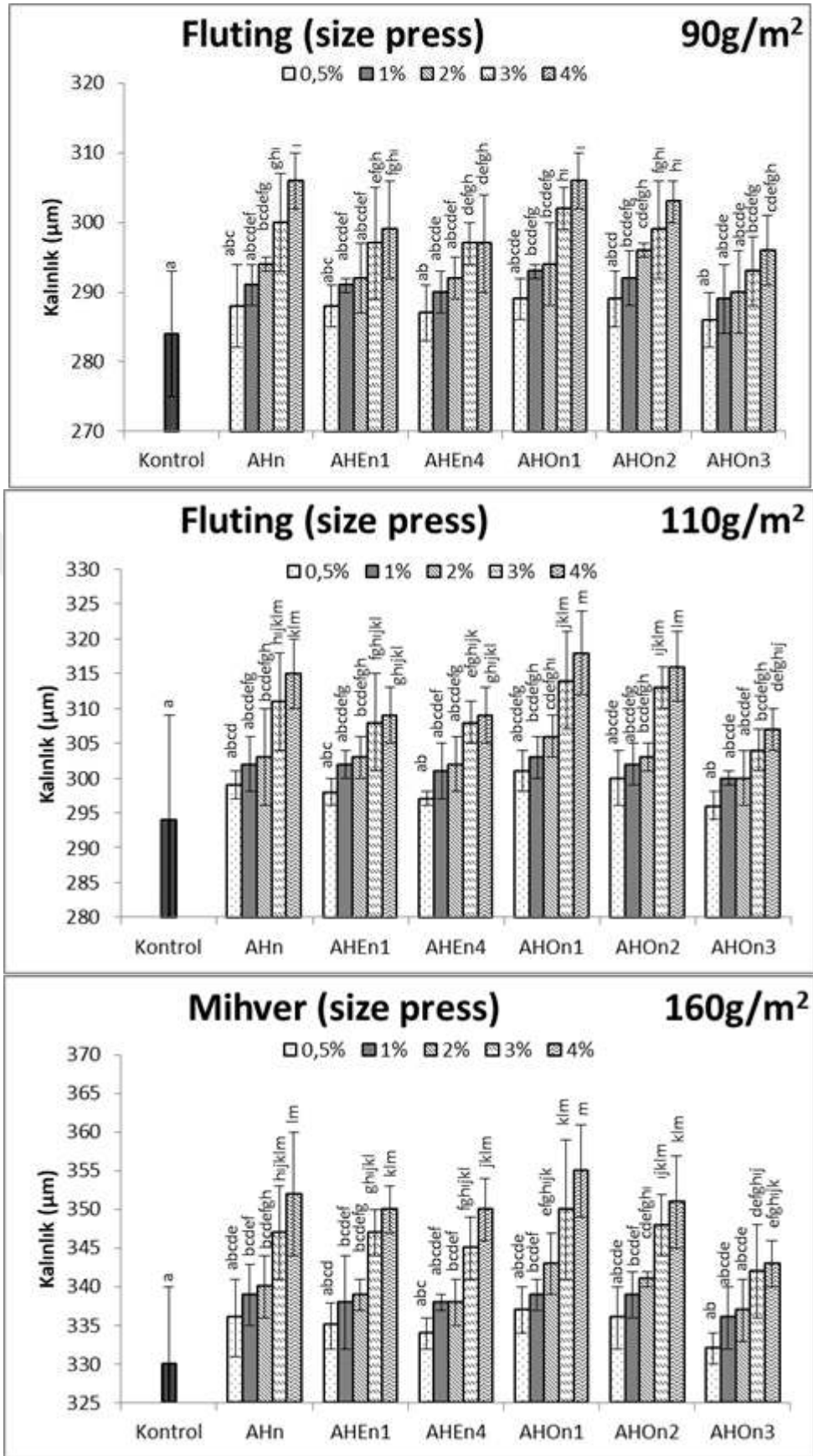
90 g/m² gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden eklenmesiyle kalınlık değerlerindeki en yüksek düşüş kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHEn4 (%8.75) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%13.0) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle kalınlık değerindeki en yüksek artış kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn1 (%7.66) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 110 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle kalınlık değerindeki en yüksek artış kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn1 (%7.90) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise kalınlık değerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine %4 AHOn1 (%7.51) ilave edildiğinde elde edilmiş ve size press kısmında gerçekleştirilen tüm uygulamalarda kalınlıktaki artış oranının en düşük olduğu kağıt numuneleri ise AHOn3 modifikasyonu ile elde edilmiş olup, elde edilen bu sonuç AHOn3 içeren kağıtların diğer kağıtlarla karşılaştırıldığında daha kompakt bir yapı sergilediğini

ortaya koymaktadır.

Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların kalınlık değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p < 0.001$).



Şekil 3.75. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların kalınlık değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.75. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların kalınlık değeri üzerine etkisi.

[244] ise bu çalışmadaki sonuçlara paralel bir şekilde küspe hamur liflerine bünyeden %1-5 oranında CMF eklediklerinde kalınlığın %1-16 oranında düşüş gösterdiğini belirtmişlerdir.

Farklı n muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol fluting hamur liflerine bünyeden eklenmesi sonucunda kalınlık değerlerinde meydana gelen düşüşler, kontrol mihver hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir. Bu durum mihver kağıtlarının yapıda daha fazla dolgu maddesi içermesiyle ve dolgu maddelerinin ise lif-CNF arasındaki interfiber bağları azaltmasıyla açıklanabilir. Benzer bir çalışmada [245], CNF'nin farklı atık kağıt lifleri üzerindeki etkisini görmek amacıyla, okalıptüs kraft hamur liflerinden elde ettikleri CNF'yi %10 oranında atık yazı ve baskı kağıdı hamur liflerine ve atık gazete kağıdı hamur liflerine ilave ettiklerinde kalınlık değeri atık yazı ve baskı kağıdı hamur liflerinden elde edilen kağıtlarda %15.1 ve atık gazete kağıdı hamur liflerinden elde edilen kağıtlarda ise yapıda daha fazla lignin içermesi ve lifler arası bağlantının lignin varlığından dolayı daha az olması sebebiyle %11.1 oranında düşüş göstermiştir.

Hamur lifleri ve CNF/CNF-OX nötral su içerisinde anyonik karakterde olup bu yapılar birbirlerini itmektedir [148]. Kullanılan katyonik nişasta ve kolloidal silikanın ise bu noktada fine (lifik) ve CNF/CNF-OX gibi materyalleri yk nötralizasyonu yoluyla lif yapılarına bağlaması beklenmektedir. Katyonik nişasta ve kolloidal silika varlığında negatif yüklü bu materyaller kısmen nötralize olur ve çift katmanlı kuvvetler azalarak bu yapılar kümelenmeye başlar [268]. Böylece lif ve CNF/CNF-OX arasındaki bağlantı miktarı artmaktadır.

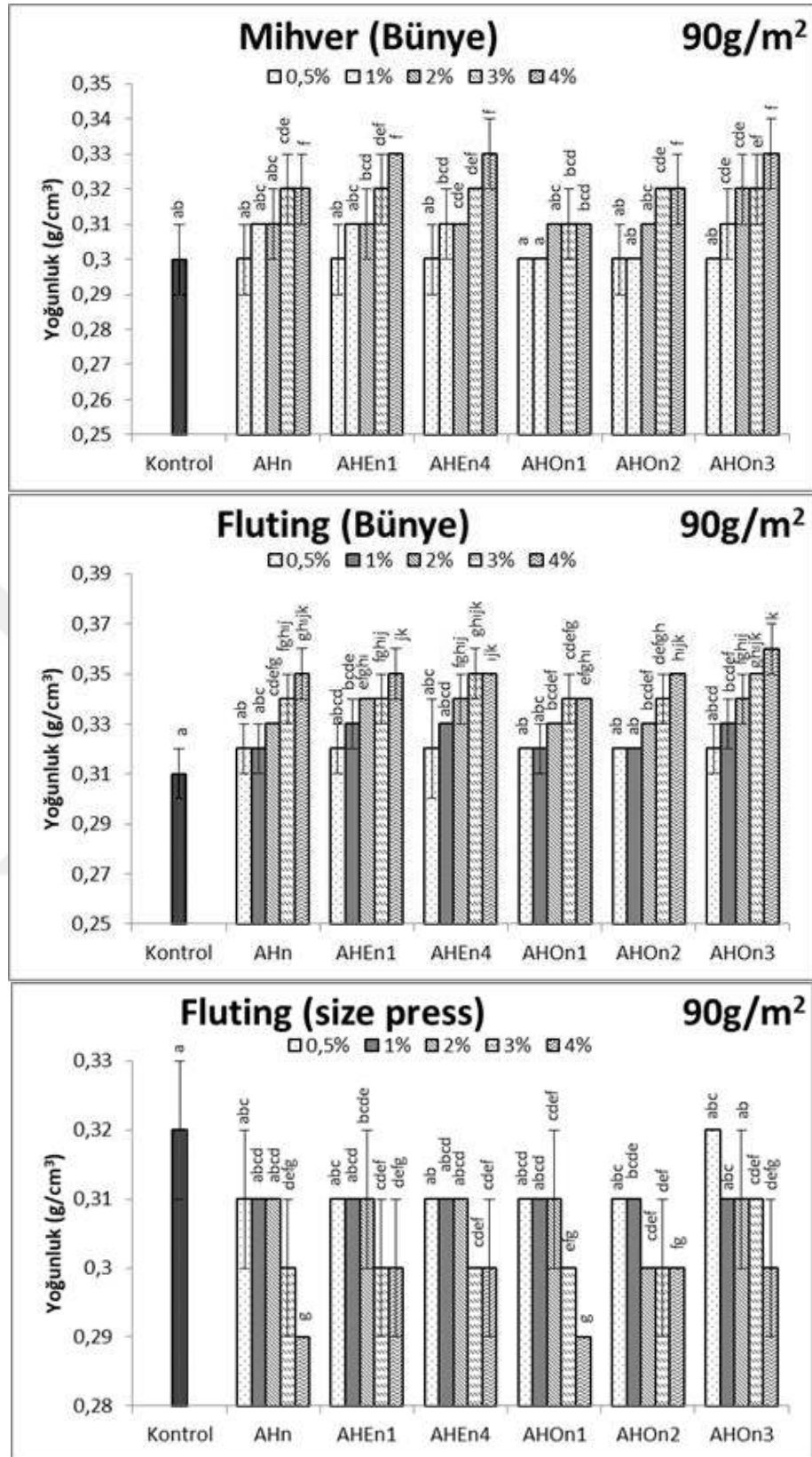
3.4.4.3. Yoğunluk

Aynı gramajlarda (90 g/m^2) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) mihver kağıtları (0.30 g/cm^3), atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) fluting kağıtlarına (0.31 g/cm^3) göre daha düşük yoğunlukta tespit edilmiştir. Bu durum mihver kağıtlarının üretiminde kullanılan gri ve beyaz kağıtların yapısında daha fazla dolgu maddesi bulunmasıyla açıklanabilir. Geri dönüştürülmüş gri ve beyaz kağıt hamur liflerinden elde edilen mihver kağıtlarında kağıdın formasyonu süresince liflerin yerleşimi dolgu maddesi varlığından dolayı diğer fluting kağıtlarına göre daha zor olmakta bu ise daha düşük yoğunlukta ve daha kalın kağıtların üretilmesine sebebiyet

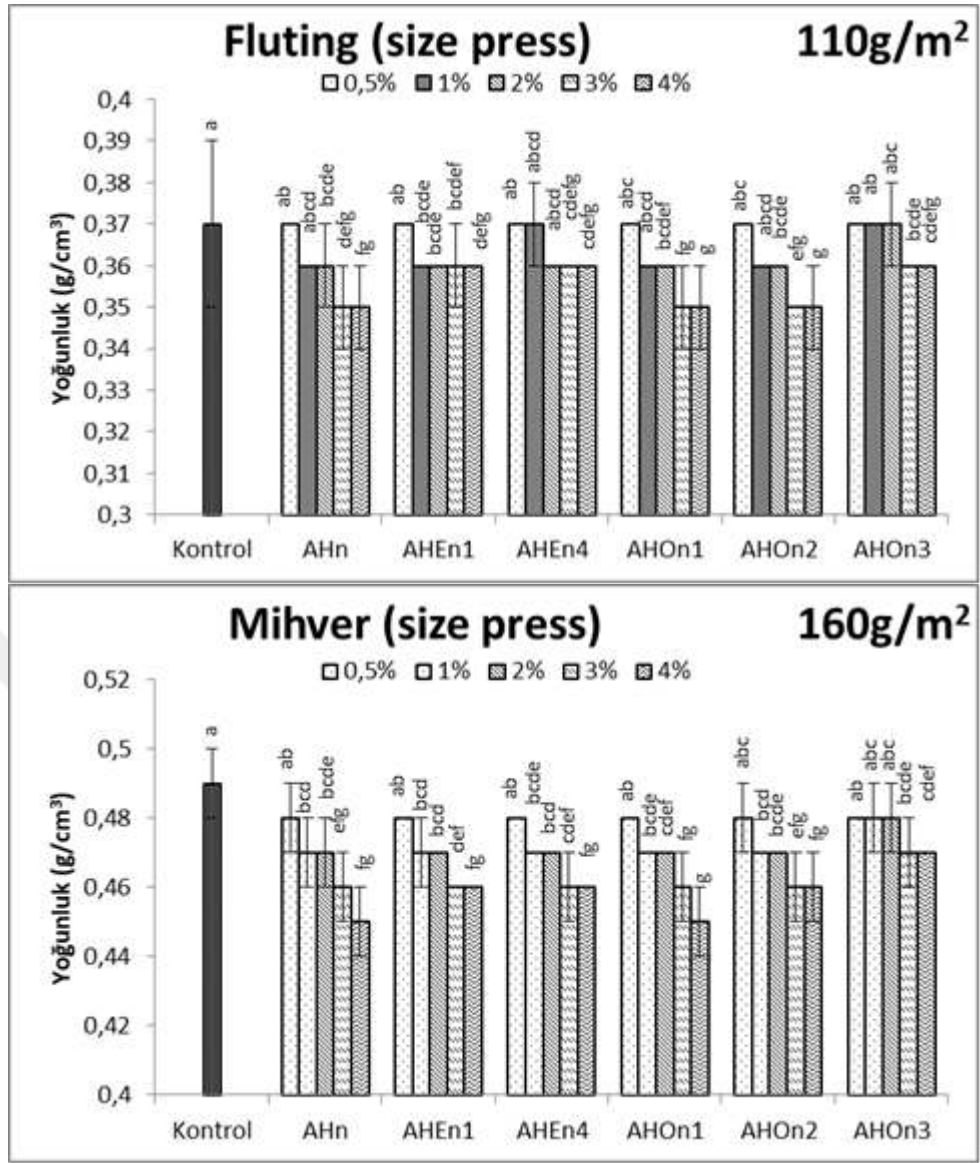
vermektedir [267].

Şekil 3.76’te farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden eklendiklerinde yoğunluk değerlerinin artış gösterdiği gözlemlenmiştir. CNF/CNF-OX modifikasyonu lifler arasındaki etkileşimi artırmakta ve kağıdın üretilmesi sırasında lifler arasındaki boşlukları doldurarak daha düzgün ve kompakt bir yapı sağlamaktadır [235], [246]. Bu aynı gramaj için daha yüksek yoğunluklu daha ince kağıtların oluşumunu açıklamaktadır [240]. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver (0.30 g/cm³) ve fluting hamur liflerine (0.31 g/cm³) bünyeden eklenmesi ile yoğunluk değerleri sırasıyla 0.30-0.33 g/cm³ ve 0.32-0.36 g/cm³ aralığında gözlemlenmiştir.

Öte yandan farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin kontrol fluting hamur liflerine size press kısmında eklendiklerinde ise yoğunluk değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir (Şekil 3.76). Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (0.32 g/cm³) size press kısmında eklenmesi durumunda ise yoğunluk değerleri 0.29-0.32 g/cm³ aralığında değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (0.37 g/cm³) size press kısmında eklenmesi durumunda ise yoğunluk değerleri 0.35-0.37 g/cm³ aralığında ve 160 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (0.49 g/cm³) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise yoğunluk değerleri 0.45-0.48 g/cm³ aralığında değişim göstermiştir.



Şekil 3.76. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların yoğunluk değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.76. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların yoğunluk değeri üzerine etkisi.

90 g/m² gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden eklenmesiyle yoğunluk değerlerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHEn4 (%9.61) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%14.8) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle yoğunluk değerindeki en yüksek düşüş kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn1 (%7.17) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 110 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle yoğunluk

değerindeki en yüksek düşüş kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn1 (%7.48) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise yoğunluk değerindeki en yüksek düşüş kontrol mihver hamur liflerine %4 AHOn1 (%7.02) ilave edildiğinde elde edilmiş ve size press kısmında gerçekleştirilen tüm uygulamalarda yoğunluktaki düşüş oranının en düşük olduğu kağıt numuneleri ise AHOn3 modifikasyonu ile elde edilmiştir.

Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların yoğunluk değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p < 0.001$).

Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol fluting hamur liflerine bünyeden eklenmesi sonucunda yoğunluk değerlerinde meydana gelen artışlar, kontrol mihver hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir. Bu durum mihver kağıtlarının yapıda daha fazla dolgu maddesi içermesiyle ve dolgu maddelerinin ise lif-CNF arasındaki interfiber bağları azaltmasıyla açıklanabilir. Benzer bir çalışmada; CNF'nin farklı atık kağıt lifleri üzerindeki etkisini görmek amacıyla, okalıptüs kraft hamur liflerinden elde edilen CNF %10 oranında atık yazı ve baskı kağıdı hamur liflerine ve atık gazete kağıdı hamur liflerine ilave edildiğinde yoğunluk değeri, atık yazı ve baskı kağıdı hamur liflerinden elde edilen kağıtlarda %25.0 ve atık gazete kağıdı hamur liflerinden elde edilen kağıtlarda ise %7.50 oranında artış göstermiştir [245].

Yoğunluktaki artış ve porozitenin azalması mekanik özelliklerin iyileştirilmesi ile yakından ilgilidir. Bitişik selüloz lifleri arasındaki daha geniş temas yüzeyi, daha yoğun bir ağ oluşturarak daha fazla sayıda hidrojen köprüsü bağı sağlayarak kağıdın daha mukavemetli olmasını sağlamaktadır [245].

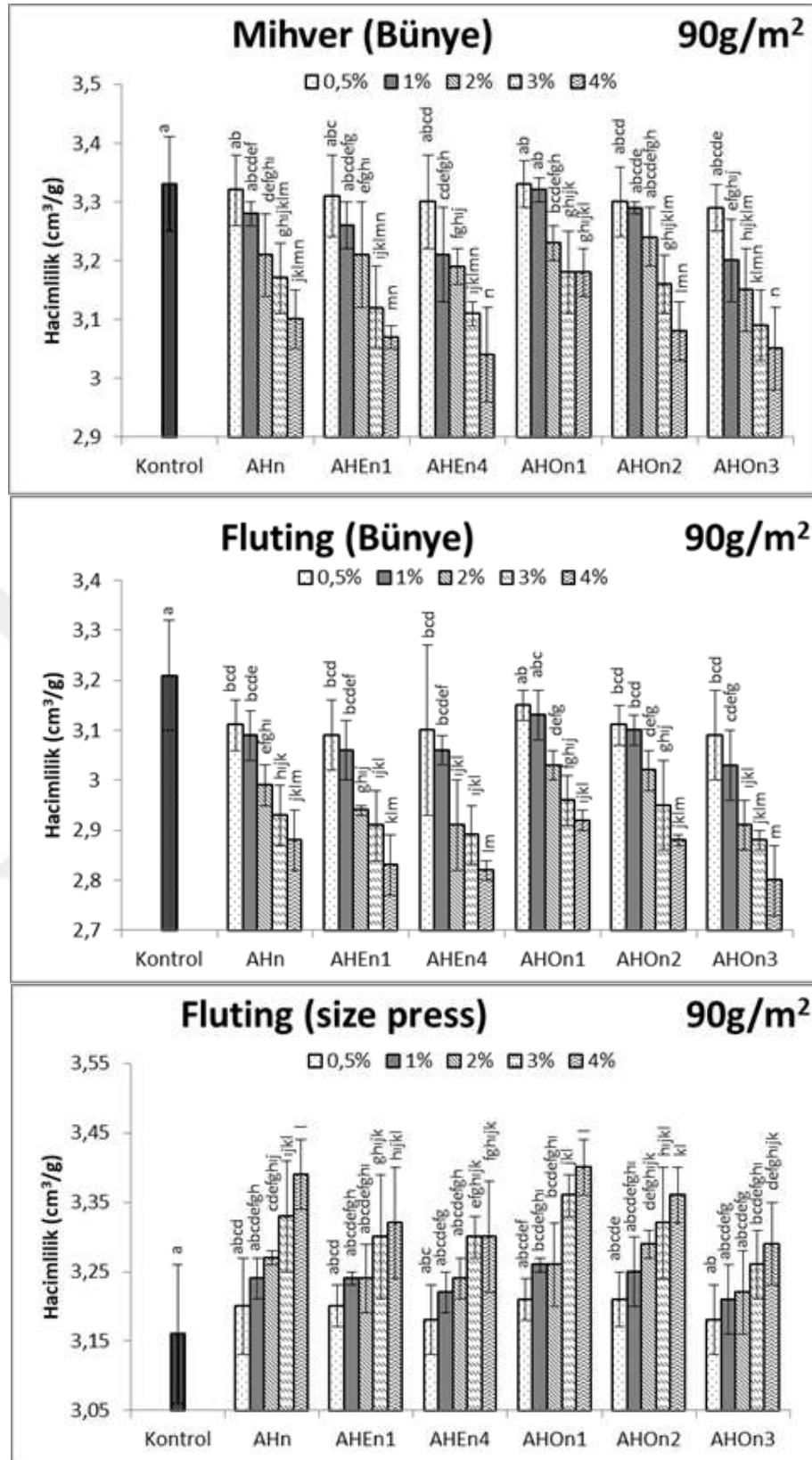
3.4.4.4. Hacimlilik

Aynı gramajlarda (90 g/m²) gri ve beyaz atık kağıt lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) mihver kağıtları (3.33 cm³/g), atık yerli balya (oluklu karışık) lifleri kullanılarak üretilen kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) fluting kağıtlarına (3.21 cm³/g) göre daha hacimli kağıtlar vermiştir. Bu durum mihver kağıtlarının üretiminde kullanılan gri ve beyaz kağıtların yapısında daha fazla dolgu maddesi bulunmasıyla açıklanabilir. Geri dönüştürülmüş gri ve beyaz kağıt hamur

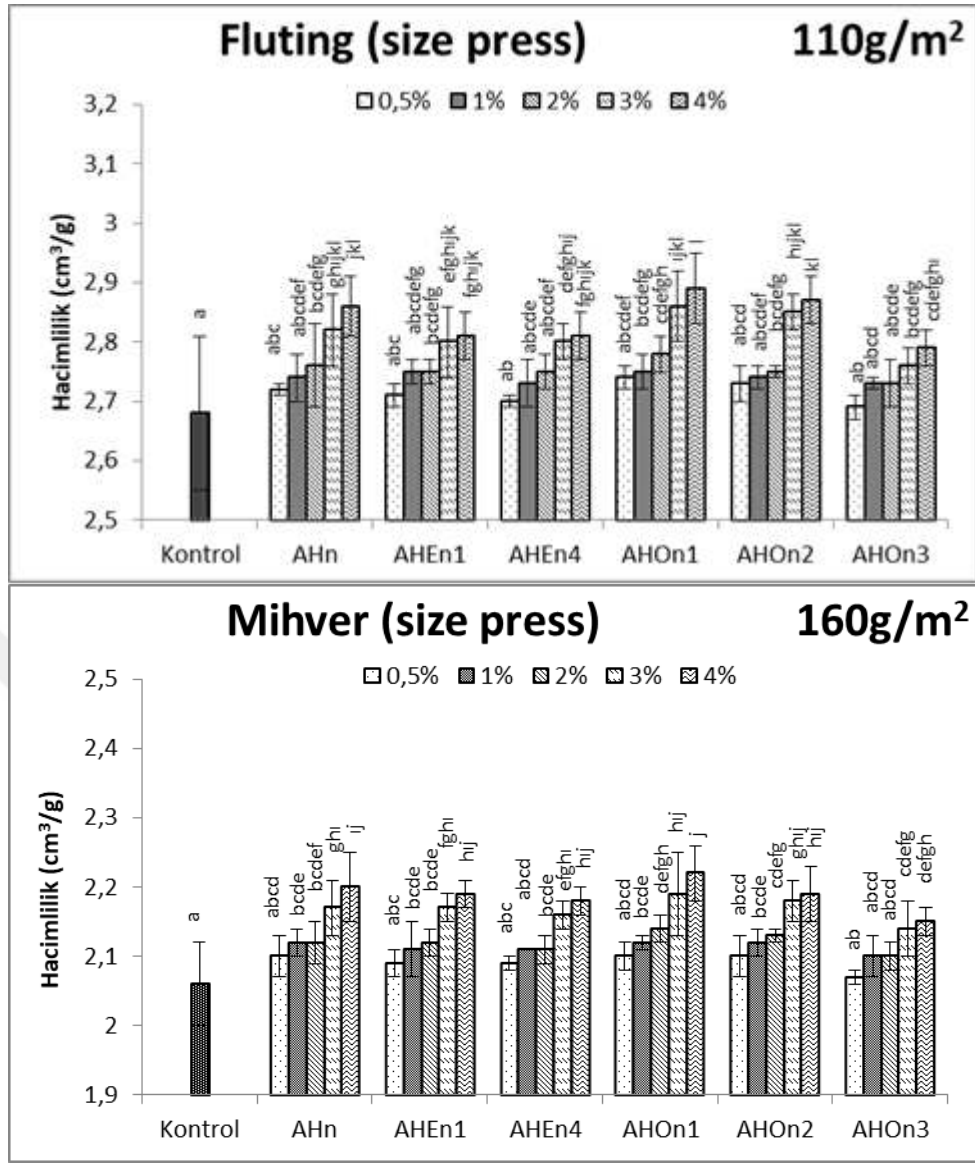
liflerinden elde edilen mihver kağıtlarında kağıdın formasyonu süresince liflerin yerleşimi dolgu maddesi varlığından dolayı diğer fluting kağıtlarına göre daha zor olmakta bu ise daha hacimli ve daha kalın kağıtların üretilmesine sebebiyet vermektedir [267].

Şekil 3.77’da farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden eklendiklerinde hacimlilik değerlerinin düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver (3.33 cm³/g) ve fluting hamur liflerine (3.21 cm³/g) bünyeden eklenmesi ile hacimlilik değerleri sırasıyla 3.33-3.04 cm³/g ve 3.15-2.80 cm³/g aralığında gözlemlenmiştir.

Öte yandan farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin kontrol fluting hamur liflerine size press kısmında eklendiklerinde ise hacimlilik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir (Şekil 3.77). Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 90 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (3.16 cm³/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise hacimlilik değerleri 3.18-3.40 cm³/g aralığında değişim göstermiştir. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX’lerin %0,5, 1, 2, 3 ve 4 (fırın kurusu lif) oranlarında 110 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (2.68 cm³/g) size press kısmında eklenmesi durumunda ise hacimlilik değerleri 2.69-2.89 cm³/g aralığında ve 160 g/m² gramajında üretilen kontrol mihver hamur liflerine (2.06 cm³/g) yine size press kısmında eklenmesi durumunda ise hacimlilik değerleri 2.07-2.20 cm³/g aralığında değişim göstermiştir.



Şekil 3.77. Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların hacimlilik değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.77. (devam) Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin mihver ve fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların hacimlilik değeri üzerine etkisi.

90 g/m² gramajında üretilen kağıtlarda farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden eklenmesiyle hacimlilik değerlerindeki en yüksek düşüş kontrol mihver hamur liflerine bünyeden %4 AHEn4 (%8.75) ile ve kontrol fluting hamur liflerine bünyeden %4 AHOn3 (%13.0) ilaveleri sonrasında tespit edilmiştir. 90 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle hacimlilik değerindeki en yüksek artış kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn1 (%7.66) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 110 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesiyle hacimlilik

değerindeki en yüksek artış kontrol fluting hamur liflerine %4 AHOn1 (%7.90) ilave edildiğinde elde edilmiştir. 160 g/m² gramajında üretilen mihver kağıtlarında farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin size press kısmında eklenmesi durumunda ise hacimlilik değerindeki en yüksek artış kontrol mihver hamur liflerine %4 AHOn1 (%7.51) ilave edildiğinde elde edilmiş ve size press kısmında gerçekleştirilen tüm uygulamalarda hacimlilikteki artış oranının en düşük olduğu kağıt numuneleri ise AHOn3 modifikasyonu ile elde edilmiştir.

Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin bünyeden ya da size press kısmında kontrol mihver ve fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle farklı gramajlarda üretilen kağıtların hacimlilik değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p < 0.001$). Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlara benzer bir şekilde okalıptüs kraft hamur liflerinden elde edilen CNF farklı oranlarda (%0.5-12) atık gazete kağıdı ve atık magazin (fazlaca dolgu maddesi içermekte) kağıdı içeren hamur karışımlarına (70/30, 60/40, 50/50 ve 30/70) bünyeden ilave edildiğinde üretilen kağıtların hacimlilik değerinin düştüğü tespit edilmiştir [240].

3.5. OPTİMUM CNF VE CNF-OX ÜRÜNLERİNİN FİZİBİLİTE ÇALIŞMALARI

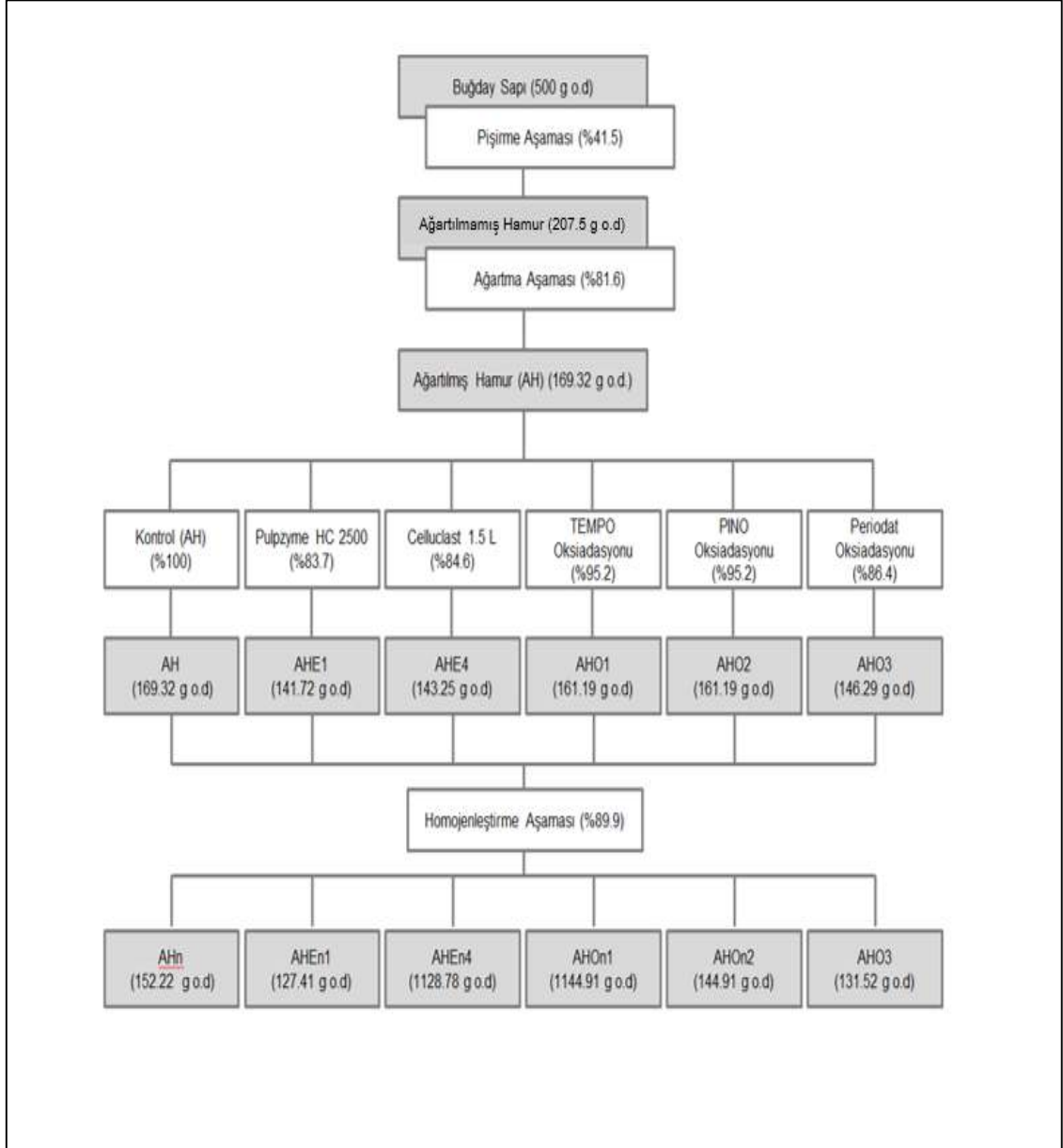
3.5.1. Optimum CNF ve CNF-OX Ürünlerinin Üretim Maliyetlerini Hesaplanması

Çalışma kapsamında elde edilen optimum CNF ve CNF-OX örneklerinin tüm üretim ve uygulama aşamalarında ortaya çıkan kimyasal, elektrik ve su sarfiyatına göre maliyet hesaplaması yapılmıştır. Bu kapsamda her aşamada daha önceden belirlenmiş olan % verim değerleri hesaplama dahil edilmiştir.

Çalışmanın başında kağıt hamuru pişirme işlemi 500 g lif (fırın kuru) ile başlatılmış olup, daha sonra ise proje içeriğinde belirtilen tüm üretim aşamalarına göre CNF ve CNF-OX üretimleri gerçekleştirilmiştir. Buna istinaden, maliyet hesaplaması yapılırken de 500 g fırın kuru lif esas alınmış, her aşamadaki verim hesabına göre elde edilen ürün üzerinden hesaplama devam edilmiştir.

Şekil 3.78'de buğday sapından (500 g fırın kuru) optimum CNF ve CNF-OX örneklerinin (AHn, AHEn1, AHEn4, AHOn1, AHOn2, AHOn3) üretilmesine kadar kullanılan tüm ön muamele işlemlerine ait başlangıçta kullanılan g lif (fırın kuru)

miktarı ve her bir aşama sonrası verim miktarları yer almaktadır. Maliyet hesaplaması yapılırken 500 g liften (fırın kuru) başlayarak her bir aşamadaki verim sonucuna göre diğer aşamalardaki hesaplamalara geçilmiştir. Şekil 3.78’deki işlem sırası özellikle aşağıda verilen Çizelge 3.26’daki aşamalar arası hesaplama geçişlerinin belirginliği açısından önem arz etmektedir.



Şekil 3.78. Buğday sapından nanoselüloz üretimine kadar gerçekleştirilen optimum ön muamele aşamaları ve her bir aşamadaki verim sonucu elde edilen lif (fırın kuru) miktarı.

Çizelge 3.26 incelendiğinde, ilk olarak kağıt hamuru pişirme işlemi ile maliyet hesabına başlanılmış olup, bu aşamada 500 g buğday sapından ağartılmamış hamur üretmek için

kullanılan kimyasal, elektrik ve suyun toplam maliyeti 18,37 TL olarak hesaplanmıştır. Pişirme işlemi sırasında %41.5 verim ile 207.5 g lif (fırın kurusu) elde edilmiş olup ağartma aşamasında geçilmiştir. Bu aşamada ise toplam maliyet 18,96 TL olarak belirlenmiş, %81.6 verim ile 169.32 g ağartılmış lif (fırın kurusu) elde edilmiş ve diğer optimum ön muamele uygulamalarının maliyet hesaplamaları bu gramaj üzerinden devam etmiştir.

Optimum hemiselülaz (AHE1) ve selülaz (AHE4) enzim uygulamasında 169.32 g lif (fırın kurusu) için sırasıyla toplam maliyet 3,39 TL ve 1,33 TL olarak hesaplanmıştır. TEMPO (AHO1), PINO (AHO2) ve Periyodat (AHO3) oksidasyon aşamalarında 169.32 g lif (fırın kurusu) için sırasıyla toplam maliyet 23,86 TL, 83,91 TL ve 43,76 TL olarak hesaplanmıştır.

Ön muamele uygulamaları sonucu elde edilen verim değerlerine (Kontrol: %100, AHE1: %83.7, AHE4: %84.6, AHO1: %95.2, AHO2: %95.2, AHO3: %86.4) göre elde edilen lif miktarı baz alınarak homojenizasyon aşamasına geçilmiş olup, her bir uygulama için ayrı hesaplama yapılmıştır. Homojenizasyon aşamasında kimyasal ve su sarfıyatı yapılmamış olup, sadece elektrik sarfıyatı yapılmıştır.

- Kontrol örneğinde (AHn) 169.32 g lif (fırın kurusu) için toplam maliyet 58,04 TL olarak hesaplanmıştır.
- AHEn1 örneğinde 141.72 g lif (fırın kurusu) için toplam maliyet 48,58 TL olarak hesaplanmıştır.
- AHEn4 örneğinde 143.24 g lif (fırın kurusu) için toplam maliyet 49,10 TL olarak hesaplanmıştır.
- AHO1 örneğinde 161.19 g lif (fırın kurusu) için toplam maliyet 54,40 TL olarak hesaplanmıştır.
- AHO2 örneğinde 161.19 g lif (fırın kurusu) için toplam maliyet 54,40 TL olarak hesaplanmıştır.
- AHO3 örneğinde 146.29 g lif (fırın kurusu) için toplam maliyet 50,14 TL olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.26. Buğday sapından (500 g fırın kurusu) optimum CNF ve CNF-OX üretiminde gerçekleştirilen tüm aşamaların maliyet hesaplaması.

Lif Üretimi Aşaması (500 g fırın kurusu buğday sapı için)						
Kimyasal Maliyeti						
Kullanılan Kimyasal	Sarfiyat (g veya ml)	Birim Fiyat (TL/g veya TL/ml) (KDV dahil)	Maliyet (TL)	Toplam (TL)	Toplam Maliyet (TL)	
NaOH	70	0,00428	0,30	0,39	18,37	
NaBH ₄	2,5	0,03425	0,09			
Elektrik Maliyeti						
Kullanılan Cihaz ve Süresi	Sarfiyat (kWh)	Birim Fiyat (TL/kWh)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		
Reaktör (140°C, 1.33 saat)	2,88	0,53	1,52	1,70		
Disintegratör (1 saat)	0,04		0,02			
Sarsıntılı Vakum Eleği (3 saat)	0,30		0,16			
Su Maliyeti						
Uygulama Parametresi	Sarfiyat (m ³)	Birim Fiyat (TL/m ³)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		
Piştirme Çözeltilisinde Kullanılan	0,003	4,00	0,01	16,29		
Yıkama İşleminde Kullanılan	0,11		0,44			
Sarsıntılı Vakum Eleğinde Kullanılan	3,96		15,84			
Ağartma Aşaması (AH) (207.5 g fırın kurusu lif için)						
Kimyasal Maliyeti						
Kullanılan Kimyasal	Sarfiyat (g veya ml)	Birim Fiyat (TL/g veya TL/ml) (KDV dahil)	Maliyet (TL)	Toplam (TL)	Toplam Maliyet (TL)	
NaClO ₂	31,1	0,00493	0,15	0,28	18,96	
C ₂ H ₃ NaO ₂	6,23	0,0048	0,03			
CH ₃ COOH	13,8	0,00685	0,09			
CH ₂ O ₂	0,85	0,00274	0			
Elektrik Maliyeti						
Kullanılan Cihaz ve Süresi	Sarfiyat (kWh)	Birim Fiyat (TL/kWh)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		
Reaktör (25°C, 16 saat)	34,6	0,53	18,22	18,22		
Su Maliyeti						
Uygulama Parametresi	Sarfiyat (m ³)	Birim Fiyat (TL/m ³)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		
Ağartma Çözeltilisinde Kullanılan	0,003	4,00	0,01	0,45		
Yıkama İşleminde Kullanılan	0,11		0,44			

Çizelge 3.26. (devam) Buğday sapından (500 g fırın kuru) optimum CNF ve CNF-OX üretiminde gerçekleştirilen tüm aşamaların maliyet hesaplaması.

Hemiselülaz Enzim Uygulaması (AHE1) (169.32 g fırın kuru lif için)						
Kimyasal Maliyeti						
Kullanılan Kimyasal	Sarfiyat (g veya ml)	Birim Fiyat (TL/g veya TL/ml) (KDV dahil)	Maliyet (TL)	Toplam (TL)	Toplam Maliyet (TL)	
Hemiselülaz enzimi	84,7	0,03405	2,88	2,91	3,39	
KH ₂ PO ₄	6,27	0,0036	0,02			
Na ₂ HPO ₄	6,71	0,00134	0,01			
Elektrik Maliyeti						
Kullanılan Cihaz ve Süresi	Sarfiyat (kWh)	Birim Fiyat (TL/kWh)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		
Sıcak Su Banyosu (50°C, 2 saat)	0,27	0,53	0,14	0,40		
Sıcak Su Banyosu (80°C, 0.5 saat)	0,15		0,08			
Vakum Pompası (1.88 saat)	0,35		0,18			
Su Maliyeti						
Uygulama Parametresi	Sarfiyat (m ³)	Birim Fiyat (TL/m ³)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		
Enzim Çözeltilisinde Kullanılan	0,01	4,00	0,03	0,07		
Yıkama İşleminde Kullanılan	0,01		0,04			
Selülaz Enzim Uygulaması AHE4 (169.32 g fırın kuru lif için)						
Kimyasal Maliyeti						
Kullanılan Kimyasal	Sarfiyat (g veya ml)	Birim Fiyat (TL/g veya TL/ml) (KDV dahil)	Maliyet (TL)	Toplam (TL)	Toplam Maliyet (TL)	
Selülaz enzimi	24,2	0,03405	0,82	0,9	1,33	
KH ₂ PO ₄	6,31	0,0036	0,02			
Na ₂ HPO ₄	6,75	0,00134	0,01			
Elektrik Maliyeti						
Kullanılan Cihaz ve Süresi	Sarfiyat (kWh)	Birim Fiyat (TL/kWh)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		
Sıcak Su Banyosu (50°C, 2 saat)	0,27	0,53	0,14	0,4		
Sıcak Su Banyosu (80°C, 0.5 saat)	0,15		0,08			
Vakum Pompası (1.88 saat)	0,35		0,18			
Su Maliyeti						
Uygulama Parametresi	Sarfiyat (m ³)	Birim Fiyat (TL/m ³)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		
Enzim Çözeltilisinde Kullanılan	0,01	4	0,03	0,07		
Yıkama İşleminde Kullanılan	0,01		0,04			

Çizelge 3.26. (devam) Buğday sapından (500 g fırın kuru) optimum CNF ve CNF-OX üretiminde gerçekleştirilen tüm aşamaların maliyet hesaplaması.

TEMPO Oksidasyon Aşaması (AHO1) (169.32 g fırın kurusu lif için)						
Kimyasal Maliyeti						
Kullanılan Kimyasal	Sarfiyat (g veya ml)	Birim Fiyat (TL/g veya TL/ml) (KDV dahil)	Maliyet (TL)	Toplam (TL)	Toplam Maliyet (TL)	
TEMPO	0,85	0,00685	0,01	14,27	23,86	
NaBr	8,47	0,00685	0,06			
KH ₂ PO ₄	12,7	0,0036	0,05			
Na ₂ HPO ₄	13,5	0,00134	0,02			
NaClO ₂	38,3	0,00493	0,19			
NaClO	16,9	0,00199	0,03			
C ₂ H ₅ OH	3386,4	0,00411	13,92			
Elektrik Maliyeti						
Kullanılan Cihaz ve Süresi	Sarfiyat (kWh)	Birim Fiyat (TL/kWh)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		9,49
İnkübatör (150 rpm, 50°C, 72 saat)	17,6	0,53	9,3			
Vakum Pompası (1.88 saat)	0,35		0,18			
Su Maliyeti						
Uygulama Parametresi	Sarfiyat (m ³)	Birim Fiyat (TL/m ³)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)	0,11	
Çözeltide Kullanılan	0,02	4,00	0,07			
Yıkama İşleminde Kullanılan	0,01		0,04			
PINO Oksidasyon Aşaması (AHO2) (169.32 g fırın kurusu lif için)						
Kimyasal Maliyeti						
Kullanılan Kimyasal	Sarfiyat (g veya ml)	Birim Fiyat (TL/g veya TL/ml) (KDV dahil)	Maliyet (TL)	Toplam (TL)	Toplam Maliyet (TL)	
C ₂ H ₃ N	2116,5	0,00617	13,06	83,63	83,91	
AQ	7,04	0,00685	0,05			
O ₂ .NHPI	5,52	0,00685	0,04			
C ₂ H ₅ OH	1058,3	0,00411	4,35			
C ₃ H ₆ O	5291,3	0,0125	66,14			
Elektrik Maliyeti						
Kullanılan Cihaz ve Süresi	Sarfiyat (kWh)	Birim Fiyat (TL/kWh)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		0,18
Vakum Pompası (1.88 saat)	0,35	0,53	0,18			
Su Maliyeti						
Uygulama Parametresi	Sarfiyat (m ³)	Birim Fiyat (TL/m ³)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		0,09
Çözeltide Kullanılan	0,01	4,00	0,05			
Yıkama İşleminde Kullanılan	0,01		0,04			

Çizelge 3.26. (devam) Buğday sapından (500 g fırın kurusu) optimum CNF ve CNF-OX üretiminde gerçekleştirilen tüm aşamaların maliyet hesaplaması.

Periyodat Oksidasyon Aşaması (AHO3) (169.32 g fırın kurusu lif için)						
Kimyasal Maliyeti						
Kullanılan Kimyasal	Sarfiyat (g veya ml)	Birim Fiyat (TL/g veya TL/ml) (KDV dahil)	Maliyet (TL)	Toplam (TL)	Toplam Maliyet (TL)	
NaIO ₄	225,6	0,00685	1,55	38,99	43,76	
NaCl	660,3	0,00041	0,27			
C ₂ H ₆ O ₂	10836,5	0,00343	37,17			
Elektrik Maliyeti						
Kullanılan Cihaz ve Süresi	Sarfiyat (kWh)	Birim Fiyat (TL/kWh)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		
İnkübatör (105 rpm, 25°C, 96 saat)	8,5	0,53	4,51	4,69		
Vakum Pompası (1.88 saat)	0,35		0,18			
Su Maliyeti						
Uygulama Parametresi	Sarfiyat (m ³)	Birim Fiyat (TL/m ³)*	Maliyet (TL)	Toplam (TL)		
Çözeltide Kullanılan	0,01	4,00	0,05	0,08		
Yıkama İşleminde Kullanılan	0,01		0,04			
Homojenleştirme Aşaması						
Elektrik Maliyeti						
Optimum Aşama	Kullanılan Cihaz ve Süresi	Sarfiyat (kWh)	Birim Fiyat (TL/kWh)*	Maliyet (TL)	Toplam Maliyet (TL)	
Kontrol (AHn) (169.32 g fırın kurusu lif için)	Microfludizer Kompresörü (14.11 saat)	110,1	0,53	58,04	58,04	
AHEn1 (141.72 g fırın kurusu lif için)	Microfludizer Kompresörü (14.11 saat)	92,1	0,53	48,58	48,58	
AHEn4 (143.25 g fırın kurusu lif için)	Microfludizer Kompresörü (14.11 saat)	93,1	0,53	49,1	49,1	
AHOn1 (161.19 g fırın kurusu lif için)	Microfludizer Kompresörü (14.11 saat)	103,2	0,53	54,4	54,4	
AHOn2 (161.19 g fırın kurusu lif için)	Microfludizer Kompresörü (14.11 saat)	103,2	0,53	54,4	54,4	
AHOn3 (146.29 g fırın kurusu lif için)	Microfludizer Kompresörü (14.11 saat)	95,1	0,53	50,14	50,14	

* Elektrik ve su iş yeri gündüz tarifeli birim fiyatı (25.05.2020).

Çizelge 3.27’de projenin tüm üretim aşamalarında ortaya çıkan maliyetin (kimyasal, elektrik ve su tüketimi) TL/g lif olarak hesaplaması görülmektedir. Çizelge 3.27

incelendiğinde, çalışma kapsamında optimum olarak daha önceden tespit edilmiş olan soda- NaBH_4 pişirme yönteminde 1 g lif üretiminin 0,09 TL maliyet gerektirdiği görülmektedir. Ağartma aşamasında kullanılan kimyasalların sayı ve miktar açısından fazla olmasından kaynaklı maliyetin biraz arttığı ve 1 gram lifin ağartılması için 0,11 TL gerekli olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.27. Tüm aşamalardaki TL/g lif maliyet hesaplaması.

Aşamalar	Başlangıçta Kullanılan Hammadde (g fırın kurusu lif)	Kimyasal Maliyeti (TL)	Elektrik Maliyeti (TL)	Su Maliyeti (TL)	Toplam (TL)	% Verim	Muamele Sonrası Elde Edilen (g fırın kurusu lif)	TL/g lif
Ağartılmamış Hamur	500	0,39	1,7	16,29	18,37	41,5	207,5	0,09
AH	207,5	0,28	18,22	0,45	18,96	81,6	169,32	0,11
AHE1	169,32	2,91	0,4	0,07	3,39	83,7	141,72	0,02
AHE4	169,32	0,85	0,4	0,07	1,33	84,6	143,24	0,01
AHO1	169,32	14,27	9,49	0,11	23,86	95,2	161,19	0,15
AHO2	169,32	83,63	0,18	0,09	83,91	95,2	161,19	0,52
AHO3	169,32	38,99	4,69	0,08	43,76	86,4	146,29	0,30
AHn	169,32	-	58,04	-	58,04	89,9	152,22	0,38
AHEn1	141,72	-	48,58	-	48,58	89,9	127,41	0,38
AHEn4	143,24	-	49,1	-	49,1	89,9	128,77	0,38
AHOn1	161,19	-	54,4	-	54,4	89,9	144,91	0,38
AHOn2	161,19	-	54,4	-	54,4	89,9	144,91	0,38
AHOn3	146,29	-	50,14	-	50,14	89,9	131,51	0,38

Optimum hemiselülaz enzim uygulamasında (AHE1) elde edilecek lifin maliyeti 0,02 TL/g, optimum selülaz enzim uygulamasında (AHE4) ise elde edilecek lifin maliyetinin 0,01 TL/g olduğu görülmektedir. Oksidasyon aşamasında ise, TEMPO, PINO ve periyodat oksidasyon uygulamaları sonucu elde edilecek lifin maliyetinin sırasıyla 0,15, 0,52 ve 0,30 TL/g olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre ön muamale uygulamaları kendi aralarında kıyaslandığında, enzimatik muamele uygulamalarının oksidasyon işlemlerine göre daha az maliyetli olduğu söylenebilir.

Homojenleştirme uygulamasının maliyet hesaplaması incelendiğinde ise, herhangi bir kimyasal ve su tüketimi olmadığı için çizelgede sadece elektrik maliyetleri görülmektedir. Başlangıçta kullanılan ve uygulama sonrası elde edilen lif miktarları farklı olmasına rağmen, tüm optimum örneklerin homojenizasyon uygulamasında elde edilecek lif maliyetleri 0,38 TL/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.28’de ise optimum CNF ve CNF-OX örneklerinin her birinin kağıt hamuru pişirme işleminden homojenizasyon işlemine kadar gerekli olan kimyasal, elektrik ve su maliyetlerinin toplamı yer almaktadır. Çizelge 3.28’de çalışma kapsamındaki tüm metodoloji aşamaları incelendiğinde, en maliyetli uygulamanın PINO oksidasyonu olduğu, bu uygulamada üretilen CNF-OX (AHOn2) için maliyetin 1,10 TL/g olduğu görülmektedir. En az maliyetli uygulamanın ise maliyeti 0,58 TL/g olan AHn ürününe ait olduğu görülmektedir. Enzimatik ön muamale uygulamaları sonucu elde edilen ürünlerin (AHEn1 ve AHEn4) oksidasyon işlemi sonucu elde edilen ürünlerden daha az maliyetli, kontrol ürünü olan AHn’den ise biraz daha fazla maliyetli olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.28. Optimum CNF ve CNF-OX örneklerinin TL/g maliyet hesaplaması.

Optimum CNF-CNF-OX	TL/g
AHn	0,58
AHEn1	0,61
AHEn4	0,59
AHOn1	0,72
AHOn2	1,1
AHOn3	0,88

Çizelge 3.29’da ise günlük 300 ton (fırın kuru) lif tüketilen bir seri üretim prosesinde, optimum CNF/ CNF-OX örneklerinin %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında kullanılması durumunda oluşturacakları maliyet (TL) hesaplaması görülmektedir. Bu oranlara bağlı olarak hesaplanan CNF/CNF-OX miktarları günlük 1.5, 3, 6, 9 ve 12 ton’dur. Çizelge 3.28’deki verilere bağlı olarak yapılan hesaba göre CNF/CNF-OX’lerin günlük kullanımda oluşturacakları maliyet Çizelge 3.29’da görüldüğü gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.29. Günlük 300 ton (fırın kuru) lif tüketilen seri üretim prosesinde optimum CNF ve CNF-OX örneklerinin %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında kullanılması durumunda oluşturacakları maliyet (TL) hesaplaması.

Optimum CNF/CNF-OX	0,5%	1%	2%	3%	4%
AHn	870.000	1.740.000	3.480.000	5.220.000	6.960.000
AHEn1	915.000	1.830.000	3.660.000	5.490.000	7.320.000
AHEn4	885.000	1.770.000	3.540.000	5.310.000	7.080.000
AHOn1	1.080.000	2.160.000	4.320.000	6.480.000	8.640.000
AHOn2	1.650.000	3.300.000	6.600.000	9.900.000	13.200.000
AHOn3	1.320.000	2.640.000	5.280.000	7.920.000	10.560.000

3.6. NANOTEKNOLOJİK AMBALAJ KAĞIDI VE KARTON ÜRETİMİNDE PARAMETRE OPTİMİZASYONU

3.6.1. Mekanik Özellikler Üzerinde Nanoselüloz Türü ve Karışımdaki Oranın Etkisi

Farklı nanoselülozlar ve bu nanoselülozların farklı % konsantrasyonlarda (%0,5, 1, 2, 3, 4) karışımında kullanılması ile üretilen kağıtların mekanik özellikleri üzerindeki etkileri her bir mekanik özellik için ayrı ayrı aşağıda değerlendirilmiştir. Uygulamada belirlenen L25 (52) ortogonal dizisine göre deneyler gerçekleştirilmiş ve Taguchi yöntemi işlem basamakları sırasıyla uygulanmıştır.

3.6.1.1. Kopma Direnci Deneysel Optimizasyonu

Kopma direnci (KD) kağıtların kalite özelliklerini tanımlamakta kullanılan önemli mekanik özelliklerden biridir. Bu çalışmada, ürün kalitesini artırmak üzere kağıt üretiminde farklı nanoselülozlar (CNF) ve bu nanoselülozların farklı % konsantrasyonlarda karışımında kullanılması durumunda mekanik özelliklerden kopma direncinde ortaya çıkan değişimlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. En yüksek KD değerini veren nanoselüloz türü (CNF) ve karışımdaki % miktarı (KM) optimum parametrelerini belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılmıştır.

Çalışmanın bu bölümünde KD değeri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum KD değerini veren CNF ve KM parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen KD değeri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.30'da verilmiştir.

Çizelge 3.30. Kopma direnci için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney Numarası	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	KD (Nm/g)	KD-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	31,1	29,86
2	A1B2	AHn	1	32,7	30,29
3	A1B3	AHn	2	34,1	30,66
4	A1B4	AHn	3	37,6	31,5
5	A1B5	AHn	4	40,1	32,06
6	A2B1	AHEn1	0,5	31,8	30,05
7	A2B2	AHEn1	1	33,1	30,4
8	A2B3	AHEn1	2	35,4	30,98
9	A2B4	AHEn1	3	38,9	31,8
10	A2B5	AHEn1	4	41,4	32,34

Çizelge 3.30. (devam) Kopma direnci için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

11	A3B1	AHEn4	0,5	32,9	30,34
12	A3B2	AHEn4	1	34,6	30,78
13	A3B3	AHEn4	2	37,5	31,48
14	A3B4	AHEn4	3	40,2	32,08
15	A3B5	AHEn4	4	42	32,46
16	A4B1	AHOn2	0,5	31,6	29,99
17	A4B2	AHOn2	1	32,6	30,26
18	A4B3	AHOn2	2	35,9	31,1
19	A4B4	AHOn2	3	37,1	31,39
20	A4B5	AHOn2	4	38,4	31,69
21	A5B1	AHOn3	0,5	34,7	30,81
22	A5B2	AHOn3	1	37,4	31,46
23	A5B3	AHOn3	2	40,9	32,23
24	A5B4	AHOn3	3	42,9	32,65
25	A5B5	AHOn3	4	44,1	32,89

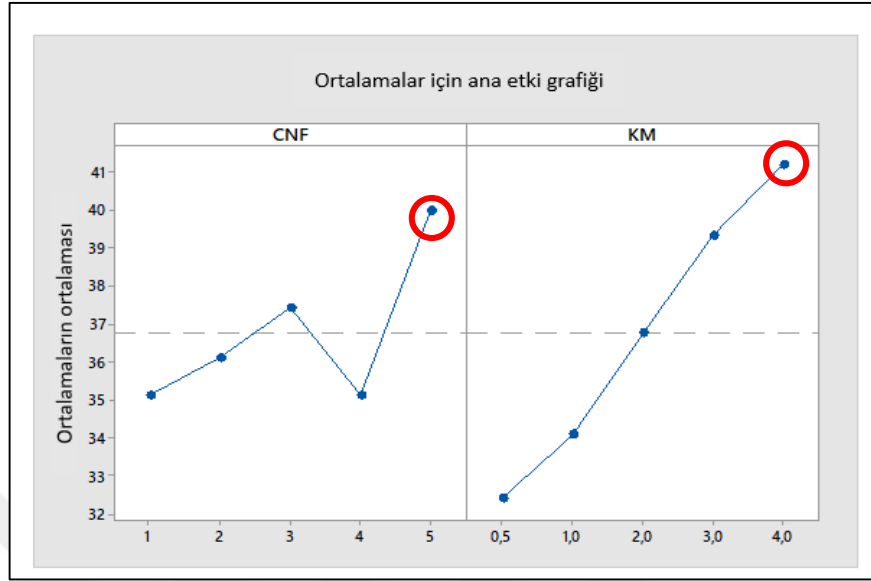
Çizelge 3.30'dan görüldüğü üzere, en yüksek KD değeri nanoselüloz türü olarak AHOn3'ün %4 oranında karışıma katılması sonucu üretilen kağıt örneklerinde (44,1 Nm/g), en düşük KD değeri ise nanoselüloz türü olarak AHn'nin, %0,5 oranında karışıma katıldığı örneklerde (31,1 Nm/g) görülmüştür. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda KD-S/G oranlarının ortalaması 31,26 dB olarak belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin optimum seviyeleri ve performans karakteristiği üzerinde bu faktörler arasından en etkili olanın belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. KD üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.31'de verilmiştir. Çizelge 3.31 incelendiğinde üretilen kağıtların KD değeri üzerinde kontrol faktörlerinden KM'nin, CNF'ye göre daha fazla etkili olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir.

Çizelge 3.31. KD için S/G yanıt tablosu.

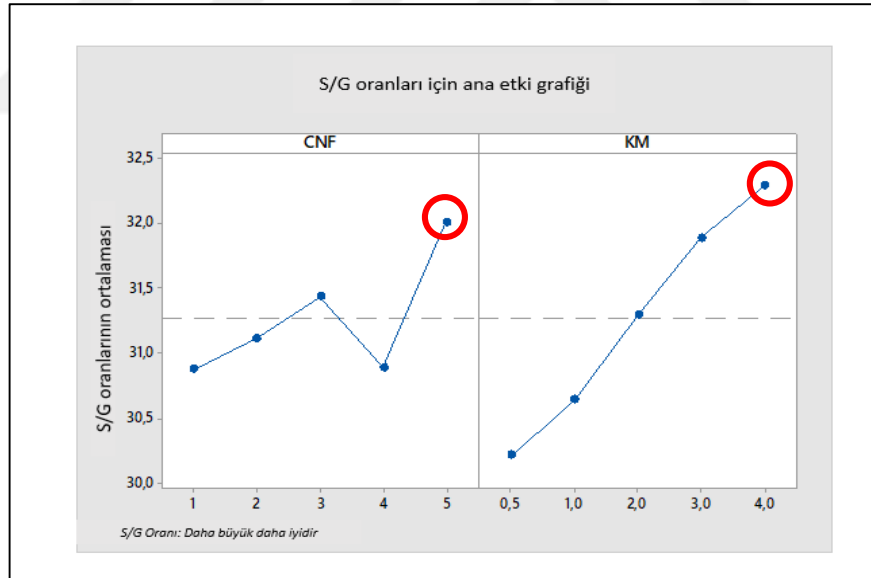
Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	30,87	30,21
Seviye 2	31,11	30,64
Seviye 3	31,43	31,29
Seviye 4	30,89	31,88
Seviye 5	32,01	32,29
Delta	1,13	2,08
Sıralama	2	1

Bununla birlikte üretilen kağıt örneklerin KD'nin optimum olduğu faktör seviyeleri CNF

ve KM için beşinci seviyelerinde elde edilmiştir (CNF=AHOn3 ve KM=%4). Kontrol faktörlerinin KD değerine göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 3.79’da, S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 3.80’de verilmiştir.



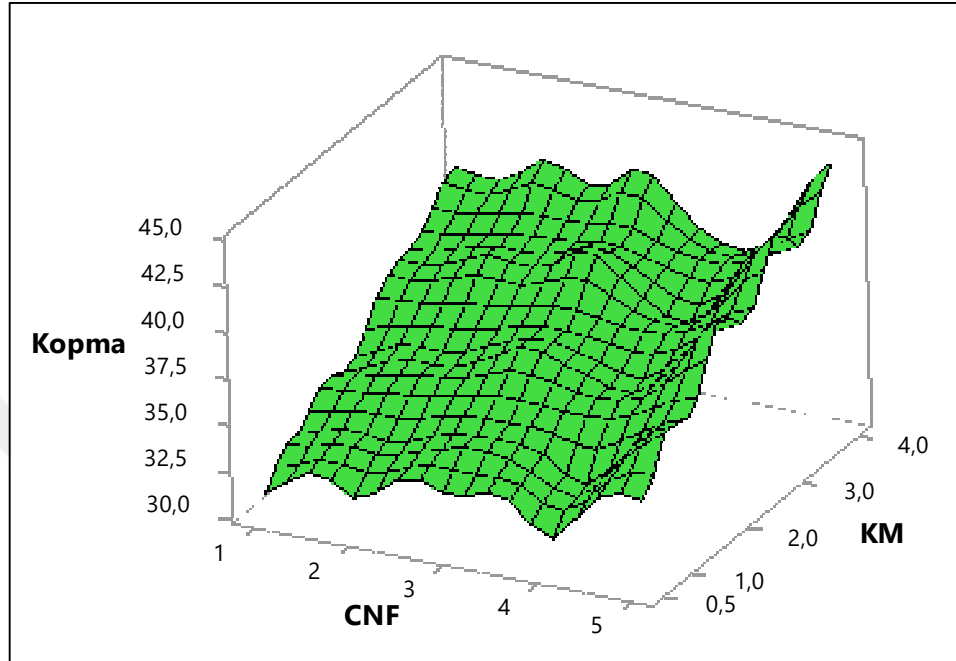
Şekil 3.79. Ortalamalar için ana etki grafiği (KD).



Şekil 3.80. S/G oranları için ana etki grafiği (KD).

Şekil 3.79 ve Şekil 3.80’den görüldüğü üzere KD değeri için optimum işlem parametrelerinin her iki kontrol faktörünün de beşinci seviyesi olan kullanılan nanoselüloz türü olarak AHOn3 ve %4 oranında karışıma katıldığı (A5B5) üretim kombinasyonunda görülmektedir. Sonuç olarak farklı nanoselüloz türlerinin (CNF) ve bu nanoselülozların karışımındaki kullanım miktarına bağlı olarak KD’nin değişim gösterdiği

görülmektedir. KD'nin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça artış gösterdiği, bu nedenle KM'deki artış ile üretilen kağıtların KD'nin olumlu yönde etkilendiği söylenebilir. Bu etkileşime bağlı olarak en yüksek kopma direncini veren CNF ve KM'ye göre KD değerindeki değişimler Şekil 3.81'de verilmiştir.



Şekil 3.81. CNF ve KM'nin KD üzerindeki etkisi.

Şekil 3.81'de üretilen kağıt karışımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça kopma direncinin de artış gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre KD değerlendirildiğinde ise en düşük KD'nin AHn, AHEn1 ve AHOn2 türlerinin % 0,5 oranında kullanıldıkları ürünlerde ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek KD ise tüm karışım oranlarında AHOn3 nanoselüloz türünde gerçekleştiği görülmektedir.

- Kopma Direnci Varyans Analizi (ANOVA)

Varyans analizi (ANOVA), deney tasarımında kullanılan kontrol faktörlerinin birbirleri ile etkileşimlerini ve performans karakteristiği üzerinde etki seviyelerini saptanmak amacı ile kullanılan istatistiksel bir yöntemdir.

Çizelge 3.32. KD için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler Toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	83,74	20,93	42	0,00*	23,68
Kullanım miktarı (KM)	4	261,94	65,49	131,36	0,00*	74,07
Hata	16	7,98	0,49			2,26
Toplam	24	353,66				100

*: $P \leq 0,05$: anlamlı, $P > 0,05$: anlamsız

Çizelge 3.32’de her bir değişkenin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Çizelgede görülen F değeri en yüksek olan kontrol faktörü, performans karakteristiğine en fazla etki eden faktördür. KD için gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre KD üzerinde en etkili parametrenin %74,07 oranıyla KM olduğu ve CNF’nin ise %23,68 gibi bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Örneklerin kopma direnci üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($P \leq 0,05$).

- Kopma Direnci Regresyon Analizi

Regresyon analizi bir bağımlı değişken ile bir veya daha çok bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla kullanılan bir analiz yöntemidir. Bir tek bağımsız değişkenin kullanıldığı regresyon tek değişkenli regresyon analizi, birden fazla bağımsız değişkenin kullanıldığı regresyon analizi de çok değişkenli regresyon analizi olarak adlandırılmaktadır.

Regresyon analizinin temeli, gözlenen bir olayın hangi faktörlerin etkisi altında olduğunun araştırılması esasına dayanmaktadır. Regresyon analizi yapılırken, gözlem değerlerinin ve etkilenilen olayların bir matematiksel gösterimle yani bir fonksiyon yardımıyla ifadesi gerekir. Matematiksel bir ifade olan bu fonksiyona regresyon modeli denilmektedir. Regresyon analizi ile oluşturulan matematiksel modelde yer alan değişkenler, bir bağımlı değişken ve bir veya birden çok bağımsız değişkenden oluşmaktadır.

Regresyon modelinde bu prensipler dikkate alındığında KD bağımlı değişken olarak etkilenen değişken olup, kullanılan nanoselüloz türü (AHn, AHEn1, AHEn4, AHOn2, AHOn3) ve karışıma katılan nanoselüloz miktarı (0,5, 1, 2, 3, 4) bağımsız değişkenlerdir. Bu bağlamda, yapılan çalışmada KD CNF ve KM arasındaki etkileşimden faydalanarak, regresyon analizi ile elde edilen matematiksel model aşağıda sunulmuştur.

Denklem sunulmuştur. 'de elde edilen regresyon denklemi görülmektedir. R^2 -----

$$KD = 36,760 - 1,640 CNF1 - 0,640 CNF2 + 0,680 CNF3 - 1,640 CNF4 + \quad (3.1)$$

$$3,240 CNF5 - 4,340 KM0,5 - 2,680 KM1 - 0,000 KM2 + 2,580 KM3 +$$

$$4,440 KM4 \quad R^2 = \%97,74$$

denkleminin belirleme katsayısını ifade etmektedir. Her bilim dalında veya modelde kullanılan bağımlı ve bağımsız değişkenlerin ilişki oranına bağlı olarak R^2 'nin kabul edilebilir değeri değişmekle beraber en optimal değer 1'e en yakın olan değerdir. R^2 1'e yaklaştıkça; bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade eden regresyon modelinin, istatistiksel olarak reel ilişkiye yakınlığının arttığı kabul edilmektedir. Burada genel kabul, R^2 'nin 0,80 ve üzeri olması durumunda bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin kuvvetli olduğu, 0,50 - 0,75 arası olması durumunda ise orta seviyeli ilişki derecesi olduğu kabul edilmektedir. Denklem sunulmuştur. 'den de görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu söylenebilir. Buradan yola çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan KD'nin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir göz önünde bulundurulan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve kopma direncindeki değişimi yaklaşık %98 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Bu durumda, regresyon modeli ile yapılan çalışmada iyi bir öngöründe bulunulduğu ve çalışmanın realiteler ile paralel olduğu sonucuna varılmaktadır.

3.6.1.2. Patlama Direnci Deneysel Optimizasyonu

Bu bölümde, ürün kalitesini artırmak üzere kağıt üretiminde farklı nanoselülozlar (CNF) ve bu nanoselülozların farklı % konsantrasyonlarda karışımda kullanılması durumunda mekanik özelliklerden PD'de ortaya çıkan değişimlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. En yüksek PD'yi veren nanoselüloz türü ve karışımdaki % miktarı optimum parametrelerini belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılmıştır.

PD için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum PD'yi veren CNF ve KM

parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen PD ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.33'te verilmiştir.

Çizelge 3.33. Patlama direnci için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%)	PD (kPam ² /g)	PD-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	2,06	6,29
2	A1B2	AHn	1	2,11	6,51
3	A1B3	AHn	2	2,22	6,92
4	A1B4	AHn	3	2,37	7,49
5	A1B5	AHn	4	2,46	7,83
6	A2B1	AHEn1	0,5	2,08	6,35
7	A2B2	AHEn1	1	2,16	6,7
8	A2B3	AHEn1	2	2,29	7,18
9	A2B4	AHEn1	3	2,44	7,76
10	A2B5	AHEn1	4	2,48	7,87
11	A3B1	AHEn4	0,5	2,14	6,59
12	A3B2	AHEn4	1	2,21	6,88
13	A3B3	AHEn4	2	2,36	7,45
14	A3B4	AHEn4	3	2,5	7,97
15	A3B5	AHEn4	4	2,52	8,02
16	A4B1	AHOn2	0,5	2,07	6,34
17	A4B2	AHOn2	1	2,11	6,49
18	A4B3	AHOn2	2	2,18	6,76
19	A4B4	AHOn2	3	2,31	7,29
20	A4B5	AHOn2	4	2,44	7,74
21	A5B1	AHOn3	0,5	2,17	6,72
22	A5B2	AHOn3	1	2,31	7,27
23	A5B3	AHOn3	2	2,45	7,78
24	A5B4	AHOn3	3	2,51	7,98
25	A5B5	AHOn3	4	2,65	8,47

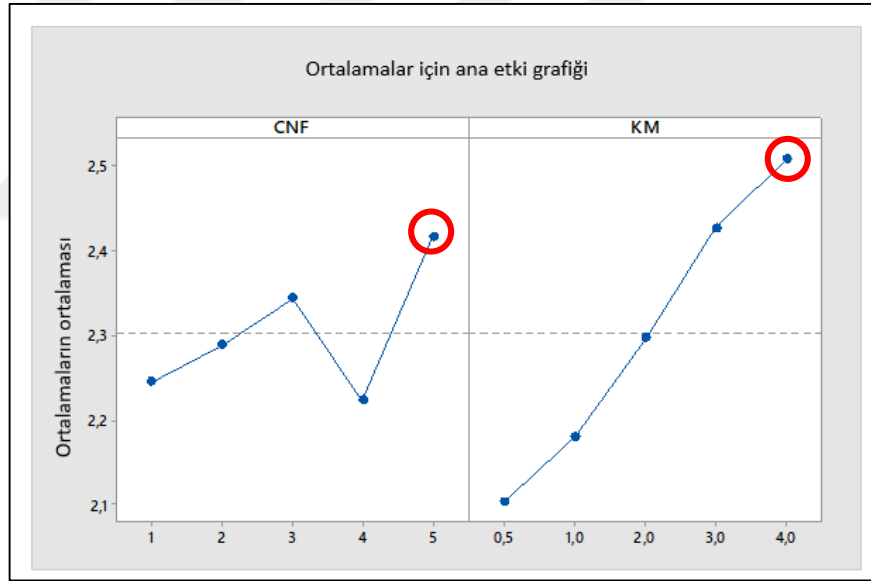
Çizelge 3.33'ten görüldüğü üzere, en yüksek PD, nanoselüloz türü olarak AHOn3'ün %4 oranında karışıma katılması sonucu üretilen kağıt örneklerinde (2,65 kPam²/g), en düşük PD ise nanoselüloz türü olarak AHn'nin, %0,5 oranında karışıma katıldığı örneklerde (2,06 kPam²/g) görülmüştür. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda KD-S/G oranlarının ortalaması 7,23 dB olarak belirlenmiştir.

Kontrol faktörlerinin optimum seviyeleri ve performans karakteristiği üzerinde bu faktörler arasından en etkili olanın belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. PD üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.34'te verilmiştir.

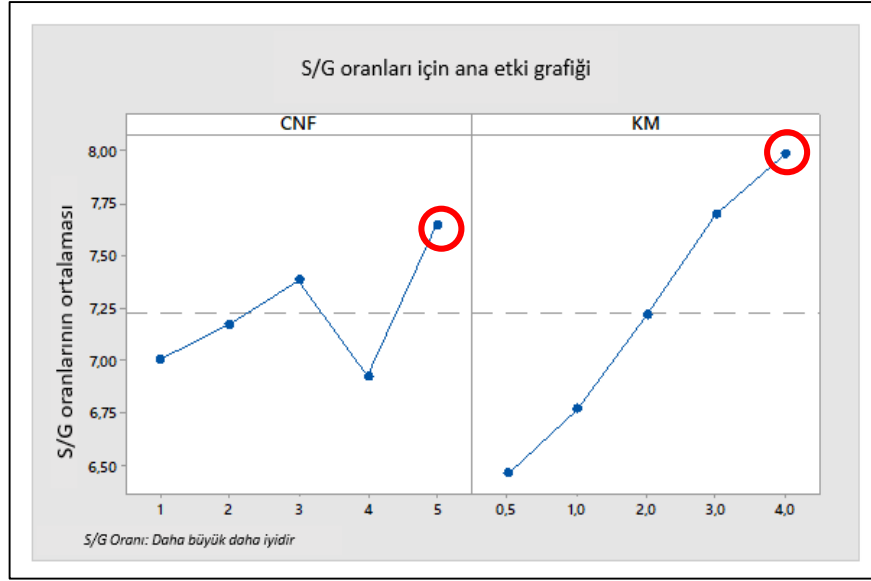
Çizelge 3.34. PD için S/G yanıt tablosu.

Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	7,01	6,46
Seviye 2	7,17	6,77
Seviye 3	7,38	7,22
Seviye 4	6,92	7,7
Seviye 5	7,65	7,99
Delta	0,72	1,53
Sıralama	2	1

Çizelge 3.34 incelendiğinde üretilen kağıtların PD üzerinde kontrol faktörlerinden KM'nin CNF'ye göre daha fazla etkili olduğu görülmektedir. Bu sonuç yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin PD'ye göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 3.82'de S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 3.83'te verilmiştir.

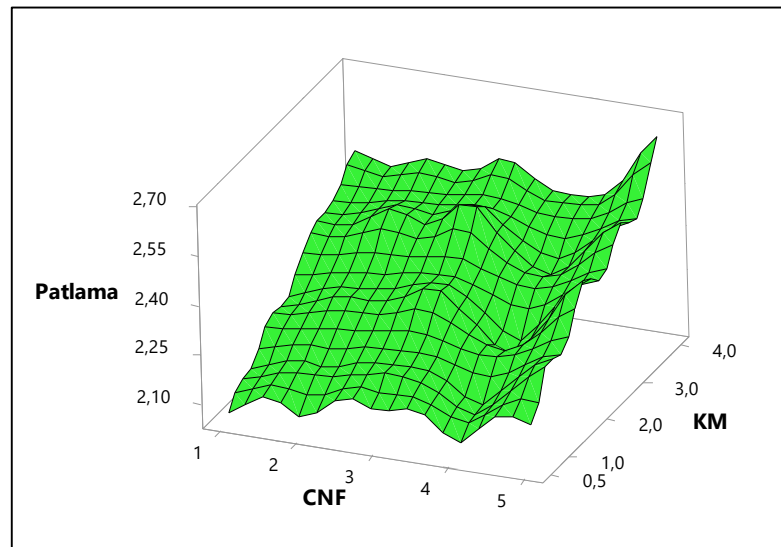


Şekil 3.82. Ortalamalar için ana etki grafiği (PD).



Şekil 3.83. S/G oranları için ana etki grafiği (PD).

Şekil 3.82 ve Şekil 3.83'ten görüldüğü üzere PD için optimum işlem parametrelerinin her iki kontrol faktörünün de beşinci seviyesi olan kullanılan nanoselüloz türü olarak AHOn3 ve %4 oranında karışıma katıldığı (A5B5) üretim kombinasyonunda görülmektedir. Sonuç olarak farklı nanoselüloz türlerinin (CNF) ve bu nanoselülozların karışımındaki kullanım miktarına bağlı olarak PD'nin değişim gösterdiği görülmektedir. PD'nin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça artış gösterdiği, bu nedenle KM'deki artış ile üretilen kağıtların PD'nin olumlu yönde etkilendiği söylenebilir. Bu etkileşime bağlı olarak en yüksek kopma direncini veren CNF ve KM'ye göre PD değerindeki değişimler Şekil 3.84'te verilmiştir.



Şekil 3.84. CNF ve KM'nin PD üzerindeki etkisi.

Şekil 3.84'ten görüldüğü üzere kopma direncine benzer şekilde üretilen kağıt karışımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça patlama direncinin de artış gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre PD değerlendirildiğinde ise en düşük PD'nin AHn, AHEn1 ve AHOn2 türlerinin % 0,5 oranında kullanıldıkları ürünlerde ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek PD ise tüm karışım oranlarında AHOn3 nanoselüloz türünde gerçekleştiği görülmektedir

- Patlama Direnci Varyans Analizi (ANOVA)

Patlama direnci için yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.35'te görülmektedir.

Çizelge 3.35. PD için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	0,12	0,031	29,33	0,00*	17,64
Kullanım miktarı (KM)	4	0,56	0,141	132,96	0,00*	79,96
Hata	16	0,02	0,001			2,41
Toplam	24	0,7				100

*: P≤0,05: anlamlı, P>0,05: anlamsız

Çizelge 3.35'te her bir değişkenin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Çizelgede görülen F değeri en yüksek olan kontrol faktörü, performans karakteristiğine en fazla etki eden faktördür. PD için gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre PD üzerinde en etkili parametrenin %79,96 oranıyla KM olduğu ve CNF'nin ise %17,64 gibi bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Örneklerin kopma direnci üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür (P≤0,05).

- Patlama Direnci Regresyon Analizi

Çalışma kapsamında bağımlı değişken olan PD üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişki açıklayan regresyon denklemi Denklem (3.2)'de görülmektedir.

$$PD = 2,30367 - 0,0587 CNF1 - 0,0152 CNF2 + 0,0407 CNF3 - 0,0807 CNF4 + 0,1138 CNF 5 - 0,1998 KM0,5 - 0,1227 KM1 - 0,0062 KM2 + 0,1233 KM3 + 0,2053 KM4 \quad R2=\%97,59 \quad (3.2)$$

(3.2)'den de görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu söylenebilir. Buradan yola çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan PD'nin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir göz önünde bulundurulan bağımsız değişkenlerin doğru tahmin edildiği ve patlama direncindeki değişimi yaklaşık %98 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Bu durumda, regresyon modeli ile yapılan çalışmada iyi bir öngöründe bulunulduğu ve çalışmanın realiteler ile paralel olduğu sonucuna varılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile PD için iyi bir öngöründe bulunulduğu ve çalışmanın realiteler ile paralel olduğu sonucuna varılmaktadır.

3.6.1.3. İç Bağlanma Direnci – Internal Bond (IB) Deneysel Optimizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde üretilen kağıtların kalitesini belirlemede önemli bir parametre olan iç bağlanma direnci ile ürün iyileştirme amacıyla kullanılan nanoselüloz türleri ve bu nanoselülozların farklı % konsantrasyonlarda karışımda kullanılması durumundaki etkileşimlerin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi IB'de kalite açısından yüksek olması arzu edilen bir mekanik özelliktir. Bu nedenle en yüksek IB'yi veren nanoselüloz türü (CNF) ve karışımdaki % miktarı (KM) optimum parametrelerini belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılmıştır.

IB değerleri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum IB değerini veren CNF ve KM parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımı göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen IB değerleri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.36'da verilmiştir.

Çizelge 3.36. İç bağlanma direnci için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	IB (J/m ²)	IB-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	228	47,16
2	A1B2	AHn	1	244,25	47,76
3	A1B3	AHn	2	266,25	48,51
4	A1B4	AHn	3	276,25	48,83

Çizelge 3.36. (devam) İç bağlanma direnci için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

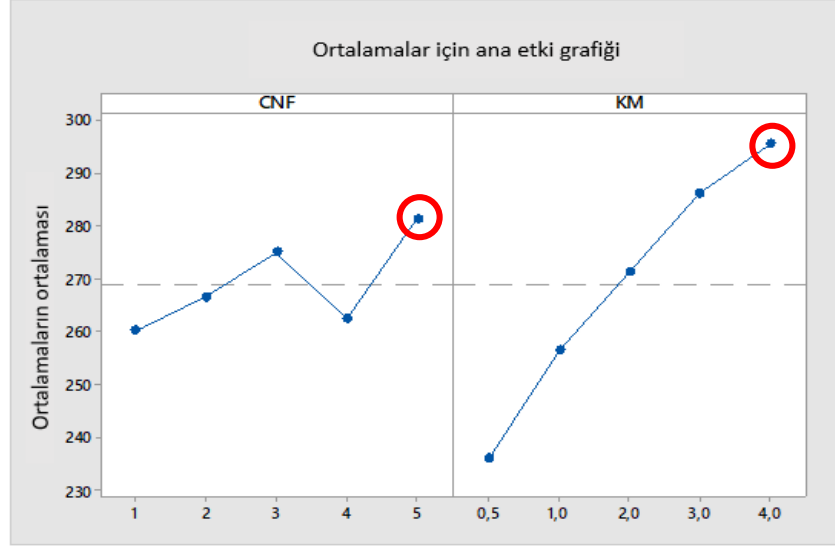
5	A1B5	AHn	4	286,25	49,13
6	A2B1	AHEn1	0,5	234,25	47,39
7	A2B2	AHEn1	1	254,25	48,11
8	A2B3	AHEn1	2	269,75	48,62
9	A2B4	AHEn1	3	283	49,04
10	A2B5	AHEn1	4	291	49,28
11	A3B1	AHEn4	0,5	239,5	47,59
12	A3B2	AHEn4	1	265,75	48,49
13	A3B3	AHEn4	2	274,75	48,78
14	A3B4	AHEn4	3	294	49,37
15	A3B5	AHEn4	4	300,5	49,56
16	A4B1	AHOn2	0,5	233,25	47,36
17	A4B2	AHOn2	1	247,25	47,86
18	A4B3	AHOn2	2	264,25	48,44
19	A4B4	AHOn2	3	278,25	48,89
20	A4B5	AHOn2	4	289	49,22
21	A5B1	AHOn3	0,5	245,75	47,81
22	A5B2	AHOn3	1	270,25	48,64
23	A5B3	AHOn3	2	281,75	49
24	A5B4	AHOn3	3	298,75	49,51
25	A5B5	AHOn3	4	310	49,83

Çizelge 3.36'dan görüldüğü üzere, en yüksek IB değeri KD ve PD'de olduğu gibi nanoselüloz türü olarak AHOn3'ün %4 oranında karışıma katılması sonucu üretilen kağıt örneklerinde (310 J/m^2), en düşük IB değeri ise nanoselüloz türü olarak AHn'nin, %0,5 oranında karışıma katıldığı örneklerde (228 J/m^2) görülmüştür. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda IB-S/G oranlarının ortalaması 48,57 dB olarak belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin optimum seviyeleri ve performans karakteristiği üzerinde bu faktörler arasından en etkili olanın belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. IB üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.37'de görülmektedir.

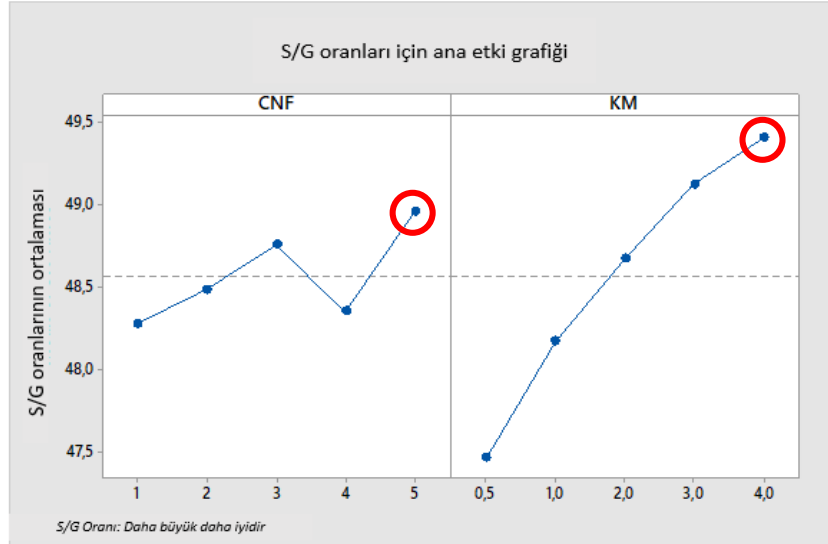
Çizelge 3.37. IB için S/G yanıt tablosu.

Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	48,28	47,46
Seviye 2	48,49	48,17
Seviye 3	48,76	48,67
Seviye 4	48,35	49,12
Seviye 5	48,96	49,4
Delta	0,68	1,94
Sıralama	2	1

Çizelge 3.37 incelendiğinde üretilen kağıtların IB değeri üzerinde kontrol faktörlerinden KM'nin, CNF'ye göre diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin IB'ye göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 3.85'te S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 3.86'da verilmiştir.



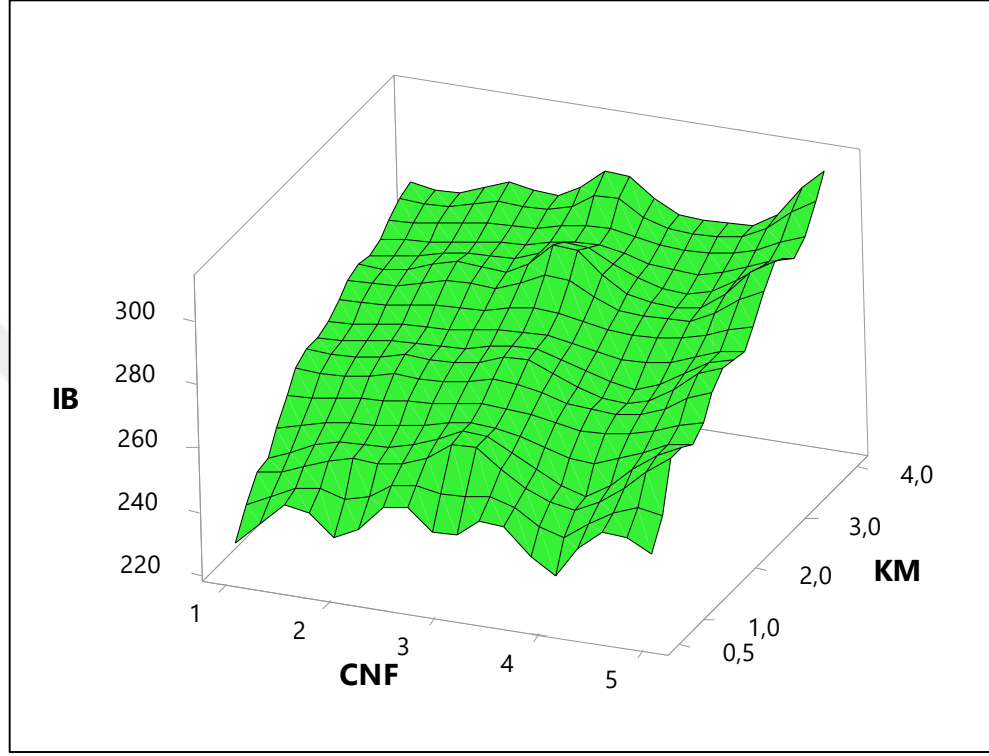
Şekil 3.85. Ortalamalar için ana etki grafiği (IB).



Şekil 3.86. S/G oranları için ana etki grafiği (IB).

Şekil 3.85 ve Şekil 3.86'dan görüldüğü üzere IB değeri için optimum işlem parametrelerinin her iki kontrol faktörünün de beşinci seviyesi olan kullanılan nanoselüloz türü olarak AHOn3 ve %4 oranında karışıma katıldığı (A5B5) üretim

kombinasyonunda görülmektedir. IB değerinin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça artış gösterdiği, bu nedenle KM'deki artış ile üretilen kağıtların IB değerini olumlu yönde etkilendiği söylenebilir. Bu etkileşime bağlı olarak en yüksek iç bağlanma direncini veren CNF ve KM'ye göre iç bağlanma direnci değerindeki değişimler Şekil 3.87'de verilmiştir.



Şekil 3.87. CNF ve KM'nin IB üzerindeki etkisi.

Şekil 3.87'den görüldüğü üzere diğer mekanik özelliklere benzer şekilde üretilen kağıt karışımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça iç bağlanma direncinin de artış gösterdiği görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre iç bağlanma direnci değerlendirildiğinde ise en düşük değer AHn ve AHOn2 türlerinin % 0,5 oranında kullanıldıkları ürünlerde ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek iç bağlanma direnci ise tüm karışım oranlarında AHOn3 nanoselüloz türünde tespit edilmiştir.

- İç Bağlanma Direnci (IB) Varyans Analizi (ANOVA)

İç bağlanma direnci üzerinde kontrol faktörlerinin etkilerinin varlığı ve etki düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.38'de görülmektedir.

Çizelge 3.38. IB için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	1568	391,99	61,7	0,00*	12,23
Kullanım miktarı (KM)	4	11148,4	2787,1	438,7	0,00*	86,98
Hata	16	101,6	6,35			0,79
Toplam	24	12818				100

*: P≤0,05: anlamlı, P> 0,05: anlamsız

Çizelge 3.38’de değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Kontrol faktörüne ait F değerinin yüksek olması bu kontrol faktörünün performans karakteristiği üzerinde en fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre IB değeri üzerinde en etkili parametrenin %86,98 oranıyla KM olduğu ve CNF’nin ise %12,23 gibi bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca örneklerin iç bağlanma direnci üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir (P≤0,05).

- İç Bağlanma Direnci (IB) Regresyon Analizi

Bağımlı değişken olan iç bağlanma direnci üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişki açıklayan regresyon denklemi Denklem (3.3)’te görülmektedir.

$$\begin{aligned}
 IB = & 269,050 - 8,85 CNF1 - 2,60 CNF2 + 5,85 CNF3 - 6,65 CNF4 + \\
 & 12,25 CNF 5 - 32,90 KM0,5 - 12,70 KM1,0 + 2,30 KM2,0 + 17,00 KM3,0 + \\
 & 26,30 KM4,0
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

$$R^2 = \%99,21$$

(3.3)’ten de görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu söylenebilir. Buradan yola çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan iç bağlanma direncinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve iç bağlanma direncindeki değişimi yaklaşık %99 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Bu durumda, regresyon modeli ile yapılan çalışmada iyi bir öngörude bulunulduğu ve çalışmanın realiteler ile paralel olduğu sonucuna varılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile iç bağlanma direnci için iyi bir öngörude bulunulduğu sonucuna varılmaktadır.

3.6.1.4. Ezilme Testleri Deneysel Optimizasyonu

- CMT Deneysel Optimizasyonu

Kağıt kalitesi ile ilgili olarak mekanik testlerden ezilme testleri grubunda yer alan CMT, diğer tüm mekanik ve fiziksel ürün özellikleri gibi, üretimde kullanılan nanoselüloz türü (CNF) ve bu nanoselülozların üretimde kullanılma miktarlarından (KM) etkilenmektedir. Bu nedenle bu etkileşimin belirlenmesi amaçlanmıştır. Diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi CMT de kalite açısından yüksek olması arzu edilen bir mekanik özelliktir. Bu nedenle en yüksek CMT'yi veren nanoselüloz türü (CNF) ve karışımdaki % miktarı (KM) için optimum parametreleri belirlemek üzere Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Bu doğrultuda, CMT değerleri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum CMT değerini veren CNF ve KM parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen CMT değerleri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.39'da verilmiştir.

Çizelge 3.39. CMT için deneyel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	CMT (N)	CMT-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	176,5	44,93
2	A1B2	AHn	1	190,75	45,61
3	A1B3	AHn	2	208	46,36
4	A1B4	AHn	3	218,25	46,78
5	A1B5	AHn	4	230,5	47,25
6	A2B1	AHEn1	0,5	163,5	44,27
7	A2B2	AHEn1	1	180,5	45,13
8	A2B3	AHEn1	2	190,75	45,61
9	A2B4	AHEn1	3	212	46,53
10	A2B5	AHEn1	4	223	46,97
11	A3B1	AHEn4	0,5	172,5	44,74
12	A3B2	AHEn4	1	187	45,44
13	A3B3	AHEn4	2	200,75	46,05
14	A3B4	AHEn4	3	215,25	46,66
15	A3B5	AHEn4	4	226,75	47,11
16	A4B1	AHOn2	0,5	177,5	44,98
17	A4B2	AHOn2	1	190,5	45,6
18	A4B3	AHOn2	2	209,5	46,42
19	A4B4	AHOn2	3	213	46,57
20	A4B5	AHOn2	4	227,25	47,13
21	A5B1	AHOn3	0,5	186,25	45,4
22	A5B2	AHOn3	1	200,25	46,03
23	A5B3	AHOn3	2	218,75	46,8
24	A5B4	AHOn3	3	230	47,23
25	A5B5	AHOn3	4	239,25	47,58

Çizelge 3.39'a göre, en yüksek CMT değeri nanoselüloz türü olarak AHOn3'ün %4 oranında karışıma katılması (A5B5) sonucu üretilen kağıt örneklerinde (239,25 N), en düşük CMT değeri ise nanoselüloz türü olarak AHEn1'in, %0,5 oranında karışıma katıldığı (A2B1) örneklerde (163,5 N) görülmüştür. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda

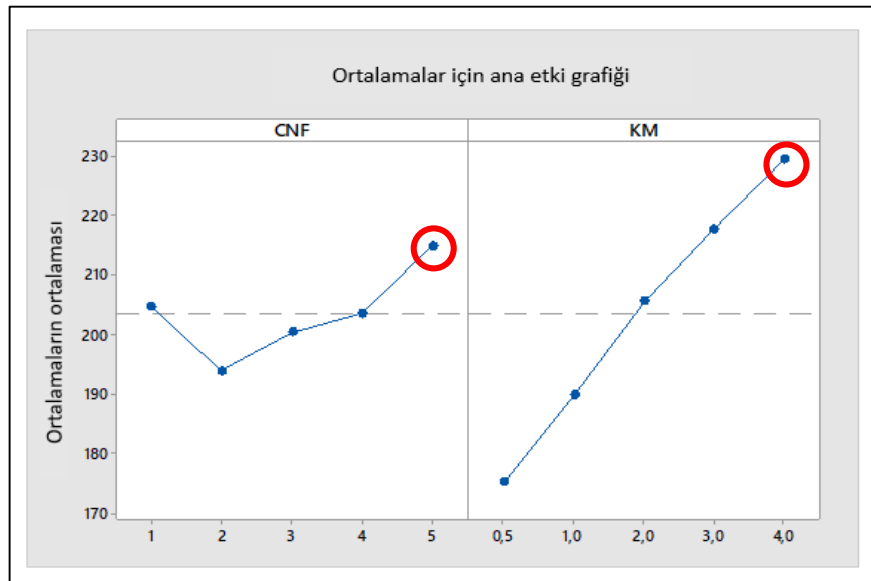
CMT-S/G oranlarının ortalaması 46,13 dB olarak belirlenmiştir.

Performans karakteristikleri üzerinde kontrol faktörlerinin etki düzeylerinin belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. CMT üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.40'ta görülmektedir.

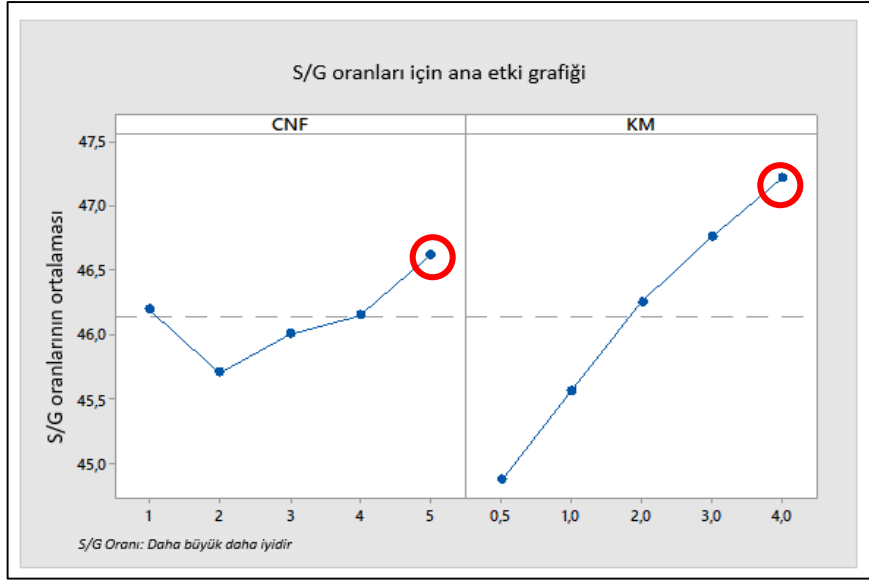
Çizelge 3.40. CMT için S/G yanıt tablosu.

Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	46,19	44,87
Seviye 2	45,7	45,56
Seviye 3	46	46,25
Seviye 4	46,14	46,75
Seviye 5	46,61	47,21
Delta	0,91	2,34
Sıralama	2	1

Çizelge 3.40'a göre üretilen kağıtların ezilme testlerinden CMT değeri üzerinde kontrol faktörlerinden KM'nin, CNF'ye göre diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin CMT'ye göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 3.88'de, S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 3.89'da verilmiştir.

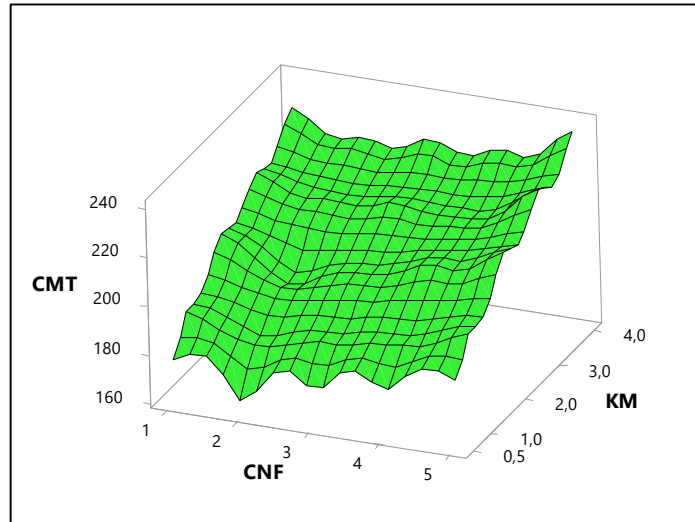


Şekil 3.88. Ortalamalar için ana etki grafiği (CMT).



Şekil 3.89. S/G oranları için ana etki grafiği (CMT).

Şekil 3.88 ve Şekil 3.89’den görüldüğü üzere CMT değeri için optimum işlem parametrelerinin her iki kontrol faktörünün de beşinci seviyesi olan kullanılan nanoselüloz türü olarak AHOn3 ve %4 oranında karışıma katıldığı (A5B5) üretim kombinasyonunda görülmektedir. CMT değerinin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça artış gösterdiği, bu nedenle KM’deki artış ile üretilen kağıtların CMT değerini olumlu yönde etkilendiği söylenebilir. Bu etkileşime bağlı olarak en yüksek CMT değerini veren CNF ve KM’ye göre CMT değerindeki değişimler Şekil 3.90’da verilmiştir.



Şekil 3.90. CNF ve KM’nin CMT değeri üzerindeki etkisi

Şekil 3.90’den görüldüğü üzere diğer mekanik özelliklere benzer şekilde üretilen kağıt karışımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça CMT değerinin de artış gösterdiği

görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre CMT sonuçları değerlendirildiğinde ise en düşük CMT değerlerinin AHEn1 nanoselüloz türünün % 0,5 oranında kullanıldığı ürünlerde ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek CMT sonuç değerleri ise genellikle tüm karışım oranlarında AHOn3 nanoselüloz türünün kullanıldığı örneklerden elde edildiği görülmektedir.

- CMT Varyans Analizi (ANOVA)

CMT değeri üzerinde kontrol faktörlerinin etkilerinin varlığı ve etki düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.41’de görülmektedir.

Çizelge 3.41. CMT için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	1160,8	290,19	39,24	0,00*	10,97
Kullanım miktarı (KM)	4	9299,1	2324,77	314,33	0,00*	87,91
Hata	16	118,3	7,4			1,12
Toplam	24	10578,2				100

*: P≤0,05: anlamlı, P>0,05: anlamsız

Çizelge 3.41’de değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Kontrol faktörüne ait F değerinin yüksek olması bu kontrol faktörünün performans karakteristiği üzerinde en fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre CMT değeri üzerinde en etkili parametrenin %87,91 oranıyla KM olduğu ve CNF’nin ise %10,97 gibi bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca örneklerin CMT değerleri üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir (P≤0,05).

- CMT Regresyon Analizi

Bağımlı değişken olan CMT değeri üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişki açıklayan regresyon denklemi (3.4’te görülmektedir.

$$\begin{aligned}
 CMT = & 203,530 + 1,27 CNF1 - 9,58 CNF2 - 3,08 CNF3 + 0,02 CNF4 + \\
 & 11,37 CNF5 - 28,28 KM0,5 - 13,73 KM1,0 + 2,02 KM2,0 + 14,17 KM3,0 + \\
 & 25,82 KM4,0
 \end{aligned}
 \quad (3.4)$$

$$R^2 = \%98,88$$

Denklem (3.4)'ten de görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu söylenebilir. Buradan yola çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan CMT değerinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve CMT değerindeki değişimi yaklaşık %99 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile CMT değeri için iyi bir öngöründe bulunulduğu sonucuna varılmaktadır.

- RCT Deneysel Optimizasyonu

Mekanik testlerden ezilme testleri grubunda yer alan RCT, kağıt kalite özellikleri ile ilgili önemli parametrelerden biridir. Diğer tüm mekanik ve fiziksel ürün özellikleri gibi, üretimde kullanılan nanoselüloz türü (CNF) ve bu nanoselülozların üretimde kullanılma miktarlarından (KM) etkilenmektedir. Diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi RCT'de kalite açısından yüksek olması arzu edilen bir mekanik özelliktir. Bu nedenle en yüksek RCT'nin elde edilmesini sağlayan nanoselüloz türü (CNF) ve karışımdaki % miktarı (KM) için optimum parametrelerini belirlemek üzere Taguchi yöntemi kullanılmıştır.

Bu doğrultuda, RCT değerleri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum RCT değerini veren CNF ve KM parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen RCT değerleri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.42'de verilmiştir.

Çizelge 3.42. RCT için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	RCT (Nm/g)	RCT-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	10,98	20,81
2	A1B2	AHn	1	11,65	21,33
3	A1B3	AHn	2	12,2	21,73
4	A1B4	AHn	3	12,28	21,78
5	A1B5	AHn	4	12,73	22,09
6	A2B1	AHEn1	0,5	10,9	20,75
7	A2B2	AHEn1	1	10,93	20,77
8	A2B3	AHEn1	2	11,63	21,31
9	A2B4	AHEn1	3	12,5	21,94
10	A2B5	AHEn1	4	12,55	21,97
11	A3B1	AHEn4	0,5	10,92	20,77
12	A3B2	AHEn4	1	11,07	20,89
13	A3B3	AHEn4	2	11,68	21,35
14	A3B4	AHEn4	3	12,27	21,78
15	A3B5	AHEn4	4	12,35	21,83
16	A4B1	AHOn2	0,5	10,58	20,49
17	A4B2	AHOn2	1	10,88	20,73
18	A4B3	AHOn2	2	11,38	21,12
19	A4B4	AHOn2	3	12,23	21,74
20	A4B5	AHOn2	4	12,59	22,00
21	A5B1	AHOn3	0,5	10,88	20,73
22	A5B2	AHOn3	1	11,25	21,02
23	A5B3	AHOn3	2	11,93	21,53
24	A5B4	AHOn3	3	12,28	21,78
25	A5B5	AHOn3	4	12,38	21,85

Çizelge 3.42’den görüldüğü üzere, en yüksek RCT değeri AHn nanoselüloz türünün %4 oranında karışıma katılması (A1B5) sonucu üretilen kağıt örneklerinde (12,73 Nm/g), en düşük RCT değeri ise nanoselüloz türü olarak AHOn2’nin, %0,5 oranında karışıma katıldığı (A4B1) örneklerde (10,58 Nm/g) görülmüştür. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda RCT-S/G oranlarının ortalaması 21,36 dB olarak belirlenmiştir. Performans karakteristikleri üzerinde kontrol faktörlerinin etki düzeylerinin belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. RCT değeri üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.43’te görülmektedir.

Çizelge 3.43. RCT için S/G yanıt tablosu.

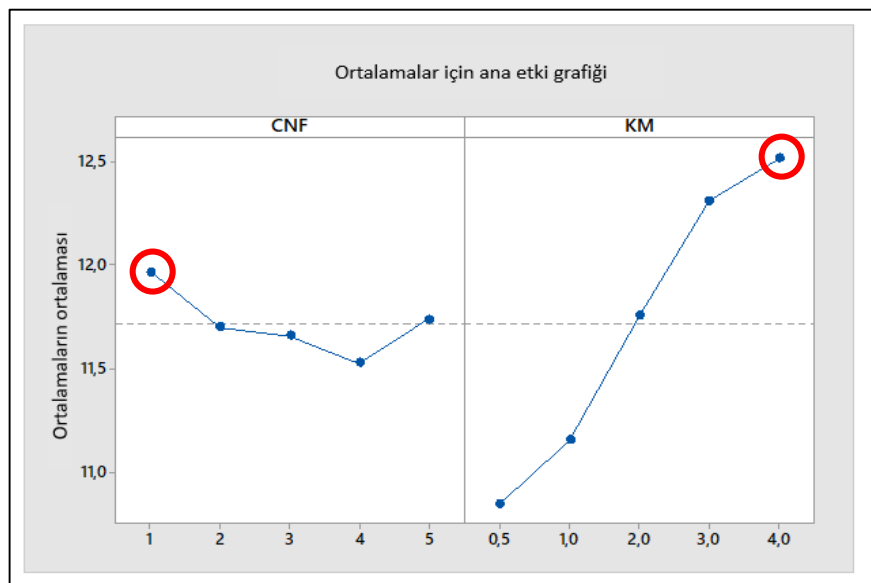
Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	21,55	20,71
Seviye 2	21,35	20,95

Çizelge 3.43. (devam) RCT için S/G yanıt tablosu.

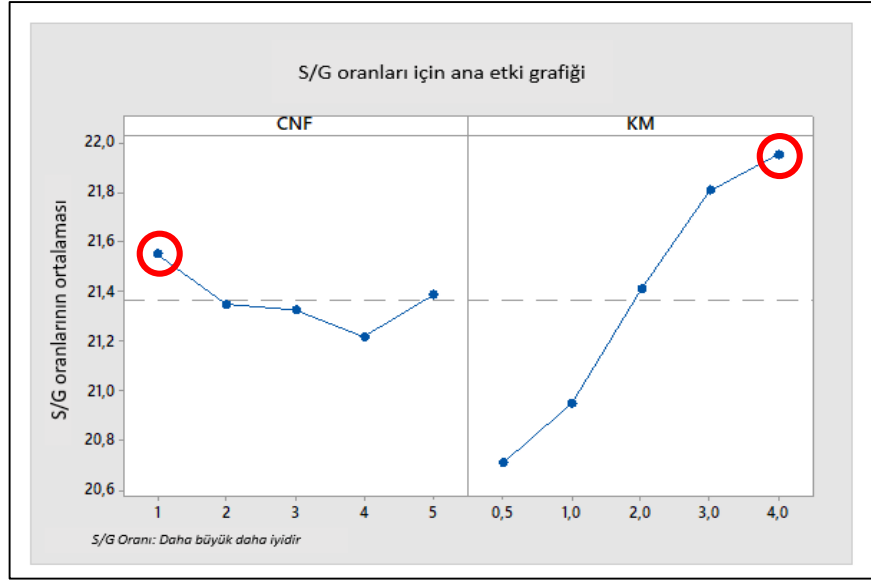
Seviye 3	21,32	21,41
Seviye 4	21,22	21,8
Seviye 5	21,38	21,95
Delta	0,33	1,24
Sıralama	2	1

Çizelge 3.43'e göre üretilen kağıtların ezilme testlerinden RCT değeri üzerinde kontrol faktörlerinden KM'nin, CNF'ye göre diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin RCT'ye göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 3.91'de, S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 3.92'de verilmiştir.

Şekil 3.91 ve Şekil 3.92'den görüldüğü üzere RCT değeri için optimum işlem parametreleri CNF için birinci seviyesinde elde edilirken (AHn), KM faktöründe beşinci seviyesi %4 oranında karışıma katıldığı (A1B5) üretim kombinasyonunda görülmektedir. En düşük RCT değeri ise AHOn2'nin, %0,5 oranında karışıma katıldığı (A4B1) örneklerden elde edildiği görülmektedir. RCT değerinin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça artış gösterdiği, bu nedenle KM'deki artış ile üretilen kağıtların RCT değerini olumlu yönde etkilendiği söylenebilir. Bu etkileşime bağlı olarak en yüksek RCT değerini veren CNF ve KM'ye göre RCT değerindeki değişimler Şekil 3.93'te verilmiştir.

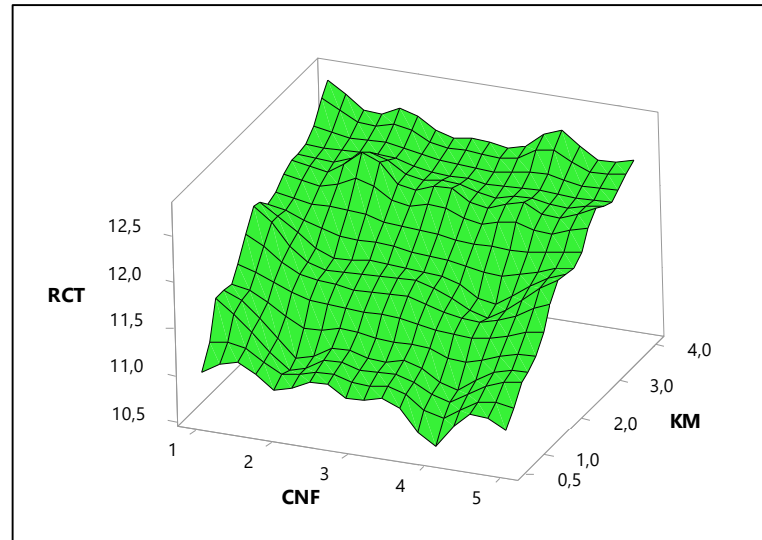


Şekil 3.91. Ortalamalar için ana etki grafiği (RCT).



Şekil 3.92. S/G oranları için ana etki grafiği (RCT).

Şekil 3.93'ten görüldüğü üzere diğer mekanik özelliklere benzer şekilde üretilen kağıt karışımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça RCT değerinin de artış gösterdiği görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre RCT sonuçları değerlendirildiğinde ise en düşük RCT değerlerinin AHOn2 nanoselüloz türünün % 0,5 oranında kullanıldığı (A4B1) ürünlerde ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek RCT sonuç değerleri ise AHn nanoselüloz türünün %4 oranında karışıma katıldığı (A1B5) örneklerden elde edildiği görülmektedir.



Şekil 3.93. CNF ve KM'nin RCT değeri üzerindeki etkisi.

- RCT Varyans Analizi (ANOVA)

RCT değeri üzerinde kontrol faktörlerinin etkilerinin varlığı ve etki düzeylerinin

belirlenmesi amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.44'te görülmektedir.

Çizelge 3.44. RCT için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	0,51	0,13	3,9	0,02*	4,48
Kullanım miktarı (KM)	4	10,31	2,56	79,22	0,00*	90,93
Hata	16	0,52	0,03			4,59
Toplam	24	11,34				100

*: P≤0,05: anlamlı, P>0,05: anlamsız

Çizelge 3.44'te değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Kontrol faktörüne ait F değerinin yüksek olması bu kontrol faktörünün performans karakteristiği üzerinde en fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre RCT değeri üzerinde en etkili parametrenin % 90,93 oranıyla KM olduğu ve CNF'nin ise % 4,48 gibi bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca örneklerin RCT değerleri üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir (P≤0,05).

- RCT Regresyon Analizi

Bağımlı değişken olan RCT değeri üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişki açıklayan regresyon denklemi Denklem (3.5)'te görülmektedir.

$$\begin{aligned}
 RCT = & 11,7183 + 0,2467 CNF1 - 0,0188 CNF2 - 0,0588 CNF3 - \\
 & 0,1908 CNF4 + 0,0217 CNF 5 - 0,8688 KM0,5 - 0,5633 KM1,0 + \\
 & 0,0417 KM2,0 + 0,5917 KM3,0 + 0,7987 KM4,0 \quad R^2=\%95,41
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

Denklem (3.5)'ten de görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu söylenebilir (%95,41). Buradan yola çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan RCT değerinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve RCT değerindeki değişimi yaklaşık %95 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile RCT değeri için iyi bir öngörude bulunulduğu sonucuna varılmaktadır.

- CCT Deneysel Optimizasyonu

Mekanik testlerden ezilme testleri grubunda yer alan bir diğer test olan CCT, üretilen kağıtların önemli kalite parametrelerden biridir. Diğer tüm mekanik ve fiziksel ürün özellikleri gibi, üretimde kullanılan nanoselüloz türü (CNF) ve bu nanoselülozların üretimde kullanılma miktarların (KM) tarafından etkilenmektedir. Diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi CCT’de kalite açısından olabildiğince yüksek olması arzu edilen bir mekanik özelliktir. Bu nedenle en yüksek CCT’nin elde edilmesini sağlayan nanoselüloz türü (CNF) ve karışımdaki % miktarı (KM) için optimum parametrelerini belirlemek üzere Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Bu doğrultuda, CCT değerleri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum CCT değerini veren CNF ve KM parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen CCT değerleri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.45’te verilmiştir.

Çizelge 3.45. CCT için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	CCT (Nm/g)	CCT-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	17,32	24,77
2	A1B2	AHn	1	17,43	24,82
3	A1B3	AHn	2	18,95	25,55
4	A1B4	AHn	3	20,8	26,36
5	A1B5	AHn	4	21,1	26,49
6	A2B1	AHEn1	0,5	16,45	24,32
7	A2B2	AHEn1	1	17,08	24,65
8	A2B3	AHEn1	2	18,3	25,25
9	A2B4	AHEn1	3	19,98	26,01
10	A2B5	AHEn1	4	20,43	26,2
11	A3B1	AHEn4	0,5	16,93	24,57
13	A3B3	AHEn4	2	18,75	25,46
14	A3B4	AHEn4	3	20,42	26,2
15	A3B5	AHEn4	4	21,15	26,51
16	A4B1	AHOn2	0,5	16,48	24,34
17	A4B2	AHOn2	1	17,1	24,66
18	A4B3	AHOn2	2	18,65	25,41
19	A4B4	AHOn2	3	19,18	25,65
20	A4B5	AHOn2	4	20,53	26,25
21	A5B1	AHOn3	0,5	16,7	24,45
22	A5B2	AHOn3	1	17,55	24,89
23	A5B3	AHOn3	2	18,55	25,37
24	A5B4	AHOn3	3	20,55	26,26
25	A5B5	AHOn3	4	20,9	26,4

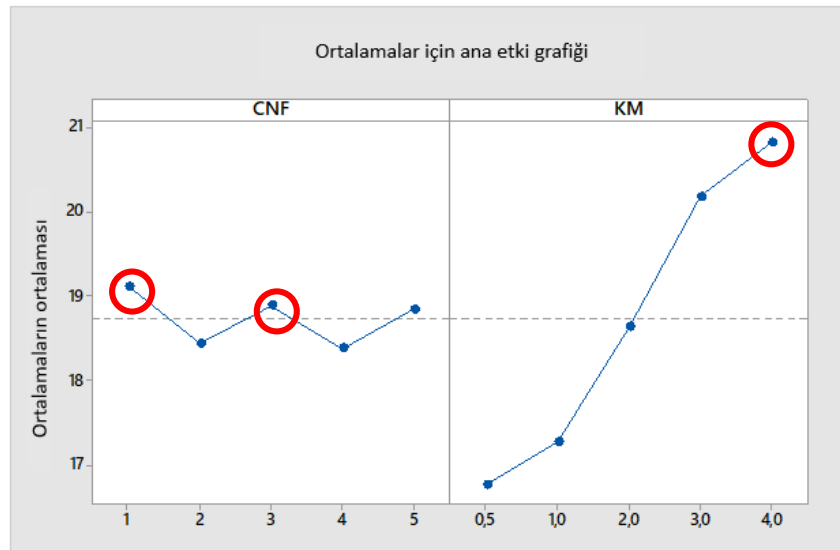
Çizelge 3.45’ten görüldüğü üzere, en yüksek CCT değeri AHEn4 ve AHn nanoselüloz türlerinin %4 oranında karışıma katılması (A3B5 ve A1B5) sonucu üretilen kağıt örneklerinde (yaklaşık 21,15 Nm/g), en düşük CCT değeri ise nanoselüloz türü olarak

AHEn1'in, %0,5 oranında karışıma katıldığı (A2B1) örneklerde (16,45 Nm/g) görülmüştür. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda CCT-S/G oranlarının ortalaması 25,42 dB olarak belirlenmiştir. Performans karakteristikleri üzerinde kontrol faktörlerinin etki düzeylerinin belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. CCT değeri üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.46'da görülmektedir.

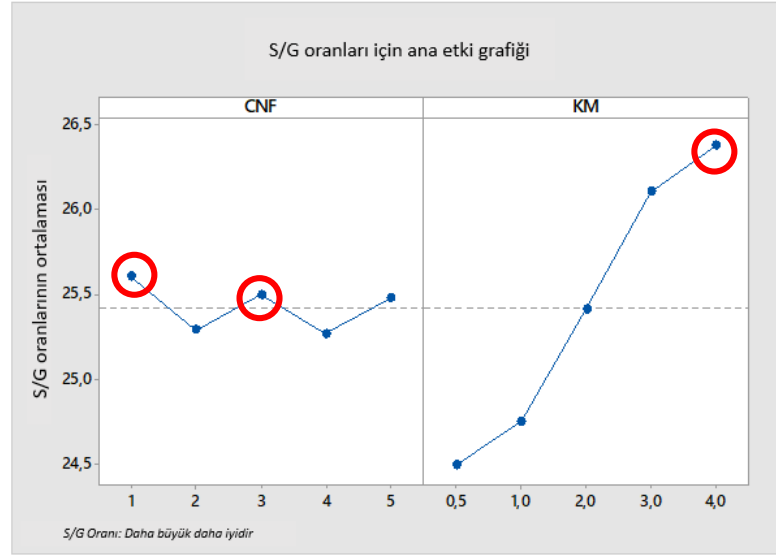
Çizelge 3.46. CCT için S/G yanıt tablosu.

Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	25,6	24,49
Seviye 2	25,29	24,75
Seviye 3	25,49	25,41
Seviye 4	25,26	26,1
Seviye 5	25,47	26,37
Delta	0,34	1,88
Sıralama	2	1

Çizelge 3.46'ya göre üretilen kağıtların ezilme testlerinden CCT değeri üzerinde kontrol faktörlerinden KM'nin, CNF'ye göre diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin CCT'ye göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 3.94'te, S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 3.95'te verilmiştir.

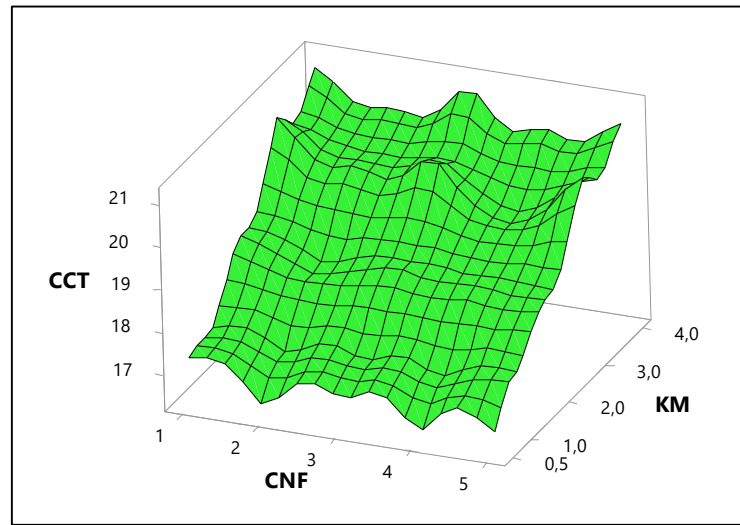


Şekil 3.94. Ortalamalar için ana etki grafiği (CCT).



Şekil 3.95. S/G oranları için ana etki grafiği (CCT).

Şekil 3.94 ve Şekil 3.95'ten görüldüğü üzere CCT değeri için optimum işlem parametreleri CNF için birinci ve üçüncü seviyelerinde elde edilirken (AHn ve AHEn4), KM faktörünün beşinci seviyesi olan %4 oranında karışıma katıldığı (A1B5-A3B5) üretim kombinasyonlarında görülmektedir. En düşük CCT değeri ise AHEn1'in, %0,5 oranında karışıma katıldığı (A2B1) örneklerden elde edildiği görülmektedir. CCT değerinin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça artış gösterdiği, bu nedenle KM'deki artış ile üretilen kağıtların CCT değerinin olumlu yönde etkilendiği düşünülmektedir. Bu etkileşime bağlı olarak en yüksek CCT değerini veren CNF ve KM'ye göre CCT değerindeki değişimler Şekil 3.96'da verilmiştir.



Şekil 3.96. CNF ve KM'nin CCT değeri üzerindeki etkisi.

Şekil 3.96'dan görüldüğü üzere diğer mekanik özelliklere benzer şekilde üretilen kağıt

karişımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça CCT değerinin de artış gösterdiği görölmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre CCT sonuçları değerlendirildiğinde ise en düşük CCT değerlerinin AHEn1 nanoselüloz türünün % 0,5 oranında kullanıldığı (A2B1) ürünlerde ortaya çıktığı görölmektedir. En yüksek CCT sonuç değerleri ise AHn ve AHEn4 nanoselüloz türlerinin %4 oranında karişıma katıldığı (A1B5-A3B5) örneklerden elde edildiği görölmektedir.

- CCT Varyans Analizi (ANOVA)

CCT değeri üzerinde kontrol faktörlerinin etkilerinin varlığı ve etki düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.47’de görölmektedir.

Çizelge 3.47. CCT için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	1,968	0,49	7,63	0,001*	3,02
Kullanım miktarı (KM)	4	62,159	15,54	241,01	0,000*	95,4
Hata	16	1,032	0,06			1,58
Toplam	24	65,159				100

*: P≤0,05: anlamlı, P>0,05: anlamsız

Çizelge 3.47’de değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görölmektedir. Kontrol faktörüne ait F değerinin yüksek olması bu kontrol faktörünün performans karakteristiği üzerinde en fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre CCT değeri üzerinde en etkili parametrenin % 95,40 oranıyla KM olduğu ve CNF’nin ise % 3,02 gibi bir etkiye sahip olduğu görölmüştür. Ayrıca örneklerin CCT değerleri üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir (P≤0,05).

- CCT Regresyon Analizi

Bağımlı değişken olan CCT değeri üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişki açıklayan regresyon denklemi Denklem (3.6)’da görölmektedir.

$$CCT = 18,7390 + 0,381 CNF1 - 0,294 CNF2 + 0,156 CNF3 - 0,354 CNF4 + 0,111 CNF5 - 1,964 KM0,5 - 1,464 KM1,0 + 0,099 KM2,0 + 1,446 KM3,0 + 2,081 KM4,0 \quad R^2 = \%98,42 \quad (3.6)$$

Denklem (3.6)'dan da görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu söylenebilir (%98,42). Buradan yola çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan CCT değerinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve CCT değerindeki değişimi yaklaşık %98 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile CCT değeri için iyi bir öngöründe bulunulduğu sonucuna varılmaktadır.

- SCT Deneysel Optimizasyonu

Mekanik testlerden ezilme testleri grubunda yer alan çalışmada gerçekleştirilen son test olan SCT, üretilen kağıtların önemli ürün kalite parametrelerinden biridir. Diğer tüm mekanik ve fiziksel ürün özellikleri gibi, üretimde kullanılan nanoselüloz türü (CNF) ve bu nanoselülozların üretimde kullanılma miktarların (KM) tarafından etkilenmektedir. Diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi SCT'de kalite açısından olabildiğince yüksek olması arzu edilen bir mekanik özelliktir. Bu nedenle en yüksek SCT'nin elde edilmesini sağlayan nanoselüloz türü (CNF) ve karışımdaki % miktarı (KM) için optimum parametrelerini belirlemek üzere Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Bu doğrultuda, SCT değerleri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum SCT değerini veren CNF ve KM parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen ortalama SCT değerleri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.48'de verilmiştir.

Çizelge 3.48. SCT için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	SCT (Nm/g)	SCT-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	22,93	27,21
2	A1B2	AHn	1	24,6	27,82
3	A1B3	AHn	2	25,13	28
4	A1B4	AHn	3	26,1	28,33
5	A1B5	AHn	4	27,18	28,68
6	A2B1	AHEn1	0,5	23,1	27,27

Çizelge 3.48 (devam) SCT için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

7	A2B2	AHEn1	1	24,95	27,94
8	A2B3	AHEn1	2	25,42	28,11
9	A2B4	AHEn1	3	26,1	28,33
10	A2B5	AHEn1	4	27,4	28,76
11	A3B1	AHEn4	0,5	23,02	27,24
12	A3B2	AHEn4	1	24,98	27,95
13	A3B3	AHEn4	2	25,88	28,26
14	A3B4	AHEn4	3	26,75	28,55
15	A3B5	AHEn4	4	27,67	28,84
16	A4B1	AHOn2	0,5	23,15	27,29
17	A4B2	AHOn2	1	25,03	27,97
18	A4B3	AHOn2	2	25,65	28,18
19	A4B4	AHOn2	3	26,6	28,5
20	A4B5	AHOn2	4	27,32	28,73
21	A5B1	AHOn3	0,5	22,88	27,19
22	A5B2	AHOn3	1	25,02	27,97
23	A5B3	AHOn3	2	25,92	28,27
24	A5B4	AHOn3	3	26,55	28,48
25	A5B5	AHOn3	4	27,83	28,89

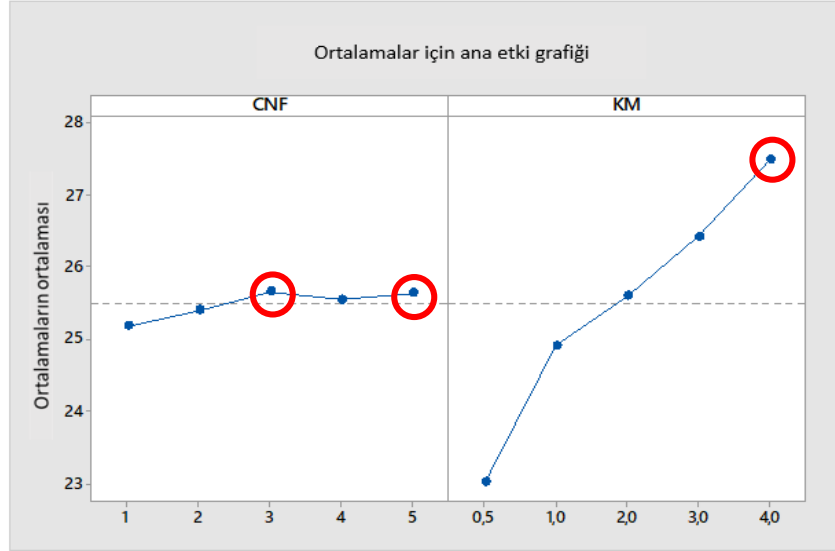
Çizelge 3.48’den görüldüğü üzere, en yüksek SCT değerleri AHEn4 ve AHOn3 nanoselüloz türlerinin %4 oranında karışıma katılması (A3B5 ve A5B5) sonucu üretilen kağıt örneklerinde (yaklaşık 27,83 Nm/g), en düşük SCT değeri ise AHOn3 nanoselüloz türünün %0,5 oranında karışıma katıldığı (A5B1) örneklerde (22,88 Nm/g) görülmüştür. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda SCT-S/G oranlarının ortalaması 28,11 dB olarak belirlenmiştir. Performans karakteristikleri üzerinde kontrol faktörlerinin etki düzeylerinin belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. SCT değeri üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.49’da görülmektedir.

Çizelge 3.49. SCT için S/G yanıt tablosu.

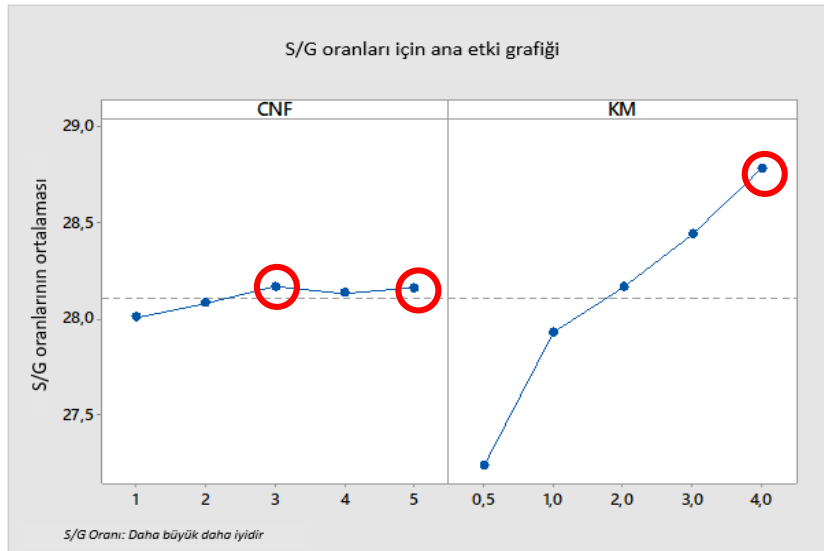
Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	28,01	27,24
Seviye 2	28,08	27,93
Seviye 3	28,17	28,16
Seviye 4	28,13	28,44
Seviye 5	28,16	28,78
Delta	0,16	1,54
Sıralama	2	1

Çizelge 3.49’dan görüldüğü üzere üretilen kağıtların ezilme testlerinden SCT değeri üzerinde kontrol faktörlerinden KM’nin, CNF’ye göre diğer mekanik özelliklerde olduğu

gibi daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin SCT'ye göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 3.97'de, S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 3.98'de verilmiştir.



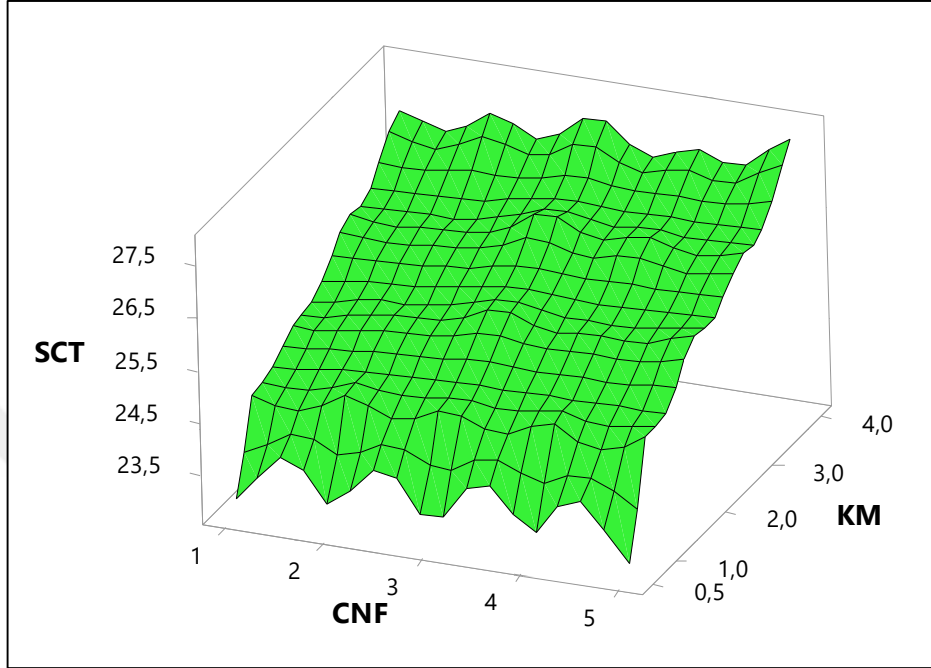
Şekil 3.97. Ortalamalar için ana etki grafiği (SCT).



Şekil 3.98. S/G oranları için ana etki grafiği (SCT).

Şekil 3.97 ve Şekil 3.98'den görüldüğü üzere SCT değeri için optimum işlem parametreleri CNF için üçüncü ve beşinci seviyelerinde elde edilirken (AHEn4 ve AHOn3), KM faktörünün beşinci seviyesi olan %4 oranında karışıma katıldığı (A3B5 ve A5B5) üretim kombinasyonlarında görülmektedir. En düşük SCT değeri ise AHOn3 nanoselüloz türünün %0,5 oranında karışıma katıldığı (A5B1) örneklerden elde edildiği

görülmektedir. SCT değerinin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça artış gösterdiği, bu nedenle KM'deki artış ile üretilen kağıtların SCT değerinin olumlu yönde etkilendiği düşünülmektedir. Bu etkileşime bağlı olarak en yüksek SCT değerini veren CNF ve KM'ye göre SCT değerindeki değişimler Şekil 3.99'da verilmiştir.



Şekil 3.99. CNF ve KM'nin SCT değeri üzerindeki etkisi.

Şekil 3.99'dan görüldüğü üzere diğer mekanik özelliklere benzer şekilde üretilen kağıt karışımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça SCT değerinin de artış gösterdiği görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre SCT sonuçları değerlendirildiğinde ise en düşük SCT değerlerinin AHOn3 nanoselüloz türünün % 0,5 oranında kullanıldığı (A5B1) ürünlerde ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek SCT sonuç değerleri ise AHEn4 ve AHOn3 nanoselüloz türlerinin %4 oranında karışıma katıldığı (A3B5-A5B5) örneklerden elde edildiği görülmektedir.

- SCT Varyans Analizi (ANOVA)

SCT değeri üzerinde kontrol faktörlerinin etkilerinin varlığı ve etki düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.50'de görülmektedir.

Çizelge 3.50. SCT için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	0,78	0,2	6,54	0,003*	1,36
Kullanım miktarı (KM)	4	56,47	14,12	470,41	0,000*	97,81
Hata	16	0,48	0,03			0,83
Toplam	24	57,73				100

*: P≤0,05: anlamlı, P>0,05: anlamsız

Çizelge 3.50’de değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Kontrol faktörüne ait F değerinin yüksek olması bu kontrol faktörünün performans karakteristiği üzerinde en fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre SCT değeri üzerinde en etkili parametrenin % 97,81 oranıyla KM olduğu ve CNF’nin ise % 1,36 gibi bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca örneklerin SCT değerleri üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir (P≤0,05).

- SCT Regresyon Analizi

Bağımlı değişken olan SCT değeri üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişki açıklayan regresyon denklemi Denklem (3.7)’de görülmektedir.

$$\begin{aligned}
 SCT = & 25,4860 - 0,3010 CNF1 - 0,0910 CNF2 + 0,1740 CNF3 + \\
 & 0,06040 CNF4 + 0,1540 CNF5 - 2,4710 KM0,5 - 0,5710 KM1,0 + \\
 & 0,1140 KM2,0 + 0,9340 KM3,0 + 1,9940 KM4,0 \quad R^2 = \%99,17
 \end{aligned}
 \tag{3.7}$$

Denklem (3.7)’den de görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu görülmektedir (%99,17). Buradan yola çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan SCT değerinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve SCT değerindeki değişimi yaklaşık %99 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile SCT değeri için oldukça iyi bir öngörude bulunulduğu sonucuna varılmaktadır.

3.6.2. Fiziksel Özellikler Üzerinde Nanoselüloz Türü ve Karışımdaki Oranın Etkisi

Farklı nanoselülozlar ve bu nanoselülozların farklı % konsantrasyonlarda (%0,5, 1, 2, 3, 4) karışımda kullanılması ile üretilen kağıtların fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri her bir fiziksel özellik için ayrı ayrı aşağıda değerlendirilmiştir. Mekanik özelliklerden farklı olarak bazı fiziksel özellikler (kalınlık ve hacimlilik) ve maliyet faktörü için minimum değerlerin sağlanması önemli olurken fiziksel özelliklerden porozite ve yoğunluk faktörlerinde, mekanik özelliklere benzer şekilde maksimum değerlerin sağlanması sonuç ürün kalitesi için beklenilmektedir. Uygulamada belirlenen L25 (52) ortogonal dizisine göre deneyler gerçekleştirilmiş ve Taguchi yöntemi işlem basamakları sırasıyla uygulanmıştır.

3.6.2.1. Hava Geçirgenliği (Porozite) Deneysel Optimizasyonu

Porozite, üretilen kâğıtların kalite özelliklerini tanımlamakta kullanılan önemli fiziksel özelliklerden biridir. Bu çalışmada, ürün kalitesini artırmak üzere kağıt üretiminde farklı nanoselülozlar (CNF) ve bu nanoselülozların farklı % konsantrasyonlarda karışımda kullanılması durumunda fiziksel özelliklerden porozite de ortaya çıkan değişimlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kağıt üretiminde sonuç ürün kalitesi için yüksek porozite değerlerinde olması arzu edilir. Bu nedenle en yüksek porozite değerini veren nanoselüloz türü (CNF) ve karışımdaki % miktarı (KM) optimum parametrelerini belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde porozite değerleri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum porozite değerini veren CNF ve KM parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen ortalama porozite değerleri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.51’de verilmiştir.

Çizelge 3.51. Porozite için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	Porozite (m3/dk)	Porozite-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	1522,75	63,65
2	A1B2	AHn	1	1376	62,77
3	A1B3	AHn	2	948,75	59,54
4	A1B4	AHn	3	601,25	55,58
5	A1B5	AHn	4	598,5	55,54
6	A2B1	AHEn1	0,5	1466,5	63,33
7	A2B2	AHEn1	1	1451,75	63,24
8	A2B3	AHEn1	2	1029	60,25
9	A2B4	AHEn1	3	801,25	58,08
10	A2B5	AHEn1	4	636,75	56,08
11	A3B1	AHEn4	0,5	1538,75	63,74

Çizelge 3.51. Porozite için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

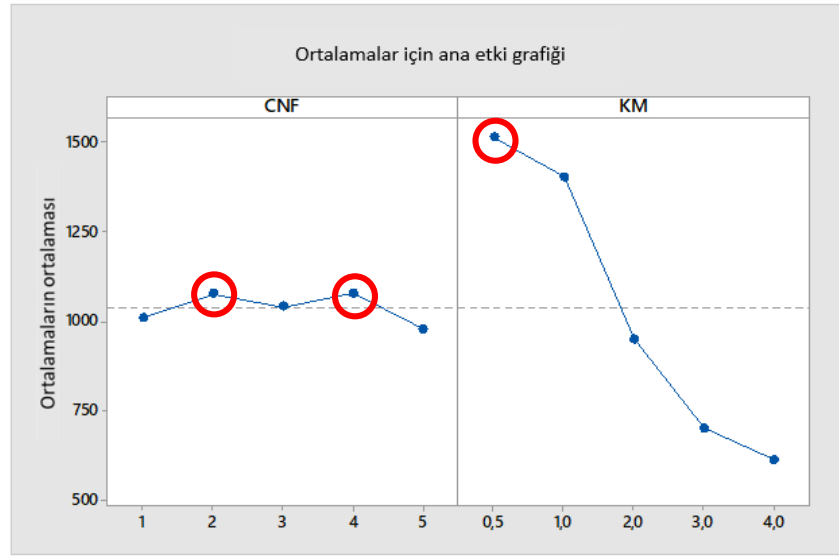
12	A3B2	AHEn4	1	1409,75	62,98
13	A3B3	AHEn4	2	938,5	59,45
14	A3B4	AHEn4	3	723,25	57,19
15	A3B5	AHEn4	4	594	55,48
16	A4B1	AHOn2	0,5	1554,75	63,83
17	A4B2	AHOn2	1	1433	63,12
18	A4B3	AHOn2	2	942,25	59,48
19	A4B4	AHOn2	3	794,75	58
20	A4B5	AHOn2	4	669,5	56,52
21	A5B1	AHOn3	0,5	1500,75	63,53
22	A5B2	AHOn3	1	1354,25	62,63
23	A5B3	AHOn3	2	888,75	58,98
24	A5B4	AHOn3	3	584,25	55,33
25	A5B5	AHOn3	4	562,5	55

Çizelge 3.51’den görüldüğü üzere, en yüksek porozite değeri nanoselüloz türü olarak AHOn2’nin %0,5 oranında karışıma katılması sonucu üretilen kağıt örneklerinde ($1554,75 \text{ m}^3/\text{dk}$), en düşük porozite değeri ise nanoselüloz türü olarak AHOn3’nin, %4 oranında karışıma katıldığı örneklerde ($562,50 \text{ m}^3/\text{dk}$) olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda Porozite-S/G oranlarının ortalaması 59,73 dB olarak belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin optimum seviyeleri ve performans karakteristiği üzerinde bu faktörler arasından en etkili olanın belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir (Çizelge 3.52).

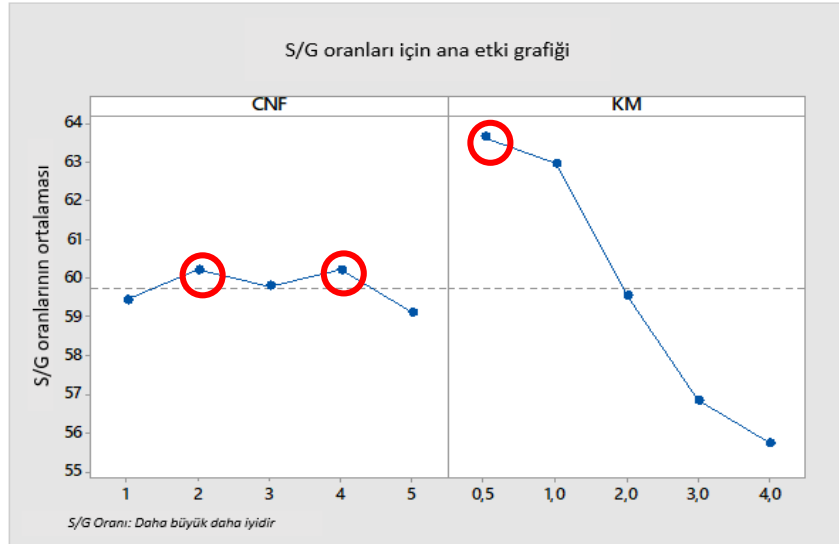
Çizelge 3.52. Porozite için S/G yanıt tablosu.

Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	59,42	63,62
Seviye 2	60,19	62,95
Seviye 3	59,77	59,54
Seviye 4	60,19	56,84
Seviye 5	59,09	55,72
Delta	1,1	7,89
Sıralama	2	1

Çizelge 3.52 incelendiğinde üretilen kağıtların porozite değeri üzerinde kontrol faktörlerinden KM’nin, CNF’ye göre daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin porozite bulgularına göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 3.100’de, S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 3.101’de verilmiştir.



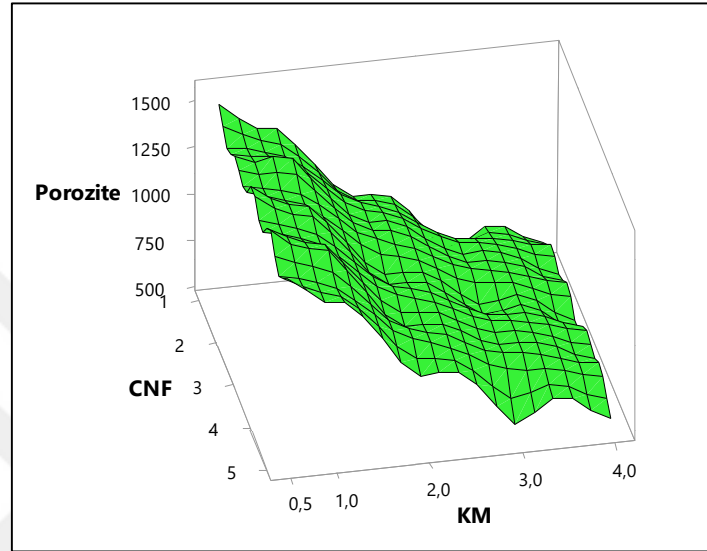
Şekil 3.100. Ortalamalar için ana etki grafiği (Porozite).



Şekil 3.101. S/G oranları için ana etki grafiği (Porozite).

Şekil 3.100 ve Şekil 3.101'den görüldüğü üzere porozite değeri için optimum işlem parametreleri CNF için ikinci ve dördüncü seviyelerinde elde edilirken (AHEn1 ve AHOn2), KM faktörünün birinci seviyesi olan %0,5 oranında karışıma katıldığı (A2B1-A4B1) üretim kombinasyonlarında görülmektedir. En düşük porozite değeri ise AHOn3 nanoselüloz türünün, %4 oranında karışıma katıldığı (A5B5) örneklerden elde edildiği görülmektedir. Porozite değerinin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça azaldığı, bu nedenle KM'deki artış ile üretilen kağıtların porozite değerinin olumsuz yönde etkilendiği görülmektedir. Şekil 3.102'den görüldüğü üzere üretilen kağıtların önemli fiziksel özelliklerinden birisi olan porozite değerinin, üretilen kağıt karışımındaki

nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça azalış gösterdiği görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre porozite sonuçları değerlendirildiğinde ise en düşük porozite değerinin AHOn3 nanoselüloz türünün % 4 oranında kullanıldığı (A5B5) ürününde ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek porozite sonuç değerlerinin ise AHOn2 nanoselüloz türünün %0,5 oranında karışıma katıldığı (A4B1) örneğinden elde edildiği görülmektedir.



Şekil 3.102. CNF ve KM'nin Porozite değeri üzerindeki etkisi

- Porozite Varyans Analizi (ANOVA)

Üretilen kağıtların fiziksel özelliklerinden porozite değeri üzerinde, kontrol faktörlerinin etkilerinin varlığı ve etki düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.53'de görülmektedir.

Çizelge 3.53. Porozite için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	37992	9498	4,59	0,012*	1,12
Kullanım miktarı (KM)	4	3332532	833133	402,28	0,000*	97,91
Hata	16	33137	2071			0,97
Toplam	24	3403660				100

*: P≤0,05: anlamlı, P>0,05: anlamsız

Çizelge 3.53'te çalışmada göz önünde bulundurulacak değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Kontrol faktörüne ait F değerinin yüksek olması bu kontrol faktörünün performans karakteristiği üzerinde en

fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre porozite değeri üzerinde en etkili parametrenin % 97,91 oranıyla KM olduğu ve CNF'nin ise % 1,12 oranında etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca örneklerin porozite değerleri üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($P \leq 0,05$).

- Porozite Regresyon Analizi

Bağımlı değişken olan porozite değeri üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişki açıklayan regresyon denklemi Denklem (3.8)'de görülmektedir.

$$\begin{aligned} \text{Porozite} = & 1036,86 - 27,4 \text{ CNF1} + 40,2 \text{ CNF2} + 4,0 \text{ CNF3} + \\ & 42,0 \text{ CNF4} - 58,8 \text{ CNF5} + 479,8 \text{ KM0,5} + 368,1 \text{ KM1,0} - \\ & 87,4 \text{ KM2,0} - 335,9 \text{ KM3,0} - 424,6 \text{ KM4,0} \quad R^2 = \%99,03 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Denklem (3.8)'den de görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu görülmektedir (% 99,03). Buradan yola çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan porozite değerinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve porozite değerindeki değişimi yaklaşık %99 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile porozite değeri için iyi bir öngörude bulunduğu sonucuna varılmaktadır.

3.6.2.2. Kalınlık Deneysel Optimizasyonu

Fiziksel özelliklerden bir diğeri olan kalınlık üretilen kağıtların kalite özelliklerini tanımlamakta kullanılan önemli parametrelerden biridir. Bu çalışmada, ürün kalitesini artırmak üzere kağıt üretiminde farklı nanoselülozlar (CNF) ve bu nanoselülozların farklı % konsantrasyonlarda karışımında kullanılması durumunda fiziksel özelliklerden kalınlık değerinde ortaya çıkan değişimlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kağıt üretiminde arzu edilen sonuç ürün kalitesi için üretilen kağıdın düşük kalınlık değerlerinde olması arzu edilir. Bu nedenle en düşük kalınlık değerini veren nanoselüloz türü (CNF) ve karışımındaki % miktarı (KM) optimum parametrelerini belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılmıştır.

Çalışmanın bu bölümünde kalınlık değerleri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum kalınlık değerini veren CNF ve KM parametreleri

belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen ortalama kalınlık değeri değerleri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.54’te verilmiştir.

Çizelge 3.54. Kalınlık için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

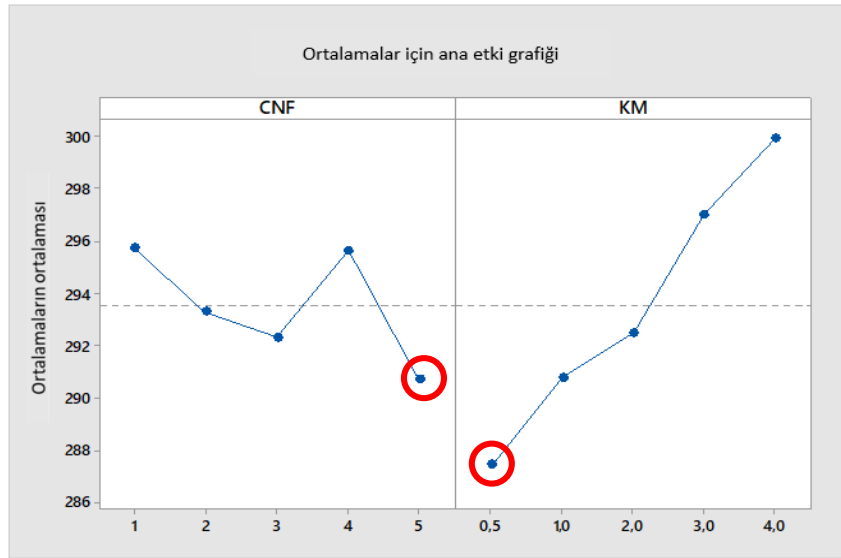
Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	Maliyet (TL)	Kalınlık-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	288,25	-49,2
2	A1B2	AHn	1	291,25	-49,29
3	A1B3	AHn	2	294	-49,37
4	A1B4	AHn	3	299,75	-49,54
5	A1B5	AHn	4	305,5	-49,7
6	A2B1	AHEn1	0,5	288	-49,19
7	A2B2	AHEn1	1	291,25	-49,29
8	A2B3	AHEn1	2	291,5	-49,29
9	A2B4	AHEn1	3	297,25	-49,46
10	A2B5	AHEn1	4	298,5	-49,5
11	A3B1	AHEn4	0,5	286,5	-49,14
12	A3B2	AHEn4	1	290	-49,25
13	A3B3	AHEn4	2	291,5	-49,29
14	A3B4	AHEn4	3	296,75	-49,45
15	A3B5	AHEn4	4	297	-49,46
16	A4B1	AHOn2	0,5	288,75	-49,21
17	A4B2	AHOn2	1	292,25	-49,32
18	A4B3	AHOn2	2	296	-49,43
19	A4B4	AHOn2	3	298,5	-49,5
20	A4B5	AHOn2	4	302,75	-49,62
21	A5B1	AHOn3	0,5	285,75	-49,12
22	A5B2	AHOn3	1	289,25	-49,23
23	A5B3	AHOn3	2	289,5	-49,23
24	A5B4	AHOn3	3	293	-49,34
25	A5B5	AHOn3	4	296	-49,43

Çizelge 3.54’ten görüldüğü üzere, en yüksek kalınlık değeri nanoselüloz türü olarak AHn’nin % 4 oranında karışıma katılması sonucu üretilen kağıt örneklerinde (305,50 μ m), en düşük kalınlık değeri ise nanoselüloz türü olarak AHOn3’nin % 0,5 oranında karışıma katıldığı örneklerde (285,75 μ m) olduğu görülmüştür. Üretilen kağıt kalitesinde arzu edilen kalınlık değerinin minimum olması istendiğinden minimum kalınlık değerini oluşturan faktörler ve faktör seviyeleri optimum olarak kabul edilmektedir. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda Kalınlık-S/G oranlarının ortalaması -49,35 dB olarak belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin optimum seviyeleri ve performans karakteristiği (kalınlık) üzerinde bu faktörler arasından en etkili olanın belirlenmesi için Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. Kalınlık değeri üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.55’te görülmektedir.

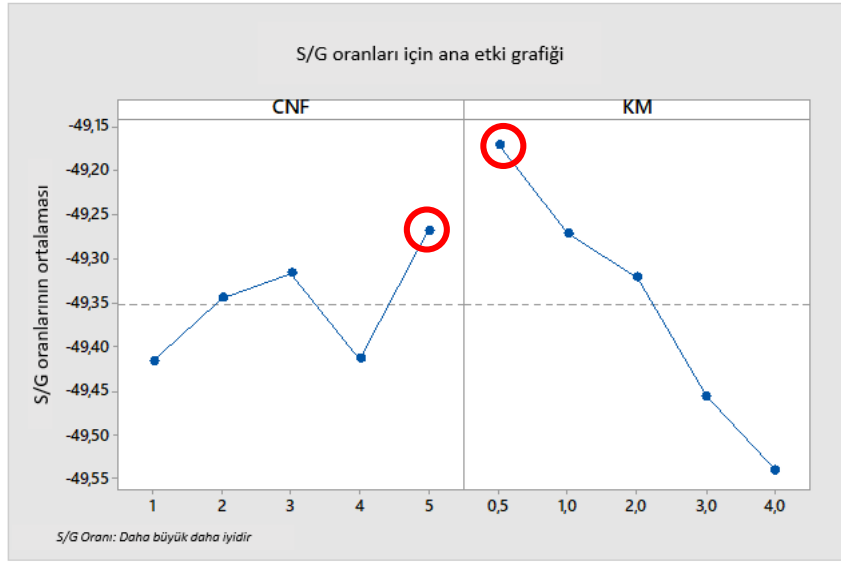
Çizelge 3.55. Kalınlık için S/G yanıt tablosu.

Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	-49,42	-49,17
Seviye 2	-49,35	-49,27
Seviye 3	-49,32	-49,32
Seviye 4	-49,41	-49,46
Seviye 5	-49,27	-49,54
Delta	0,15	0,37
Sıralama	2	1

Çizelge 3.55 incelendiğinde üretilen kağıtların kalınlık değeri üzerinde kontrol faktörlerinden KM'nin, CNF'ye göre daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin kalınlık bulgularına göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 3.103'te, S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 3.104'te verilmiştir.

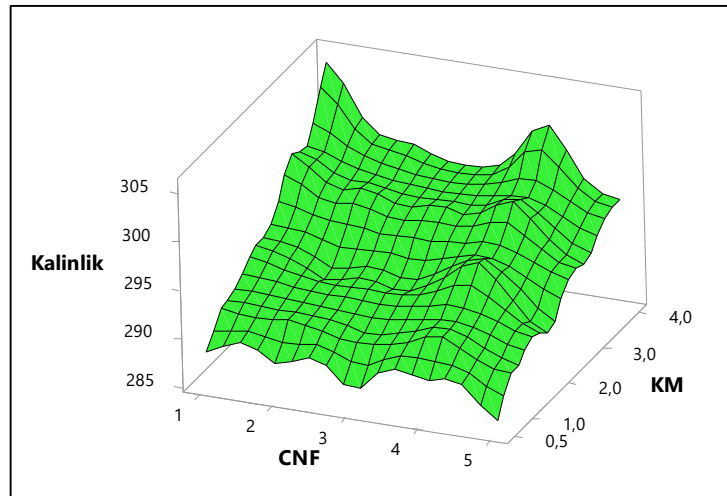


Şekil 3.103. Ortalamalar için ana etki grafiği (Kalınlık).



Şekil 3.104. S/G oranları için ana etki grafiği (Kalınlık).

Şekil 3.103 ve Şekil 3.104'ten görüldüğü üzere kalınlık değeri için optimum işlem parametreleri CNF için beşinci seviyesinde elde edilirken (AHOn3), KM faktörünün birinci seviyesi olan %0,5 oranında karışıma katıldığı (A5B1) üretim kombinasyonunda (285,75 μm) görülmektedir. Sonuç ürün kalitesi için olumsuzluk olarak görülen kalınlık artışı değerlendirildiğinde, en yüksek kalınlık değeri AHn nanoselüloz türünün, %4 oranında karışıma katıldığı (A1B5) örneklerden elde edildiği görülmektedir (305,50 μm). Kalınlık değerinin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça arttığı, bu nedenle KM'deki artış ile üretilen kağıtların kalınlık değerinin olumsuz yönde etkilendiği görülmektedir. Bu etkileşime bağlı olarak en yüksek kalınlık değerini veren CNF ve KM'ye göre kalınlık değerindeki değişimler Şekil 3.105'te verilmiştir.



Şekil 3.105. CNF ve KM'nin Kalınlık değeri üzerindeki etkisi.

Şekil 106'dan görüldüğü üzere üretilen kağıtların kalınlık değerinin, üretilen kağıt karışımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça artış gösterdiği ve bu durumun sonuç ürün kalitesi için arzu edilmeyen bir durum olduğu görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre kalınlık sonuçları değerlendirildiğinde ise en düşük kalınlık değerinin AHOn3 nanoselüloz türünün % 0,5 oranında kullanıldığı (A5B1) ürününde ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek kalınlık değerlerinin ise AHn nanoselüloz türünün % 4 oranında karışıma katıldığı (A1B5) örneğinden elde edildiği görülmektedir.

- Kalınlık Varyans Analizi (ANOVA)

Üretilen kağıtların fiziksel özelliklerinden kalınlık değeri üzerinde, kontrol faktörlerinin etkilerinin varlığı ve etki düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.56'da görülmektedir.

Çizelge 3.56. Kalınlık için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	94,38	23,59	11,08	0,000*	15,13
Kullanım miktarı (KM)	4	495,43	123,86	58,16	0,000*	79,41
Hata	16	34,08	2,13			5,46
Toplam	24	623,88				100

*: P≤0,05: anlamlı, P>0,05: anlamsız

Çizelge 3.56'de çalışmada göz önünde bulundurulanan değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Kontrol faktörüne ait F değerinin yüksek olması bu kontrol faktörünün performans karakteristiği üzerinde en fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre kalınlık değeri üzerinde en etkili parametrenin % 79,41 oranıyla KM olduğu ve CNF'nin ise % 15,13 oranında etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca örneklerin kalınlık değerleri üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir (P≤0,05).

- Kalınlık Regresyon Analizi

Bağımlı değişken olan kalınlık değeri üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişki açıklayan regresyon denklemi Denklem (3.9)'da görülmektedir.

$$\begin{aligned}
\text{Kalınlık} = & 293,550 + 2,200 \text{ CNF1} - 0,250 \text{ CNF2} - 1,200 \text{ CNF3} + \\
& 2,100 \text{ CNF4} - 2,850 \text{ CNF5} - 6,100 \text{ KM0,5} - 2,750 \text{ KM1,0} - \\
& 1,050 \text{ KM2,0} + 3,500 \text{ KM3,0} + 6,400 \text{ KM4,0} \quad R^2=\%94,54
\end{aligned}
\tag{3.9}$$

Denklem (3.9)'dan görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu görülmektedir (% 94,54). Buradan yola çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan kalınlık değerinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve kalınlık değerindeki değişimi yaklaşık %99 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile kalınlık değeri için iyi bir öngöründe bulunduğu görülmektedir.

3.6.2.3. Yoğunluk Deneysel Optimizasyonu

Üretilen kağıt yoğunluk değeri üretilen kağıtların kalite özelliklerini tanımlamakta kullanılan önemli fiziksel özelliklerden biridir. Bu çalışmada, ürün kalitesini artırmak üzere kağıt üretiminde farklı nanoselülozlar (CNF) ve bu nanoselülozların farklı % konsantrasyonlarda karışımında kullanılması ile fiziksel özelliklerden yoğunluk üzerinde ortaya çıkan değişimlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kağıt üretiminde sonuç ürün kalitesi için elde edilen ürünün yüksek yoğunluk değerlerinde olması arzu edilir. Bu nedenle en yüksek yoğunluk değerinin elde edildiği nanoselüloz türü (CNF) ve karışımındaki % miktarı (KM) optimum parametrelerini belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde yoğunluk değerleri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum yoğunluk değerini veren CNF ve KM parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen ortalama yoğunluk değerleri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.57'de verilmiştir.

Çizelge 3.57. Yoğunluk için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	CMT (N)	Yoğunluk-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	0,31	-10,11
2	A1B2	AHn	1	0,31	-10,2
3	A1B3	AHn	2	0,31	-10,28
4	A1B4	AHn	3	0,3	-10,45
5	A1B5	AHn	4	0,29	-10,61
6	A2B1	AHEn1	0,5	0,31	-10,1
7	A2B2	AHEn1	1	0,31	-10,2
8	A2B3	AHEn1	2	0,31	-10,21

Çizelge 3.57. (devam) Yoğunluk için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

9	A2B4	AHEn1	3	0,3	-10,37
10	A2B5	AHEn1	4	0,3	-10,41
11	A3B1	AHEn4	0,5	0,31	-10,06
12	A3B2	AHEn4	1	0,31	-10,16
13	A3B3	AHEn4	2	0,31	-10,21
14	A3B4	AHEn4	3	0,3	-10,36
15	A3B5	AHEn4	4	0,3	-10,37
16	A4B1	AHOn2	0,5	0,31	-10,12
17	A4B2	AHOn2	1	0,31	-10,23
18	A4B3	AHOn2	2	0,3	-10,34
19	A4B4	AHOn2	3	0,3	-10,41
20	A4B5	AHOn2	4	0,3	-10,54
21	A5B1	AHOn3	0,5	0,32	-10,03
22	A5B2	AHOn3	1	0,31	-10,14
23	A5B3	AHOn3	2	0,31	-10,15
24	A5B4	AHOn3	3	0,31	-10,25
25	A5B5	AHOn3	4	0,3	-10,34

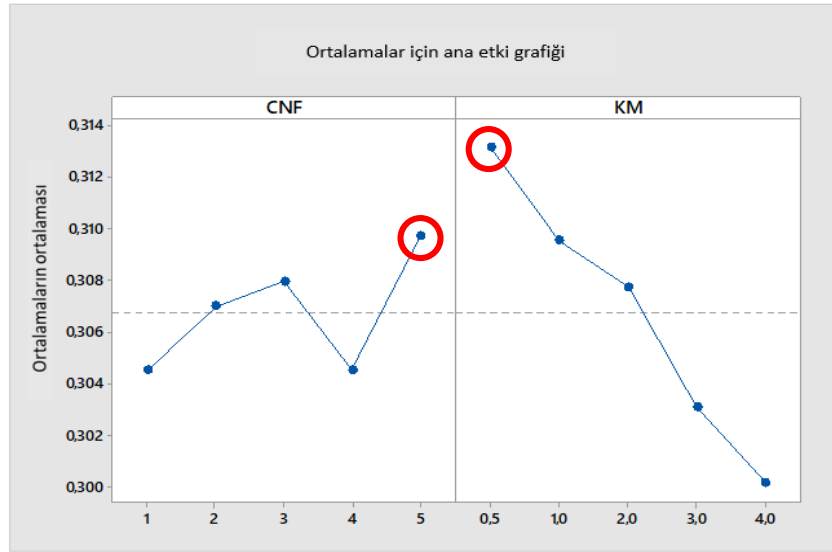
Çizelge 3.57’den görüldüğü üzere, en yüksek yoğunluk değeri, nanoselüloz türü olarak AHOn3’nin %0,5 oranında karışıma katılması sonucu üretilen kağıt örneklerinde ($0,32 \text{ g/cm}^3$), en düşük yoğunluk değeri ise nanoselüloz türü olarak AHn’nin, %4 oranında karışıma katıldığı örneklerde ($0,29 \text{ g/cm}^3$) olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda Yoğunluk-S/G oranlarının ortalaması -10,27 dB olarak belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin optimum seviyeleri ve performans karakteristiği (Yoğunluk) üzerinde bu faktörler arasından en etkili olanın belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. Yoğunluk değeri üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.58’de görülmektedir.

Çizelge 3.58 incelendiğinde üretilen kağıtların yoğunluk değeri üzerinde KM’nin, CNF’ye göre daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin yoğunluk bulgularına göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 107’de, S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 108’de verilmiştir.

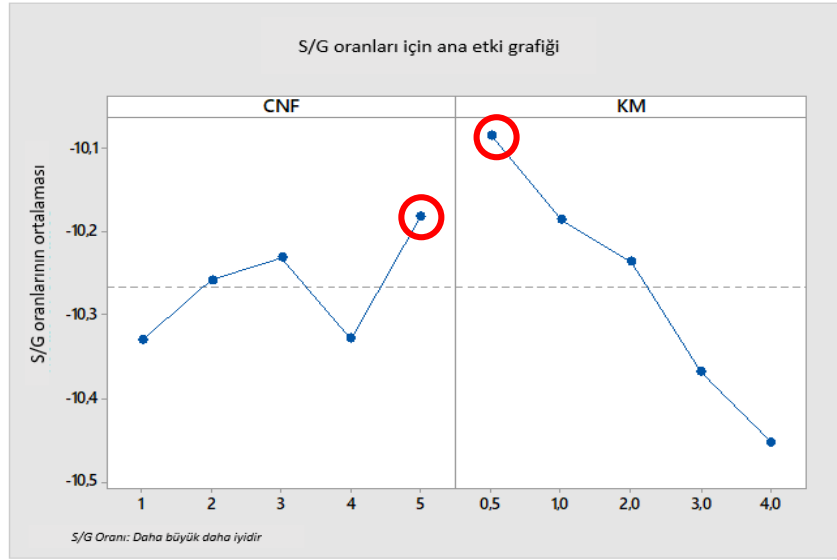
Çizelge 3.58. Yoğunluk için S/G yanıt tablosu.

Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	-10,33	-10,08
Seviye 2	-10,26	-10,19
Seviye 3	-10,23	-10,24
Seviye 4	-10,33	-10,37
Seviye 5	-10,18	-10,45
Delta	0,15	0,37
Sıralama	2	1

Şekil 3.107 ve Şekil 3.108’den görüldüğü üzere yoğunluk değeri için optimum işlem parametreleri CNF için beşinci seviyede elde edilirken (AHOn3), KM faktörünün birinci seviyesi olan %0,5 oranında karışıma katıldığı (A5B1) üretim kombinasyonlarında görülmektedir. En düşük yoğunluk değerinin ise AHn nanoselüloz türünün, %4 oranında karışıma katıldığı (A1B5) örneklerden elde edildiği görülmektedir. Yoğunluk değerinin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça azaldığı ve KM’deki artış ile üretilen kağıtların yoğunluk değerinin olumsuz yönde etkilendiği görülmektedir.

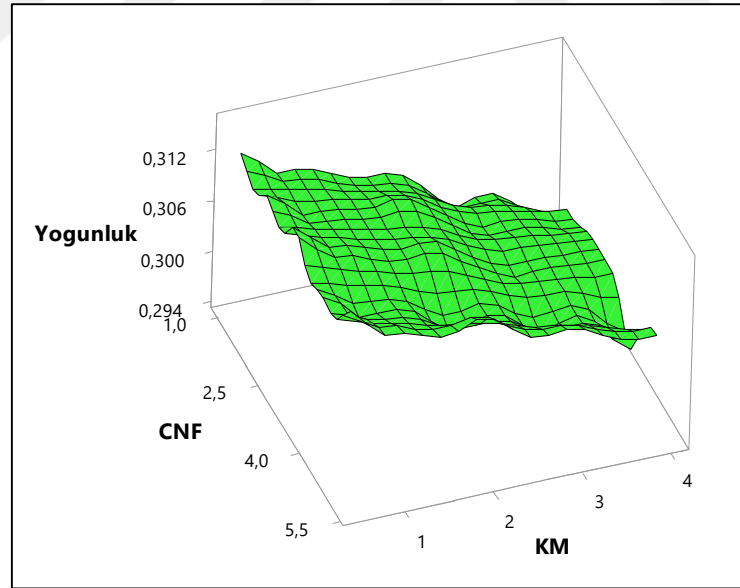


Şekil 3.106. Ortalamalar için ana etki grafiği (Yoğunluk)



Şekil 3.107. S/G oranları için ana etki grafiği (Yoğunluk).

Bu etkileşime bağlı olarak en yüksek yoğunluk değerini veren CNF ve KM'ye göre yoğunluk değerindeki değişimler Şekil 3.108'de verilmiştir.



Şekil 3.108. CNF ve KM'nin Yoğunluk değeri üzerindeki etkisi.

Şekil 3.108'den görüldüğü üzere üretilen kağıtların kalitesinin belirlenmesinde önemli fiziksel özelliklerinden birisi olan yoğunluk değerinin, üretilen kağıt karışımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça azalış gösterdiği görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre yoğunluk sonuçları değerlendirildiğinde ise en düşük yoğunluk değerinin AHn nanoselüloz türünün % 4 oranında kullanıldığı (A1B5) ürününde ortaya

çıkıldığı görülmektedir. En yüksek yoğunluk sonuç değerlerinin ise AHOn3 nanoselüloz türünün %0,5 oranında karışıma katıldığı (A5B1) örneğinden elde edildiği görülmektedir.

- Yoğunluk Varyans Analizi (ANOVA)

Üretilen kağıtların fiziksel özelliklerinden yoğunluk değeri üzerinde, kontrol faktörlerinin etkilerinin varlığı ve etki düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.59’da görülmektedir.

Çizelge 3.59. Yoğunluk için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	0,000101	0,000025	11,89	0,000*	15,14
Kullanım miktarı (KM)	4	0,000532	0,000133	62,62	0,000*	79,76
Hata	16	0,000034	0,000002			5,1
Toplam	24	0,000667				100

*: P≤0,05: anlamlı, P>0,05: anlamsız

Çizelge 3.59’da çalışmada göz önünde bulundurulan değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Kontrol faktörüne ait F değerinin yüksek olması bu kontrol faktörünün performans karakteristiği üzerinde en fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre yoğunluk değeri üzerinde en etkili parametrenin % 79,76 oranıyla KM olduğu ve CNF’nin ise % 15,14 oranında etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca örneklerin yoğunluk değerleri üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür (P≤0,05).

- Yoğunluk Regresyon Analizi

Bağımlı değişken olan yoğunluk değeri üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişki açıklayan regresyon denklemi Denklem (3.10)’da görülmektedir.

$$\begin{aligned}
 \text{Yoğunluk} = & 0,306741 - 0,002236 \text{ CNF1} - 0,000248 \text{ CNF2} - 0,001216 \text{ CNF3} - \\
 & 0,002197 \text{ CNF4} + 0,002969 \text{ CNF5} + 0,006417 \text{ KM0,5} + 0,002784 \text{ KM1,0} + \\
 & 0,001007 \text{ KM2,0} - 0,003639 \text{ KM3,0} - 0,006569 \text{ KM4,0} \quad R^2=\%94,90
 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Denklem (3.10)’dan da görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu görülmektedir (% 94,90). Buradan yola

çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan yoğunluk değerinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve yoğunluk değerindeki değişimi yaklaşık %95 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile yoğunluk değeri için oldukça iyi bir öngörude bulunulduğu sonucuna varılmaktadır.

3.6.2.4. Hacimlilik Deneysel Optimizasyonu

Üretilen kağıt hacimlilik değeri üretilen kağıtların kalite özelliklerini tanımlamakta kullanılan fiziksel özelliklerden bir diğeridir. Bu çalışma kapsamında, ürün kalitesini artırmak üzere kağıt üretiminde farklı nanoselülozlar (CNF) ve bu nanoselülozların farklı % konsantrasyonlarda karışımda kullanılması ile fiziksel özelliklerden hacimlilik değeri üzerinde ortaya çıkan değişimlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kağıt üretiminde sonuç ürün kalitesi için elde edilen ürünün düşük hacimlilik değerlerinde olması arzu edilir. Bu nedenle en düşük hacimlilik değerinin elde edildiği nanoselüloz türü (CNF) ve karışımdaki % miktarı (KM) optimum parametrelerini belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılmıştır.

Çalışmanın bu bölümünde hacimlilik değerleri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum hacimlilik değerini veren CNF ve KM parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen ortalama hacimlilik değerleri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.60'ta verilmiştir.

Çizelge 3.60. Hacimlilik için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	Hacimlilik (cm ³ /g)	Hacimlilik-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	3,2	-10,11
2	A1B2	AHn	1	3,24	-10,2
3	A1B3	AHn	2	3,27	-10,28
4	A1B4	AHn	3	3,33	-10,45
5	A1B5	AHn	4	3,39	-10,62
6	A2B1	AHEn1	0,5	3,2	-10,1
7	A2B2	AHEn1	1	3,24	-10,2
8	A2B3	AHEn1	2	3,24	-10,21
9	A2B4	AHEn1	3	3,3	-10,38
10	A2B5	AHEn1	4	3,32	-10,41
11	A3B1	AHEn4	0,5	3,18	-10,06
12	A3B2	AHEn4	1	3,22	-10,16
13	A3B3	AHEn4	2	3,24	-10,21
14	A3B4	AHEn4	3	3,3	-10,36
15	A3B5	AHEn4	4	3,3	-10,37
16	A4B1	AHOn2	0,5	3,21	-10,13

Çizelge 3.60. (devam) Hacimlilik için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

17	A4B2	AHOn2	1	3,25	-10,23
18	A4B3	AHOn2	2	3,29	-10,34
19	A4B4	AHOn2	3	3,32	-10,41
20	A4B5	AHOn2	4	3,36	-10,54
21	A5B1	AHOn3	0,5	3,17	-10,03
22	A5B2	AHOn3	1	3,21	-10,14
23	A5B3	AHOn3	2	3,22	-10,15
24	A5B4	AHOn3	3	3,26	-10,25
25	A5B5	AHOn3	4	3,29	-10,34

Çizelge 3.60'tan görüldüğü üzere, en yüksek hacimlilik değeri AHn nanoselüloz türünün %4 oranında karışıma katılması sonucu üretilen kağıt örneklerinde (3,39 cm³/g), en düşük hacimlilik değeri ise nanoselüloz türü olarak AHOn3'ün % 0,5 oranında karışıma katıldığı örneklerde (3,17 cm³/g) olduğu görülmüştür. Üretilen kağıt kalitesinde arzu edilen hacimlilik değerinin minimum olması istendiğinden minimum hacimlilik değerini oluşturan faktörler ve faktör seviyeleri optimum olarak kabul edilmektedir. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda Hacimlilik-S/G oranlarının ortalaması -10,27 dB olarak belirlenmiştir.

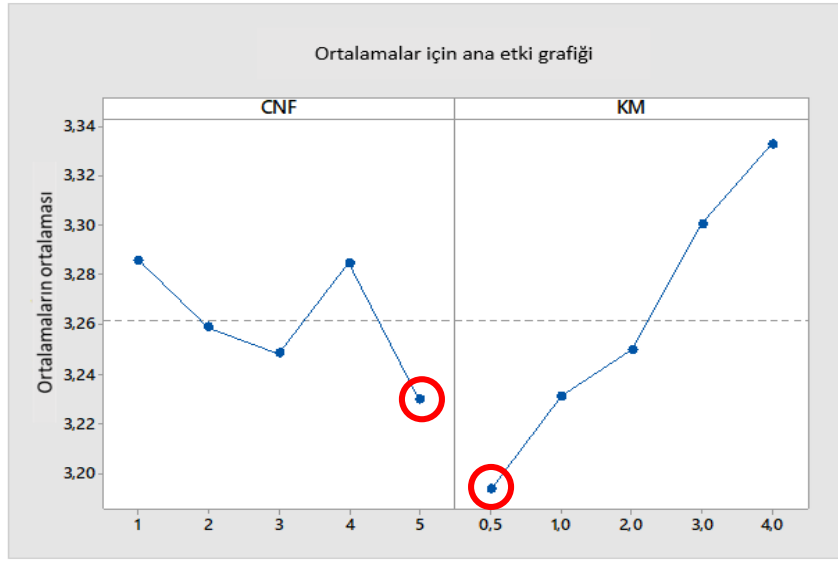
Kontrol faktörlerinin optimum seviyeleri ve performans karakteristiği (Hacimlilik) üzerinde bu faktörler arasından en etkili olanın belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. Hacimlilik değeri üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.61'de görülmektedir.

Çizelge 3.61. Hacimlilik için S/G yanıt tablosu.

Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	-10,33	-10,09
Seviye 2	-10,26	-10,19
Seviye 3	-10,23	-10,24
Seviye 4	-10,33	-10,37
Seviye 5	-10,18	-10,46
Delta	0,15	0,37
Sıralama	2	1

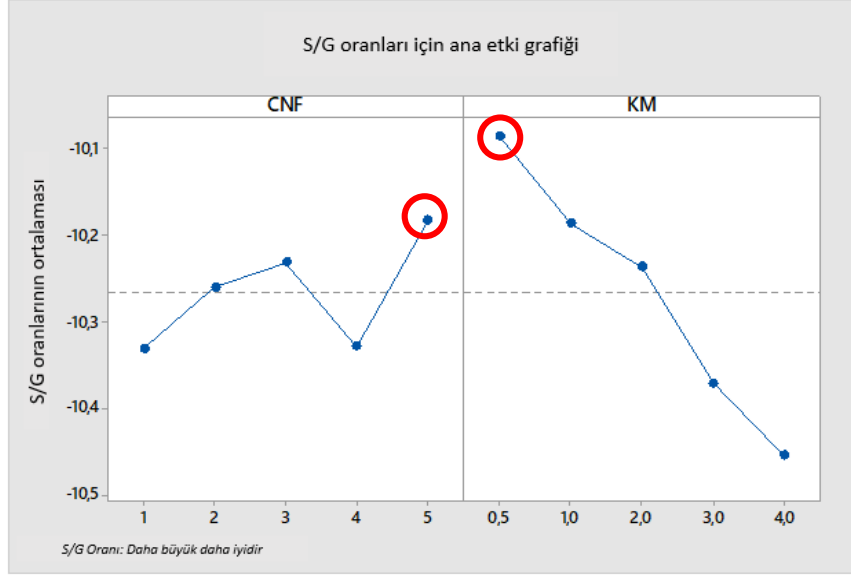
Çizelge 3.61 incelendiğinde üretilen kağıtların hacimlilik değeri üzerinde kontrol faktörlerinden KM'nin, CNF'ye göre daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin hacimlilik bulgularına göre optimum

değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 110’da, S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 111’de verilmiştir.



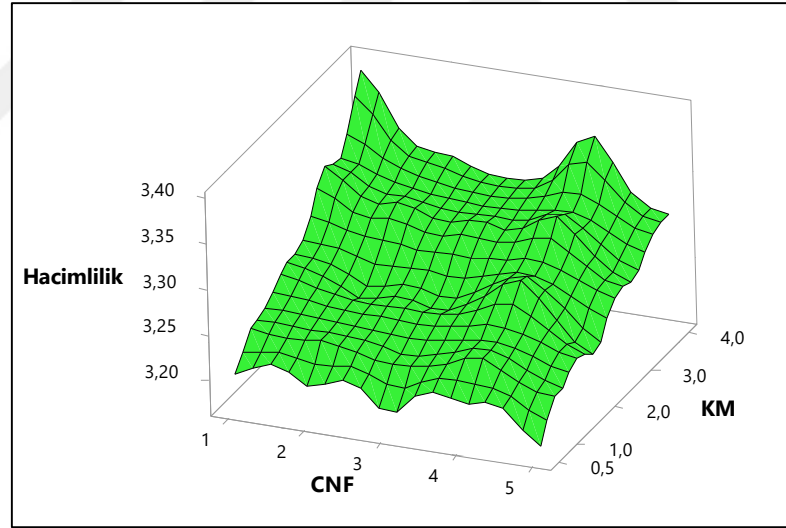
Şekil 3.109. Ortalamalar için ana etki grafiği (Hacimlilik).

Şekil 3.109 ve Şekil 3.110’den görüldüğü üzere hacimlilik değeri için optimum işlem parametreleri CNF için beşinci seviyesinde elde edilirken (AHOn3), KM faktörünün birinci seviyesi olan kullanılan nanoselülozun %0,5 oranında karışıma katıldığı (A5B1) üretim kombinasyonunda ($3,17 \text{ cm}^3/\text{g}$) görülmektedir. Sonuç ürün kalitesi için olumsuzluk olarak görülen hacimlilik artışı değerlendirildiğinde, en yüksek hacimlilik değerinin AHn nanoselüloz türünün, %4 oranında karışıma katıldığı (A1B5) örneklerinden elde edildiği görülmektedir ($3,39 \text{ cm}^3/\text{g}$). Hacimlilik değerinin karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça arttığı, bu nedenle KM’deki artış ile üretilen kağıtların hacimlilik değerinin olumsuz yönde etkilendiği görülmektedir.



Şekil 3.110. S/G oranları için ana etki grafiği (Hacimlilik).

Bu etkileşime bağlı olarak en düşük hacimlilik değerini veren CNF ve KM'ye göre hacimlilik değerindeki değişimler Şekil 3.111'de görülmektedir.



Şekil 3.111. CNF ve KM'nin Hacimlilik değeri üzerindeki etkisi.

Şekil 3.111'den görüldüğü üzere üretilen kağıtların kalitesinin belirlenmesinde etkili olan fiziksel özelliklerinden birisi olan hacimlilik değerinin, üretilen kağıt karışımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça artış gösterdiği görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre hacimlilik sonuçları değerlendirildiğinde ise en düşük hacimlilik değerinin AHOn3 nanoselüloz türünün % 0,5 oranında kullanıldığı (A5B1) ürününde ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek hacimlilik değerlerinin ise AHn nanoselüloz türünün % 4 oranında karışıma katıldığı (A1B5) örneğinden elde edildiği

görülmektedir.

- Hacimlilik Varyans Analizi (ANOVA)

Üretilen kağıtların fiziksel özelliklerinden hacimlilik değeri üzerinde, kontrol faktörlerinin etkilerinin varlığı ve etki düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.62’de görülmektedir.

Çizelge 3.62. Hacimlilik için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	0,012	0,0031	11,08	0,000*	15,13
Kullanım miktarı (KM)	4	0,061	0,0153	58,16	0,000*	79,41
Hata	16	0,004	0,0003			5,46
Toplam	24	0,077				100

*: P≤0,05: anlamlı, P>0,05: anlamsız

Çizelge 3.62’de çalışmada göz önünde bulundurulan değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Kontrol faktörüne ait F değerinin yüksek olması bu kontrol faktörünün performans karakteristiği üzerinde en fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre hacimlilik değeri üzerinde en etkili parametrenin % 79,41 oranıyla KM olduğu ve CNF’nin ise % 15,13 oranında etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca örneklerin hacimlilik değerleri üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür (P≤0,05).

- Hacimlilik Regresyon Analizi

Bağımlı değişken olan hacimlilik değeri üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi açıklayan regresyon denklemi Denklem (3.11)’de görülmektedir.

$$\begin{aligned} \text{Hacimlilik} = & 3,26167 + 0,02444 \text{ CNF1} - 0,00278 \text{ CNF2} - 0,01333 \text{ CNF3} - \\ & 0,03167 \text{ CNF4} - 0,03167 \text{ CNF5} - 0,06778 \text{ KM0,5} - 0,03056 \text{ KM1,0} - \\ & 0,01167 \text{ KM2,0} + 0,03889 \text{ KM3,0} + 0,07111 \text{ KM4,0} \end{aligned} \quad R^2 = \%94,54 \quad (3.11)$$

Denklem (3.11)’den de görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu görülmektedir (% 94,54). Buradan yola

çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan hacimlilik değerinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve hacimlilik değerindeki değişimi yaklaşık %95 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile hacimlilik değeri için oldukça iyi bir öngörude bulunulduğu sonucuna varılmaktadır.

3.6.3. Maliyet Üzerinde Nanoselüloz Türü ve Karışımdaki Oranın Etkisi

Tüm ürünlerde olduğu gibi kağıt üretimi için de toplam üretim maliyetlerinin minimum düzeyde tutulması, gerek pazarlama gerekse rekabet edebilirlik açısından son derece önemli bir üretim faktörüdür. Ayrıca ürün üretim maliyetleri genellikle üretilen ürün kalite iyileştirmesi için gerçekleştirilen faaliyet ve ek malzeme kullanımları ile tersinir ilişkiye sahiptir. Bu nedenle iyileştirilen fiziksel ve mekanik özelliklere paralel olarak minimum maliyetli üretim kombinasyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında, ürün kalitesini artırmak üzere kağıt üretiminde farklı nanoselülozlar (CNF) ve bu nanoselülozların farklı % konsantrasyonlarda karışımda kullanılması ile kağıt üretim maliyeti üzerinde ortaya çıkan değişimlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Doğal olarak kağıt üretiminde sonuç ürün kalitesi için elde edilen ürünün düşük maliyette olması arzu edilir. Bu amaçla en düşük maliyet değerinin elde edildiği nanoselüloz türü (CNF) ve karışımdaki % miktarı (KM) optimum parametrelerini belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılmıştır.

Çalışmanın bu bölümünde maliyet değerleri için Taguchi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum maliyet miktarını veren CNF ve KM parametreleri belirlenmiştir. Çalışmaya esas Taguchi L25 (52) deney tasarımına göre oluşturulan faktör kombinasyonları için elde edilen ortalama maliyet değerleri ile hesaplanan S/G oranları Çizelge 3.63'te verilmiştir.

Çizelge 3.63. Maliyet için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

Deney No.	Değişkenler	CNF (A)	KM (%) (B)	Maliyet (TL)	KD-S/G Oranı (dB)
1	A1B1	AHn	0,5	870.000	-118,79
2	A1B2	AHn	1	1.740.000	-124,81
3	A1B3	AHn	2	3.480.000	-130,83
4	A1B4	AHn	3	5.220.000	-134,35
5	A1B5	AHn	4	6.960.000	-136,85
6	A2B1	AHEn1	0,5	915.000	-119,23
7	A2B2	AHEn1	1	1.830.000	-125,25
8	A2B3	AHEn1	2	3.660.000	-131,27

Çizelge 3.63. (devam) Maliyet için deneysel sonuçlar ve S/G oranları.

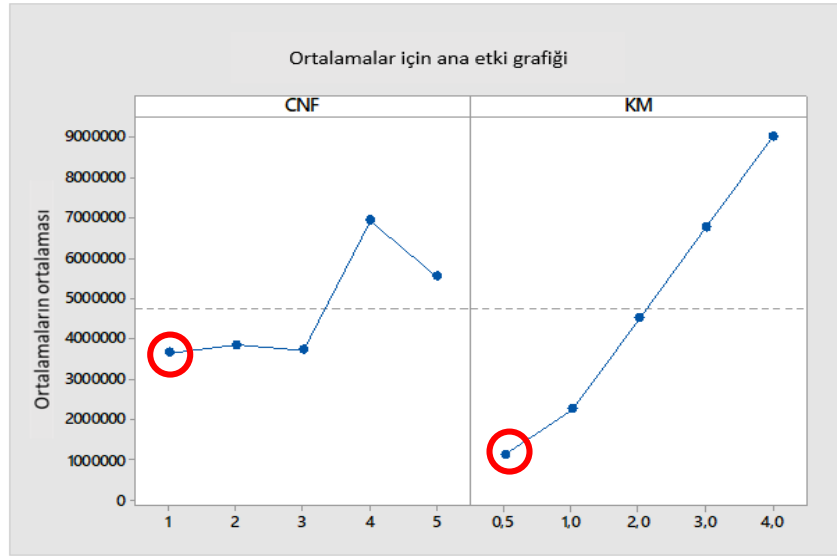
9	A2B4	AHEn1	3	5.490.000	-134,79
10	A2B5	AHEn1	4	7.320.000	-137,29
11	A3B1	AHEn4	0,5	885.000	-118,94
12	A3B2	AHEn4	1	1.770.000	-124,96
13	A3B3	AHEn4	2	3.540.000	-130,98
14	A3B4	AHEn4	3	5.310.000	-134,5
15	A3B5	AHEn4	4	7.080.000	-137
16	A4B1	AHOn2	0,5	1.650.000	-124,35
17	A4B2	AHOn2	1	3.300.000	-130,37
18	A4B3	AHOn2	2	6.600.000	-136,39
19	A4B4	AHOn2	3	9.900.000	-139,91
20	A4B5	AHOn2	4	13.200.000	-142,41
21	A5B1	AHOn3	0,5	1.320.000	-122,41
22	A5B2	AHOn3	1	2.640.000	-128,43
23	A5B3	AHOn3	2	5.280.000	-134,45
24	A5B4	AHOn3	3	7.920.000	-137,97
25	A5B5	AHOn3	4	10.560.000	-140,47

Çizelge 3.63'ten görüldüğü üzere, en yüksek maliyet miktarı AHOn2 nanoselüloz türünün %4 oranında karışıma katılması sonucu üretilen kağıt örneklerinde (13.200.000 TL), en düşük maliyet miktarı ise AHn nanoselüloz türünün % 0,5 oranında karışıma katıldığı örneklerde (870.000 TL) olduğu görülmektedir. Üretilen kağıt kalitesinde arzu edilen maliyet miktarının minimum olması istendiğinden en düşük maliyet miktarını oluşturan faktörler ve faktör seviyeleri optimum olarak kabul edilmektedir. Gerçekleştirilen 25 deney sonucunda Maliyet-S/G oranlarının ortalaması -131,08 dB olarak belirlenmiştir.

Kontrol faktörlerinin optimum seviyeleri ve performans karakteristiği (maliyet miktarı) üzerinde bu faktörler arasından en etkili olanın belirlenmesinde Taguchi yöntemiyle oluşturulan S/G yanıt tablosu kullanılmaktadır. Bu tablodaki en büyük S/G değerleri, o kontrol faktörüne ait optimum seviyeyi göstermektedir. Maliyet miktarı üzerinde her bir kontrol faktörünün etkisini gösteren S/G yanıt tablosu Çizelge 3.64'te görülmektedir.

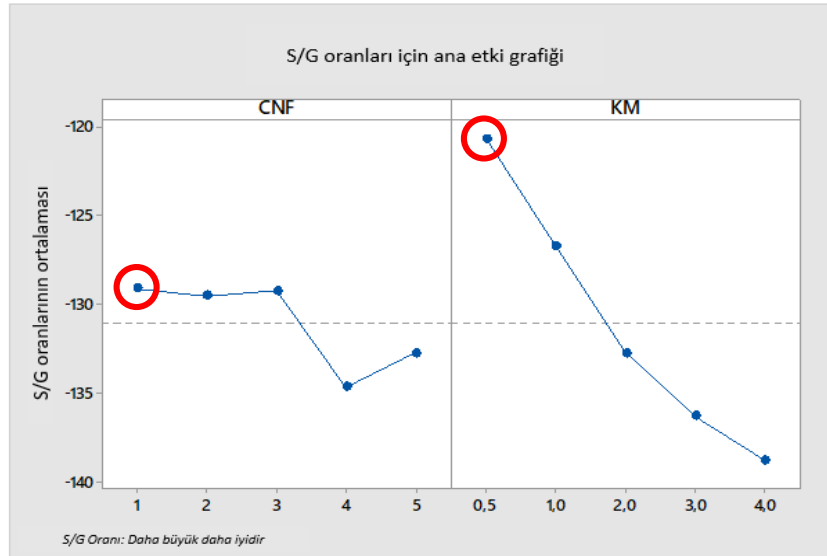
Çizelge 3.64. Maliyet için S/G yanıt tablosu

Seviyeler	CNF	KM
Seviye 1	-129,1	-120,7
Seviye 2	-129,6	-126,8
Seviye 3	-129,3	-132,8
Seviye 4	-134,7	-136,3
Seviye 5	-132,7	-138,8
Delta	5,6	18,1
Sıralama	2	1



Şekil 3.112. Ortalamalar için ana etki grafiği (Maliyet miktarı).

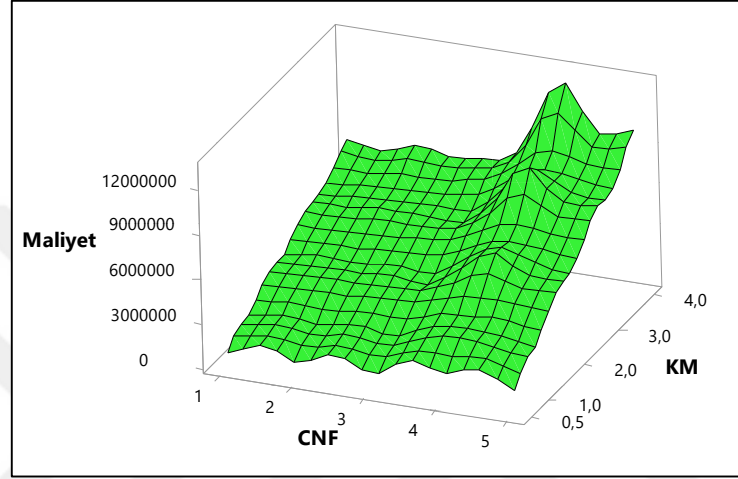
Çizelge 3.64 incelendiğinde üretilen kağıtların maliyet miktarı üzerinde, kontrol faktörlerinden KM'nin CNF'ye göre daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan varyans analizi ile doğrulanmış ve her bir faktörün sonuç değer üzerindeki katkı düzeyleri belirlenmiştir. Kontrol faktörlerinin maliyet miktarı bulgularına göre optimum değerlerini gösteren ortalamalar için ana etki grafiği Şekil 3.112'te, S/G oranları için ana etki grafiği ise Şekil 3.113'te verilmiştir.



Şekil 3.113. S/G oranları için ana etki grafiği (Maliyet miktarı).

Şekil 3.112 ve Şekil 3.113'ten görüldüğü üzere maliyet miktarı için optimum işlem parametreleri CNF için birinci seviyesinde elde edilirken (AHn), nanoselülozun %0,5 oranında karışıma katıldığı (A1B1) üretim kombinasyonunda (870.000 TL) elde

edilmiştir. Nihai ürün kalitesi için olumsuzluk olarak görülen maliyet artışı değerlendirildiğinde, en yüksek maliyet miktarı AHOn2 nanoselüloz türünün, %4 oranında karışıma katıldığı (A4B5) örneklerinden elde edildiği görülmektedir (13.200.000 TL). Maliyet miktarının karışıma eklenen nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça arttığı ve KM'deki artış ile üretilen kağıtların maliyetinin olumsuz yönde etkilendiği görülmektedir. Bu etkileşime bağlı olarak en düşük maliyet miktarını veren CNF ve KM'ye göre maliyet değerindeki değişimler Şekil 3.114'te görülmektedir.



Şekil 3.114. CNF ve KM'nin Maliyet miktarı üzerindeki etkisi

Şekil 3.114'ten görüldüğü üzere üretilen kağıtların ticari özellikleri ve kalitesinin belirlenmesinde etkili olan ekonomik bir faktör olan maliyet miktarı değerinin, üretilen kağıt karışımındaki nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça artış gösterdiği görülmektedir. Kullanılan nanoselüloz türlerine göre maliyet miktarı sonuçları değerlendirildiğinde ise en düşük maliyet miktarının AHn nanoselüloz türünün % 0,5 oranında kullanıldığı (A1B1) ürününde ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek maliyet miktarı değerlerinin ise AHOn2 nanoselüloz türünün % 4 oranında karışıma katıldığı (A4B5) örneğinden elde edildiği görülmektedir.

- Maliyet Varyans Analizi (ANOVA)

Üretilen kağıtların ekonomik özelliklerinden maliyet miktarı değeri üzerinde, kontrol faktörlerinin etkilerinin varlığı ve etki düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 3.65'te görülmektedir.

Çizelge 3.65. Maliyet için ANOVA sonuçları.

Kontrol faktörü	Serbestlik derecesi (DF)	Kareler toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	F değeri	P değeri (P<0,05)	Katkı oranı (%)
Nanoselüloz türü (CNF)	4	4,24E+13	1,06E+13	10,76	0,000*	15,88
Kullanım miktarı (KM)	4	2,09E+14	5,22E+13	52,98	0,000*	78,21
Hata	16	1,58E+13	9,85E+11			5,91
Toplam	24	2,67E+14				100

*: P≤0,05: anlamlı, P>0,05: anlamsız

Çizelge 3.65'te çalışmada göz önünde bulundurulan değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve yüzde etki oranları görülmektedir. Kontrol faktörüne ait F değerinin yüksek olması bu kontrol faktörünün performans karakteristiği üzerinde en fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen ANOVA sonuçlarına göre maliyet miktarı değeri üzerinde en etkili parametrenin % 78,21 oranıyla KM olduğu ve CNF'nin ise % 15,88 oranında etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca örneklerin maliyet miktarı değerleri üzerinde CNF ve KM faktörlerinin etkisinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür (P≤0,05).

• Maliyet Regresyon Analizi

Bağımlı değişken olan maliyet miktarı değeri üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi açıklayan regresyon denklemi Denklem (3.12)'de görülmektedir.

$$\begin{aligned}
 \text{Maliyet} = & 4737600 - 1083600 \text{ CNF1} - 894600 \text{ CNF2} - 1020600 \text{ CNF3} + \\
 & 2192400 \text{ CNF4} + 806400 \text{ CNF5} - 3609600 \text{ KM0,5} - 2481600 \text{ KM1,0} - \\
 & 225600 \text{ KM2,0} + 2030400 \text{ KM3,0} + 4286400 \text{ KM4,0} \quad R^2=\%94,09
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

Denklem (3.12)'den de görüldüğü üzere elde edilen regresyon denkleminde değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça kuvvetli olduğu görülmektedir (% 94,09). Buradan yola çıkarak, deneysel çalışmada bağımlı değişken olan maliyet miktarı değerinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin (CNF ve KM) doğru tahmin edildiği ve maliyet miktarı değerindeki değişimi yaklaşık %95 oranında açıkladığı anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen regresyon modeli ile maliyet miktarı değeri için oldukça iyi bir öngöründe bulunulduğu sonucuna varılmaktadır.

Sonuç olarak kağıt üretiminde kalite iyileştirmesi için kullanılan nanoselülozlar ve bunların üretimdeki kullanım miktarlarına bağlı olarak, üretilen ürünlerin fiziksel ve

mekanik özelliklerinde iyileştirmeler sağlanırken ürün maliyetlerinde kayda değer artışlar ortaya çıkmaktadır. Örneğin bir nanoselüloz türü fiziksel ve mekanik özelliklerde kayda değer iyileştirmeler sağlarken ürün maliyetlerini de oldukça artırmaktadır. Dolayısı ile biri biriyle çelişen bu faktörlerin optimum kombinasyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Çalışma kapsamında bu amaçla, çok kriterli karar verme tekniklerinden birisi olan GİA yöntemi, tüm ürün kalite faktörleri (KD, PD, IB, CMT, RCT, CCT, SCT, Porozite, Kalınlık, Yoğunluk, Hacimlilik) ile ekonomik faktör olan maliyet miktarının eş zamanlı değerlendirilerek optimum üretim parametrelerinin belirlenmesi sağlanmıştır.

3.6.4. Gri İlişkisel Analiz ile Parametre Optimizasyonu

Bu çalışmada kağıt üretim kalitesini artırmak üzere, fiziksel ve mekanik özelliklerin amaca uygun olarak iyileştirilmesi amacıyla 5 farklı nanoselüloz ve bunların beş farklı oranı (%0,5, 1, 2, 3, 4) ürün karışımına eklenmiştir. Dolayısıyla bu durum normal üretim sürecine ilave bir bileşen eklenmesinden dolayı maliyet artışlarına neden olmaktadır.

Çalışmanın bu aşamasında, belirlenen iki üretim parametresinin (CNF ve KM), beş farklı seviyesine göre (5 farklı CNF ve 5 farklı KM) üretilen kağıtların fiziksel (porozite, kalınlık, yoğunluk ve hacimlilik) ve mekanik (KD, PD, IB, CMT, RCT, CCT, SCT) özellikleri ile üretim maliyetlerinin eş zamanlı değerlendirilmesi sonucu optimum üretim kombinasyonu, çok kriterli karar verme (ÇKKV) yöntemi olan GİA uygulanarak belirlenmiştir. GİA yöntemi aşamalı olarak uygulanan bir yöntemdir.

GİA'nın ilk aşamasında üretilen kağıtların performans kriteri olarak belirlenen maliyet, fiziksel ve mekanik özellikleri ve bunların en yüksek seviyeleri Çizelge 3.66'te gösterilmiştir. Performans kriteri olarak belirlenen mekanik özellikler için en yüksek değer en iyi sonuç iken fiziksel özelliklerden porozite ve yoğunluk için en yüksek değer en iyi sonuç iken kalınlık ve hacimlilik parametreleri için en düşük değer en iyi sonuç olarak ele alınmıştır. Ayrıca ekonomik faktör olan maliyet miktarı da benzer şekilde en düşük değer en iyi sonuç olarak ele alınmıştır. Yani referans serisi, ölçülen her bir mekanik özellik ve fiziksel özelliklerden porozite ile yoğunluk için en yüksek değeri olarak kabul edilirken maliyet ve fiziksel özelliklerden kalınlık ve hacimlilik için en düşük değeri kabul edilmiştir.

Çizelge 3.66. Kağıt üretimi çoklu performansları için referans serisi ve normalizasyon.

Deney Grubu	Maliyet	Mekanik Özellikler							Normalizasyon Matrisi							
		Kopma	Patlama	IB	CMT	RCT	CCT	SCT	Maliyet	Kopma	Patlama	IB	CMT	RCT	CCT	SCT
1	870.000	31,1	2,06	228	176,5	11	17,3	22,9	1	0	0	0	0,172	0,185	0,186	0,01
2	1.740.000	32,7	2,12	244,3	190,8	11,7	17,4	24,6	0,929	0,123	0,089	0,198	0,36	0,499	0,207	0,348
3	3.480.000	34,1	2,22	266,3	208	12,2	19	25,1	0,788	0,231	0,263	0,466	0,587	0,756	0,532	0,455
4	5.220.000	37,6	2,37	276,3	218,3	12,3	20,8	26,1	0,647	0,5	0,517	0,588	0,723	0,79	0,926	0,652
5	6.960.000	40,1	2,46	286,3	230,5	12,7	21,1	27,2	0,506	0,692	0,678	0,71	0,884	1	0,989	0,869
6	915.000	31,8	2,08	234,3	163,5	10,9	16,5	23,1	0,996	0,054	0,025	0,076	0	0,149	0	0,045
7	1.830.000	33,1	2,16	254,3	180,5	10,9	17,1	25	0,922	0,154	0,169	0,32	0,224	0,162	0,133	0,419
8	3.660.000	35,4	2,29	269,8	190,8	11,6	18,3	25,4	0,774	0,331	0,377	0,509	0,36	0,488	0,394	0,515
9	5.490.000	38,9	2,44	283	212	12,5	20	26,1	0,625	0,6	0,644	0,671	0,64	0,895	0,75	0,652
10	7.320.000	41,4	2,48	291	223	12,6	20,4	27,4	0,477	0,792	0,699	0,768	0,785	0,919	0,846	0,914
11	885.000	32,9	2,14	239,5	172,5	10,9	16,9	23	0,999	0,138	0,126	0,14	0,119	0,161	0,101	0,03
12	1.770.000	34,6	2,21	265,8	187	11,1	17,2	25	0,927	0,269	0,246	0,46	0,31	0,232	0,165	0,424
13	3.540.000	37,5	2,36	274,8	200,8	11,7	18,8	25,9	0,783	0,492	0,5	0,57	0,492	0,511	0,489	0,606
14	5.310.000	40,2	2,5	294	215,3	12,3	20,4	26,8	0,64	0,7	0,746	0,805	0,683	0,79	0,846	0,783
15	7.080.000	42	2,52	300,5	226,8	12,4	21,2	27,7	0,496	0,838	0,771	0,884	0,835	0,825	1	0,97
16	1.650.000	31,6	2,08	233,3	177,5	10,6	16,5	23,2	0,937	0,038	0,021	0,064	0,185	0	0,005	0,056
17	3.300.000	32,6	2,11	247,3	190,5	10,9	17,1	25	0,803	0,115	0,081	0,235	0,356	0,139	0,138	0,434
18	6.600.000	35,9	2,18	264,3	209,5	11,4	18,7	25,7	0,535	0,369	0,195	0,442	0,607	0,371	0,468	0,561
19	9.900.000	37,1	2,32	278,3	213	12,2	19,2	26,6	0,268	0,462	0,428	0,613	0,653	0,767	0,58	0,753
20	13.200.000	38,4	2,44	289	227,3	12,6	20,5	27,3	0	0,562	0,636	0,744	0,842	0,935	0,867	0,899
21	1.320.000	34,7	2,17	245,8	186,3	10,9	16,7	22,9	0,964	0,277	0,178	0,216	0,3	0,139	0,053	0
22	2.640.000	37,4	2,31	270,3	200,3	11,3	17,6	25	0,856	0,485	0,419	0,515	0,485	0,313	0,234	0,434
23	5.280.000	40,9	2,45	281,8	218,8	11,9	18,6	25,9	0,642	0,754	0,657	0,655	0,729	0,627	0,447	0,616
24	7.920.000	42,9	2,51	298,8	230	12,3	20,6	26,6	0,428	0,908	0,754	0,863	0,878	0,79	0,872	0,742
25	10.560.000	44,1	2,65	310	239,3	12,4	20,9	27,8	0,214	1	1	1	1	0,837	0,947	1
Referans Serisi	870.000	44,1	2,65	310	239,3	12,7	21,2	27,8	0	1	1	1	1	1	1	1

Çizelge 3.66'dan görüleceği üzere kağıt üretim kalitesini iyileştirmek amacıyla kullanılan farklı nanoselüloz türleri ve bu nanoselülozların karışımındaki kullanım miktarlarına bağlı olarak üretimde ortaya çıkan maliyet değişimleri eş zamanlı olarak GİA yöntemiyle optimize edilmiş ve bu işlem sonucu optimum üretim kombinasyonu belirlenmiştir. GİA sonucu belirlenen sıralamada üçüncü sırada nanoselüloz türü olarak AHn'nin %4 oranında karışıma katıldığı üretim kombinasyonu (A1B5) yer almıştır. Sıralamada ikinci sırada AHEn4 nanoselüloz türünün %4 oranında karışıma katıldığı üretim kombinasyonu (A3B5) yer almıştır. Yapılan analiz sonucu tüm etki faktörleri (CNF ve KM) ve kalite parametreleri (maliyet, fiziksel ve mekanik özellikler) göz önünde bulundurulduğunda, GİA sonucu birinci sırada yer alan AHOn3'nin %4 oranında üretime katıldığı kombinasyon (A5B5) optimum üretim kombinasyonu olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.67. Kağıt üretimi çoklu performansları için fark değerler, gri ilişkisel katsayılar, gri ilişkisel derece ve performans sıralaması.

Deney Grubu	Fark Değer								Gri İlişkisel Katsayı								Gri İlişkisel Derece	Sıra
	Maliyet	Kopma	Patlama	IB	CMT	RCT	CCT	SCT	Maliyet	Kopma	Patlama	IB	CMT	RCT	CCT	SCT		
1	0,000	1,000	1,000	1,000	0,828	0,815	0,814	0,990	1,000	0,333	0,333	0,333	0,376	0,380	0,381	0,336	0,477	22
2	0,071	0,877	0,911	0,802	0,640	0,501	0,793	0,652	0,876	0,363	0,354	0,384	0,438	0,500	0,387	0,434	0,499	17
3	0,212	0,769	0,737	0,534	0,413	0,244	0,468	0,545	0,703	0,394	0,404	0,484	0,548	0,672	0,516	0,478	0,541	13
4	0,353	0,500	0,483	0,412	0,277	0,210	0,074	0,348	0,586	0,500	0,509	0,548	0,643	0,705	0,870	0,589	0,620	9
5	0,494	0,308	0,322	0,290	0,116	0,000	0,011	0,131	0,503	0,619	0,608	0,633	0,812	1,000	0,979	0,792	0,730	3
6	0,004	0,946	0,975	0,924	1,000	0,851	1,000	0,955	0,993	0,346	0,339	0,351	0,333	0,370	0,333	0,344	0,468	23
7	0,078	0,846	0,831	0,680	0,776	0,838	0,867	0,581	0,865	0,371	0,376	0,424	0,392	0,374	0,366	0,463	0,485	18
8	0,226	0,669	0,623	0,491	0,640	0,512	0,606	0,485	0,688	0,428	0,445	0,505	0,438	0,494	0,452	0,508	0,510	15
9	0,375	0,400	0,356	0,329	0,360	0,105	0,250	0,348	0,572	0,556	0,584	0,603	0,582	0,827	0,667	0,589	0,621	8
10	0,523	0,208	0,301	0,232	0,215	0,081	0,154	0,086	0,489	0,707	0,624	0,683	0,700	0,860	0,764	0,853	0,695	5
11	0,001	0,862	0,874	0,860	0,881	0,839	0,899	0,970	0,998	0,367	0,364	0,368	0,362	0,373	0,357	0,340	0,482	20
12	0,073	0,731	0,754	0,540	0,690	0,768	0,835	0,576	0,873	0,406	0,399	0,481	0,420	0,394	0,375	0,465	0,506	16
13	0,217	0,508	0,500	0,430	0,508	0,489	0,511	0,394	0,698	0,496	0,500	0,538	0,496	0,506	0,495	0,559	0,548	11
14	0,360	0,300	0,254	0,195	0,317	0,210	0,154	0,217	0,581	0,625	0,663	0,719	0,612	0,705	0,764	0,697	0,666	6
15	0,504	0,162	0,229	0,116	0,165	0,175	0,000	0,030	0,498	0,756	0,686	0,812	0,752	0,741	1,000	0,943	0,755	2
16	0,063	0,962	0,979	0,936	0,815	1,000	0,995	0,944	0,888	0,342	0,338	0,348	0,380	0,333	0,335	0,346	0,449	25
17	0,197	0,885	0,919	0,765	0,644	0,861	0,862	0,566	0,717	0,361	0,352	0,395	0,437	0,367	0,367	0,469	0,455	24
18	0,465	0,631	0,805	0,558	0,393	0,629	0,532	0,439	0,518	0,442	0,383	0,473	0,560	0,443	0,485	0,532	0,483	19
19	0,732	0,538	0,572	0,387	0,347	0,233	0,420	0,247	0,406	0,481	0,466	0,564	0,591	0,682	0,543	0,669	0,542	12
20	1,000	0,438	0,364	0,256	0,158	0,065	0,133	0,101	0,333	0,533	0,578	0,661	0,759	0,885	0,790	0,832	0,652	7
21	0,036	0,723	0,822	0,784	0,700	0,861	0,947	1,000	0,932	0,409	0,378	0,390	0,417	0,367	0,346	0,333	0,482	21
22	0,144	0,515	0,581	0,485	0,515	0,687	0,766	0,566	0,777	0,492	0,463	0,508	0,493	0,421	0,395	0,469	0,522	14
23	0,358	0,246	0,343	0,345	0,271	0,373	0,553	0,384	0,583	0,670	0,593	0,592	0,649	0,573	0,475	0,566	0,585	10
24	0,572	0,092	0,246	0,137	0,122	0,210	0,128	0,258	0,467	0,844	0,670	0,785	0,804	0,705	0,797	0,660	0,695	4
25	0,786	0,000	0,000	0,000	0,000	0,163	0,053	0,000	0,389	1,000	1,000	1,000	1,000	0,754	0,904	1,000	0,843	1

3.7. TİCARİ CNF'NİN KARAKTERİZASYONU

3.7.1. Kimyasal Analizler

3.7.1.1. HPLC Analizleri

Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur lifine uygulanan homojenleştirme aşaması sonrasında elde edilen AHn, AHEn4, AHOn3 ve ticari olarak satın alınan ve pamuktan elde edilmiş nanoselülozun (P-CNF) glukoz ve ksiloz değerleri Çizelge 3.68'de verilmiştir.

Çizelge 3.68. AHn, AHEn4, AHOn3 ve P-CNF ürünlerinin kimyasal bileşimleri.

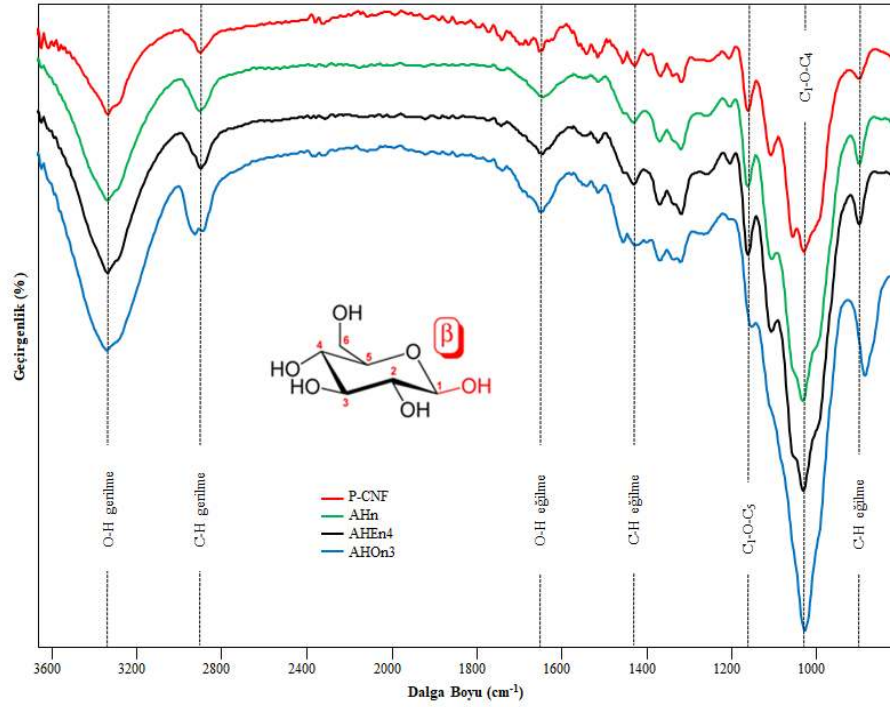
Kimyasal Bileşenler (%)	AHn	AHEn4	AHOn3	P-CNF
Glukoz	74.8 ± 0.76	69.1 ± 0.00	64.7 ± 0.64	78.4 ± 0.37
Ksiloz	22.2 ± 0.72	21.6 ± 0.07	5.63 ± 0.00	4.32 ± 0.48
Toplam Lignin	5.79 ± 0.04	2.69 ± 0.14	3.58 ± 0.13	0.97 ± 0.14

Çizelge 3.68'deki değerler incelendiğinde, P-CNF'ye ait glukoz ve ksiloz değerlerinin sırasıyla %78.4 ve %4.32 olduğu görülmekte olup elde edilen sonuç literatür ile paralellik göstermektedir [269]. Çalışma kapsamında buğday saplarından elde edilen optimum örneklerin (AHn, AHEn4, AHOn3) glukoz ve ksiloz değerleri ise sırasıyla %60-75 ve %5-25 arasında değiştiği görülmektedir. Bütün örneklerin kimyasal bileşimleri genel olarak incelendiğinde, P-CNF glukoz değeri ile AHn örneğine, ksiloz değeri ile AHOn3 örneğine daha yakın olduğu söylenebilir. Pamuk, buğday sapına göre daha fazla selüloz içermekte olup, hemiselüloz oranı buğday sapına göre daha düşüktür. Bu yüzden P-CNF'nin glukoz oranı optimum örneklerden daha yüksek, ksiloz oranı ise daha düşüktür. Literatür çalışmaları incelendiğinde, ağartılmış pamuğun %85-95 selüloz ve %0.5-5.0 oranında hemiselüloz içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Endüstriyel tekstil pamuk atıklarından asit hidrolizi ile nanoselüloz elde edilen bir çalışmada, ağartılmış liflerin %91.9 selüloz ve %2.90 hemiselüloz içerdiği belirtilmiştir [270]. Bir diğer çalışmada ticari pamuk liflerinin %97.2 selüloz, %0.5 hemiselüloz ve %0.4 lignin içerdiği belirtilmiştir [271]. [272] tarafından yapılan bir çalışmada ise, ağartılmış pamuk nanoselüloz liflerinin %97.7 selüloz, %0.5 hemiselüloz ve %0.4 lignin içeriğine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

3.7.1.2. FTIR Analizleri

Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur lifine uygulanan homojenleştirme aşaması sonrasında

elde edilen AHn, AHEn4, AHOn3 ve P-CNF'nin temel O-H gerilimleri, C-H gerilimleri, C-O-C gerilimleri ve diğer gerilimleri ayrıntılı olarak Şekil 3.115'te verilen FTIR spektrumunda incelenmiştir.



Şekil 3.115. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin FTIR analizleri.

Selülozda yer alan piranoz halkalarının C₂ ve C₆ atomlarında yer alan OH gruplarının molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan O-H gerilme titreşimine ait pik tüm örnekler için 3334 cm⁻¹'de gözlenmiştir [273]. Metilen gruplarına ait C-H pikleri kristallik oranını oluşturan selülozdaki önemli piklerden olup, CH₂ asimetric gerilme titreşimine ait pik 2896 cm⁻¹'de görülmektedir [25], [274]. Bu bölgede periyodat oksidasyonu sonucu elde edilen AHOn3 örneğinde bir çatallanma söz konusu olup kimyasal bir kayma görülmektedir. 1428 cm⁻¹'de ise C₆ atomundaki CH₂ simetrik bükülme titreşimine ait pik görülmektedir [25], [275]. C-H halka deformasyonundaki değişikliği ifade eden önemli piklerden biri 896 cm⁻¹'de gözlenmekte olup, bu pik makro yapıdaki selülozun amorflik derecesini de belirleyen unsurlardan biridir [204]. C-H simetrik β glikozidik C-H rocking eğilmesini gösteren pik 896 cm⁻¹'de görülmektedir. Bu bölgede AHOn3 örneğinin titreşim değerinde belirgin bir değişim görülmekte olup, C-H eğilme titreşimine ait pik 894 cm⁻¹'de gözlenmiştir. β-glikozidik bağdaki C-O-C hareketlerini gösteren C₁-O-C₅ molekül içi simetrik gerilme titreşimi P-CNF, AHn ve AHEn4 için 1158 cm⁻¹'de, AHOn3 ise 1152 cm⁻¹'de görülmektedir. C₁-O-C₄ moleküller

arası asimetrik gerilme titreşimleri ise P-CNF, AHn ve AHEn4 için 1028 cm⁻¹'de, AHOn3 ise 1024 cm⁻¹'de görülmektedir. Periyodat oksidasyonunun C-O-C etkileşimlerini gösteren titreşim piklerindeki önemli değişiklikler, modifikasyon sırasında selülozun anhidroglukoz birimlerinin ikinci ve üçüncü karbondaki komşu diollerinin ayrılması sonucu ikinci ve üçüncü karbonda aldehit grubuna sahip ürünlerin oluşması [199], [200] ve amorfliğin daha fazla etkilenmesinden [210] kaynaklanmaktadır.

Pamuktan farklı üretim metotları ile elde edilmiş nanoselülozun literatürde yer alan temel O-H, C-H ve C-O-C gerilimlerini gösteren pikler Çizelge 3.69'da verilmiştir. Çizelgedeki pik değerleri çalışma kapsamında kullanılan P-CNF'nin FTIR spektroskopisindeki pik değerlerini destekler niteliktedir. P-CNF, AHn, AHEn4 için O-H ve C-H gerilme ve eğilme titreşimleri genel anlamda aynı dalga boylarında titreşim gösterirken, AHOn3 örneğinin titreşimlerinde ise farklılıklar görülmektedir. C-O-C etkileşimlerini gösteren bölgelerde de P-CNF, AHn, AHEn4 benzer şekilde titreşim değerleri gösterirken, AHOn3'ün titreşim değerlerinde belirgin bir şekilde farklılıklar görülmektedir. FTIR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde ise P-CNF ile AHn ve AHEn4'ün titreşim seviyelerinin benzer olduğu AHOn3'ün ise farklı olduğu söylenebilir.

Çizelge 3.69. Pamuktan farklı üretim metotları ile elde edilen nanoselülozun fonksiyonel gruplarının FTIR spektroskopisindeki pik değerlerinin literatür karşılaştırması.

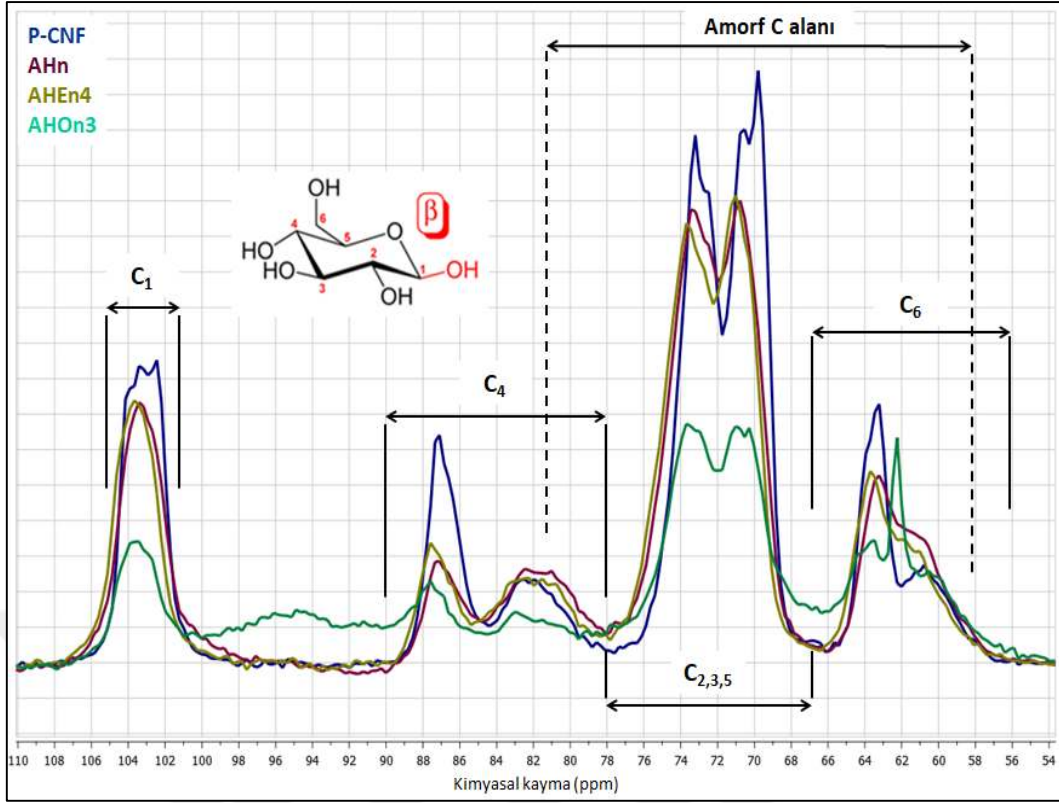
P-CNF üretim metodu	Pik (cm ⁻¹)	İlgili Gruplar	Kaynak
Kimyasal muamele (NaOH/Okzalik asit muamelesi) + Homojenleştirme	3343.79	O-H gerilme	[276]
	2900.65	C-H gerilme	
Homojenleştirme	3300-3400	O-H gerilme	[277]
	2893	C-H bölgesi	
	1430	CH ₂ simetrik bükülme	
	1032	C-O sinyali	

Çizelge 3.69. (devam) Pamuktan farklı üretim metotları ile elde edilen nanoselülozun fonksiyonel gruplarının FTIR spektroskopisindeki pik değerlerinin literatür karşılaştırması.

Asit Hidrolizi	3400	O-H gerilme	[278]
	2897	C-H gerilme	
	1621	C=O gerilme (selüloz halkalarının) O-H bükülme (absorbe edilen su molekülünün)	
	1028	C-OH gerilme	
Asit Hidrolizi	~3400	O-H gerilme	[279]
	1737	C=O (hemiselüloz asetil grubu/lignin içindeki ester grupları)	
	1640	C=O gerilme	
	1455, 1420, 1370	CH ₂ titreşimleri	
Asit Hidrolizi	3342.64	O-H gerilme	[280]
	2900-2970	C-H gerilme	
	1728.22	C=O gerilme	
	1050-1120	C-O gerilme	
	1058.9	C-O-C titreşimi (piranoz halkası)	
Asit Hidrolizi	1350-1175	S=O titreşimi (R-SO ₃ ⁻)	[281]
	1000-750		
Kimyasal muamele (NaOH) + Homojenleştirme	3700-3000	O-H gerilme	[282]
	1452	CH ₂ titreşimleri ve absorpsiyon bandı	
	880	β-glikozidik bağ	

3.7.1.3. *C13-NMR Analizleri*

Ağartılmış soda-NaBH₄ hamur lifine uygulanan homojenleştirme aşaması sonrasında elde edilen AHn, AHEn4, AHOn3 ve P-CNF'nin ¹³C-NMR spektrumları Şekil 3.116'da, ayrıntılı kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 3.70'te verilmiştir.



Şekil 3.116. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin ^{13}C -NMR analizleri.

C_4 için ^{13}C sinyali 3. ve 5. karbona bağlı O atomunun molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanırken, C_6 için ^{13}C sinyali ise 2. ve 6. karbona bağlı O atomunun molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır [283]. C_4 'ün olduğu bölge kristalin bölge (düzenli fibril yüzeyi) olarak tanımlanırken, C_4 ve C_6 'nın yanındaki küçük pikler ise amorf bölge (daha az düzenli bir fibril yüzeyi) olarak tanımlanmıştır [273].

Çizelge 3.70. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 karşılaştırmalı ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.

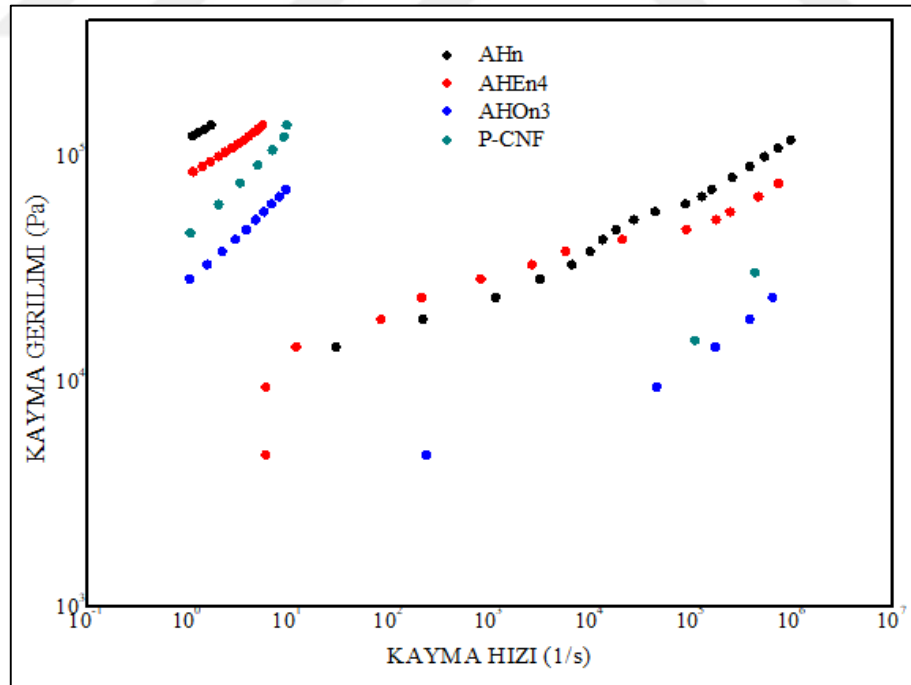
Örnek	Kimyasal Kayma (ppm)			
	C_1	C_4	$\text{C}_{2,3,5}$	C_6
P-CNF	103.42, 102.44	87.07	73.19, 70.50, 69.78	63.23
AHn	103.42	87.07	73.45, 70.76	63.23
AHEn4	103.66	87.52	73.65, 71.01	63.67
AHOn3	103.42	87.58	73.70, 70.95, 70.27	63.50, 62.21

Şekil 3.116 ve Çizelge 3.70 birlikte incelendiğinde, P-CNF, AHn, AHEn3 ve AHOn3'ün ^{13}C -NMR piklerinin kimyasal kayma değerlerinde farklılıklar olup, C_1 102-104 ppm, $\text{C}_{2,3,5}$ piklerinin 68-78 ppm, C_4 pikini 86-88 ppm ve C_6 pikinin ise 62-64 ppm aralığında olduğu görülmektedir [273], [283], [284]. C_1 pikleri; P-CNF, AHn ve AHOn3 için 103.42 ppm'de gözlenirken AHEn4 için 103.66 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca P-CNF'nin C_1

bölgesinde bir çatallanma söz konusu olup 102.44 ppm'de de bir kimyasal kayma değeri daha gösterdiği görülmektedir. $C_{2,3,5}$ piklerinin olduğu bölgede minimal düzeyde kimyasal kaymalar gözlenirken, P-CNF ve AHOn3 piklerinde çatallanma olduğu görülmektedir. C_4 ve C_6 pikleri P-CNF ve AHn için benzer kimyasal kayma değeri (C_4 için 87.07, C_6 için 63.23) gösterirken AHEn4 ve AHOn3 örneklerinin kimyasal kayma değerlerinde farklılıklar görülmektedir. Tüm örneklerin kristal/amorf yapılarının farklı olmasından dolayı C_4' ün ve C_6' nın yanındaki pik alanlarında ve kimyasal kayma değerlerinde farklılıklar görülmektedir. Genel anlamda bakıldığında ise P-CNF'nin pik şiddetlerinin ve pik alanlarının daha yüksek olduğu, kimyasal kayma değerleri açısından P-CNF ve AHn örneklerinin birbirine daha yakın değerler gösterdiği görülmekte olup, FTIR sonuçları da bu yorumu desteklemektedir.

3.7.2. Reolojik (Viskoelastik) Analizler

Ağartılmış soda- $NaBH_4$ hamur lifine uygulanan homojenleştirme aşaması sonrasında elde edilen AHn, AHEn4, AHOn3 ve P-CNF'nin kayma hızı-kayma gerilimi, kayma hızı-viskozite ve frekans-tan θ grafikleri sırasıyla Şekil 3.117, Şekil 3.118 ve Şekil 3.119'da verilmiştir.

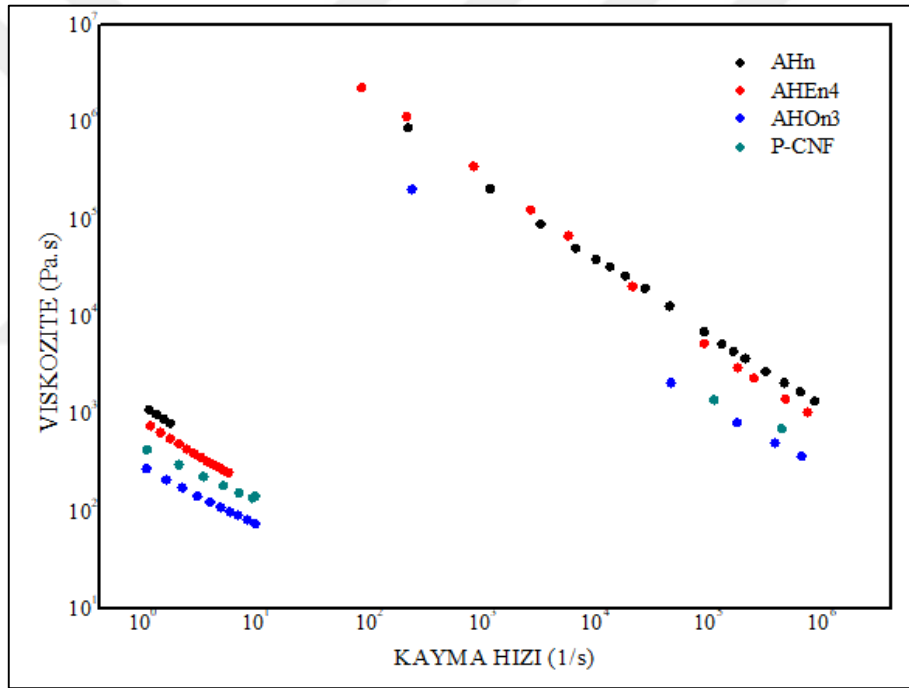


Şekil 3.117. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin kayma hızı-kayma gerilimi grafiği.

Üretim yöntemleri ve süspansiyon kaynağına bakılmaksızın sulu bir ortamda nanoselüloz

örnekleri psödoplastiklik ve kayma incelmesi davranışı açısından tanımlanabilen belirli reolojik özellikler göstermektedirler [59], [65]. Şekil 3.117 incelendiğinde, kayma hızı değerleri arttıkça genel anlamda kayma gerilimi değerlerinin de arttığı gözlenmektedir. Bu selüloz fibrillerine uygulanan gerilim sonrası kesme kuvveti ile topaklanan liflerin birbirinden ayrılmasıyla akma hızının artmasından kaynaklanmaktadır.

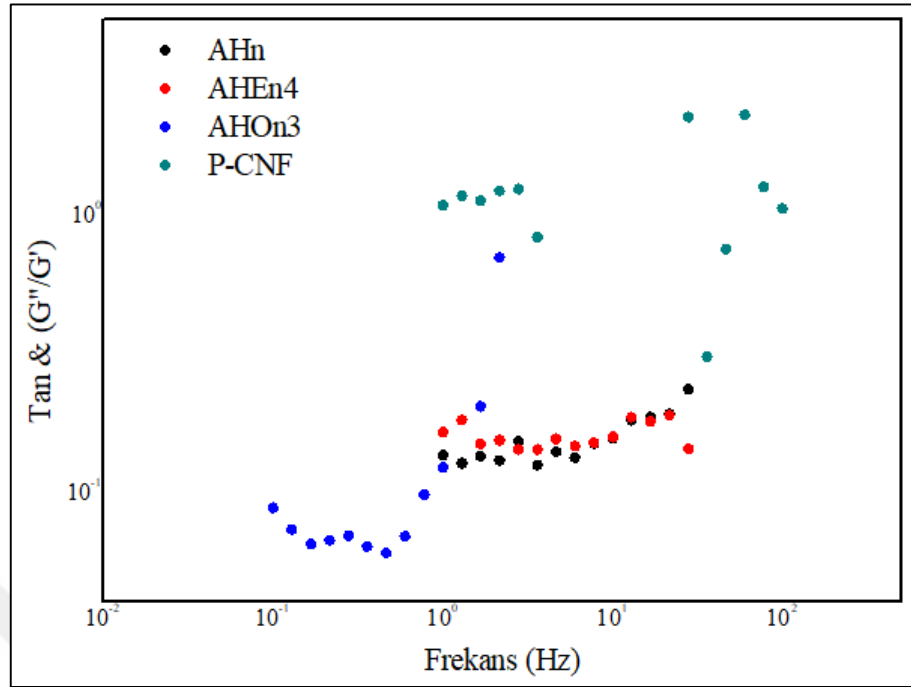
Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur lifine uygulanan homojenleştirme aşaması sonrası elde edilen AHn örneği diğer örneklerle göre daha yüksek kayma gerilimi değeri göstermektedir. En düşük ($1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^1$ 1/s) ve en yüksek ($1 \cdot 10^5$ - $1 \cdot 10^7$ 1/s) kayma hızı değerlerinde en düşük gerilim değeri AHOn3 örneğinde görülmektedir. P-CNF'nin gerilim değerleri açısından AHEn4 ve AHOn3 örneklerine daha yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 3.118. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin kayma hızı-viskozite grafiği.

CNF ürünlerinin kayma hızı arttıkça viskozite değerlerinin azaldığı görülmektedir [59], [65], [70]. Tüm örneklerin viskozite davranışlarına bakıldığında ise genel anlamda kayma incelmesi davranışı gösterdikleri gözlenmiştir [212], [217], [218], [284]. Aynı sıcaklıkta akış indeks değerinin artmasıyla örneklerin daha az psödoplastik davranış sergiledikleri görülmektedir. Bu, selüloz zincirlerinin hareket kabiliyetinin arttığını ve moleküler zincirler arasındaki direncin azaldığını göstermektedir [284]. Şekil 3.118 incelendiğinde, düşük ($1 \cdot 10^0$ - $1 \cdot 10^1$ 1/s) ve yüksek ($1 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^6$ 1/s) kayma hızlarında en düşük viskozite değeri yine AHOn3 örneğinde görülmektedir. P-CNF'nin viskozite değerleri açısından

AHEn4 ve AHOn3 örneklerine daha yakın olduğu görülmektedir.

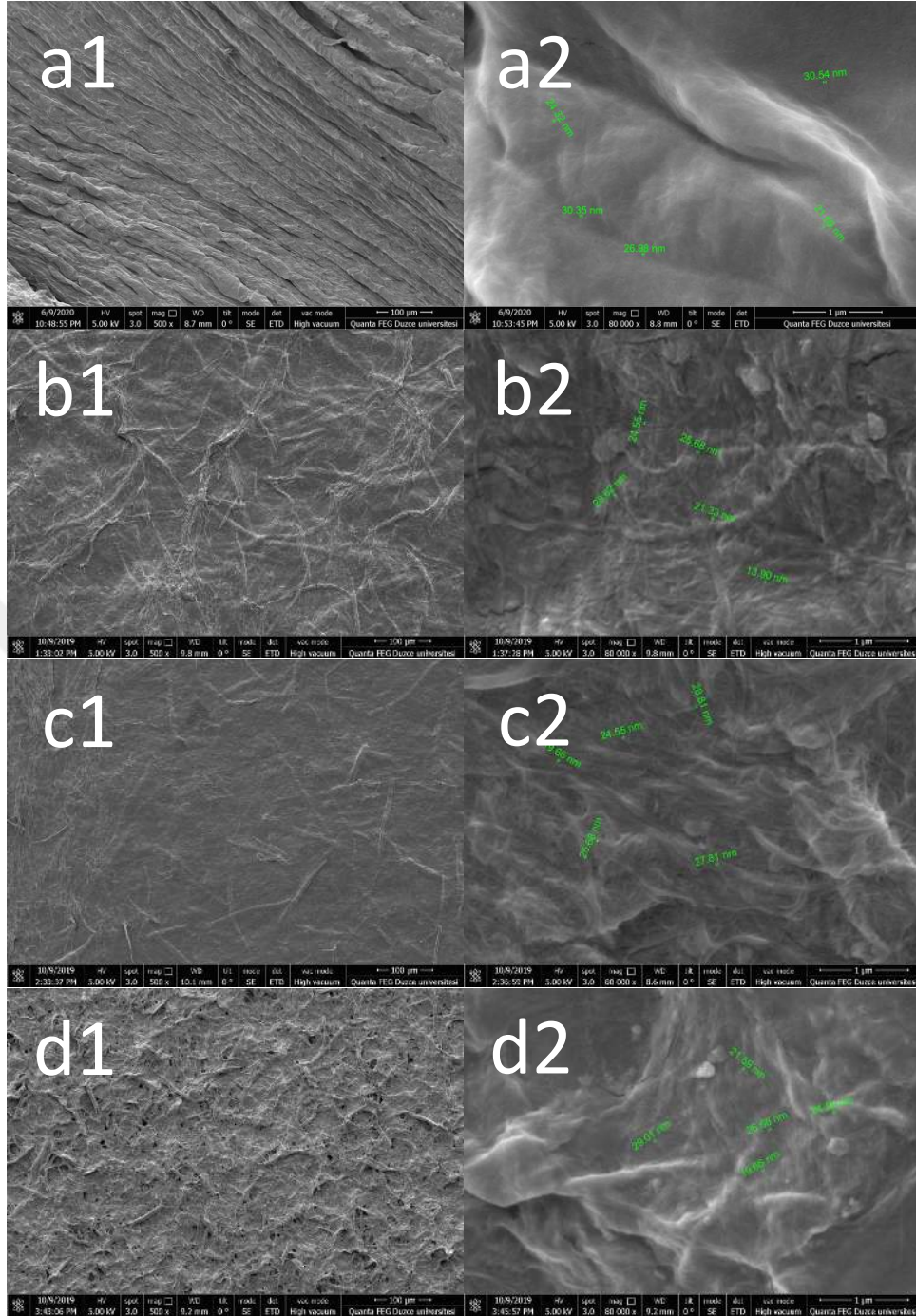


Şekil 3.119. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin frekans-tan θ grafiği.

Numunelerin viskoz ve elastik davranışlarını belirlemek amacıyla yapılan dinamik reoloji çalışmalarında storage modulus (G') ve loss modulus (G'') değerlerinden yola çıkarak farklı frekans aralıklarında elde edilen verilerden tan θ değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen tan θ değeri 0-1 aralığında ise numuneler elastik davranış gösterirken, 1 değerinin üstünde ise viskoz davranış gösterdiği bilinmektedir [59]. Grafik incelendiğinde, tan θ değerleri 1'in üstünde olup tüm örneklerin viskoz bir davranış sergilediği görülmektedir. P-CNF diğer örneklerle (AHn, AHEn4, AHOn3) kıyaslandığında düşük ve yüksek frekans aralıklarında daha yüksek tan θ değerine sahip olup viskoz özelliği diğer örneklerle nazaran daha fazladır. Bu bağlamda P-CNF viskoz özellikler açısından AHEn4 örneğine daha yakın olarak görülmektedir.

3.7.3. Morfolojik ve Yapısal (SEM) Analizler

Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur lifine uygulanan homojenleştirme aşaması sonrasında elde edilen AHn, AHEn4, AHOn3 ve P-CNF'nin SEM görüntüleri Şekil 3.120'de verilmiştir.



Şekil 3.120. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin SEM görüntüleri. a1-a2) P-CNF, b1-b2) AHn, c1-2) AHEn4, d1-d2) AHOn3.

Şekil 3.120’de P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 örneklerinin SEM görüntüleri 100 µm ve 1 µm skalasında verilmiştir. 100 µm skalasında geniş yelpazede alınan görüntülerde µm genişliğindeki liflerin giderek parçalandığı ve 1 µm skalasında daha yakından alınan görüntülerde ise yer yer nanofibrillerin yer aldığı görülmektedir. Optimum olarak seçilen örneklerin (AHn, AHEn4 ve AHOn3) ve P-CNF’nin mikrofibril çaplarının ortalama 10-40 nm genişliğe sahip olduğu görülmektedir [75]. P-CNF’nin 1 µm skalasındaki SEM

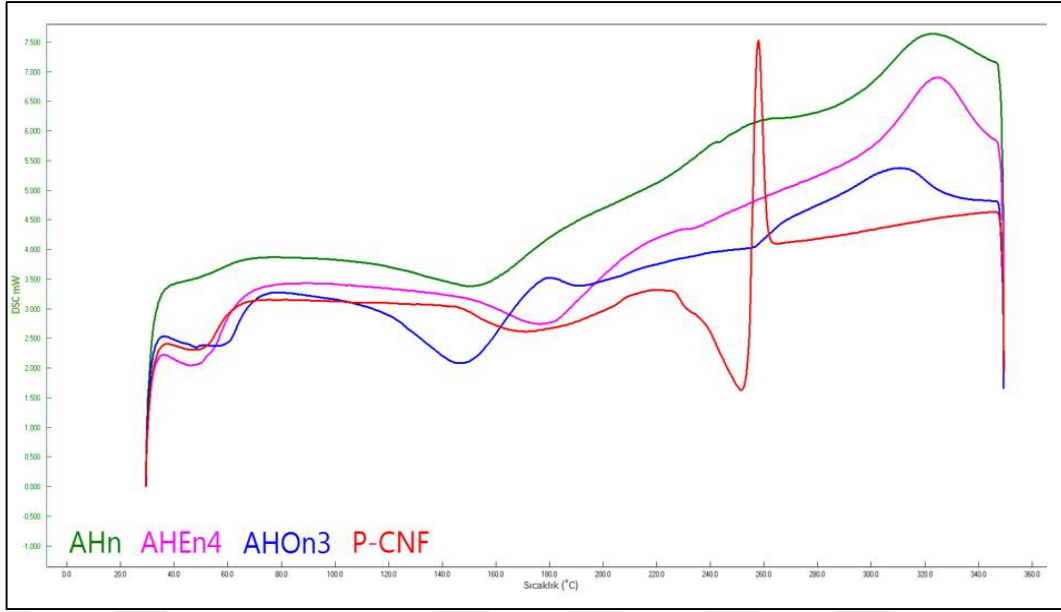
görüntüsüne bakıldığında lif boyutlarının daha stabil ve lif dağılımının daha homojen bir şekilde olduğu görülmektedir.

Nanofibril selülozların çap ve uzunluğu uygulanan mekanik ve kimyasal işlemlere göre değişiklik göstermektedir. Farklı basınç değerleri ve odacıklardan geçiş sayısına göre CNF'lerin boyutları 20-50 nm genişliğinde ve birkaç μm uzunluğunda değişmektedir [75]. [93], yaptıkları bir çalışmada buğday samanından elde ettikleri CMF'nin lif çaplarının 10-80 nm olduğunu belirtmişlerdir. [124] ise yaptıkları çalışmada öğütücüden 15 kez geçirdikleri hamur liflerinden 20-50 nm genişliğinde mikrofibril selülozlar elde etmişlerdir. Diğer bir çalışmada ise benzer şekilde öğütücü yardımıyla 15 nm genişliğe sahip homojen yapıda CMF elde edilmiştir [69]. Başka bir çalışmada da mekanik karıştırma ile yapılan ön muamele sonrasında 15-20 nm genişliğinde homojen yapıda CMF elde edilmiştir [125]. [127] ise yaptıkları çalışmada mikrofluidizer ile elde ettikleri karboksimetillenmiş CMF'yi, ön işleme tabi tutulmamış CMF ile kıyaslamışlar ve lif boyutlarının sırasıyla 10-15 nm ve 10-30 nm çapa sahip olduğunu belirtmişlerdir. [59] ise enzimatik ön işlemin ardından elde ettikleri mikrofibrillenmiş selüloz liflerinin 20-30 nm'lik çaplara sahip olduğunu belirtmişlerdir. Literatürde karşılaşılan sonuçlara göre mekanik ve kimyasal ön işlemlerin mikrofibril selüloz morfolojisi üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Farklı hammaddelerden elde edilen mikrofibril selülozların boyutlarını doğru bir şekilde karşılaştırmak zor olsa da, selüloz kaynağına göre liflerin farklı nitelik, çap ve uzunluklara sahip oldukları görülmektedir [75].

3.7.4. Termal Analizler

3.7.4.1. DSC Analizleri

Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur lifine uygulanan homojenleştirme aşaması sonrasında elde edilen AH_n , AHEn_4 , AHOn_3 ve P-CNF'nin DSC grafiği Şekil 122'de, bozunma sıcaklıkları ise Tablo 68'de verilmiştir.



Şekil 3.121. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin DSC analizleri.

Şekil 3.121'deki grafik incelendiğinde, 20°C ile 80°C arasında neme bağlı olarak küçük ağırlık kayıplarının olduğu görülmektedir [281]. 100°C ile 220°C arasında selülozdan kaynaklı olarak geniş endotermik bir pik gözlenmektedir [223], [225], [227]. Optimum olarak seçilen CNF örneklerinin (AHn, AHEn4 ve AHOn3) hammaddesi buğday sapı, P-CNF'nin ise hammaddesi pamuk sapıdır. Gerek hammadde farklılığı gerekse üretim yöntemlerindeki (uygulanan ön işlem) farklılık nedeniyle selülozun halka yapısında meydana gelen deformasyon çeşitliliği polimerizasyon derecesini etkileyerek kristallik/amorfluk oranını değiştirmektedir. Homojenleştirme işleminde hücre tipi ve hücrelerden geçiş sayısı da kristallik oranını değiştiren önemli bir faktördür. Tüm bu faktörler neticesinde optimum olarak seçilen örnekler (AHn, AHEn4 ve AHOn3) ile P-CNF örneği arasında termal kararlılık açısından farklılıklar olduğu görülmektedir. AHOn3 ve P-CNF'nin T_1 ve T_2 olmak üzere iki bozunma sıcaklığı, AHn ve AHEn4'ün ise T_1 olmak üzere tek bozunma sıcaklığı gösterdikleri görülmektedir. P-CNF'nin T_1 bozunma sıcaklığı 171.2°C olup, buna en yakın değer AHEn4 (178.3°C) örneğine aittir (Çizelge 3.71).

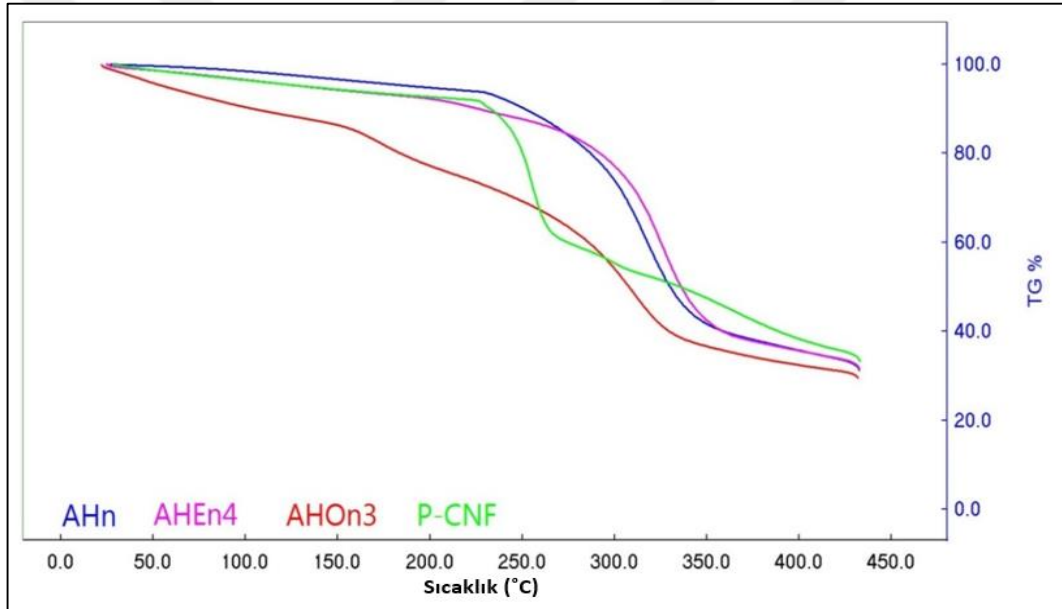
Çizelge 3.71. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin bozunma sıcaklıkları.

Örnek	T_1 (°C)	ΔH_1 (mJ/mg)	T_2 (°C)	ΔH_2 (mJ/mg)
AHn	151.1	32.7	-	-
AHEn4	178.3	57.6	-	-
AHOn3	146.0	36.1	204.9	11.6
P-CNF	171.2	64.0	252.0	59.5

3.7.4.2. TGA Analizleri

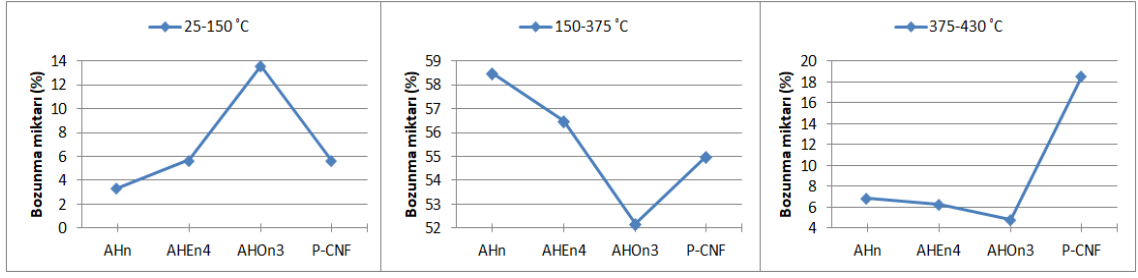
Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur lifine uygulanan homojenleştirme aşaması sonrasında elde edilen CNF ürünü (AHn), optimum selüloz enzim uygulaması ile elde edilen CNF ürünü (AHEn4), periodat oksidasyonu sonucu elde edilen CNF-OX ürünü (AHOn3) ve P-CNF'nin TGA grafiği Şekil 3.122'de, bozunma miktarları ise Şekil 3.123'te verilmiştir.

Şekil 3.122'deki TGA grafiği incelendiğinde, AHn örneğinin termal direncinin diğer örneklerle nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir. Ağartılmış soda- NaBH_4 hamur lifine uygulanan enzimatik muamale ve oksidasyon işlemlerini takiben yapılan homojenleştirme işlemi sonrasında elde edilen AHEn4 ve AHOn3 örneklerinin termal dirençlerinin düştüğü görülmektedir. P-CNF örneğinin termal direnci, AHn ve AHEn4 örneklerinden daha düşük, AHOn3 örneğinden ise daha yüksektir.



Şekil 3.122. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin TGA analizleri.

Şekil 3.123 incelendiğinde ise, ilk bölge olan 25-150°C aralığında %2-14 oranında su ve düşük molekül ağırlıklı yapıların uzaklaştığı [226], [276]; ikinci bölge olan 150-375°C aralığında %52-59 oranında selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapıdan uzaklaştığı [224]; üçüncü bölge olan 375-450°C arasında ise karbonizasyon ve %4-20 arasında ligninin yapıdan uzaklaştığı gözlenmiştir. P-CNF'nin bozunma miktarları incelendiğinde, birinci ve ikinci bölgede AHEn4 örneğine daha yakın değerlere sahip olduğu, üçüncü bölgede ise bozunma miktarının diğer örneklerden daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3.123. P-CNF, AHn, AHEn4 ve AHOn3 ürünlerinin bozunma miktarları.

3.8. LABORATUVAR VE SERİ ÜRETİM ÖLÇEKLİ P-CNF KATKILI KAĞIT ÜRETİMLERİ VE TESTLERİ

3.8.1. Mekanik Özellikler

Her dört farklı denemede de P-CNF kullanımı ile seri üretim için optimizasyon çalışması hedeflenmiş olup en uygun parametreyi bulmak adına deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. Buna göre P-CNF'nin %0.5 oranında ve modifiye nişasta kullanımı ile birlikte fluting kağıtlarda (160 g/m^2) uygulanması optimum parametre olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında tedarik edilen P-CNF, seri üretimde kullanılan atık kağıt liflerine ilave edildiğinde mukavemet özellikleri geliştirilmiş ambalaj kağıdı ve kartonların üretimi hedeflenen amaç doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

3.8.1.1. Kopma Direnci

Çalışmada birinci aşama kapsamında seri üretim iş akışından temin edilen fluting kağıt hamuru kontrol (CNF ile modifiye edilmemiş) numuneleri; (130 g/m^2) bünyeden %2 ve %4 konsantrasyonlarında P-CNF ve %1 konsantrasyonunda PAM, %1 konsantrasyonunda RK gibi bağlayıcılar ilave edilerek elde edilen numunelere göre daha düşük (18.5 Nm/g) kopma indis değeri vermiştir. Kontrol numunesine %1 konsantrasyonda PAM ve %1 konsantrasyonunda RK eklenmesi ise kopma direncini sırasıyla %1.15 ve %2.20 oranlarında artırmıştır. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında P-CNF eklendiğinde ise en yüksek kopma indis değeri (21.1 Nm/g) %1 konsantrasyonunda PAM+%2 P-CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %13.9'luk bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.124a). Elde edilen bu sonuç literatür çalışmalarıyla da paralellik göstermiş, [157] yaptıkları çalışmada atık kağıt liflerine CNF'yi C-PAM ile birlikte bünyeden kattıklarında kopma değerlerinde artış gözlemlenmişlerdir. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı

kimyasalları varlığında, 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine bünyeden eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların kopma indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.01).

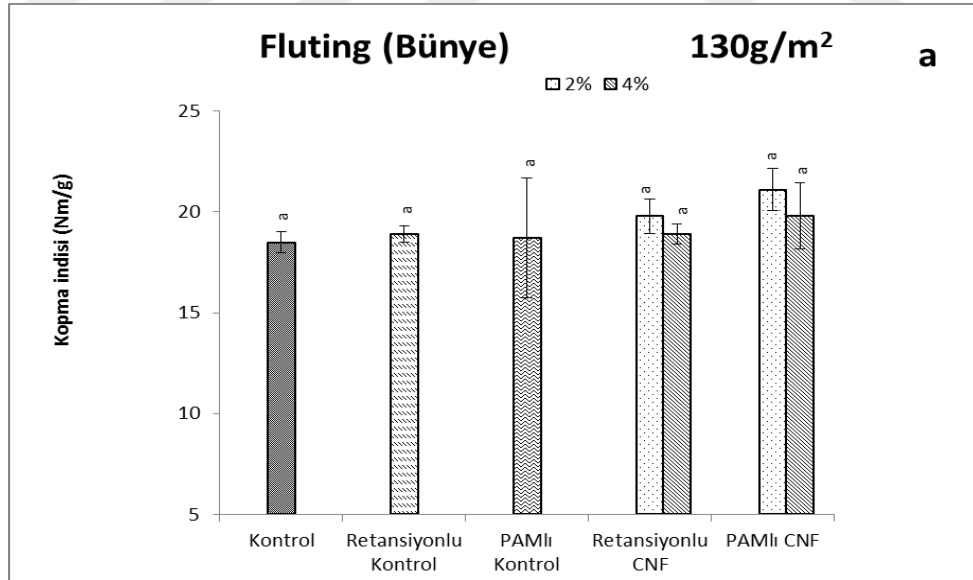
İkinci aşama kapsamında ise fluting kağıt hamuruna bağlayıcı veya kağıt katkı kimyasalları katılmaksızın, nişastasız, yüzeyden %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında P-CNF eklendiğinde, kontrol numunesine (18,0 Nm/g) nazaran kopma indis değerlerini 18.1-20.3 Ng/m aralığında artırdıkları gözlemlenmiştir. En yüksek artış, %3 CNF konsantrasyonunda (%13.0) meydana gelmiştir (Şekil 3.124b). Bu durum artan CNF konsantrasyonunun lifler arasında daha fazla hidrojen bağı oluşumuna sebebiyet vererek kopma indis değerlerini artırması olarak açıklanabilir. [241]–[244]. Bu kapsamda kopma direnci açısından elde edilen sonuçlar ikinci aşamada birinciye oranla daha olumlu bir etkinin sağlanabildiğini ortaya koymuştur. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların kopma indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

Üçüncü aşama kapsamında ise P-CNF'nin; nişasta varlığında %0,5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (26.4 Nm/g) yüzeyden eklenmesi ile kopma indis değerleri 42.8-49.0 Nm/g aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 3.124c). Elde edilen bu sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında da benzer sonuçlar görülmekte olup, [163] tarafından modifiye nişasta destekli CNF uygulaması ile üretilen kağıtların mukavemet özelliklerinin önemli ölçüde geliştiği tespit edilmiştir. Size press kısmında eklenen CNF'lerin, %0,5 oranında kullanıldığında en yüksek (44,3 Nm/g) kopma indis değerini göstermesi, bu denemenin birinci ve ikinci denemeye nazaran daha belirgin bir ivme kaydetmesi ve CNF varlığında kontrol fluting hamur liflerine göre meydana gelen artış oranı (%67.8) da dikkate alınacak olursa çalışmanın bundan sonraki kısmında bahsedilen parametreler optimum parametreler (yüzeyden uygulama, %0.5 CNF ve %9 konsantrasyonda nişasta) olarak kullanılacaktır. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle 130 g/m² gramajında üretilen kağıtların kopma indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.05).

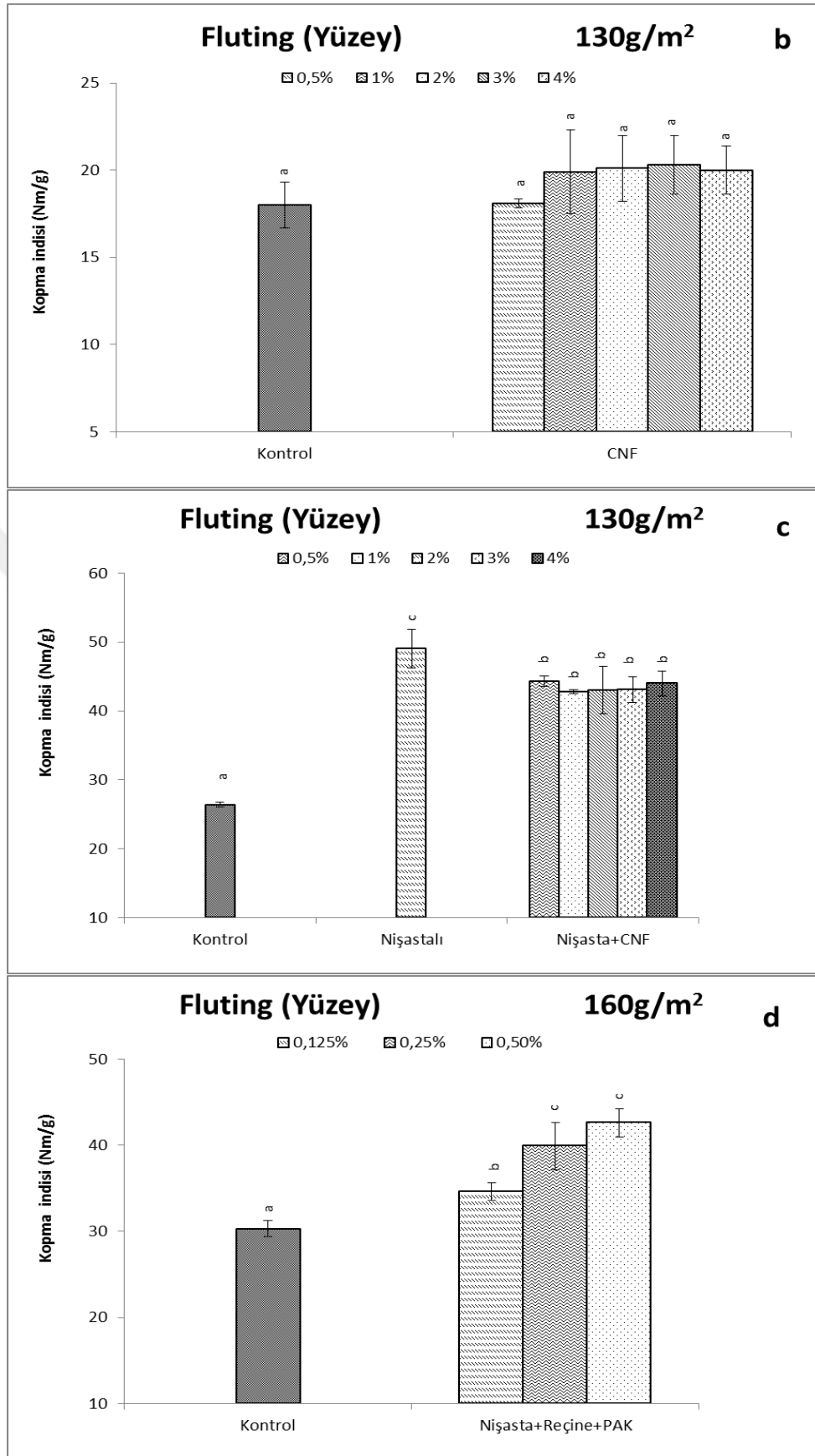
Dördüncü aşama kapsamında belirlenen parametreler ile birlikte elde edilen etkiyi artırmak için P-CNF (%0.5) daha yüksek gramajda üretilen fluting kağıtlarına nişasta

varlığında yüzeyden ilave edildiğinde; 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarının kopma indisi değeri 42.6 Nm/g olarak gözlemlenmiş ve kontrol fluting hamur liflerine nazaran %40.3'lük bir artış sağlanmıştır (Şekil 3.124d). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların kopma indisi değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

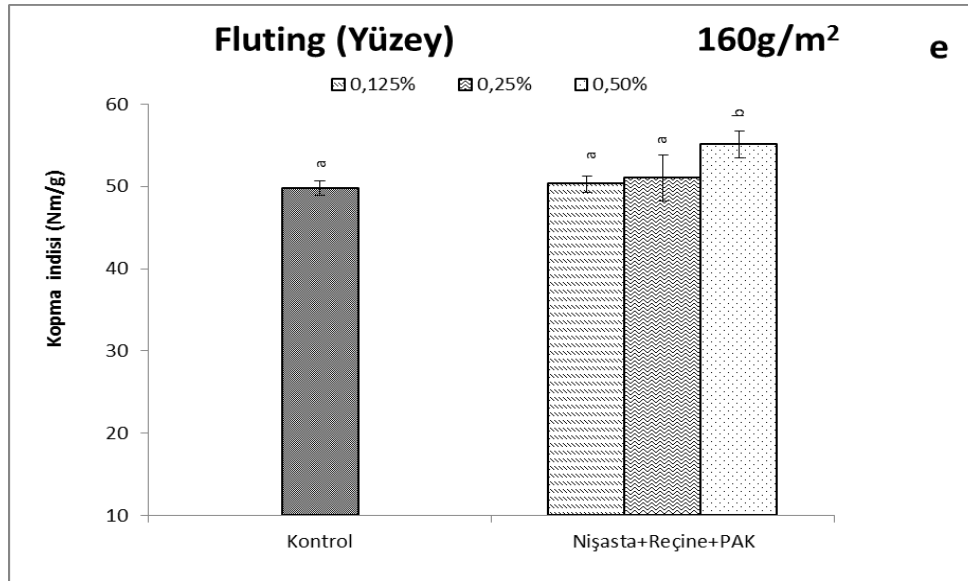
Dördüncü aşama kapsamında laboratuvar koşullarında sağlanan optimum etkiyi seri üretim noktasında gözlemlemek amacıyla 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarına P-CNF (%0.125, 0.25 ve 0.5) nişasta ile birlikte yüzeyden uygulandığında laboratuvar çalışmalarına paralel olarak CNF uygulamasıyla kopma direnci artış göstermiş olup, en yüksek kopma indisi değeri nişasta varlığında yüzeyden %0.5 P-CNF (55.1 Nm/g) uygulaması sonrasında kaydedilmiştir (Şekil 3.124e). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların kopma indisi değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).



Şekil 3.124. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların kopma direnci üzerine etkisi.



Şekil 3.124. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların kopma direnci üzerine etkisi.



Şekil 3.124. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların kopma direnci üzerine etkisi.

P-CNF'nin nişasta ile birlikte kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi sonucunda kopma indis değerlerinde meydana gelen artışlar, nişastasız fluting hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir. Bu durum direnç özelliklerini artırmak amacıyla anyonik özellik gösteren nanoselülozların kağıt üretiminde kullanılması durumunda bu materyallerin kağıt liflerine tutunmasını kolaylaştırmak amacıyla katyonik nişasta eklenmesinin doğru bir adım olacağını göstermektedir [285]. Benzer bir çalışmada; farklı konsantrasyonlardaki CNF'nin yine farklı konsantrasyonlarda katyonik nişasta varlığında yarı ağartılmış soda kağıt hamurundan elde edilen kağıt numuneleri üzerindeki etkisini görmek amacıyla ticari olarak temin edilen CNF, %0.1, 0.5, 1 ve 2 oranlarında ve katyonik nişasta ise %0.2, 0.4, 0.6 oranlarında kullanılarak çeşitli kombinasyonlar elde edilmiş olup, elde edilen kombinasyonlara göre; %0.5 CNF ile %0.4 oranlarında katyonik nişasta eklenen kağıtlarda kopma indis değerinde kontrol numunesine oranla %43.0 artış gözlemlenmiştir [163].

Öte yandan çalışma kapsamında hamur karışımına katyonik nişasta ve CNF birlikte eklendiğinde, tek başına katyonik nişasta ilavesine kıyasla kağıt numunelerinin mukavemet özellikleri önemli ölçüde geliştirilmiştir. Aynı katyonik nişasta oranında tespit edilen kopma indisleri, CNF eklenmesiyle kademeli olarak artmıştır. Selülozik lif, katyonik nişasta ve CNF'lerin hidroksil gruplarının kimyasal yapı benzerliği, katyonik nişastanın pozitif yükü ile bir araya geldiğinde bağlanmanın iyileşmesine katkı sağlamıştır. Elde edilen bu sonuç ise yapılan denemelerde farklı oranlarda kullanılan

katyonik nişastanın CNF'lerin tutunmasını iyileştirdiği ve artan konsantrasyona bağlı olarak maksimum oranda CNF'nin etkin bir şekilde kağıdın yapısında tutunduğunu göstermektedir [163].

3.8.1.2. Patlama Direnci

Birinci aşama kapsamında fluting kağıt hamuru kontrol numuneleri; (130 g/m^2) bünyeden %2 ve %4 konsantrasyonlarında P-CNF ve %1 konsantrasyonunda PAM, %1 konsantrasyonunda RK gibi bağlayıcılar ilave edilerek elde edilen numunelere göre daha düşük ($0.96 \text{ kPam}^2/\text{g}$) patlama indis değeri vermiştir. Kontrol numunesine %1 konsantrasyonunda RK ve %1 konsantrasyonunda PAM eklenmesi ise patlama direncini sırasıyla %7.32 ve %8.71 oranlarında artırmıştır. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında P-CNF eklendiğinde ise en yüksek patlama indis değeri ($1.16 \text{ kPam}^2/\text{g}$) %1 konsantrasyonunda RK+%4 P-CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %20.9'luk bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.125a). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, bünyeden 130 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların patlama indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

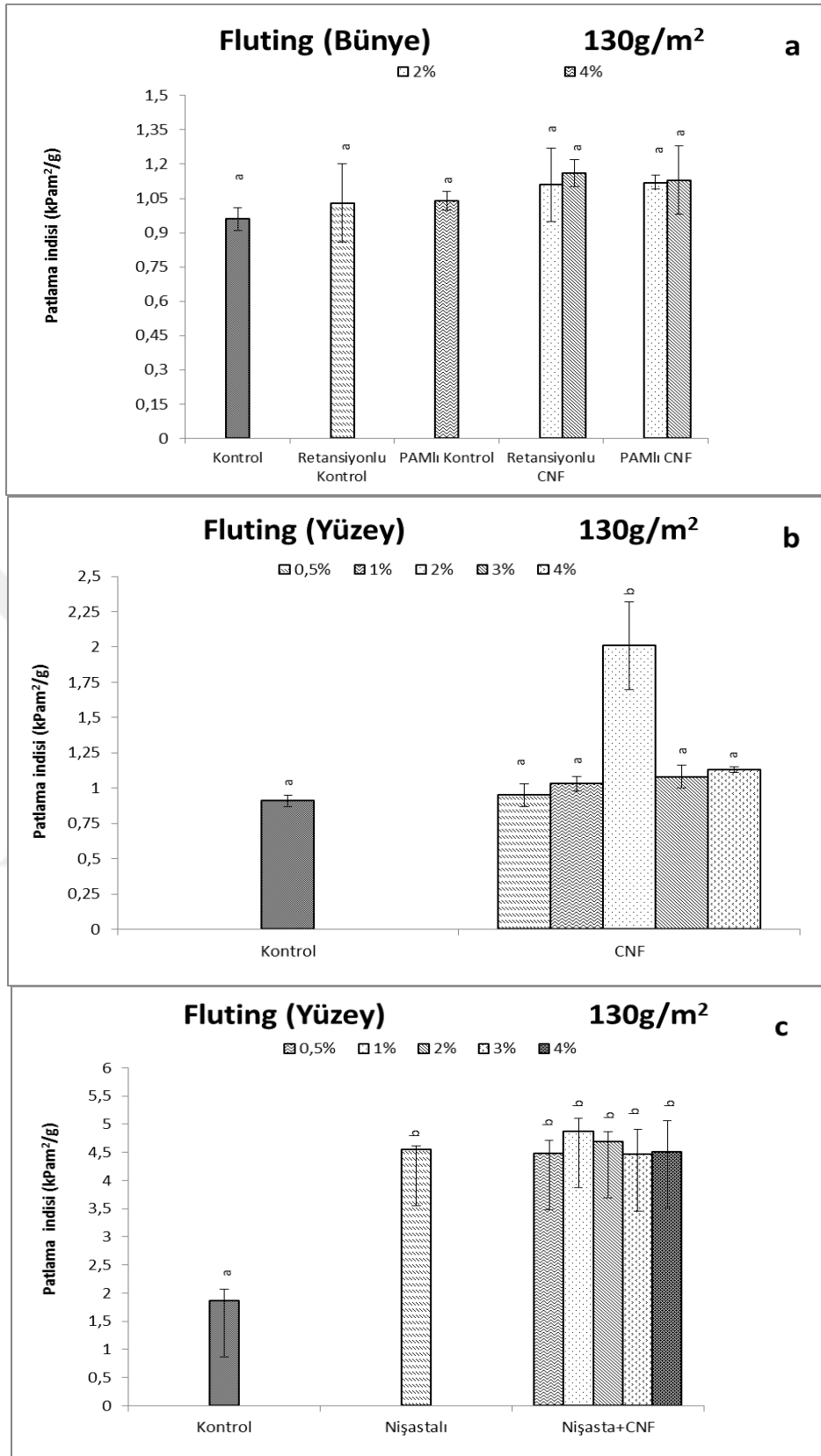
İkinci aşama kapsamında ise fluting kağıt hamuruna bağlayıcı veya kağıt katkı kimyasalları katılmaksızın, nişastasız, yüzeyden %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında P-CNF eklendiğinde, kontrol numunesine ($0.91 \text{ kPam}^2/\text{g}$) nazaran patlama indis değerlerini $0.95\text{-}2.01 \text{ kPam}^2/\text{g}$ aralığında artırdıkları gözlemlenmiştir. En yüksek artış, %2 CNF konsantrasyonunda (%120.1) meydana gelmiştir (Şekil 3.125b). Kopma direncine paralel bir şekilde P-CNF, kontrol fluting hamur liflerine size press kısmında eklendiğinde patlama indis değerlerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 130 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların patlama indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

Üçüncü aşama kapsamında ise P-CNF'nin; nişasta varlığında %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında 130 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine ($1.86 \text{ kPam}^2/\text{g}$) yüzeyden eklenmesi ile patlama indis değerleri $4.46\text{-}4.87 \text{ kPam}^2/\text{g}$ aralığında

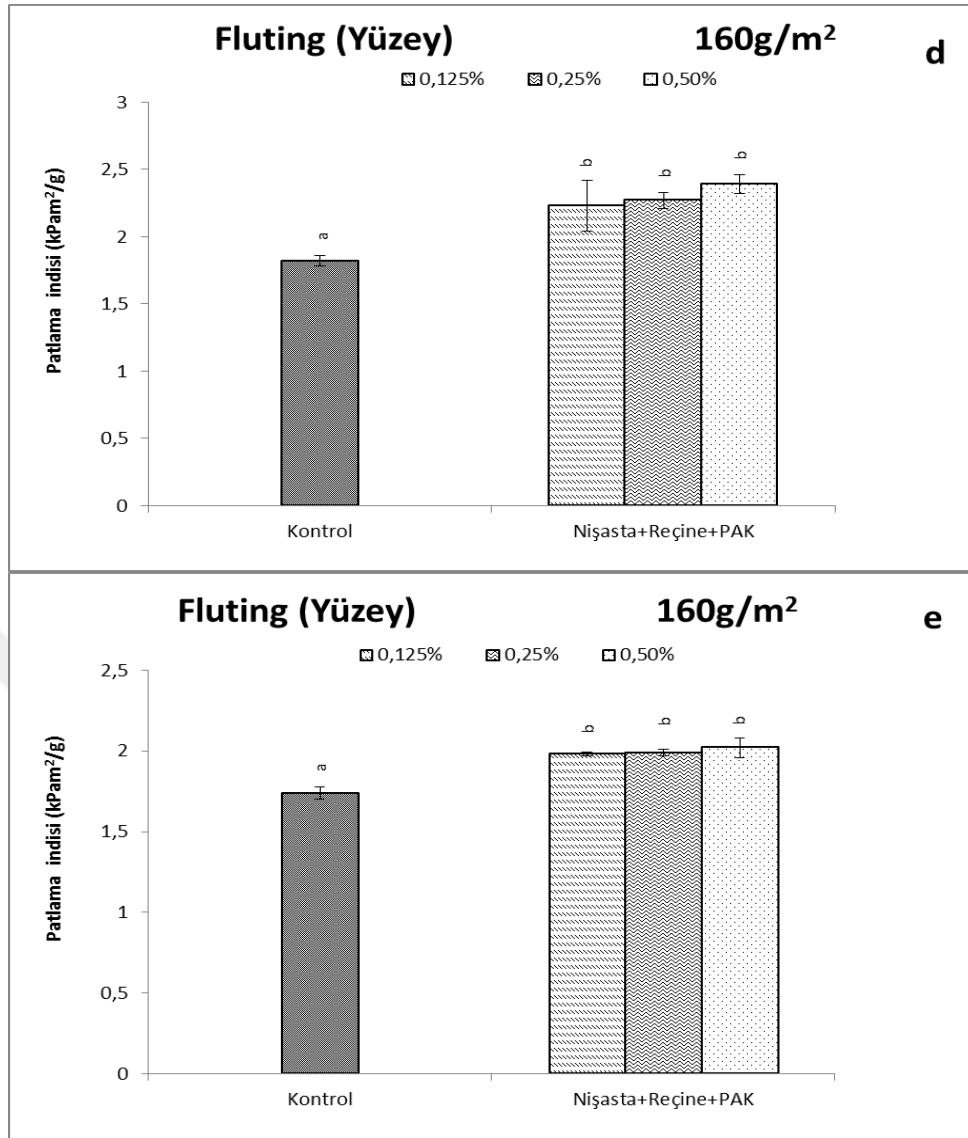
gözlemlenmiştir (Şekil 3.125c). Öte yandan patlama direnci lifler arası bağlantı miktarına, bireysel lif sağlamlığına bağlı olup, kağıdın makine yönü ve enine yön sağlamlık oranından ve kağıdın uzama miktarından etkilenir [242]. Dolayısıyla bu çalışmada da farklı CNF konsantrasyonları, kontrol fluting hamur liflerine size press kısmında eklendiğinde patlama indis değerlerini artırması artan lifler arası bağlantı miktarı ile açıklanabilir. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle 130 g/m² gramajında üretilen kağıtların patlama indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

Dördüncü aşama kapsamında belirlenen parametreler ile birlikte P-CNF (%0.5) daha yüksek gramajda üretilen fluting kağıtlarına nişasta varlığında yüzeyden ilave edildiğinde; 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarının patlama indis değeri 2.39 kPam²/g olarak gözlemlenmiş ve kontrol fluting hamur liflerine nazaran %31.4'lük bir artış sağlanmıştır (Şekil 3.125d). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların patlama indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

Dördüncü aşama kapsamında laboratuvar koşullarında sağlanan optimum etkiyi seri üretim noktasında gözlemlemek amacıyla 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarına P-CNF (%0.125, 0.25 ve 0.5) nişasta ile birlikte yüzeyden verildiğinde laboratuvar çalışmalarına paralel olarak CNF uygulamasıyla patlama direnci artış göstermiş olup, en yüksek patlama indis değeri nişasta varlığında yüzeyden %0.5 P-CNF (2.02 kPam²/g) uygulaması sonrasında kaydedilmiştir (Şekil 3.125e). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların patlama indis değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).



Şekil 3.125. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların patlama direnci üzerine etkisi.



Şekil 3.125. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların patlama direnci üzerine etkisi.

P-CNF'nin bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları gibi farklı biyopolimerik malzemeler ile birlikte çeşitli kombinasyonlarda kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi sonucunda patlama indis değerlerinde meydana gelen artışlar uygulanan malzemelere bağlı olarak CNF'nin dolgu maddeleri arasında oldukça yeterli bir bağlanmayı olumlu yönde desteklediğini bir kez daha ortaya koymaktadır [286]. [287] tarafından yapılan benzer bir çalışmada, yapraklı ve iğne yapraklı ağartılmış kraft hamuruna; %2 CNF ve %2.5 kationik nişasta (KN) ilave edilerek 80 g/m² gramajında üretilen kağıt numunelerinde en yüksek patlama değerleri gözlemlenmiştir. Bu durum KN+CNF kompozit dolgu maddelerinin selüloz elyaflarıyla daha yüksek bir bağlanma kabiliyetine sahip olmasıyla açıklanabilir. Selüloz ve nişasta, her molekülde üç serbest hidroksil grubuna sahip olan

D-glikoz polimerleri olduğundan, su molekülü ile birlikte yoğun hidrojen bağları oluşur. Öte yandan; CNF ilavesinin hamur liflerinin patlama direnci üzerindeki etkisi ise literatürde tartışmalı bir konudur. [163]; biyolojik katkı maddelerinin özellikle de CNF'nin katyonik nişasta etkinliğini artırdığını vurgulayarak, patlama mukavemetlerini artırdığını belirtmiş, yaptıkları çalışmada yarı ağartılmış soda kağıt hamurundan elde edilen kağıt numunelerinin patlama indis değerlerinde %18 oranında bir artış tespit etmişlerdir. Ayrıca bir diğer çalışmada; atık kartondan elde edilen hamur liflerine %2 oranında CNC ve kimyasal olarak modifiye edilen CNC'ler ilave edildiğinde kontrol kağıtlarına göre patlama direnci, %10.8-46.0 oranlarında artış göstermiştir [249]. Öte yandan küspe hamur liflerine farklı oranlarda CMF eklendiğinde ise patlama direncinin düştüğü belirtilmiştir [242].

3.8.1.3. İç Bağlanma Direnci (*Internal Bond*)

Birinci aşama kapsamında fluting kağıt hamuru kontrol numuneleri; (130 g/m²) bünyeden %2 ve %4 konsantrasyonlarında P-CNF ve %1 konsantrasyonunda PAM, %1 konsantrasyonunda RK gibi bağlayıcılar ilave edilerek elde edilen numunelere göre daha düşük (85.7 J/m²) IB değeri vermiştir. Kontrol numunesine %1 konsantrasyonunda RK ve %1 konsantrasyonunda PAM kullanımı ise IB değerini sırasıyla %6.23 ve %9.34 oranlarında artırmıştır. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında P-CNF eklendiğinde ise en yüksek IB değeri (98.7 J/m²) %1 konsantrasyonunda PAM+%2 P-CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %15.2'lik bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.126a). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, bünyeden 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların IB değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

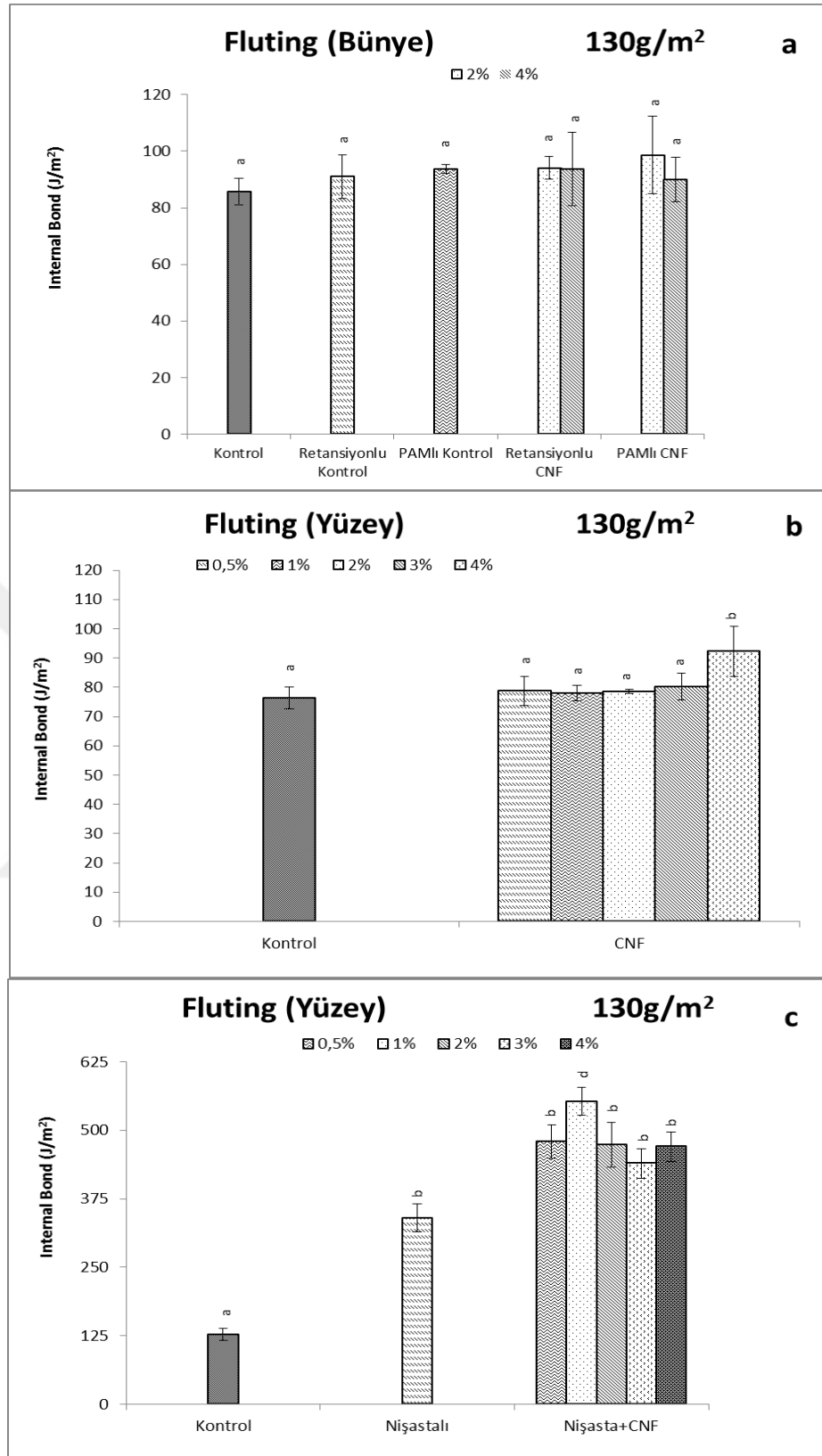
İkinci aşama kapsamında ise fluting kağıt hamuruna bağlayıcı veya kağıt katkı kimyasalları katılmaksızın, nişastasız, yüzeyden %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında P-CNF eklendiğinde, kontrol numunesine (76.3 J/m²) nazaran IB değerlerini 78.0-92.3 J/m² aralığında artırdıkları gözlemlenmiştir. En yüksek artış, %4 CNF konsantrasyonunda (%21.0) meydana gelmiştir (Şekil 3.126b). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların IB değerleri

üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir ($p>0.05$).

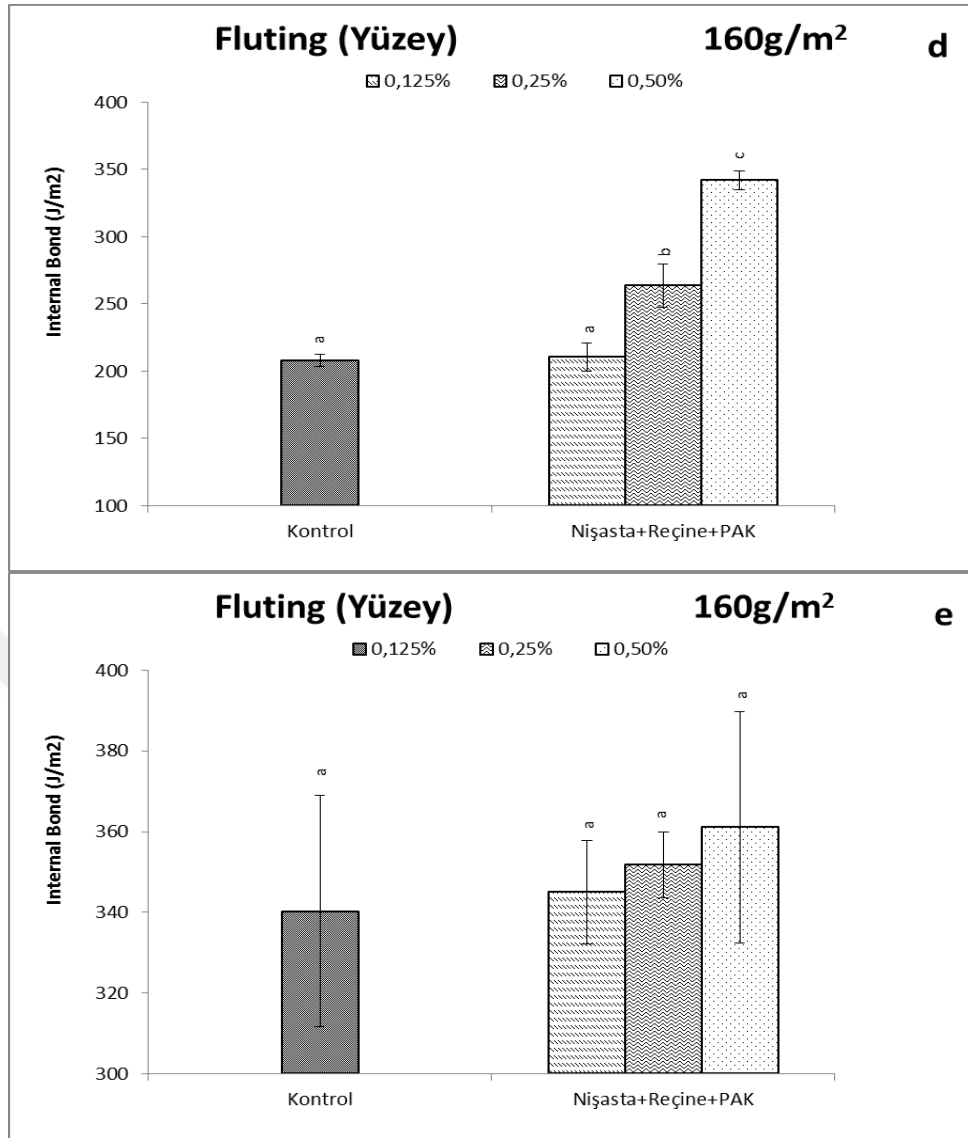
Üçüncü aşama kapsamında ise P-CNF'nin; nişasta varlığında %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında 130 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (127.7 J/m^2) yüzeyden eklenmesi ile IB değerleri $340.0\text{-}552.3 \text{ J/m}^2$ aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 3.126c). IB değerlerinde kontrol numunesine göre en yüksek artış (%332.6) %1 CNF eklenmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle 130 g/m^2 gramajında üretilen kağıtların IB değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir ($p>0.05$).

Dördüncü aşama kapsamında belirlenen parametreler ile birlikte P-CNF (%0.5) daha yüksek gramajda üretilen fluting kağıtlarına nişasta varlığında yüzeyden ilave edildiğinde; 160 g/m^2 gramajında üretilen fluting kağıtlarının IB değeri 207.7 J/m^2 olarak gözlemlenmiş ve kontrol fluting hamur liflerine nazaran %64.7'lik bir artış sağlanmıştır (Şekil 3.126d). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların IB değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir ($p>0.05$).

Dördüncü aşama kapsamında laboratuvar koşullarında sağlanan optimum etkiyi seri üretim noktasında gözlemlemek amacıyla 160 g/m^2 gramajında üretilen fluting kağıtlarına P-CNF (%0.125, 0.25 ve 0.5) nişasta ile birlikte yüzeyden verildiğinde laboratuvar çalışmalarına paralel olarak CNF uygulamasıyla IB değeri artış göstermiş olup, en yüksek IB değeri nişasta varlığında yüzeyden %0.5 P-CNF (361.0 J/m^2) uygulaması sonrasında kaydedilmiştir (Şekil 3.126e). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların IB değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir ($p>0.05$).



Şekil 3.126. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların IB değerleri üzerine etkisi.



Şekil 3.126. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların IB değerleri üzerine etkisi

IB testi, hem lifler arasındaki bağ miktarını hem de lifler arasındaki bağlanmanın gerçekleştiği alanda iyileşme olup olmadığını gösteren bir testtir ve aynı zamanda kağıt bileşenlerinin bağlanma kapasitesi ile yakından ilişkilidir, özellikle dış lifler ve ince parçalar arasındaki ilişkide önemli bir rol oynar [288], [289]. Aynı zamanda, hem kağıt hamuru özelliklerinden hem de kağıt yapım işlemi sırasında kullanılan muamelelerden etkilenmektedir [251]. Yapılan bir çalışmada; kolza atıklarından elde edilen 75 g/m² gramajında kimyasal termomekanik hamura; mevcut dövme etkisini azaltmak amacıyla, katyonik nişasta ve koloidal silika varlığında, %3, 6 ve 9 oranlarında CNF ilave edilmiş ve IB değerlerinde sırasıyla %25.0, %37.3 ve %57.3 oranlarında artış gözlemlenmiştir [290]. Bir diğer çalışmada ise; ağartılmış okaliptus kağıt hamurunun enzimatik

muameleye tabi tutulması ile 75 g/m² gramajında elde edilen kağıtlar ve enzimatik muamelenin ardından CNF ilave edilerek elde edilen kağıtların IB değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde; hiç işlem görmemiş kontrol hamuruna (51.9 J/m²) nazaran enzimatik muamele görmüş hamurdan elde edilen kağıtların IB değeri 175.4 J/m² olarak belirlenmiş olup; enzimatik muamele ile birlikte %1.5, 3.0 ve 4.5 oranlarında CNF ilave edilen kağıtların IB değerleri sırasıyla 221.2, 298.7 ve 356.0 J/m² olarak tespit edilmiştir [149]. Ticari olarak temin edilen CNF'ler modifiye nişasta varlığında fluting hamur liflerine size press kısmında eklendiklerinde kontrol hamuru liflerine nazaran daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle ve lifler arasındaki bağlantı miktarının artmasını da sağlayarak [241]–[244] IB değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir. Artan CNF konsantrasyonu ise lifler arasında daha fazla hidrojen bağı oluşumuna sebebiyet vermesi dolayısıyla IB değerlerini artırmıştır.

Buna ek olarak; kağıt tabakalarının oluşumu sırasında kağıdın iç bağlama direncinin bir göstergesi olan Z-yönündeki gerilme mukavemeti veya IB değerinin lifler arası bağlanma yeteneği tarafından yönetildiği göz önüne alındığında, CNF'nin eklenmesi ile lif ağının yük taşıma kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir [149].

3.8.1.4. Ezilme Testleri

- Short-Span Compression Test (SCT)

Birinci aşama kapsamında fluting kağıt hamuru kontrol numuneleri; (130 g/m²) bünyeden %2 ve %4 konsantrasyonlarında P-CNF ve %1 konsantrasyonunda PAM, %1 konsantrasyonunda RK gibi bağlayıcılar ilave edilerek elde edilen numunelere göre daha düşük (16.1 Nm/g) SCT değeri vermiştir. Kontrol numunesine %1 konsantrasyonunda RK ve %1 konsantrasyonunda PAM kullanımı ise SCT değerini sırasıyla %6.21 ve %8.07 oranlarında artırmıştır. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında P-CNF eklendiğinde ise en yüksek SCT değeri (19.2 Nm/g) %1 konsantrasyonunda PAM+%2 P-CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %19.0'luk bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.127a). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, bünyeden 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların SCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir ($p>0.05$).

İkinci aşama kapsamında ise fluting kağıt hamuruna bağlayıcı veya kağıt katkı

kimyasalları katılmaksızın, nişastasız, yüzeyden %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında P-CNF eklendiğinde, kontrol numunesine (11.5 Nm/g) nazaran SCT değerlerini 12.0-18.1 Nm/g aralığında artırdıkları gözlemlenmiştir. En yüksek artış, %2 CNF konsantrasyonunda (%57.8) meydana gelmiştir (Şekil 3.127b). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların SCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

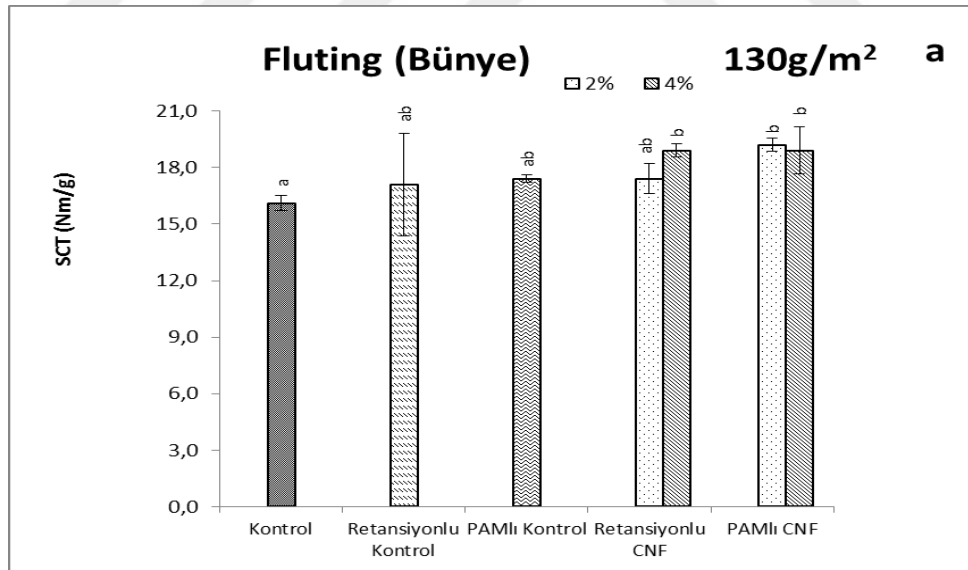
Üçüncü aşama kapsamında ise P-CNF'nin; nişasta varlığında %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (22.4 Nm/g) yüzeyden eklenmesi ile SCT değerleri 36.5-43.5 Nm/g aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 3.127c). SCT değerlerinde; kontrol numunesine göre en yüksek artış (%94.1) %4 CNF eklenmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle 130 g/m² gramajında üretilen kağıtların SCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.05). Üçüncü aşamaya nazaran ilk iki aşamada elde edilen SCT değerlerindeki artışların daha düşük oranda olmasının nedeni, eklenen CNF'lerin daha düşük fibrilasyon derecesine sahip olması şeklinde düşünülebilir [246], [253], [288], [291], [292]. Dördüncü aşama kapsamında belirlenen parametreler ile birlikte P-CNF (%0.5) daha yüksek gramajda üretilen fluting kağıtlarına nişasta varlığında yüzeyden ilave edildiğinde; 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarının SCT değeri 32.6 Nm/g olarak gözlemlenmiş ve kontrol fluting hamur liflerine nazaran %37.5'lik bir artış sağlanmıştır (Şekil 3.127d). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların SCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

Dördüncü aşama kapsamında laboratuvar koşullarında sağlanan optimum etkiyi seri üretim noktasında gözlemlemek amacıyla 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarına P-CNF (%0.125, 0.25 ve 0.5) nişasta ile birlikte yüzeyden verildiğinde laboratuvar çalışmalarına paralel olarak CNF uygulamasıyla SCT değeri artış göstermiş olup, en yüksek SCT değeri nişastaa varlığında yüzeyden %0.5 P-CNF (16 Nm/g) uygulaması sonrasında kaydedilmiştir (Şekil 3.127e). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m²

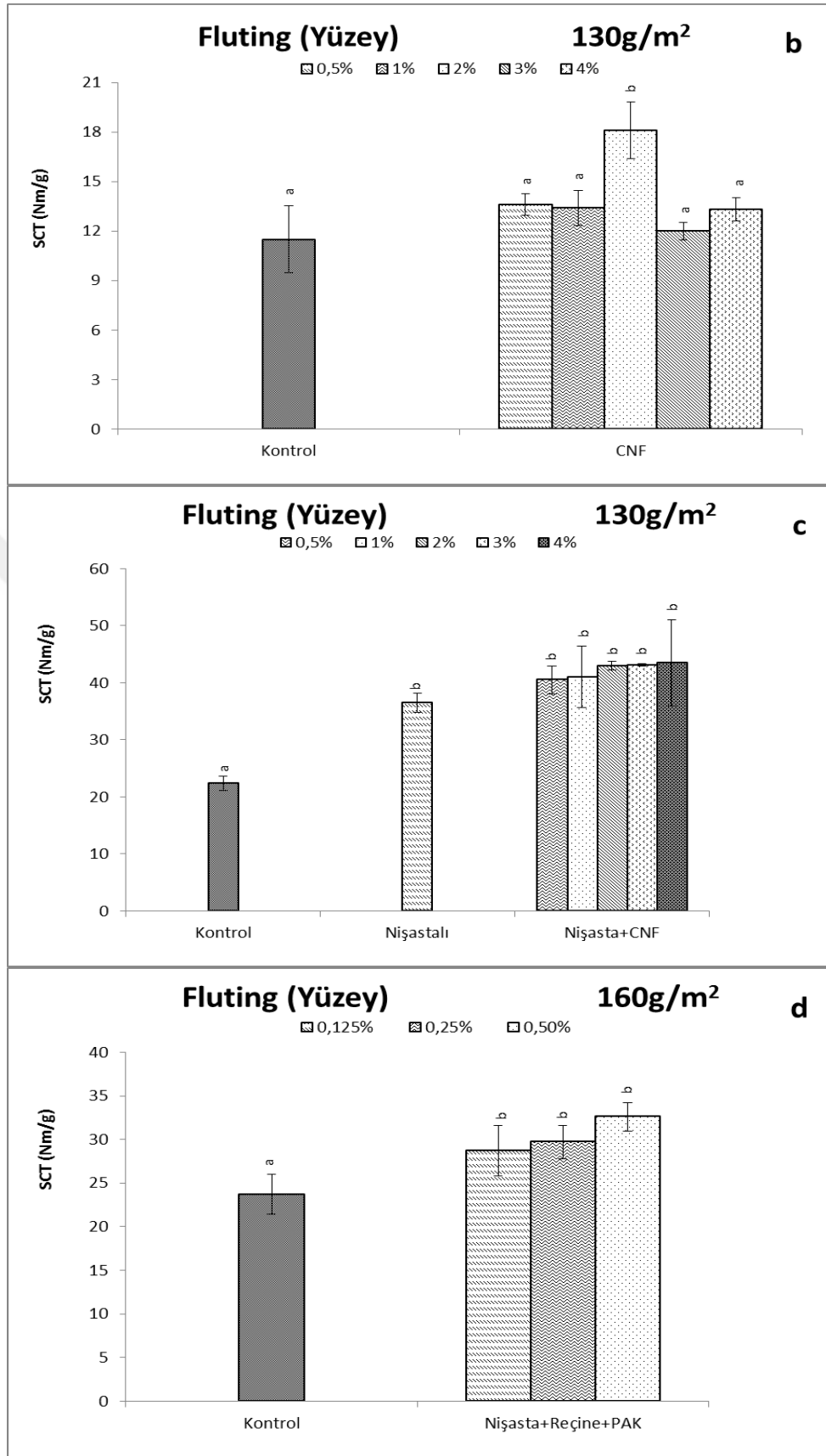
gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların SCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

[156] tarafından atık karton kağıtlarından elde edilen hamur liflerine ağartılmış okaliptüs kraft hamurundan ve ağartılmış çam hamurundan üretilen CNF'ler %4.5 oranında ilave edildiğinde, SCT değerinde %40'a varan oranlarda artışlar tespit edilmiştir. Ayrıca [253] tarafından atık gazete kağıdı ve eski oluklu mukavva liflerine, yine bu lif kaynaklarından TEMPO oksidasyonu sonrasında elde edilen CNF'ler %1, 2 ve 3 oranında katıldığında SCT değeri %20'ye varan oranlarda artış göstermiştir.

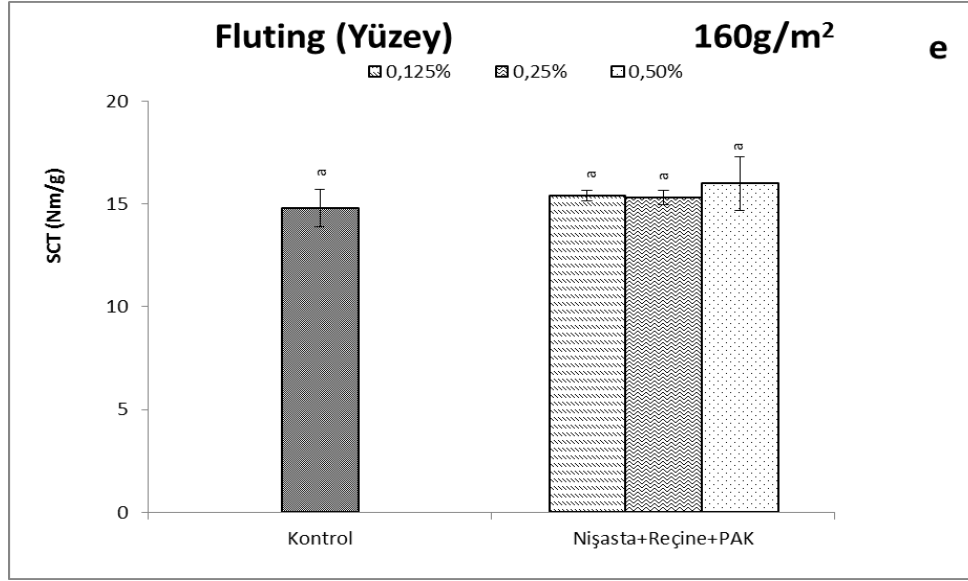
[291] ise çam kraft hamur liflerinden elde ettikleri CNF'yi; yapraklı ağaç kimyasal mekanik kağıt hamur liflerine %3 oranında ilave ettiklerinde 125 g/m^2 gramajında üretilen kağıtların SCT değerlerinde (21.9 Nm/g) kontrol numunesine (17.8 Nm/g) oranla %23.0 artış gözlemlenmiştir. Bir diğer çalışmada da; ağartılmış iğne yapraklı kraft hamur liflerinden elde edilen CNF, atık karton kağıt hamur liflerine %1.5, 3, 4.5 ve 6 oranında ilave edildiğinde, SCT değeri %12.3, 16.3, 19.0 ve 23.4 oranında artış göstermiştir [247].



Şekil 3.127. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların SCT değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.127. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların SCT değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.127. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların SCT değeri üzerine etkisi.

- Concora Medium Test (CMT)

Birinci aşama kapsamında fluting kağıt hamuru kontrol numuneleri; (130 g/m²) bünyeden %2 ve %4 konsantrasyonlarında P-CNF ve %1 konsantrasyonunda PAM, %1 konsantrasyonunda RK gibi bağlayıcılar ilave edilerek elde edilen numunelere göre daha düşük (80.0 N) CMT değeri vermiştir. Kontrol numunesine %1 konsantrasyonunda RK ve %1 konsantrasyonunda PAM kullanımı ise CMT değerini sırasıyla %0.42 ve %2.08 oranlarında artırmıştır. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında P-CNF eklendiğinde ise en yüksek CMT değeri (100.0 N) %1 konsantrasyonunda PAM+%2 P-CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %25.0'lık bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.128a). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, bünyeden 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların CMT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

İkinci aşama kapsamında ise fluting kağıt hamuruna bağlayıcı veya kağıt katkı kimyasalları katılmaksızın, nişastasız, yüzeyden %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında P-CNF eklendiğinde, kontrol numunesine (74.0 N) nazaran CMT değerlerini 75.3-95.7 N aralığında artırdıkları gözlemlenmiştir. En yüksek artış, %4 CNF konsantrasyonunda (%29.3) meydana gelmiştir Şekil 3.128b). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 130 g/m² gramajında

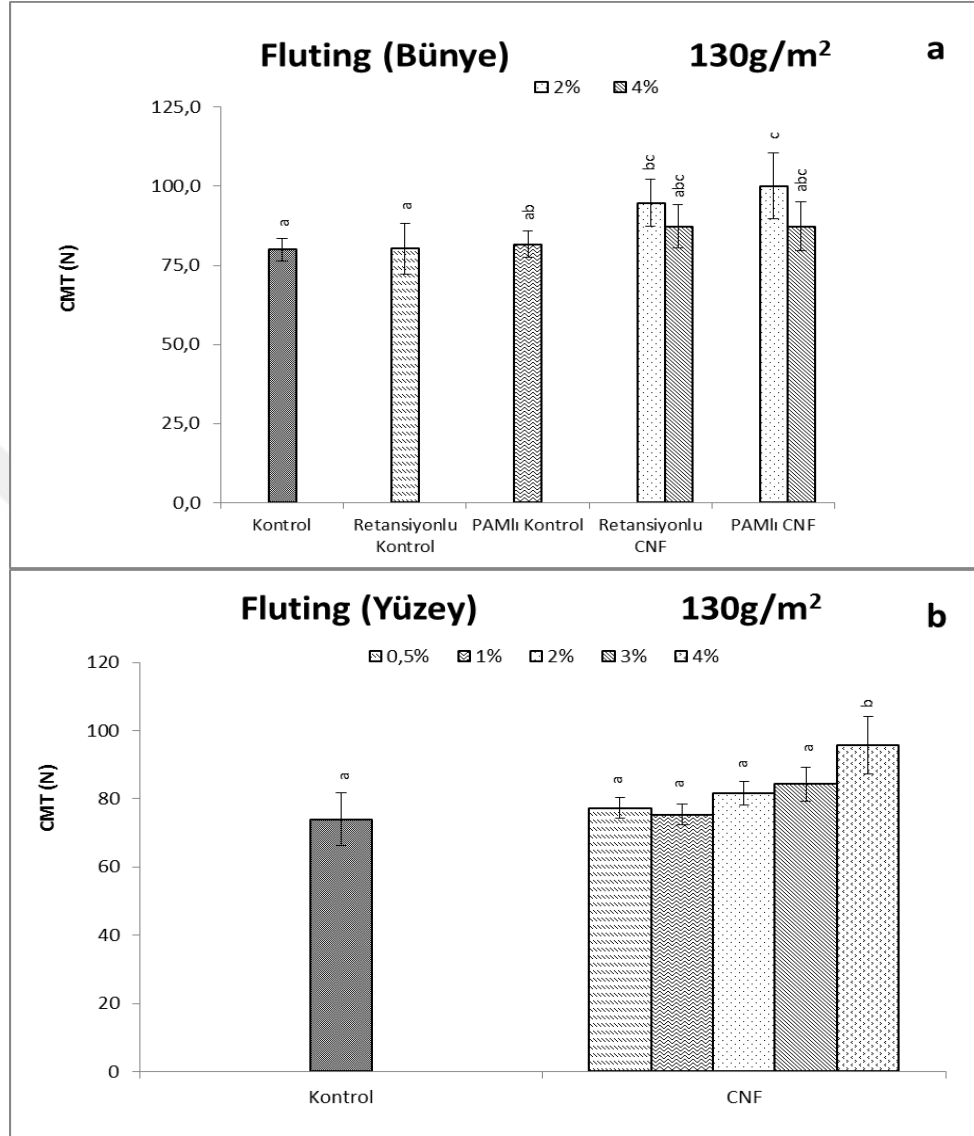
üretileen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretileen kağıtların CMT değlerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir ($p>0.05$). Farklı konsantrasyonlarda CNF ilavesi, kontrol hamuru ile karşılaştırıldığında CMT değlerlerinde artış sağlanabilmiştir ancak bu etkiler açıkça en fazla %4 konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Bu artış, muhtemelen, daha küçük yapıların eklenmesiyle sağlanan, lif ağının daha iyi şekillenebilmesi ve daha fazla sayıda lifler arası bağlarla ilgilidir [293].

Üçüncü aşama kapsamında ise P-CNF'nin; nişasta varlığında %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında 130 g/m² gramajında üretileen kontrol fluting hamur liflerine (126.3 N) yüzeyden eklenmesi ile CMT değlerleri 337.7-422.7 N aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 3.128c). CMT değlerlerinde; kontrol numunesine göre en yüksek artış (%234.6) %1 CNF eklenmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen değlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle 130 g/m² gramajında üretileen kağıtların CMT değlerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir ($p>0.05$). CMT değeri lifler arası bağlantı miktarıyla doğru orantılıdır ve bu bağ miktarı arttıkça CMT değeri de artar [254], [259]. Öte yandan çalışmamız kapsamında CNF konsantrasyonunun artmasından ziyade, nişastanın tek başına değil de CNF ile birlikte kullanımına bağlı olarak lifler arası bağlantı miktarını artırmasıyla CMT değeri de artış göstermektedir.

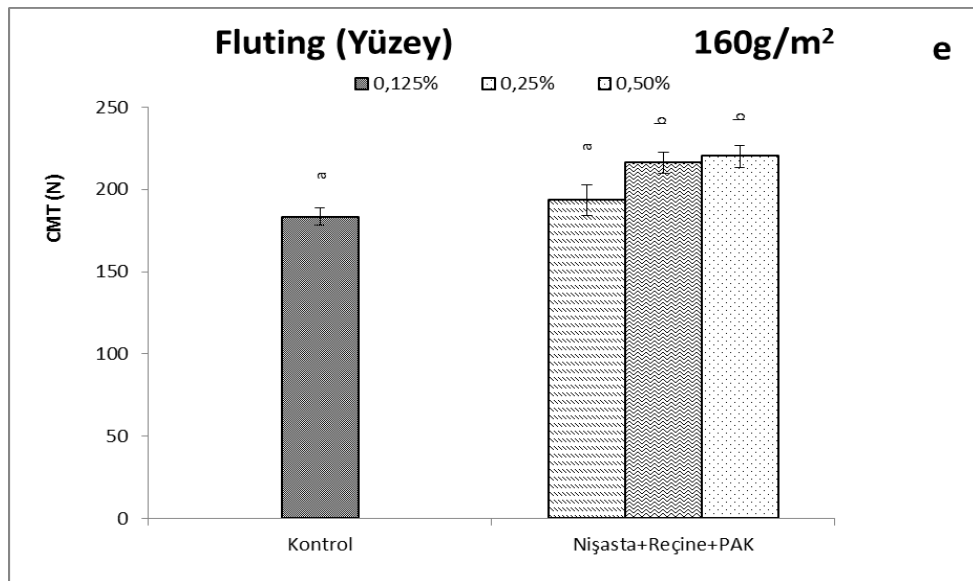
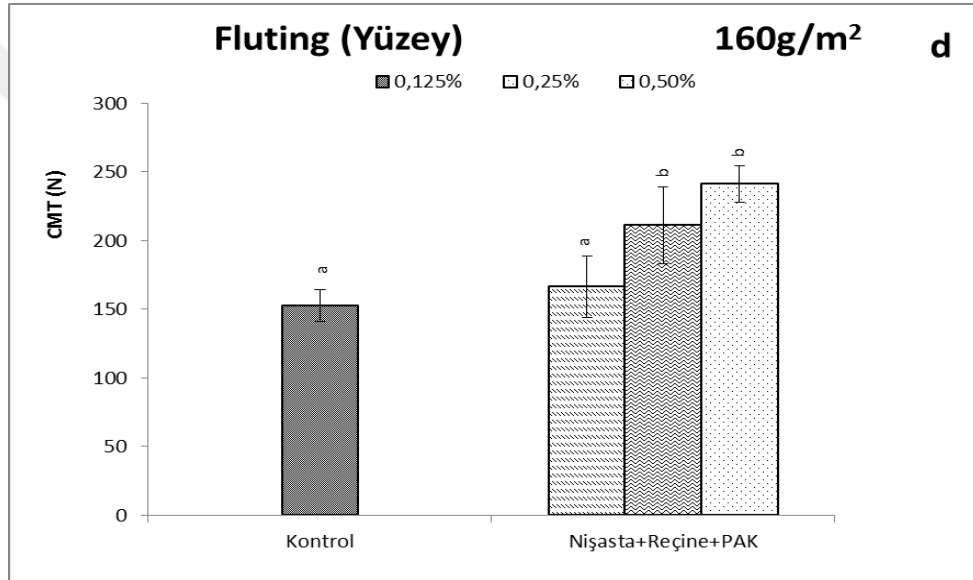
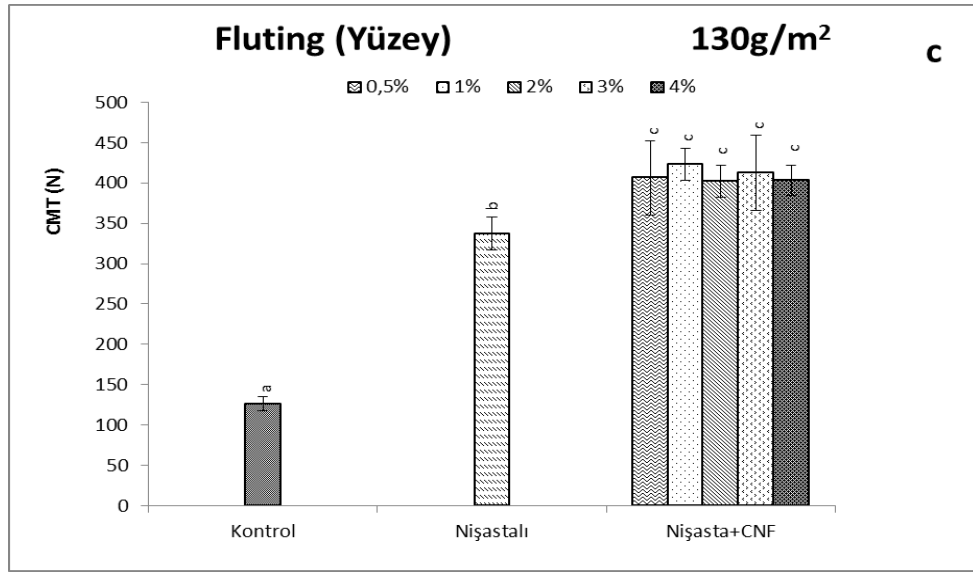
Dördüncü aşama kapsamında belirlenen parametreler ile birlikte P-CNF (%0.5) daha yüksek gramajda üretileen fluting kağıtlarına nişasta varlığında yüzeyden ilave edildiğinde; 160 g/m² gramajında üretileen fluting kağıtlarının CMT değeri 241.3 N olarak gözlemlenmiş ve kontrol fluting hamur liflerine nazaran %58.2'lik bir artış sağlanmıştır (Şekil 3.128d). Elde edilen değlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretileen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretileen kağıtların CMT değlerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir ($p>0.05$).

Dördüncü aşama kapsamında laboratuvar koşullarında sağlanan optimum etkiyi seri üretim noktasında gözlemlmek amacıyla 160 g/m² gramajında üretileen fluting kağıtlarına P-CNF (%0.125, 0.25 ve 0.5) nişasta ile birlikte yüzeyden verildiğinde laboratuvar çalışmalarına paralel olarak CNF uygulamasıyla CMT değeri artış göstermiş olup, en yüksek CMT değeri nişasta varlığında yüzeyden %0.5 P-CNF (220.0 N) uygulaması sonrasında kaydedilmiştir (Şekil 3.128e). Elde edilen değlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m²

gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların CMT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir ($p>0.05$).



Şekil 3.128. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CMT değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.128. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CMT değeri üzerine etkisi.

Çalışma kapsamında kontrol fluting kağıtlarından elde edilen CMT değerleri literatür çalışmalarıyla da benzerlik göstermekte olup [255], [256] atık kağıt lifleri kullanılarak daha yüksek CMT değerlerinin (145 N) elde edildiği çalışmalar da mevcuttur [257]. Diğer bir çalışmada; eski oluklu mukavvalardan 120 g/m² gramajında üretilen kağıtlarda CMT değeri 64.5 N olarak kaydedilmiştir [254]. Ayrıca [291], yaptıkları bir çalışmada çam kraft hamur liflerinden TEMPO oksidasyonu ile elde ettikleri CNF'yi; yapraklı ağaç kimyasal mekanik kağıt hamur liflerine %3 oranında ilave ettiklerinde 125 g/m² gramajında üretilen kağıtların CMT değerini 180.0 N olarak bulmuş ve kontrol numunesine (141.2 N) oranla %27.4 artış gözlemlemişlerdir.

- Ring Crush Test (RCT)

Birinci aşama kapsamında fluting kağıt hamuru kontrol numuneleri; (130 g/m²) bünyeden %2 ve %4 konsantrasyonlarında P-CNF ve %1 konsantrasyonunda PAM, %1 konsantrasyonunda RK gibi bağlayıcılar ilave edilerek elde edilen numunelere göre daha düşük (7.83 Nm/g) RCT değeri vermiştir. Elde edilen sonuçlar literatür çalışmalarıyla paralellik göstermekte olup, [189] de yapmış oldukları çalışmada atık kağıt liflerine nişastayı bünyeden ve size press kısmında uygulayarak farklı gramajlarda (90-175 g/m²) fluting kağıtlarının üretiminde RCT değerini 4.44-8.07 Nm/g aralığında tespit etmişlerdir. Kontrol numunesine %1 konsantrasyonunda PAM ve %1 konsantrasyonunda RK kullanımı ise RCT değerini sırasıyla %1.70 ve %12.3 oranlarında artırmıştır. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında P-CNF eklendiğinde ise en yüksek RCT değeri (10.6 Nm/g) %1 konsantrasyonunda PAM+%2 P-CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %35.3'lük bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.129a). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, bünyeden 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların RCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.01).

İkinci aşama kapsamında ise fluting kağıt hamuruna bağlayıcı veya kağıt katkı kimyasalları katılmaksızın, nişastasız, yüzeyden %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında P-CNF eklendiğinde, kontrol numunesine (8.30 Nm/g) nazaran RCT değerlerini 8.37-9.30 Nm/g

aralığında artırdıkları gözlemlenmiştir. En yüksek artış, %4 CNF konsantrasyonunda (%12.0) meydana gelmiştir (Şekil 3.129b). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların RCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.05).

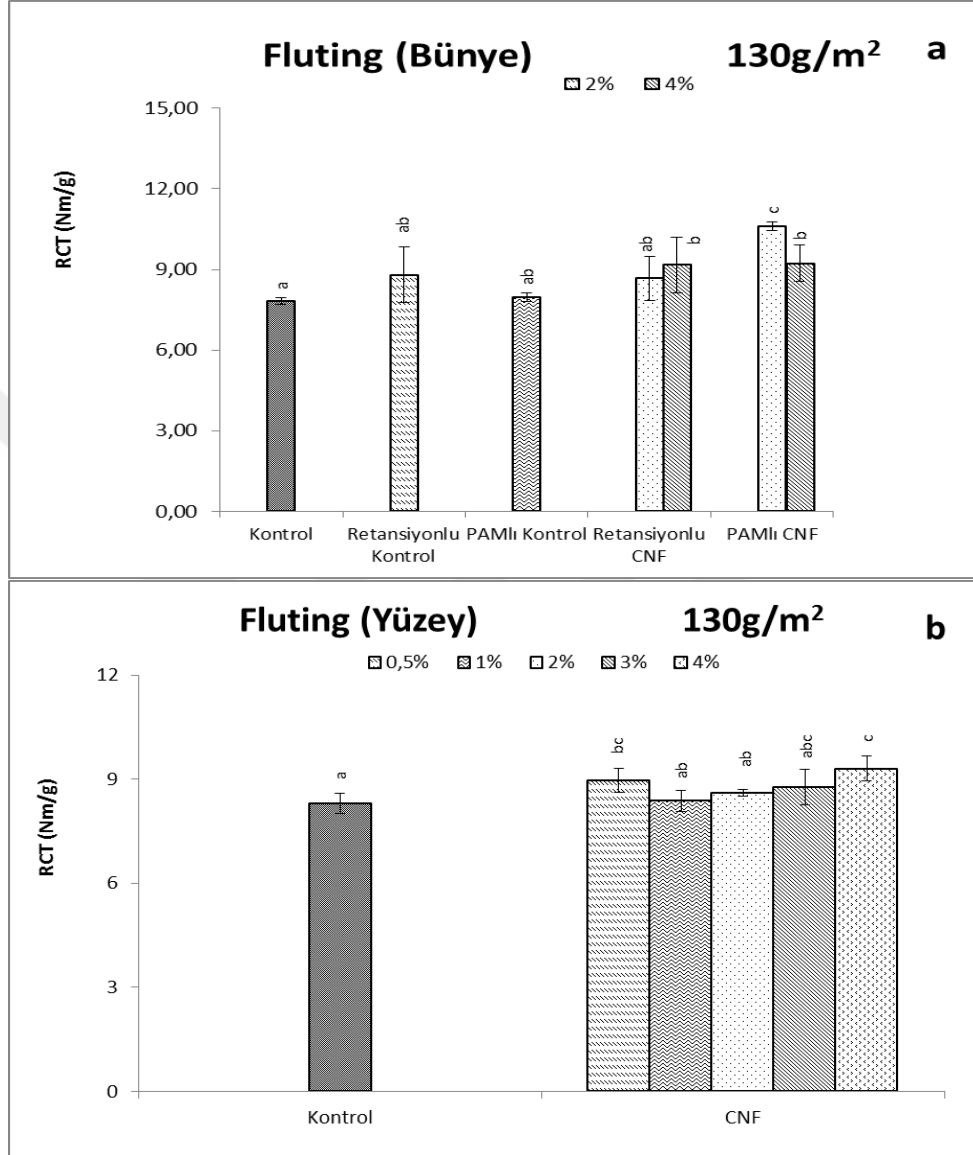
Üçüncü aşama kapsamında ise P-CNF'nin; nişasta varlığında %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (10.9 Nm/g) yüzeyden eklenmesi ile RCT değerleri 20.3-22.4 Nm/g aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 3.129c). RCT değerlerinde; kontrol numunesine göre en yüksek artış (%104.6) %0.5 CNF eklenmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle 130 g/m² gramajında üretilen kağıtların RCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

Dördüncü aşama kapsamında belirlenen parametreler ile birlikte P-CNF (%0.5) daha yüksek gramajda üretilen fluting kağıtlarına nişasta varlığında yüzeyden ilave edildiğinde; 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarının RCT değeri 16.0 Nm/g olarak gözlemlenmiş ve kontrol fluting hamur liflerine nazaran %26.6'lık bir artış sağlanmıştır (Şekil 3.129d). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların RCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

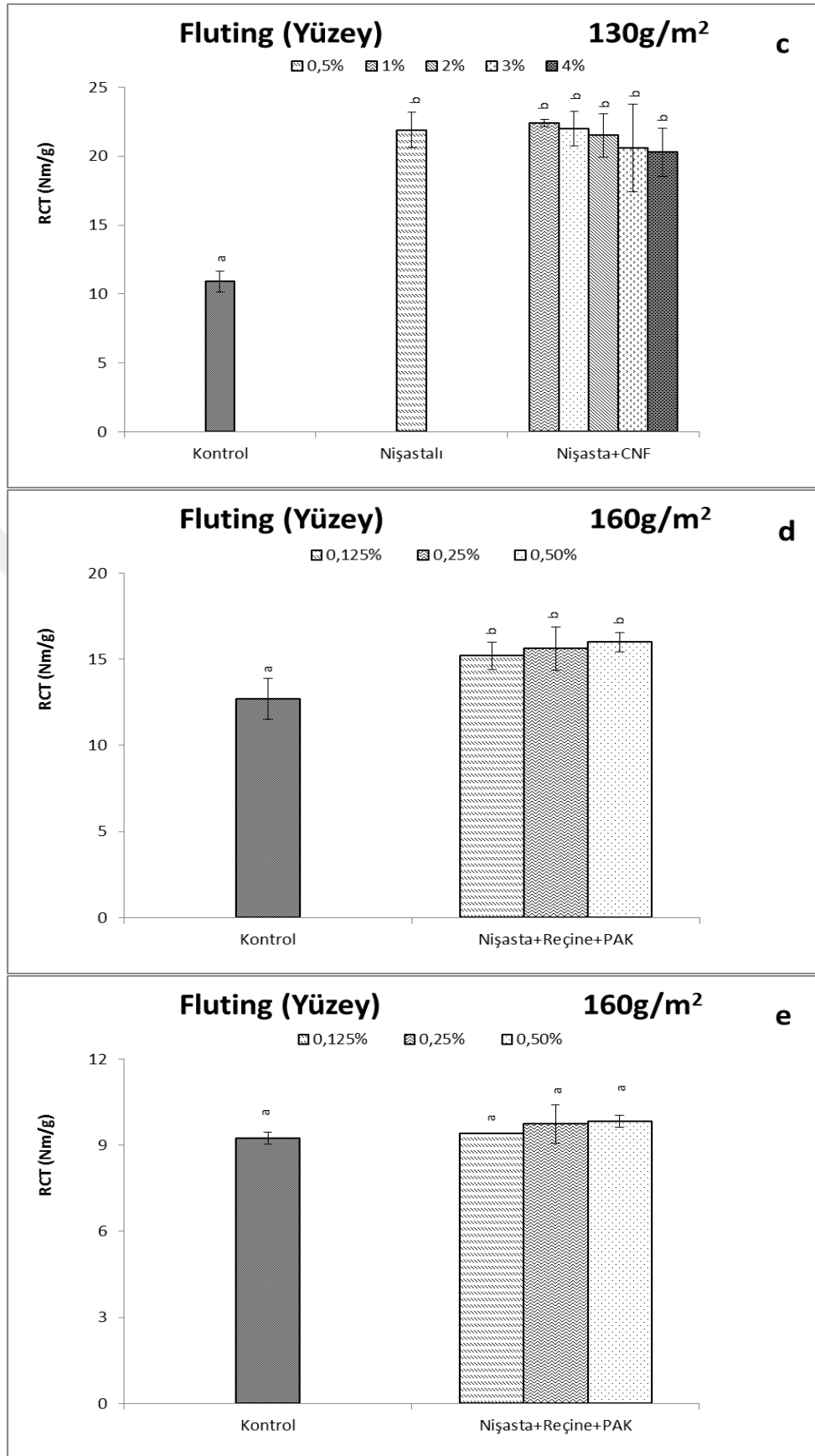
Dördüncü aşama kapsamında laboratuvar koşullarında sağlanan optimum etkiyi seri üretim noktasında gözlemlemek amacıyla 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarına P-CNF (%0.125, 0.25 ve 0.5) nişasta ile birlikte yüzeyden verildiğinde laboratuvar çalışmalarına paralel olarak CNF uygulamasıyla RCT değeri artış göstermiş olup, en yüksek RCT değeri nişasta varlığında yüzeyden %0.5 P-CNF (9.83 Nm/g) uygulaması sonrasında kaydedilmiştir (Şekil 3.129e). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların RCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

Elde edilen veriler literatür ile paralellik göstermekte olup, [291] yaptıkları çalışmada

çam kraft hamur liflerinden TEMPO oksidasyonu ile elde ettikleri CNF'yi; yapraklı ağaç kimyasal mekanik kağıt hamur liflerine %3 oranında ilave ettiklerinde 125 g/m² gramajında üretilen kağıtların RCT değerini 11.0 N olarak bulmuş ve kontrol numunesine (8.58 N) oranla %28.2 artış gözlemlemişlerdir.



Şekil 3.129. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların RCT değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.129. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların RCT değeri üzerine etkisi.

- Concora Crush Test (CCT)

Birinci aşama kapsamında fluting kağıt hamuru kontrol numuneleri; (130 g/m^2) bünyeden %2 ve %4 konsantrasyonlarında P-CNF ve %1 konsantrasyonunda PAM, %1 konsantrasyonunda RK gibi bağlayıcılar ilave edilerek elde edilen numunelere göre daha düşük (8.70 Nm/g) CCT değeri vermiştir. Elde edilen sonuçlar literatür çalışmalarıyla paralellik göstermekte olup, [189] tarafından yapılan bir çalışmada atık kağıt liflerine nişasta bünyeden ve size press kısmında uygulanarak farklı gramajlarda ($90\text{-}175 \text{ g/m}^2$) fluting kağıtlarının üretiminde CCT değeri $10.4\text{-}16.2 \text{ Nm/g}$ aralığında tespit edilmiştir. Kontrol numunesine %1 konsantrasyonunda PAM ve %1 konsantrasyonunda RK kullanımı ise CCT değerini sırasıyla %6.13 ve %17.6 oranlarında artırmıştır. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında P-CNF eklendiğinde ise en yüksek CCT değeri (11.6 Nm/g) %1 konsantrasyonunda PAM+%4 P-CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %33.7'lik bir artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.130a). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, bünyeden 130 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların CCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir ($p>0.05$).

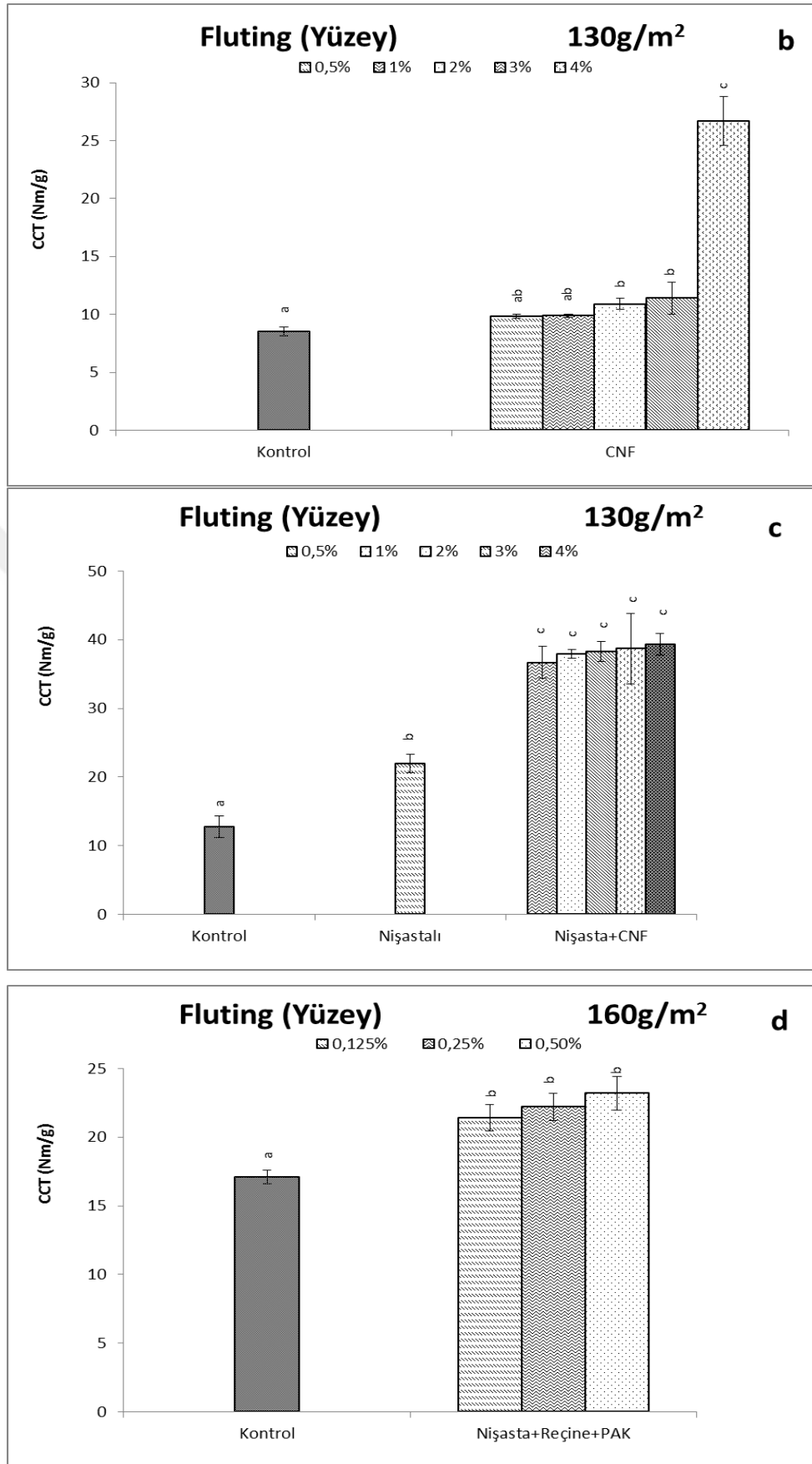
İkinci aşama kapsamında ise fluting kağıt hamuruna bağlayıcı veya kağıt katkı kimyasalları katılmaksızın, nişastasız, yüzeyden %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında P-CNF eklendiğinde, kontrol numunesine (8.53 Nm/g) nazaran CCT değerlerini $9.83\text{-}26.7 \text{ Nm/g}$ aralığında artırdıkları gözlemlenmiştir. En yüksek artış, %4 CNF konsantrasyonunda (%212.9) meydana gelmiştir (Şekil 3.130b). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 130 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların CCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

Üçüncü aşama kapsamında ise P-CNF'nin; nişasta varlığında %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında 130 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (12.8 Nm/g) yüzeyden eklenmesi ile CCT değerleri $22.0\text{-}39.3 \text{ Nm/g}$ aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 3.130c). CCT değerlerinde; kontrol numunesine göre en yüksek artış (%207.8) %4 CNF eklenmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-

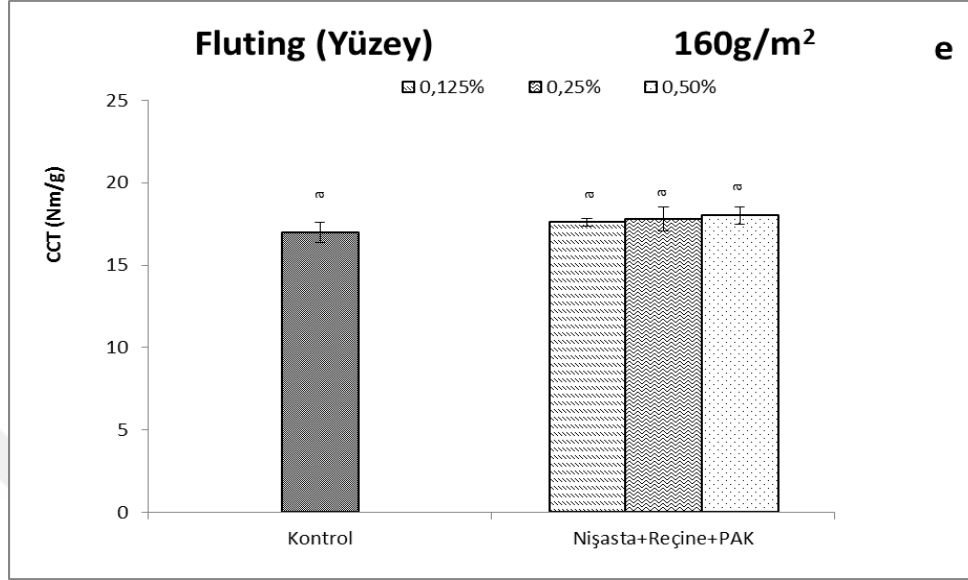
CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle 130 g/m² gramajında üretilen kağıtların CCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Dördüncü aşama kapsamında belirlenen parametreler ile birlikte P-CNF (%0.5) daha yüksek gramajda üretilen fluting kağıtlarına nişasta varlığında yüzeyden ilave edildiğinde; 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarının CCT değeri 17.1 Nm/g olarak gözlemlenmiş ve kontrol fluting hamur liflerine nazaran %35.9'luk bir artış sağlanmıştır (Şekil 3.130d). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların RCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

Dördüncü aşama kapsamında laboratuvar koşullarında sağlanan optimum etkiyi seri üretim noktasında gözlemlemek amacıyla 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarına P-CNF (%0.125, 0.25 ve 0.5) nişasta ile birlikte yüzeyden verildiğinde laboratuvar çalışmalarına paralel olarak CNF uygulamasıyla CCT değeri artış göstermiş olup, en yüksek CCT değeri nişasta varlığında yüzeyden %0.5 P-CNF (18.0 Nm/g) uygulaması sonrasında kaydedilmiştir (Şekil 3.130e). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların CCT değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).



Şekil 3.130. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CCT değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.130. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların CCT değeri üzerine etkisi.

3.8.2. Fiziksel Özellikler

3.8.2.1. Hava Geçirgenliği (Porozite)

Birinci aşama kapsamında fluting kağıt hamuru kontrol numuneleri; (130 g/m^2) bünyeden %2 ve %4 konsantrasyonlarında P-CNF ve %1 konsantrasyonunda PAM, %1 konsantrasyonunda RK gibi bağlayıcılar ilave edilerek elde edilen numunelere göre daha yüksek ($1254.7 \text{ m}^3/\text{dakika}$) hava geçirgenliği değeri vermiştir. Kontrol numunesine %1 konsantrasyonunda RK ve %1 konsantrasyonunda PAM kullanımı ise hava geçirgenliği değerini sırasıyla %6.87 ve %8.53 oranlarında azaltmıştır. Öte yandan kontrol numunesine bağlayıcı maddelerin dışında P-CNF eklendiğinde ise en düşük hava geçirgenliği değeri ($842.3 \text{ m}^3/\text{dakika}$) %1 konsantrasyonunda PAM+%4 P-CNF uygulaması sonrasında elde edilmiş olup, kontrol numunesine göre %32.9'luk bir azalma sağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.131a). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda çeşitli bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları varlığında, bünyeden 130 g/m^2 gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$). CNF, bağlanmayı iyileştirir

ve kağıt ve karton malzemede mukavemeti artırıcı katkı maddesi olarak kullanılabilir [156]. Nanofibrillenmiş selülozdan üretilen kağıtlar daha yüksek yoğunluk ve esneklik sunar, optik olarak şeffaf olabilir, daha düşük termal genleşme katsayısına, düşük hava geçirgenliğine sahiptir ve oksijene karşı mükemmel bariyer özellikleri gösterir [282], [294]–[297].

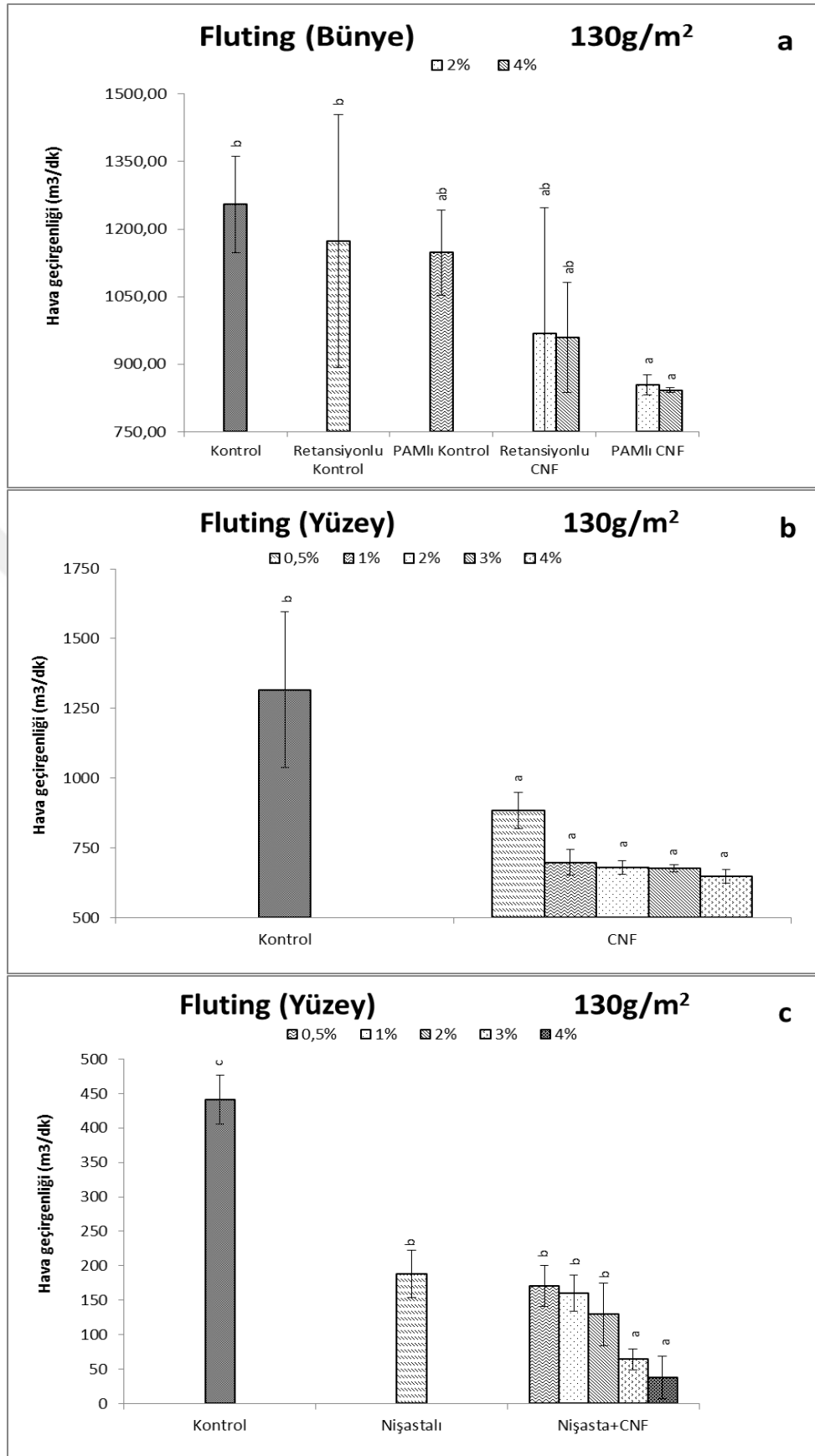
İkinci aşama kapsamında ise fluting kağıt hamuruna bağlayıcı veya kağıt katkı kimyasalları katılmaksızın, nişastasız, yüzeyden %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında P-CNF eklendiğinde, kontrol numunesine (1317.0 m³/dakika) nazaran hava geçirgenliği değerlerini 648.0-884.0 m³/dakika aralığında azaldıkları gözlemlenmiştir. En fazla azalma, %4 CNF konsantrasyonunda (%50.8) meydana gelmiştir (Şekil 3.131b). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (p<0.01). [151] tarafından yapılan bir çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiş ve CNF'nin lifler arasındaki boşluklara yerleşerek açıklıkları tıkadığı ve artan CNF oranının poroziteyi düşürdüğü ortaya konmuştur. Porozitedeki düşüş ise kağıdın bariyer özelliklerini artırmakla birlikte düşük porozite düşük yüzey porozitesini işaret etmekte, bu ise kağıdın baskı özelliğini olumlu yönde etkilemektedir.

Üçüncü aşama kapsamında ise P-CNF'nin; nişasta varlığında %0.5, 1, 2, 3 ve 4 oranlarında 130 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine (441.3 m³/dakika) yüzeyden eklenmesi ile hava geçirgenliği değerleri 37.7-188.0 m³/dakika aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 3.131c). Porozite değerlerinde; kontrol numunesine göre en fazla azalma (%91.5) %4 CNF eklenmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle 130 g/m² gramajında üretilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05). Elde edilen bu değerler literatür ile karşılaştırıldığında da benzer sonuçlar görülmekte olup, [298]'e göre hava geçirgenliği önemli bir özellik olup mekanik özelliklerle yakından ilişkilidir. Kağıdın gözenekliliğini, kağıt yoğunluğu, ince ve dolgu maddelerinin türü ve içeriği, liflerin anatomisi ve kağıdın oluşum kalitesi gibi çeşitli faktörler etkiler. Boş alanları doldurarak kağıt hamuru bileşenleri arasındaki artan etkileşim ve geliştirilmiş bağlanma alanı nedeniyle, kuru mukavemet maddelerinin yüklenmesi ile kağıdın hava geçirgenliğinin azalmasını

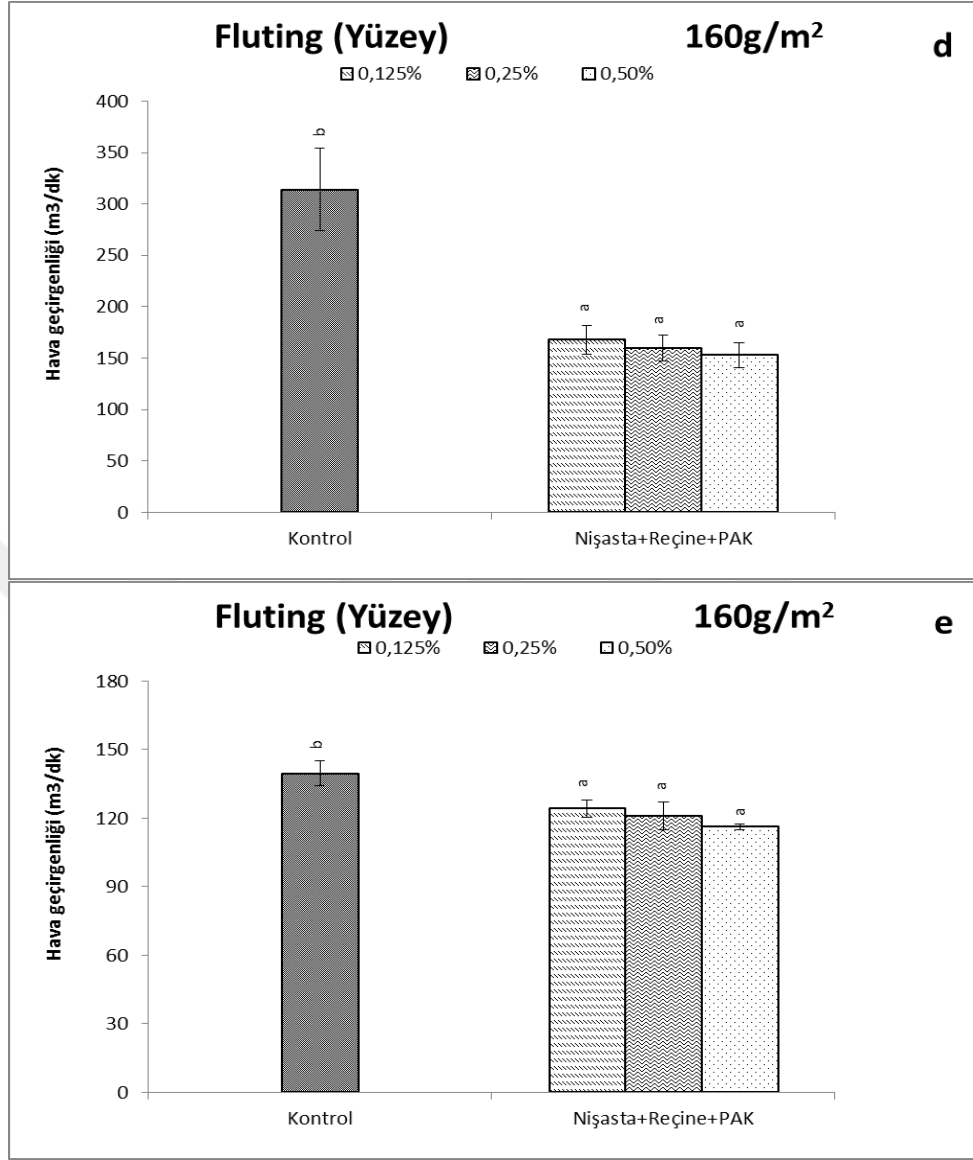
beklemek mantıklıdır [241], [299]. Düşük gözenekliliğe sahip kağıtlar veya filmler, hidrojen köprü bağlarının sayısındaki artış nedeniyle daha dirençlidir. Bu durum dikkate alındığında çalışmanın bundan sonraki kısmında bahsedilen parametrelerin optimum parametreler (yüzeyden uygulama, %0.5 CNF ve %9 konsantrasyonda modifiye nişasta) olarak kullanılmasının yerinde bir yaklaşım olduğu düşünülmektedir.

Dördüncü aşama kapsamında belirlenen parametreler ile birlikte P-CNF (%0.5) daha yüksek gramajda üretilen fluting kağıtlarına nişasta varlığında yüzeyden ilave edildiğinde; 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarının hava geçirgenliği değeri 313.8 m³/dakika olarak gözlemlenmiş ve kontrol fluting hamur liflerine nazaran %51.2'lik bir azalma sağlanmıştır (Şekil 3.131d). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).

Dördüncü aşama kapsamında laboratuvar koşullarında sağlanan optimum etkiyi seri üretim noktasında gözlemlemek amacıyla 160 g/m² gramajında üretilen fluting kağıtlarına P-CNF (%0.125, 0.25 ve 0.5) nişasta ile birlikte yüzeyden verildiğinde laboratuvar çalışmalarına paralel olarak CNF uygulamasıyla hava geçirgenliği değeri düşüş göstermiş olup, en düşük hava geçirgenliği değeri nişasta varlığında yüzeyden %0.5 P-CNF (116.1 m³/dakika) uygulaması sonrasında kaydedilmiştir (Şekil 3.131e). Elde edilen değerlerin istatistiksel analiz sonuçları, P-CNF'nin farklı konsantrasyonlarda size press kısmında 160 g/m² gramajında üretilen kontrol fluting hamur liflerine nişasta ile birlikte eklenmesi suretiyle üretilen kağıtların porozite değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (p>0.05).



Şekil 3.131. P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değeri üzerine etkisi.



Şekil 3.131. (devam) P-CNF'nin farklı bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları ile birlikte fluting hamur liflerinden elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değeri üzerine etkisi.

[248] tarafından farklı hammadde kaynaklarından elde edilen CNF'ler, %1-5 oranında atık gazete kağıdı hamur liflerine ilave edildiğinde üretilen kağıtların hava geçirgenliği değeri %75'e varan oranlarda düşüş göstermiştir. Ayrıca [156] tarafından atık kartonlardan elde edilen hamur liflerine, ağartılmış okaliptüs kraft hamurundan ve ağartılmış çam hamurundan üretilen CNF'ler %4.5 oranında ilave edildiğinde hava geçirgenliğinde %90'a varan oranlarda düşüş tespit edilmiştir.

[247] ise ağartılmış iğne yapraklı kraft hamur liflerinden elde ettikleri CNF'i atık karton kağıt hamur liflerine %1.5, 3, 4.5 ve 6 oranında ilave ettiklerinde hava geçirgenliği %55.9,

64.4, 75.8 ve 87.7 oranında düşüş göstermiştir. Nanofibrillenmiş selüloz, muamele edilmemiş selüloz liflerinin en az on katı yüksek spesifik alan ve aynı zamanda hidrojen bağları oluşturma kapasitesi sunmaktadır. Ayrıca, lif uzunluğu ve lif çapı arasındaki oran CNF'de daha yüksektir ve daha düşük gözenekliliğe sahip, sert ve homojen bir ağ oluşturmak için daha iyi kapasite imkanı sağlar [75], [119], [300]–[302]. Kağıdın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, çok yoğun hidrojen bağları ile ilgilidir ve defibrilasyondan sonra elde edilen daha büyük yüzey alanıyla sonuçlanır.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ekonomik değeri olmayan buğday saplarından mikro/nanoselüloz (CMF/CNF) ve oksidize mikro/nanoselüloz (CMF-OX/CNF-OX) üretim aşamalarında modifiye uygulamalar ile daha üstün özelliklere sahip CMF/CNF ve CMF-OX/CNF-OX üretimi gerçekleştirilerek, bu ürünlerin atık kağıt hamur karışımlarına belirli oranlarda ilave edilmesi suretiyle de daha üstün özelliklere (daha yoğun, daha ince, düşük hacimli, boyut stabilitesi yüksek, daha düzgün yüzeyli-baskı kalitesi yüksek, düşük poroziteye sahip, bariyer koruyucu özellikleri iyileştirilmiş ve hidrofobik özellikleri güçlendirilmiş, mukavemet ve optik özelliklerinin ise biri veya birkaçının birlikte geliştirilmesi suretiyle) sahip ambalaj kağıdı ve karton üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde aşağıdaki veriler elde edilmiştir:

- CMF ve CNF üretiminde kullanılan hemiselüloz ve selüloz L ticari enzimleri geleneksel olarak kullanılan enzimlerle karşılaştırılabilir sonuçlar ortaya koymuştur. Son ürünün özellikleri daha üstün olmakla birlikte özellikle selüloz enzim kullanımıyla daha yüksek kalitede CMF/CNF ürünlerinin üretilebildiği gözlemlenmiştir.
- CMF ve CNF üretiminde enzimatik ön muamele işlemleri sonrasında kaydedilen HPLC analizleri, hemiselüloz enziminin ksiloz üzerinde ve selüloz enziminin ise glukoz üzerinde oldukça etkin olduğunu ve artan enzim konsantrasyonlarında yapıdan daha fazla miktarda karbonhidratın uzaklaştırıldığını ortaya koymuştur. CMF-OX ve CNF-OX üretiminde oksidasyon işlemleri sonrasında uygulanan HPLC analizleri periyodat oksidasyonunun TEMPO ve PINO'ya nazaran glukoz üzerinde oldukça etkin olduğunu gösterirken, ksiloz üzerinde tüm oksidasyon işlemlerinin benzer etkiler gösterdiğini ortaya koymuştur. CMF-OX/CNF-OX üretimlerinde homojenizasyon kademeleri sonrasında gerçekleştirilen HPLC analizleri yapıda kimyasal olarak çok fazla değişimin olmadığını ortaya koymuştur.
- CMF ve CNF üretiminde ön muamele işlemleri sonrasında kaydedilen FTIR analizleri liflerin fiziksel yapılarının değişmesi ve yüzey alan boyutlarının da azalmasına bağlı olarak genel anlamda piklerin geçirgenlik şiddetlerinde bir

miktar azalma gözlenmiştir. Özellikle selüloz enzim muamelesi sonrası elde edilen numunelerde gerçekleştirilen FTIR analizleri kristallik oranının değişmesine bağlı olarak metilen gruplarına ait C-H piklerinde önemli oranda kayma olduğunu ortaya koymuştur. CMF-OX ve CNF-OX üretiminde oksidasyon işlemleri sonrasında uygulanan FTIR analizleri glukoz birimlerinin yüzey alan boyutlarının küçülmesi ve daha fazla hidrojen bağı yapabilecek bir yüzey alanına sahip olması ile birlikte O-H gerilme titreşimine ait piklerin titreşimlerinde değişimler olduğunu ve C-H gerilme titreşimini veren pikte ise minimal kaymaların olduğunu ortaya koymuştur. Tüm CMF/CNF ve CMF-OX/CNF-OX üretimlerinde homojenizasyon kademesi sonrasında kaydedilen FTIR analizleri CH₂ asimetrik gerilme titreşimlerinde minimal kaymaların olduğunu, öte yandan C1-O-C5 titreşimi ve C1-O-C4 titreşimlerinin geçirgenlik değerlerinde azalma ile birlikte, absorpsiyon yaptığı noktalarda minimal kimyasal kaymaların olduğunu ortaya koymuştur.

- Tüm CMF/CNF ve/veya CMF-OX/CNF-OX üretimlerinde enzimatik ön muamele, oksidasyon işlemleri ve homojenizasyon kademeleri sonrasında kaydedilen ¹³C-NMR analizleri C4' ün ve C6'nın yanındaki piklerin alanında minimal değişimlerin gözlenmesine bağlı olarak kristal/amorf yapının değiştiğini ortaya koymuştur.
- CMF ve CNF üretiminde ön muamele işlemleri sonrasında kaydedilen reoloji analizleri uygulanan işlemler sonucunda lifler arasındaki gerilimin azalarak, vizkozite değerlerinin düştüğünü ve bu nedenle numunelerin kayma incelmesi davranışı gösterdiklerini ortaya koymuştur. Örneklerin başlangıçta viskoz özellik gösterdiği gözlenirken frekans artışıyla daha elastik özellik gösterme potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir. Özellikle selüloz enzim muamelesi sonrası elde edilen numunelerde gerçekleştirilen reoloji analizleri enzim aktivitesinin artırılması ile vizkozite değerinin önemli ölçüde azaldığını ortaya koymuştur. CMF-OX ve CNF-OX üretiminde oksidasyon işlemleri sonrasında uygulanan reoloji analizleri kayma hızı arttıkça genel anlamda vizkozite değerlerinin düşüş gösterdiğini ortaya koymuştur. Oksidasyon işlemleri sonrasında elde edilen ürünler tıpkı CMF/CNF üretiminde ön muamele işlemleri sonrasında elde edilen ürünler gibi kayma incelmesi davranışı göstermişlerdir. Tüm CMF/CNF ve CMF-OX/CNF-OX üretimlerinde homojenizasyon kademesi sonrasında kaydedilen reoloji analizleri vizkozite değerinin düşüş gösterdiğini

ortaya koymuştur. Ayrıca genel anlamda CMF/CMF-OX'ler, CNF/CNF-OX'lere göre daha düşük bir viskoz değerine sahip olmuştur. Elde edilen sonuçlar homojenizasyon işleminin mevcut elastik (jel) özelliğini kaybettirdiğini ortaya koymuştur.

- Tüm CMF/CNF ve CMF-OX/CNF-OX üretimlerinde her bir ön muamele (enzimatik/oksidasyon) işlemi sonrasında gerçekleştirilen morfolojik ve yapısal analizler liflerde yapısal değişimlerin meydana geldiğini ortaya koymuştur. Elde edilen SEM görüntüleri enzimatik muamelede selüloz enziminin hemiselüloz enzimine nazaran ve oksidasyon işlemlerinde ise TEMPO'nun PINO ve periyodata nazaran çok daha fazla etkili olduğunu ortaya koymuştur. Öte yandan homojenizasyon işleminden sonra elde edilen SEM görüntüleri lifsel yapının tamamen değiştiğini ve yüksek basınç altında gerçekleştirilen homojenizasyon neticesinde ürünlerin CMF üretiminde mikro (yer yer nano) seviyeye, CNF üretiminde ise homojen (tamamen) bir şekilde nano boyuta indirildiğini ortaya koymuştur.
- CMF ve CNF üretiminde enzimatik ön muamele işlemleri sonrasında kaydedilen termal analizler glukoz birimlerinin etkilenmesi sonucunda, polimer yapıdaki kristalite oranının düşmesine bağlı olarak elde edilen numunelerin bozunma sıcaklığının düşüş gösterdiğini ortaya koymuştur. CMF-OX ve CNF-OX üretiminde oksidasyon işlemleri sonrasında uygulanan termal analizler TEMPO ve PINO oksidasyonunun termal kararlılığı yükselttiğini, periyodat oksidasyonunun ise selülozun kristallite sağlayan glukoz birimlerinin yapısındaki halka kopmasından dolayı amorfliği artırarak yapıyı bozması neticesinde termal kararlılığı düşürdüğünü ortaya koymuştur. Tüm CMF/CNF ve CMF-OX/CNF-OX üretimlerinde homojenizasyon işlemi sonrasında kaydedilen termal analizler farklılık göstermekle birlikte genel anlamda elde edilen ürünlerin daha yüksek termal kararlılığa ulaştığı tespit edilmiştir.
- Bu çalışma kapsamında ayrıca optimum CNF'ler ve diğer CNF-OX'lerin hamur liflerine direkt ve size press kısmında ilavesinin hamur ve kağıt özellikleri üzerine etkileri incelenmiş olup elde edilen kağıtların mekanik özellikleri olumlu yönde etkilenirken, drenaj verimliliğini düşürdüğü gözlemlenmiştir.
- Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi sonucunda kopma indisi, patlama indisi ve IB

değerlerinde meydana gelen artışlar, kontrol mihver hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir. Öte yandan P-CNF'nin nişasta ile birlikte kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi sonucunda kopma indis değerlerinde meydana gelen artışlar, nişastasız fluting hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir. Ayrıca P-CNF'nin bağlayıcı ve kağıt katkı kimyasalları gibi farklı biyopolimerik malzemeler ile birlikte çeşitli kombinasyonlarda kontrol fluting hamur liflerine eklenmesi sonucunda patlama indis değerlerinde meydana gelen artışlar uygulanan malzemelere bağlı olarak CNF'nin dolgu maddeleri arasında yeterli bir bağlanma sağladığını ortaya koymaktadır. Ticari olarak temin edilen CNF'ler modifiye nişasta varlığında fluting hamur liflerine size press kısmında eklendiklerinde kontrol hamuru liflerine nazaran IB değerlerini de artırdıkları gözlemlenmiştir.

- Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'ler ve P-CNF'in kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde SCT, CMT, RCT ve CCT değerlerini artırdıkları gözlemlenmiştir.
- Zeta potansiyeli değerlerine bakıldığında ise; elde edilen kolloidal sistemdeki veriler incelendiğinde zeta potansiyelin genel olarak (-) yüklü değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum ile birlikte, fluting kağıt üretiminde lif-CNF/CNF-OX karışımının düşük oranlarda zeta potansiyelinde anlamlı bir değişiklik olduğu gözlenerek (-) yük yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir, Mihver kağıt üretiminde ise lif-CNF/CNF-OX karışımının zeta potansiyelinde önemli oranda değişiklik gözlenmemiştir.
- Fiziksel özellikler incelendiğinde; farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'lerin kontrol fluting hamur liflerine bünyeden eklenmesi sonucunda kalınlık, yoğunluk ve hacimlilik değerlerinde meydana gelen düşüşler, kontrol mihver hamur liflerine nazaran daha yüksek kaydedilmiştir.
- Farklı ön muamele işlemleri neticesinde elde edilen CNF/CNF-OX'ler ve P-CNF kontrol mihver ve fluting hamur liflerine bünyeden ya da size press kısmında eklendiklerinde hava geçirgenliğinin düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir.

5. KAYNAKLAR

- [1] S. K. Sümer, Y. Kavdır ve G. Çiçek, “Türkiye’de tarımsal ve hayvansal atıklardan biyokömür üretim potansiyelinin belirlenmesi,” *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, c. 19, sayı 4, ss. 379–387, 2016.
- [2] C. Brown. (2021). *Nanotechnology: Understanding the Science of the Small*. [Online] Erişim: <https://charlotte-innovate.medium.com/nanotechnology-understanding-the-science-of-the-small-a88a4c88e599>
- [3] T. Joseph ve M. Morrison, “Nanotechnology in agriculture and food,” Institute of Nanotechnology, Karlsruhe, Almanya, 2006.
- [4] S. B. Manjunatha, D. P. Biradar ve Y. R. Aladakatti, “Nanotechnology and its applications in agriculture: a review,” *Journal of Farm Sciences*, c. 29, sayı 1, ss. 1–13, 2016.
- [5] S. D. Mohieldin, E. S. Zainudin, M. T. Paridah ve Z. M. Ainun, “Nanotechnology in pulp and paper industries: a review,” *Key Engineering Materials*, Bâch SZ, İsviçre: Trans Tech Publications, 2011, c. 471–472, ss. 251–256.
- [6] V. S. Chauhan ve S. K. Chakrabarti, “Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products,” *Cellulose Chemistry and Technology*, c. 46, sayı 6, ss. 389–400, 2012.
- [7] E. C. Lengowski, E. A. B. Júnior, M. M. N. Kumode, M. E. Carneiro ve K. G. Satyanarayana, “Nanocellulose in the paper making,” *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*, Springer International Publishing, 2019, ss. 1027–1066.
- [8] K. D. Sattler, *21st Century Nanoscience – A Handbook: Public Policy, Education, and Global Trends*. Taylor & Francis Inc, 2020.
- [9] N. Taniguchi, “On the basic concept of nanotechnology,” *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, Tokyo, Japonya, 1974, ss. 18–23.
- [10] S. A. Edwards, *The nanotech pioneers: Where Are They Taking Us?* Wiley-VCH Verlag, 2008.
- [11] M. P. Arrieta, E. Fortunati, N. Burgos, M. A. Peltzer, J. López ve L. Peponi, “Nanocellulose-based polymeric blends for food packaging applications,” *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*, Elsevier, 2016, ss. 205–252.
- [12] A. E.-D. Omara, T. Elsakhawy, T. Alshaal, H. El-Ramady, Z. Kovács ve M. Fári, “Nanoparticles: a novel approach for sustainable agro-productivity,” *Environment, Biodiversity and Soil Security*, c. 3, sayı 2019, ss. 30–40, 2019.
- [13] N. Lin ve A. Dufresne, “Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect,” *European Polymer Journal*, c. 59, ss. 302–325, 2014.
- [14] D. Plackett, K. Letchford, J. Jackson ve H. Burt, “A review of nanocellulose as a novel vehicle for drug delivery,” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, c. 29, sayı 1, ss. 105–118, 2014.
- [15] K. Ludwicka, M. Jedrzejczak-Krzepkowska, K. Kubiak, M. Kolodziejczyk, T.

- Pankiewicz ve S. Bielecki, "Medical and cosmetic applications of bacterial nanocellulose," *Bacterial Nanocellulose*, Elsevier, 2016, ss. 145–165.
- [16] F. Hoeng, A. Denneulin ve J. Bras, "Use of nanocellulose in printed electronics," *Nanoscale*, c. 8, ss. 13131–13154, 2016.
- [17] R. Sabo, A. Yermakov, C. T. Law ve R. Elhajjar, "Nanocellulose-enabled electronics, energy harvesting devices, smart materials and sensors: a review," *Journal of Renewable Materials*, c. 4, sayı 5, ss. 297–312, 2016.
- [18] A. D. Haywood ve V. A. Davis, "Effects of liquid crystalline and shear alignment on the optical properties of cellulose nanocrystal films," *Cellulose*, c. 24, sayı 2, ss. 705–716, 2017.
- [19] S. M. Gonçalves, D. C. dos Santos, J. F. G. Motta, R. R. dos Santos, D. W. H. Chávez ve N. R. de Melo, "Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol," *Carbohydrate Polymers*, c. 209, ss. 190–197, 2019.
- [20] L. Mohammed, M. N. M. Ansari, G. Pua, M. Jawaid ve M. S. Islam, "A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications," *International Journal of Polymer Science*, c. 2015, ss. 1–15, 2015.
- [21] K. Nelson ve T. Retsina, *Materials Research for Manufacturing*, New York, ABD: Springer International Publishing, c. 224, 2016.
- [22] S. Pilla, *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*. Hoboken, ABD: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [23] M. Asim, N. Saba, M. Jawaid ve M. Nasir, "Potential of natural fiber/biomass filler-reinforced polymer composites in aerospace applications," *Sustainable Composites for Aerospace Applications*, Elsevier, 2018, ss. 253–268.
- [24] K. Nelson ve T. Retsina, "Innovative nanocellulose process breaks the cost barrier," *TAPPI Journal*, c. 13, sayı 5, ss. 19–23, 2014.
- [25] H. Zhu, W. Luo, P. N. Ciesielski, Z. Fang, J. Y. Zhu, G. Henriksson, M. E. Himmel ve L. Hu, "Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications," *Chemical Reviews*, c. 116, sayı 16, ss. 9305–9374, 2016.
- [26] S. Gopi, P. Balakrishnan, M. S. Sreekala, A. Pius ve S. Thomas, "Green materials for aerospace industries," *Biocomposites for High-Performance Applications*, Elsevier, 2017, ss. 307–318.
- [27] T. Feczko, K. Samu, K. Wenzel, B. Neral ve B. Voncina, "Textiles screen-printed with photochromic ethyl cellulose–spirooxazine composite nanoparticles," *Coloration Technology*, c. 129, sayı 1, ss. 18–23, 2013.
- [28] W. T. Wulandari, A. Rochliadi ve I. M. Arcana, "Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, c. 107, sayı 012045, 2016.
- [29] C. Salas, M. Hubbe ve O. J. Rojas, "Nanocellulose applications in papermaking," *Production of materials from sustainable biomass resources, biofuels and biorefineries*, Springer, 2019, ss. 61–96.
- [30] D. A. Gopakumar, D. Pasquini, M. A. Henrique, L. C. de Moraes, Y. Grohens ve S. Thomas, "Meldrum's acid modified cellulose nanofiber-based polyvinylidene fluoride microfiltration membrane for dye water treatment and nanoparticle

- removal,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, c. 5, sayı 2, ss. 2026–2033, 2017.
- [31] A. Mautner, “Nanocellulose water treatment membranes and filters: a review,” *Polymer International*, c. 69, sayı 9, ss. 741–751, 2020.
- [32] A. K. Bharimalla, S. P. Deshmukh, P. G. Patil ve N. Vigneshwaran, “Linter NFC in paper,” *BioResources*, c. 12, sayı 3, ss. 5682-5696, 2017.
- [33] A. Dufresne, “Nanocellulose processing properties and potential applications,” *Current Forestry Reports*, c. 5, sayı 2, ss. 76–89, 2019.
- [34] L. Bacakova, J. Pajorova, M. Bacakova, A. Skogberg, P. Kallio, K. Kolarova ve V. Svorcik, “Versatile application of nanocellulose: from industry to skin tissue engineering and wound healing,” *Nanomaterials*, c. 9, sayı 2, ss. 164, 2019.
- [35] J. E. Kasmani ve A. Samariha, “Effect of nano-cellulose on the improvement of the properties of paper newspaper produced from chemi-mechanical pulping,” *BioResources*, c. 14, sayı 4, ss. 8935–8949, 2019.
- [36] A. Madani, H. Kiiskinen, J. A. Olson ve D. M. Martinez, “Paper physics: fractionation of microfibrillated cellulose and its effects on tensile index and elongation of paper,” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, c. 26, sayı 3, ss. 306–311, 2011.
- [37] E. Yazıcı, “Ultrasonik sprey piroliz tekniğiyle küresel gümüş nano-parçacıklarının üretimi,” Yüksek lisans tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [38] A. Hatzor-De Picciotto, A. D. Wissner-Gross, G. Lavalley ve P. S. Weiss, “Arrays of Cu²⁺-complexed organic clusters grown on gold nano dots,” *Journal of Experimental Nanoscience*, c. 2, sayı 1–2, ss. 3–11, 2007.
- [39] V. Balzani, “Nanoscience and nanotechnology: the bottom-up construction of molecular devices and machines,” *Pure and Applied Chemistry*, c. 80, sayı 8, ss. 1631–1650, 2008.
- [40] A. T. Serkov ve M. B. Radishevskii, “Status and prospects for production of carbon fibres based on polyacrylonitrile,” *Fibre Chemistry*, c. 40, sayı 1, ss. 24–31, 2008.
- [41] Z. Tüylek, “Küçük şeylerin hikayesi: nanomalzeme,” *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 5, sayı 2, ss. 130–130, 2016.
- [42] M. B. Menceloğlu ve Y. Z. Kırca, “Nanoteknoloji ve Türkiye,” TÜSİAD, Türkiye, TS/BAS-BÜL/08-99, 2008.
- [43] W. Luther, “International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology,” Université Virtuelle de Tunis, Tunus, 2006.
- [44] J. J. Kellar, *Functional Fillers and Nanoscale Minerals*, Colorado, ABD:Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006.
- [45] H. Ateş ve E. Bahçeci, “Nano malzemeler için üretim yöntemleri,” *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 3, sayı 2, ss. 492–494, 2015.
- [46] F. V. Ferreira, C. G. Otoni, K. J. De France, H. S. Barud, L. M. F. Lona, E. D. Cranston ve O. J. Rojas, “Porous nanocellulose gels and foams: breakthrough status in the development of scaffolds for tissue engineering,” *Materials Today*, c. 37, ss. 126–141, 2020.

- [47] O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem ve J. Bras, "Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances," *Industrial Crops and Products*, c. 93, ss. 2–25, 2016.
- [48] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie ve S. Perrier, "Cellulose modification by polymer grafting: a review," *Chemical Society Reviews*, c. 38, sayı 7, ss. 2046, 2009.
- [49] Y. Habibi, L. A. Lucia ve O. J. Rojas, "Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications," *Chemical Reviews*, c. 110, sayı 6, ss. 3479–3500, 2010.
- [50] M. Jorfi ve E. J. Foster, "Recent advances in nanocellulose for biomedical applications," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 132, sayı 14, ss. 1-19, 2015.
- [51] B. Thomas, M. C. Raj, K. B. Athira, M. H. Rubiyah, J. Joy, A. Moores, G. L. Drisko ve C. Sanchez, "Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications," *Chemical Reviews*, c. 118, sayı 24, ss. 11575–11625, 2018.
- [52] A. Tozluoğlu, Y. Çöpür, Ö. Özyürek ve S. Çıtlak, "Nanoselüloz üretim teknolojisi," *Türkiye Ormancılık Dergisi*, c. 16, sayı 2, 2015.
- [53] S. J. Eichhorn, A. Dufresne, M. Aranguren, N. E. Marcovich, J. R. Capadona, S. J. Rowan, C. Weder, W. Thielemans, M. Roman, S. Renneckar, W. Gindl, S. Veigel, J. Keckes, H. Yano, K. Abe, M. Nogi, A. N. Nakagaito, A. Mangalam, J. Simonsen, A. S. Benight, A. Bismarck, L. A. Berglund ve T. Peijs, "Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites," *Journal of Materials Science*, c. 45, sayı 1, ss. 1–33, 2010.
- [54] A. J. Onyianta, M. Dorris ve R. L. Williams, "Aqueous morpholine pre-treatment in cellulose nanofibril (CNF) production: comparison with carboxymethylation and TEMPO oxidation pre-treatment methods", *Cellulose*, c. 25, sayı 2, ss. 1047–1064, 2018.
- [55] X. Liu, Y. Jiang, X. Song, C. Qin, S. Wang ve K. Li, "A bio-mechanical process for cellulose nanofiber production – towards a greener and energy conservation solution," *Carbohydrate Polymers*, c. 208, ss. 191–199, 2019.
- [56] H. P. S. A. Khalil, Y. Davoudpour, M. N. Islam, A. Mustapha, K. Sudesh, R. Dungani ve M. Jawaid, "Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review," *Carbohydrate Polymers*, c. 99, ss. 649–665, 2014.
- [57] A. Štuncová, G. R. Davies ve S. J. Eichhorn, "Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers," *Biomacromolecules*, c. 6, sayı 2, ss. 1055–1061, 2005.
- [58] E. J. Foster, R. J. Moon, U. P. Agarwal, M. J. Bortner, J. Bras, S. Camarero-Espinosa, K. J. Chan, M. J. D. Clift, E. D. Cranston, S. J. Eichhorn, D. M. Fox, W. Y. Hamad, L. Heux, B. Jean, M. Korey, W. Nieh, K. J. Ong, M. S. Reid, S. Renneckar, R. Roberts, J. A. Shatkin, J. Simonsen, K. Stinson-Bagby, N. Wanasekara ve J. Youngblood, "Current characterization methods for cellulose nanomaterials," *Chemical Society Reviews*, c. 47, sayı 8, ss. 2609–2679, 2018.
- [59] M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Osterberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala ve T. Lindström, "Enzymatic

hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels,” *Biomacromolecules*, c. 8, sayı 6, ss. 1934–1941, 2007.

- [60] *Nanotechnologies – Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial*, ISO/TS 20477, 2017.
- [61] H. G. O. Barud, R. R. da Silva, H. S. Barud, A. Tercjak, J. Gutierrez, W. R. Lustri, O. B. Oliveira, S. J. L. Ribeiro, “A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: bacterial cellulose,” *Carbohydrate Polymers*, c. 153, ss. 406–420, 2016.
- [62] D. Klemm, E. D. Cranston, D. Fischer, M. Gama, S. A. Kedzior, D. Kralisch, F. Kramer, T. Kondo, T. Lindström, S. Nietzsche, K. Petzold-Welcke ve F. Rauchfuß, “Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: today’s state,” *Materials Today*, c. 21, sayı 7, ss. 720–748, 2018.
- [63] J. Araki ve S. Kuga, “Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals,” *Langmuir*, c. 17, sayı 15, ss. 4493–4496, 2001.
- [64] A. F. Turbak, F. W. Snyder ve K. R. Sandberg, “Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential,” *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, c. 7, ss. 815–827, 1983.
- [65] F. W. Herrick, R. L. Casebier, J. K. Hamilton ve K. R. Sandberg, “Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility,” *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, c. 37, ss. 797–813, 1983.
- [66] T. Lindström ve L. Winter, “Mikrofibrillär cellulosa som komponent vid papperstillverkning,” STFI-meddelande C159, 1988.
- [67] I. Siró ve D. Plackett, “Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review,” *Cellulose*, c. 17, sayı 3, ss. 459–494, 2010.
- [68] D. Klemm, K. Friederike, M. Sebastian, T. Lindström, M. Ankerfors, G. Derek ve D. Annie, “Nanocelluloses: a new family of nature-based materials,” *Angewandte Chemie International Edition*, c. 50, sayı 24, ss. 5438–5466, 2011.
- [69] K. Abe, S. Iwamoto, ve H. Yano, “Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood,” *Biomacromolecules*, c. 8, sayı 10, ss. 3276–3278, 2007.
- [70] G. Siqueira, J. Bras ve A. Dufresne, “Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites,” *Biomacromolecules*, c. 10, sayı 2, ss. 425–432, 2009.
- [71] G. Chinga-Carrasco, “Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view,” *Nanoscale Research Letters*, c. 6, sayı 1, ss. 417, 2011.
- [72] L. Berglund, “Cellulose-based nanocomposites,” *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Londra, Birleşik Krallık: Taylor & Francis Inc, 2005, ss. 807–832.
- [73] B. G. Rånby, A. Banderet ve L. G. Sillén, “Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles,” *Acta Chemica Scandinavica*, c. 3, ss. 649–650, 1949.
- [74] C. Aulin ve T. Lindström, “Biopolymer coatings for paper and paperboard,”

Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings, Birleşik Krallık:Wiley, 2011, ss. 255–276.

- [75] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne ve J. Bras, “Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review,” *Carbohydrate Polymers*, c. 90, sayı 2, ss. 735–764, 2012.
- [76] A. Frey-Wyssling, “The fine structure of cellulose microfibrils,” *Science*, c. 119, sayı 3081, ss. 80–82, 1954.
- [77] A. Peterlin ve P. Ingram, “Morphology of secondary wall fibrils in cotton,” *Textile Research Journal*, c. 40, sayı 4, ss. 345–354, 1970.
- [78] F. F. Morehead, “Ultrasonic disintegration of cellulose fibers before and after acid hydrolysis,” *Textile Research Journal*, c. 20, sayı 8, ss. 549–553, 1950.
- [79] J. R. Colvin ve L. C. Sowden, “The three-dimensional morphology of aggregates of native cotton cellulose microfibrils,” *International Journal of Biological Macromolecules*, c. 7, sayı 4, ss. 214–218, 1985.
- [80] J. A. Walecka, “An investigation of low degree of substitution carboxymethylcelluloses,” Doktora tezi, Lawrence College, Appelton, Wisconsin, ABD, 1956.
- [81] G. Chinga-Carrasco, Y. Yu ve O. Diserud, “Quantitative electron microscopy of cellulose nanofibril structures from eucalyptus and pinus radiata kraft pulp fibers,” *Microscopy and Microanalysis*, c. 17, sayı 4, ss. 563–571, 2011.
- [82] D. Plackett, H. Anturi, M. Hedenqvist, M. Ankerfors, M. Gällstedt, T. Lindström ve I. Siro, “Physical properties and morphology of films prepared from microfibrillated cellulose and microfibrillated cellulose in combination with amylopectin,” *Journal of Applied Polymer Science*, c. 117, sayı 6, ss. 3601–3609, 2010.
- [83] I. Siró, D. Plackett, M. Hedenqvist, M. Ankerfors, ve T. Lindström, “Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: The effect of multiple homogenization steps on key properties,” *Journal of Applied Polymer Science*, c. 119, sayı 5, ss. 2652–2660, 2011.
- [84] J. Desmaisons, E. Boutonnet, M. Rueff, A. Dufresne ve J. Bras, “A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils,” *Carbohydrate Polymers*, c. 174, ss. 318–329, 2017.
- [85] M. Jonoobi, R. Oladi, Y. Davoudpour, K. Oksman, A. Dufresne, Y. Hamzeh ve R. Davoodi, “Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review,” *Cellulose*, c. 22, sayı 2, ss. 935–969, 2015.
- [86] F. V. Ferreira, M. Mariano, S. C. Rabelo, R. F. Gouveia ve L. M. F. Lona, “Isolation and surface modification of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse waste: from a micro to a nano-scale view,” *Applied Surface Science*, c. 436, ss. 1113–1122, 2018.
- [87] J.-F. Revol, L. Godbout, X.-M. Dong, D. Gray, H. Chanzy ve G. Maret, “Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation,” *Liquid Crystals*, c. 16, sayı 1, ss. 127–134, 1994.
- [88] T. Zimmermann, N. Bordeanu ve E. Strub, “Properties of nanofibrillated cellulose

- from different raw materials and its reinforcement potential,” *Carbohydrate Polymers*, c. 79, sayı 4, ss. 1086–1093, 2010.
- [89] M. Ankerfors, T. Lindström ve G. Henriksson, “Method for the manufacture of microfibrillated cellulose,” US Pat. 20090221812 A1;, 2009.
- [90] J. Leitner, B. Hinterstoisser, M. Wastyn, J. Keckes ve W. Gindl, “Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites,” *Cellulose*, c. 14, sayı 5, ss. 419–425, 2007.
- [91] K. Syverud, G. Chinga-Carrasco, J. Toledo ve P. G. Toledo, “A comparative study of eucalyptus and pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils,” *Carbohydrate Polymers*, c. 84, sayı 3, ss. 1033–1038, 2011.
- [92] E. Dinand, H. Chanzy ve M. R. Vignon, “Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties,” *Cellulose*, c. 3, sayı 1, ss. 183–188, 1996.
- [93] A. Alemdar ve M. Sain, “Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls,” *Bioresource Technology*, c. 99, sayı 6, ss. 1664–1671, 2008.
- [94] A. Dufresne, J.-Y. Cavaillé ve M. R. Vignon, “Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils,” *Journal of Applied Polymer Science*, c. 64, sayı 6, ss. 1185–1194, 1997.
- [95] Y. Habibi ve M. R. Vignon, “Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp,” *Cellulose*, c. 15, sayı 1, ss. 177–185, 2008.
- [96] A. Dufresne, D. Dupeyre ve M. R. Vignon, “Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, c. 76, sayı 14, ss. 2080–2092, 2000.
- [97] G. Siqueira, S. K. Tadokoro, A. P. Mathew ve K. Oksman, “Carrot nanofibers and nanocomposites applications,” *7th International Macromolecular Colloquium and 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites*, Gramado, Brezilya, 2010.
- [98] D. M. Bruce, R. N. Hobson, J. W. Farrent ve D. G. Hepworth, “High-performance composites from low-cost plant primary cell walls,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, c. 36, sayı 11, ss. 1486–1493, 2005.
- [99] D. Bhattacharya, L. T. Germinario ve W. T. Winter, “Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse,” *Carbohydrate Polymers*, c. 73, sayı 3, ss. 371–377, 2008.
- [100] M. E. Malainine, M. Mahrouz ve A. Dufresne, “Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from opuntia ficus-indica parenchyma cell,” *Composites Science and Technology*, c. 65, sayı 10, ss. 1520–1526, 2005.
- [101] Y. Habibi, M. Mahrouz ve M. R. Vignon, “Microfibrillated cellulose from the peel of prickly pear fruits,” *Food Chemistry*, c. 115, sayı 2, ss. 423–429, 2009.
- [102] J. I. Morán, V. A. Alvarez, V. P. Cyras, ve A. Vázquez, “Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers,” *Cellulose*, c. 15, sayı 1, ss. 149–159, 2008.
- [103] R. Zuluaga, J.-L. Putaux, A. Restrepo, I. Mondragon ve P. Gañán, “Cellulose

- microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization,” *Cellulose*, c. 14, sayı 6, ss. 585–592, 2007.
- [104] W. Chen, H. Yu, Y. Liu, Y. Hai, M. Zhang ve P. Chen, “Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process,” *Cellulose*, c. 18, sayı 2, ss. 433–442, 2011.
- [105] S. Iwamoto, K. Abe ve H. Yano, “The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics,” *Biomacromolecules*, c. 9, sayı 3, ss. 1022–1026, 2008.
- [106] A. B. Fall, S. B. Lindström, O. Sundman, L. Ödberg ve L. Wågberg, “Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions,” *Langmuir*, c. 27, sayı 18, ss. 11332–11338, 2011.
- [107] G. Chinga-Carrasco, “Microscopy and computerised image analysis of cellulose fibres multiscale structures,” *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, Badajoz, İspanya:Badajoz Formatex Research Center, 2011, ss. 2182–2189.
- [108] A. N. J. Heyn, “The elementary fibril and supermolecular structure of cellulose in soft wood fiber,” *Journal of Ultrastructure Research*, c. 26, sayı 1–2, ss. 52–68, 1969.
- [109] H. Meier, “Chemical and morphological aspects of the fine structure of wood,” *Pure and Applied Chemistry*, c. 5, sayı 1–2, ss. 37–52, 1962.
- [110] J. Blackwell ve F. J. Kolpak, “The cellulose microfibril as an imperfect array of elementary fibrils,” *Macromolecules*, c. 8, sayı 3, ss. 322–326, 1975.
- [111] I. Ohad ve D. Danon, “On the dimensions of cellulose microfibrils,” *Journal of Cell Biology*, c. 22, sayı 1, ss. 302–305, 1964.
- [112] A. T. Paiva, S. M. Sequeira, D. V. Evtuguin, A. L. Kholkin ve I. Portugal, “Nanoscale structure of cellulosic materials: challenges and opportunities for AFM,” *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, Badajoz, İspanya:Badajoz Formatex Research Center, 2007, ss. 726–733.
- [113] R. Subramanian, H. Fordsmand, J. Paltakari ve H. Paulapuro, “A new composite fine paper with high filler loading and functional cellulosic microfines,” *Journal of Pulp and Paper Science*, c. 34, sayı 3, ss. 146–152, 2008.
- [114] K. Luukko ve T. C. Maloney, “Swelling of mechanical pulp fines,” *Cellulose*, c. 6, sayı 2, ss. 123–136, 1999.
- [115] S. Ahola, M. Österberg ve J. Laine, “Cellulose nanofibrils—adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive,” *Cellulose*, c. 15, sayı 2, ss. 303–314, 2008.
- [116] H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto ve A. Isogai, “Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation,” *Biomacromolecules*, c. 10, sayı 1, ss. 162–165, 2009.
- [117] G. A. Smook ve M. J. Kocurek, *Handbook for Pulp and Paper Technologists*. Atlanta, ABD: TAPPI Press, 1989.
- [118] G. Siqueira, S. Tapin-Lingua, J. Bras, D. da Silva Perez ve A. Dufresne, “Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and

- enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers,” *Cellulose*, c. 18, sayı 1, ss. 57–65, 2011.
- [119] K. L. Spence, R. A. Venditti, Y. Habibi, O. J. Rojas ve J. J. Pawlak, “The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties,” *Bioresource Technology*, c. 101, sayı 15, ss. 5961–5968, 2010.
- [120] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin ve C. M. Conrad, “An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer,” *Textile Research Journal*, c. 29, sayı 10, ss. 786–794, 1959.
- [121] M. S. Lopes, M. E. Carneiro, A. V. Bento, D. C. Potulski ve G. I. B. de Muniz, “Production and characterization of nanofibrillated cellulose powder,” *Scientia Forestalis*, c. 49, sayı 129, 2021.
- [122] A. N. Nakagaito ve H. Yano, “The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites,” *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, c. 78, sayı 4, ss. 547–552, 2004.
- [123] S.-Y. Lee, S.-J. Chun, I.-A. Kang ve J.-Y. Park, “Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, c. 15, sayı 1, ss. 50–55, 2009.
- [124] S. Iwamoto, A. N. Nakagaito ve H. Yano, “Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites,” *Applied Physics A*, c. 89, sayı 2, ss. 461–466, 2007.
- [125] K. Uetani ve H. Yano, “Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender,” *Biomacromolecules*, c. 12, sayı 2, ss. 348–353, 2011.
- [126] T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon ve A. Isogai, “Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose,” *Biomacromolecules*, c. 7, sayı 6, ss. 1687–1691, 2006.
- [127] C. Aulin, S. Ahola, P. Josefsson, T. Nishino, Y. Hirose, M. Osterberg ve L. Wågberg, “Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures—their surface properties and interaction with water,” *Langmuir*, c. 25, sayı 13, ss. 7675–7685, 2009.
- [128] D. Tatsumi, S. Ishioka ve T. Matsumoto, “Effect of fiber concentration and axial ratio on the rheological properties of cellulose fiber suspensions,” *Nihon Reorogi Gakkaishi*, c. 30, sayı 1, ss. 27–32, 2002.
- [129] M. Andresen ve P. Stenius, “Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose,” *Journal of Dispersion Science and Technology*, c. 28, sayı 6, ss. 837–844, 2007.
- [130] K. Khanari, K. Syverud, G. Chinga-Carrasco, K. Paso ve P. Stenius, “Structure of nanofibrillated cellulose layers at the o/w interface,” *Journal of Colloid and Interface Science*, c. 356, sayı 1, ss. 58–62, 2011.
- [131] C. H. Gómez, A. Serpa, J. Velásquez-Cock, P. Gañán, C. Castro, L. Vélez ve R. Zuluaga, “Vegetable nanocellulose in food science: a review,” *Food Hydrocolloids*, c. 57, ss. 178–186, 2016.
- [132] A. K. Bharimalla, S. P. Deshmukh, N. Vigneshwaran, P. G. Patil ve V. Prasad,

- “Nanocellulose-polymer composites for applications in food packaging: current status, future prospects and challenges,” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, c. 56, sayı 8, ss. 805–823, 2017.
- [133] Anonim, (2017). *New Whitening Cosmetics Applying Nanocellulose Technology*. [Online] Erişim: <https://www.personalcare1.com/articles/new-whitening-cosmetics-applying-nanocellulose-technology>
- [134] G. Pacheco, C. V. de Mello, B. G. Chiari-Andréo, V. Isaac, S. Ribeiro, É. Pecoraro ve E. Trovatti, “Bacterial cellulose skin masks-properties and sensory tests,” *Journal of Cosmetic Dermatology*, c. 17, sayı 5, ss. 840–847, 2018.
- [135] J. D. P. D. Amorim, C. J. G. Junior, A. F. D. S. Costa, H. Nascimento, G. M. Vinhas ve L. A. Sarubbo, “Biomask, a polymer blend for treatment and healing of skin prone to acne,” *Chemical Engineering Transactions*, c. 79, ss. 205–210, 2020.
- [136] T. Almeida, A. J. D. Silvestre, C. Vilela ve C. S. R. Freire, “Bacterial nanocellulose toward green cosmetics: recent progresses and challenges,” *International Journal of Molecular Sciences*, c. 22, sayı 6, ss. 2836, 2021.
- [137] S. Fujisawa, “Material design of nanocellulose/polymer composites via pickering emulsion templating,” *Polymer Journal*, c. 53, sayı 1, ss. 103–109, 2021.
- [138] M. N. F. Norrahim, N. A. M. Kasim, V. F. Knight, F. A. Ujang, N. Janudin, M. A. I. A. Razak, N. A. A. Shah, S. A. M. Noor, S. H. Jamal, K. K. Ong ve W. M. Z. W. Yunus, “Nanocellulose: the next super versatile material for the military,” *Materials Advances*, c. 2, sayı 5, ss. 1485–1506, 2021.
- [139] R. Dooley. (2015). *Paper Beats Digital in Many Ways, According to Neuroscience*. Forbes. [Online] Erişim: <https://www.forbes.com/sites/rogerdooley/2015/09/16/paper-vs-digital/?sh=1a9236d733c3>
- [140] U. Forsström, “Interactions between base paper and coating color in metered size press coating,” Doktora tezi, Helsinki University of Technology, Espoo, Finlandiya, 2003.
- [141] J. Gigac, M. Stankovska, M. Letko ve E. Opalena, “The effect of base paper properties on inkjet print quality,” *Wood Research*, c. 59, sayı 5, ss. 717–730, 2014.
- [142] J. Gigac, M. Stankovska, E. Opalena ve A. Pažitný, “The effect of pigments and binders on inkjet print quality,” *Wood Research*, c. 61, sayı 2, ss. 215–226, 2016.
- [143] A. F. Lourenço, J. A. F. Gamelas, P. Sarmiento ve P. J. T. Ferreira, “Cellulose micro and nanofibrils as coating agent for improved printability in office papers,” *Cellulose*, c. 27, sayı 10, ss. 6001–6010, 2020.
- [144] K. W. Howard ve K. T. Hodgson, “Influence of pigment packing behavior on the adhesive requirements of aqueous paper coatings,” *Journal of Coatings Technology and Research*, c. 12, sayı 2, ss. 237–245, 2015.
- [145] H.-K. Lee, M. Joyce ve P. D. Fleming, “Influence of pigment particles on gloss and printability for inkjet paper coatings,” *International Conference on Digital Printing Technologies*, 2004, ss. 934–939.
- [146] E. Caner, R. Farnood ve N. Yan, “Effect of the coating formulation on the gloss properties of coated papers,” Pulp & Paper Centre, Kanada, 2006.
- [147] A. Balea, E. Fuente, M. C. Monte, N. Merayo, C. Campano, C. Negro ve A.

- Blanco, “Industrial application of nanocelluloses in papermaking: a review of challenges, technical solutions, and market perspectives,” *Molecules*, c. 25, sayı 3, ss. 526, 2020.
- [148] T. Taipale, M. Österberg, A. Nykänen, J. Ruokolainen ve J. Laine, “Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength,” *Cellulose*, c. 17, sayı 5, ss. 1005–1020, 2010.
- [149] I. González, F. Vilaseca, M. Alcalá, M. A. Pèlach, S. Boufi ve P. Mutjé, “Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper,” *Cellulose*, c. 20, sayı 3, ss. 1425–1435, 2013.
- [150] X. Hua, T. Owston ve M. Laleg, “Wet-web strength and pressability of highly-filled sheets”, *PaperCon*, 2011, ss. 851–859.
- [151] C. Hii, Ø. W. Gregersen, G. Chinga-Carrasco ve Ø. Eriksen, “The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets”, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, c. 27, sayı 2, ss. 388–396, 2012.
- [152] A. Balea, N. Merayo, E. De La Fuente, C. Negro ve Á. Blanco, “Assessing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their application as paper additives,” *Industrial Crops and Products*, c. 97, ss. 374–387, 2017.
- [153] H. Holik, *Handbook for Paper and Board*, Ravensburg, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2013.
- [154] A. F. Lourenço, J. A. F. Gamelas, P. Sarmiento ve P. J. T. Ferreira, “Enzymatic nanocellulose in papermaking – the key role as filler flocculant and strengthening agent,” *Carbohydrate Polymers*, c. 224, 115200, 2019.
- [155] H. Eroğlu ve M. Usta, *Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi*, Trabzon, Türkiye: Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı, 2004.
- [156] A. Balea, Á. Blanco, M. C. Monte, N. Merayo ve C. Negro, “Effect of bleached eucalyptus and pine cellulose nanofibers on the physico-mechanical properties of cartonboard,” *BioResources*, c. 11, sayı 4, ss. 8123–8138, 2016.
- [157] N. Merayo, A. Balea, E. de la Fuente, Á. Blanco ve C. Negro, “Synergies between cellulose nanofibers and retention additives to improve recycled paper properties and the drainage process,” *Cellulose*, c. 24, sayı 7, ss. 2987–3000, 2017.
- [158] S. Mirmehdi, M. L. C. de Oliveira, P. R. G. Hein, M. V. Dias, C. I. G. L. Sarantópoulos ve G. H. D. Tonoli, “Spraying cellulose nanofibrils for improvement of tensile and barrier properties of writing&printing (W&P) paper,” *Journal of Wood Chemistry and Technology*, c. 38, sayı 3, ss. 233–245, 2018.
- [159] K. Syverud ve P. Stenius, “Strength and barrier properties of MFC films,” *Cellulose*, c. 16, sayı 1, ss. 75–85, 2009.
- [160] A. M. Khalil, M. L. Hassan ve A. A. Ward, “Novel nanofibrillated cellulose/polyvinylpyrrolidone/silver nanoparticles films with electrical conductivity properties,” *Carbohydrate Polymers*, sayı 157, ss. 503–511, 2017.
- [161] S. Hong, Y. Song, Y. Yuan, H. Lian ve H. Liimatainen, “Production and characterization of lignin containing nanocellulose from luffa through an acidic deep eutectic solvent treatment and systematic fractionation,” *Industrial Crops and Products*, c. 143, sayı 111913, 2020.

- [162] K. Vaezi, G. Asadpour ve S. H. Sharifi, "Effect of coating with novel bio nanocomposites of cationic starch/cellulose nanocrystals on the fundamental properties of the packaging paper," *Polymer Testing*, c. 80, sayı 106080, 2019.
- [163] M. Tajik, H. J. Torshizi, H. Resalati ve Y. Hamzeh, "Effects of cationic starch in the presence of cellulose nanofibrils on structural, optical and strength properties of paper from soda bagasse pulp," *Carbohydrate Polymers*, sayı 194, ss. 1–8, 2018.
- [164] N. Puceković, A. Hooimeijer ve B. Lozo, "Cellulose nanocrystals coating – a novel paper coating for use in the graphic industry," *Acta Graph* 26, sayı 26, ss. 21–26, 2015.
- [165] M. Sharma, R. Aguado, D. Murtinho, A. J. M. Valente, A. P. M. De Sousa ve P. J. T. Ferreira, "A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components," *International Journal of Biological Macromolecules*, sayı 162, ss. 578–598, 2020.
- [166] *Preparation of wood for chemical analysis*, TAPPI T 264 cm-07, 2007.
- [167] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter ve D. Templeton, "Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass," NREL, Colorado, ABD, NREL/TP-510-42618, 2004.
- [168] *Screening of pulp (Somerville-type equipment)*, TAPPI T 275, 2012.
- [169] *Sampling and testing wood pulp shipments for moisture*, TAPPI T 210, 2013.
- [170] *Viscosity of cellulose in cupriethylenediamine (CED) solution*, Scandinavian Pulp, Paper and Boards Testing Committee SCAN-CM 15-62, 1962.
- [171] *Kappa number of pulp*, TAPPI T 236, 2013.
- [172] *Kağıt hamurları - Fiziksel deneyler için laboratuvar tabakalarının hazırlanması- Bölüm 1: Fiziksel deneyler için laboratuvar tabakalarının hazırlanması*, Türk Standartları Enstitüsü TS EN ISO 5269-1, 2006.
- [173] *Pulps - Preparation Of Laboratory Sheets For Physical Testing - Part 1: Conventional Sheet-Former Method*, International Organization for Standardization DIN EN ISO 5269-1:2005, 2005.
- [174] *Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products*, TAPPI T 402, 2013.
- [175] *Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus)*, TAPPI T 494, 2013.
- [176] *Bursting strength of paper*, TAPPI T 403, 2015.
- [177] *Internal bond strength (Scott type)*, TAPPI T 569, 2014.
- [178] *Short span compressive strength of containerboard*, TAPPI T 826, 2008.
- [179] *Oluk tabakası - Laboratuvarda oluklandırıldıktan sonra yüzey ezilme dayanımının tayini*, Türk Standartları Enstitüsü TS EN ISO 7263, 2013.
- [180] *Ring crush of paperboard (rigid support method)*, TAPPI T 822, 2011.
- [181] *Fluted edge crush of corrugating medium (flexible beam method)*, TAPPI T 824, 2014.
- [182] *Kağıt hamurları - Süzülebilirlik tayini - Bölüm 1: Schopper- Riegler metodu*, Türk Standartları Enstitüsü TS EN ISO 5267-1, 2001.

- [183] *Kâğıt ve karton - Kalınlık, yoğunluk ve özgül hacim tayini*, Türk Standartları Enstitüsü TS EN ISO 534, 2012.
- [184] *Physical testing of pulp handsheets*, TAPPI T 220, 2010.
- [185] *Kâğıt ve karton - Hava geçirgenliğinin tayini (orta derecede hava geçirgenliği olan mamuller için) - Bölüm 2: Schopper metodu*, Türk Standartları Enstitüsü TS ISO 5636-3, 2015.
- [186] M. Linde, E. L. Jakobsson, M. Galbe ve G. Zacchi, “Steam pretreatment of dilute H₂SO₄-impregnated wheat straw and SSF with low yeast and enzyme loadings for bioethanol production,” *Biomass and Bioenergy*, c. 32, sayı 4, ss. 326–332, 2008.
- [187] D. Fu ve G. Mazza, “Optimization of processing conditions for the pretreatment of wheat straw using aqueous ionic liquid,” *Bioresource Technology*, c. 102, sayı 17, ss. 8003–8010, 2011.
- [188] A. Tutuş, A. C. Ezici ve S. Ateş, “Chemical, morphological and anatomical properties and evaluation of cotton stalks (*Gossypium hirsutum* L.) in pulp industry,” *Scientific Research and Essays*, c. 5, sayı 12, ss. 1553–1560, 2010.
- [189] A. Tutuş ve M. Çiçekler, “Evaluation of common wheat stubbles (*Triticum aestivum* L.) for pulp and paper production,” *Drvna Industrija*, c. 67, sayı 3, ss. 271–279, 2016.
- [190] A. Tutuş, “Buğday sapı kâğıt hamuru verimi üzerine sodyum borhidrürün etkisi,” *II. Ulusal Bor Çalıştayı*, Ankara, Türkiye, 2008, ss. 303–310.
- [191] M. J. M. C. Barroca, P. J. T. S. Marques, I. M. Seco ve J. A. A. M. Castro, “Selectivity studies of oxygen and chlorine dioxide in the pre-delignification stages of a hardwood pulp bleaching plant,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, c. 40, sayı 24, ss. 5680–5685, 2001.
- [192] R. Kolakovic, “Nanofibrillar cellulose in drug delivery,” Doktora tezi, University of Helsinki, Helsinki, Finlandiya, 2013.
- [193] M. A. Khan, “Hydrolysis of hemicellulose by commercial enzyme mixtures,” Yüksek lisans tezi, Luleå University of Technology, Luleå, İsveç, 2010.
- [194] H. R. Sørensen, S. Pedersen, A. Viksø-Nielsen ve A. S. Meyer, “Efficiencies of designed enzyme combinations in releasing arabinose and xylose from wheat arabinoxylan in an industrial ethanol fermentation residue,” *Enzyme and Microbial Technology*, c. 36, sayı 5–6, ss. 773–784, 2005.
- [195] A. Isogai, T. Saito ve H. Fukuzumi, “TEMPO-oxidized cellulose nanofibers,” *Nanoscale*, c. 3, sayı 1, ss. 71–85, 2011.
- [196] M. Hirota, N. Tamura, T. Saito ve A. Isogai, “Oxidation of regenerated cellulose with NaClO₂ catalyzed by TEMPO and NaClO under acid-neutral conditions,” *Carbohydrate Polymers*, c. 78, sayı 2, ss. 330–335, 2009.
- [197] S. Coseri, G. Biliuta, L. F. Zemljic, J. S. Srndovic, P. T. Larsson, S. Strnad, T. Kreže, A. Naderi ve T. Lindström, “Correction: one-shot carboxylation of microcrystalline cellulose in the presence of nitroxyl radicals and sodium periodate,” *RSC Advances*, c. 5, sayı 117, ss. 96927–96927, 2015.
- [198] G. Biliuta, L. Fras, V. Harabagiu ve C. S., “Mild oxidation of cellulose fibers using dioxygen as ultimate oxidizing agent,” *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, c. 6, sayı 1, ss. 291–297, 2011.

- [199] K. A. Kristiansen, A. Potthast ve B. E. Christensen, "Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties," *Carbohydrate Research*, c. 345, sayı 10, ss. 1264–1271, 2010.
- [200] T. Nikolic, M. Kostic, J. Praskalo, Z. Petronijevic ve P. Skundric, "Sorption properties of periodate oxidized cotton," *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, c. 17, sayı 3, ss. 367–374, 2011.
- [201] B. Poyraz, R. Arslan, A. Akıncı ve A. Tozluoğlu, "Modifiye nanoselülozun kimyasal ve morfolojik analizi," *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, c. 19, sayı 1, ss. 39-47, 2018.
- [202] G. Rodionova, T. Saito, M. Lenes, Ø. Eriksen, Ø. Gregersen, R. Kuramae ve A. Isogai, "TEMPO-mediated oxidation of norway spruce and eucalyptus pulps: preparation and characterization of nanofibers and nanofiber dispersions," *Journal of Polymers and the Environment*, c. 21, sayı 1, ss. 207–214, 2013.
- [203] K. K. Pandey, "A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 71, sayı 12, ss. 1969–1975, 1999.
- [204] M. Poletto, V. Pistor ve A. J., "Structural characteristics and thermal properties of native cellulose," *Cellulose - Fundamental Aspects*, InTech, 2013.
- [205] T. N. Ang, G. C. Ngoh, A. S. M. Chua ve M. G. Lee, "Elucidation of the effect of ionic liquid pretreatment on rice husk via structural analyses," *Biotechnology for Biofuels*, c. 5, sayı 1, ss. 67, 2012.
- [206] K. Benhamou, A. Dufresne, A. Magnin, G. Mortha ve H. Kaddami, "Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time," *Carbohydrate Polymers*, c. 99, ss. 74–83, 2014.
- [207] K. Missoum, J. Bras ve M. N. Belgacem, "Organization of aliphatic chains grafted on nanofibrillated cellulose and influence on final properties," *Cellulose*, c. 19, sayı 6, ss. 1957–1973, 2012.
- [208] A. Kumar, Y. Singh Negi, V. Choudhary ve N. Kant Bhardwaj, "Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste," *Journal of Materials Physics and Chemistry*, c. 2, sayı 1, ss. 1–8, 2020.
- [209] H.-M. Ng, L. T. Sin, T.-T. Tee, S.-T. Bee, D. Hui, C.-Y. Low ve A. R. Rahmat, "Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers," *Composites Part B: Engineering*, c. 75, ss. 176–200, 2015.
- [210] B. Poyraz, A. Tozluoğlu, Z. Candan, A. Demir ve M. Yavuz, "Influence of PVA and silica on chemical, thermo-mechanical and electrical properties of celluclast-treated nanofibrillated cellulose composites," *International Journal of Biological Macromolecules*, c. 104, ss. 384–392, 2017.
- [211] G. E. Maciel, W. L. Kolodziejcki, M. S. Bertran ve B. E. Dale, "Carbon-13 NMR and order in cellulose," *Macromolecules*, c. 15, sayı 2, ss. 686–687, 1982.
- [212] X. Jia, Y. Chen, C. Shi, Y. Ye, M. Abid, S. Jabbar, P. Wang, X. Zeng ve T. Wu, "Rheological properties of an amorphous cellulose suspension," *Food Hydrocolloids*, c. 39, ss. 27–33, 2014.

- [213] K. O. Reddy, J. Zhang, J. Zhang ve A. V. Rajulu, "Preparation and properties of self-reinforced cellulose composite films from agave microfibrils using an ionic liquid," *Carbohydrate Polymers*, c. 114, ss. 537–545, 2014.
- [214] C. U. Maheswari, K. O. Reddy, E. Muzenda, B. R. Guduri ve A. V. Rajulu, "Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue – *Cocos nucifera* L.," *Biomass and Bioenergy*, c. 46, ss. 555–563, 2012.
- [215] A. Karppinen, "Rheology and flocculation of polymer-modified microfibrillated cellulose suspensions," Doktora tezi, Aalto University, Espoo, İspanya, 2014.
- [216] E. Saarikoski, T. Saarinen, J. Salmela ve J. Seppälä, "Flocculated flow of microfibrillated cellulose water suspensions: an imaging approach for characterisation of rheological behaviour," *Cellulose*, c. 19, sayı 3, ss. 647–659, 2012.
- [217] D. Liu, X. Chen, Y. Yue, M. Chen ve Q. Wu, "Structure and rheology of nanocrystalline cellulose," *Carbohydrate Polymers*, c. 84, sayı 1, ss. 316–322, 2011.
- [218] A. Karppinen, T. Saarinen, J. Salmela, A. Laukkanen, M. Nuopponen ve J. Seppälä, "Flocculation of microfibrillated cellulose in shear flow," *Cellulose*, c. 19, sayı 6, ss. 1807–1819, 2012.
- [219] I. Besbes, S. Alila ve S. Boufi, "Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content," *Carbohydrate Polymers*, c. 84, sayı 3, ss. 975–983, 2011.
- [220] E. Lasseuguette, D. Roux ve Y. Nishiyama, "Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp," *Cellulose*, c. 15, sayı 3, ss. 425–433, 2008.
- [221] J. E. Stone, A. M. Scallan ve B. Abrahamson, "Influence of beating on cell wall swelling and internal fibrillation," *Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa*, c. 71, ss. 687–694, 1971.
- [222] Z. Dang, J. Zhang ve A. J. Ragauskas, "Characterizing TEMPO-mediated oxidation of ECF bleached softwood kraft pulps," *Carbohydrate Polymers*, c. 70, sayı 3, ss. 310–317, 2007.
- [223] D. Ciolacu, F. Ciolacu ve V. I. Popa, "Amorphous cellulose—structure and characterization," *Cellulose Chemistry and Technology*, c. 45, sayı 1–2, ss. 13–21, 2011.
- [224] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee ve C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, c. 86, sayı 12–13, ss. 1781–1788, 2007.
- [225] C. P. Azubuike ve A. O. Okhamafe, "Physicochemical, spectroscopic and thermal properties of microcrystalline cellulose derived from corn cobs," *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, c. 1, sayı 1, ss. 9, 2012.
- [226] H. C. Chan, C. H. Chia, S. Zakaria, I. Ahmad ve A. Dufresne, "Production and characterisation of cellulose and nano-crystalline cellulose from kenaf core wood," *BioResources*, c. 8, sayı 1, ss. 785–794, 2012.
- [227] L. Szcześniak, A. Rachocki ve J. Tritt-Goc, "Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder," *Cellulose*, c. 15, sayı 3, ss. 445–451,

2008.

- [228] C.-F. Huang, J.-K. Chen, T.-Y. Tsai, Y.-A. Hsieh ve K.-Y. Andrew Lin, “Dual-functionalized cellulose nanofibrils prepared through TEMPO-mediated oxidation and surface-initiated ATRP,” *Polymer*, c. 72, ss. 395–405, 2015.
- [229] H. Fukuzumi, T. Saito, Y. Okita ve A. Isogai, “Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose,” *Polymer Degradation and Stability*, c. 95, sayı 9, ss. 1502–1508, 2010.
- [230] A. Codou, N. Guigo, L. Heux ve N. Sbirrazzuoli, “Partial periodate oxidation and thermal cross-linking for the processing of thermoset-cellulose composites,” *Composites Science and Technology*, c. 117, ss. 54–61, 2015.
- [231] T. Anjali, “Modification of carboxymethyl cellulose through oxidation,” *Carbohydrate Polymers*, c. 87, sayı 1, ss. 457–460, 2012.
- [232] S. Virtanen, J. Vartanen, H. Setälä, T. Tammelin ve S. Vuoti, “Modified nanofibrillated cellulose–polyvinyl alcohol films with improved mechanical performance,” *RSC Advances*, c. 4, sayı 22, ss. 11343, 2014.
- [233] Z. Zhang, “Chemical functionalization of nanofibrillated cellulose by alkoxysilanes: application to the elaboration of composites and foams,” Doktora tezi, Université Bordeaux, Bordeaux, Fransa, 2013.
- [234] A. Kumar, A. H. Ewing ve S. T. Wereley, “Optical tweezers for manipulating cells and particles,” *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, Boston, ABD:Springer US, 2014, ss. 1–8.
- [235] A. Dufresne, *Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials*, Berlin ve Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012.
- [236] K. Missoum, N. Belgacem, M. Krouit, C. Martin, S. Tapin-Lingua ve J. Bras, “Influence of fibrillation degree & surface grafting of micro-fibrillated cellulose on their rheological behaviour in aqueous suspension,” *International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry*, 2010, ss. 326–350.
- [237] S. Shafiei-Sabet, W. Y. Hamad ve S. G. Hatzikiriakos, “Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions,” *Langmuir*, c. 28, sayı 49, ss. 17124–17133, 2012.
- [238] T. Zimmermann, E. Pöhler ve T. Geiger, “Cellulose fibrils for polymer reinforcement,” *Advanced Engineering Materials*, c. 6, sayı 9, ss. 754–761, 2004.
- [239] T. Taniguchi ve K. Okamura, “New films produced from microfibrillated natural fibres,” *Polymer International*, c. 47, sayı 3, ss. 291–294, 1998.
- [240] A. Balea, N. Merayo, E. Fuente, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, A. Blanco ve C. Negro, “Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties,” *BioResources*, c. 11, sayı 2, 2016.
- [241] Ø. Eriksen, K. Syverud ve Ø. Gregersen, “The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper,” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, c. 23, sayı 3, ss. 299–304, 2008.
- [242] E. A. Hassan, M. L. Hassan ve K. Oksman, “Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse,” *Wood and Fiber Science*, c. 43, sayı 1, ss. 76–82, 2011.

- [243] M. Henriksson, L. A. Berglund, P. Isaksson, T. Lindström ve T. Nishino, “Cellulose nanopaper structures of high toughness,” *Biomacromolecules*, c. 9, sayı 6, ss. 1579–1585, 2008.
- [244] S. R. D. Petroudy, K. Syverud, G. Chinga-Carrasco, A. Ghasemian ve H. Resalati, “Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper,” *Carbohydrate Polymers*, sayı 99, ss. 311–318, 2014.
- [245] L. C. Viana, D. C. Potulski, G. I. B. de Muniz, A. S. de Andrade ve E. L. da Silva, “Nanofibrillated cellulose as an additive for recycled paper,” *Cerne*, c. 24, sayı 2, ss. 140–148, 2018.
- [246] I. González, S. Boufi, M. A. Pèlach, M. Alcalà, F. Vilaseca ve P. Mutjé, “Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulp,” *BioResources*, c. 7, sayı 4, 2012.
- [247] J. L. Sanchez-Salvador, A. Balea, M. C. Monte, C. Negro, M. Miller, J. Olson ve A. Blanco “Comparison of mechanical and chemical nanocellulose as additives to reinforce recycled cardboard,” *Scientific Reports*, c. 10, sayı 1, ss. 3778, 2020.
- [248] A. Balea, N. Merayo, E. Fuente, C. Negro, M. Delgado-Aguilar, Pere Mutje ve A. Blanco “Cellulose nanofibers from residues to improve liting and mechanical properties of recycled paper,” *Cellulose*, c. 25, sayı 2, ss. 1339–1351, 2018.
- [249] A. Salam, L. A. Lucia ve H. Jameel, “A novel cellulose nanocrystals-based approach to improve the mechanical properties of recycled paper,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, c. 1, sayı 12, ss. 1584–1592, 2013.
- [250] A. Tozluoğlu ve B. Poyraz, “Effects of cellulose micro/nanofibers as paper additives in kraft and kraft-NaBH₄ pulps,” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, c. 31, sayı 4, ss. 561–572, 2016.
- [251] A. Koubaa ve Z. Koran, “Measure of the internal bond strength of paper/board,” *TAPPI Journal*, c. 78, sayı 3, ss. 103–111, 1995.
- [252] P. Shallhorn, S. Ju ve N. Gurnagul, “A model for short-span compressive strength of paperboard,” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, c. 19, sayı 2, ss. 130–134, 2004.
- [253] A. Balea, J. L. Sanchez-Salvador, M. C. Monte, N. Merayo, C. Negro ve A. Blanco, “In situ production and application of cellulose nanofibers to improve recycled paper production,” *Molecules*, c. 24, sayı 9, 2019.
- [254] P. Sheikhi, G. Asadpour, S. M. Zabihzadeh ve N. Amoe, “An optimum mixture of virgin bagasse pulp and recycled pulp (OCC) for manufacturing fluting paper,” *BioResources*, c. 8, sayı 4, 2013.
- [255] M. Sarkhosh Rahmani ve F. Talaeipoor, “Study on production of fluting paper from wheat straw soda – AQ pulp and OCC pulp blends,” *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, c. 26, sayı 2, ss. 387–397, 2011.
- [256] A. Ghasemian, M. Ghaffari ve A. Ashori, “Strength-enhancing effect of cationic starch on mixed recycled and virgin pulps,” *Carbohydrate Polymers*, c. 87, sayı 2, ss. 1269–1274, 2012.
- [257] S. R. Masrol, M. Ibrahim, S. Adnan, A. Syauqi, R. Raub, S. Razak ve S. Zain, “Characteristics of linerboard and corrugated medium paper made from durian rinds chemi-mechanical pulp,” *MATEC Web of Conferences*, c. 51, sayı 02007,

2016.

- [258] Y. Biricik, "Effect of cellulase treatment of long fiber fraction on strength properties of recycled corrugated medium," *African Journal of Biotechnology*, c. 11, sayı 58, 2012.
- [259] M. Zanuttini, T. McDonough, C. Courchene ve P. Mocchiutti, "Upgrading OCC and recycled liner pulps by medium-consistency ozone treatment," *TAPPI Journal*, c. 6, sayı 2, ss. 3–8, 2007.
- [260] A. Vishtal, P. Rousu, T. Hultholm, K. Turku, P. Paananen ve J. Käyhkö, "Drainage and retention enhancement of a wheat straw-containing pulp furnish using microparticle retention aids," *BioResources*, c. 6, sayı 1, ss. 791-806, 2011.
- [261] Anonim, (2017). *Conventional Water Treatment: Coagulation and Filtration*. [Online] Erişim: <https://www.safewater.org/fact-sheets-1/2017/1/23/conventional-water-treatment>
- [262] L. Boinovich, "DLVO forces in thin liquid films beyond the conventional DLVO theory," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, c. 15, sayı 5, ss. 297–302, 2010.
- [263] Anonim. (2018). *Chemistry Glossary*. [Online] Erişim: <https://glossary.periodni.com>
- [264] K. Pate ve P. Safier, "Chemical metrology methods for CMP quality," *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, Elsevier, 2016, ss. 299–325.
- [265] R. Prathapan, R. Thapa, G. Garnier ve R. F. Tabor, "Modulating the zeta potential of cellulose nanocrystals using salts and surfactants," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, c. 509, ss. 11–18, 2016.
- [266] K. Stana-Kleinschek ve V. Ribitsch, "Electrokinetic properties of processed cellulose fibers," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, c. 140, sayı 1–3, ss. 127–138, 1998.
- [267] M. A. Hubbe ve R. A. Gill, "Fillers for papermaking: a review of their properties, usage practices, and their mechanistic role," *BioResources*, c. 11, sayı 1, 2016.
- [268] L. Xiao, J. Salmi, J. Laine ve P. Stenius, "Paper chemistry," *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, c. 24, sayı 2, ss. 148–157, 2009.
- [269] G. Shefet ve D. Ben-Ghedalia, "Effect of ozone and sodium hydroxide treatments on the degradability of cotton straw monosaccharides by rumen microorganisms," *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, c. 15, sayı 1, ss. 47–51, 1982.
- [270] M. M. Á. D. Maciel, K. C. C. de C. Benini, H. J. C. Voorwald ve M. O. H. Cioffi, "Obtainment and characterization of nanocellulose from an unwoven industrial textile cotton waste: Effect of acid hydrolysis conditions," *International Journal of Biological Macromolecules*, c. 126, ss. 496–506, 2019.
- [271] M. A. Martins, E. M. Teixeira, A. C. Corrêa, M. Ferreira ve L. H. C. Mattoso, "Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers," *Journal of Materials Science*, c. 46, sayı 24, ss. 7858–7864, 2011.
- [272] E. de Moraes Teixeira, A. C. Corrêa, A. Manzoli, F. de Lima Leite, C. R. de Oliveira ve L. H. C. Mattoso, "Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers," *Cellulose*, c. 17, sayı 3, ss. 595–606, 2010.

- [273] M. Mariño, L. Lopes da Silva, N. Durán ve L. Tasic, “Enhanced materials from nature: Nanocellulose from Citrus Waste,” *Molecules*, c. 20, sayı 4, ss. 5908–5923, 2015.
- [274] A. Salama, N. Shukry ve M. El-Sakhawy, “Carboxymethyl cellulose-g-poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) hydrogel as adsorbent for dye removal,” *International Journal of Biological Macromolecules*, c. 73, ss. 72–75, 2015.
- [275] H.-Y. Yu, D.-Z. Zhang, F.-F. Lu ve J. Yao, “New approach for single-step extraction of carboxylated cellulose nanocrystals for their use as adsorbents and flocculants,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, c. 4, sayı 5, ss. 2632–2643, 2016.
- [276] V. H. Sangeetha, T. O. Varghese ve S. K. Nayak, “Isolation and characterisation of nanofibrillated cellulose from waste cotton: effects on thermo-mechanical properties of polylactic acid/MA-g-SEBS blends,” *Iranian Polymer Journal*, c. 28, sayı 8, ss. 673–683, 2019.
- [277] W. Wang, T. Liang, H. Bai, W. Dong ve X. Liu, “All cellulose composites based on cellulose diacetate and nanofibrillated cellulose prepared by alkali treatment,” *Carbohydrate Polymers*, c. 179, ss. 297–304, 2018.
- [278] S. Thambiraj ve D. Ravi Shankaran, “Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton,” *Applied Surface Science*, c. 412, ss. 405–416, 2017.
- [279] K. Rahbar Shamskar, H. Heidari ve A. Rashidi, “Preparation and evaluation of nanocrystalline cellulose aerogels from raw cotton and cotton stalk,” *Industrial Crops and Products*, c. 93, ss. 203–211, 2016.
- [280] T. Theivasanthi, F. L. Anne Christma, A. J. Toyin, S. C. B. Gopinath ve R. Ravichandran, “Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose,” *International Journal of Biological Macromolecules*, c. 109, ss. 832–836, 2018.
- [281] J. P. S. Morais, M. de F. Rosa, M. de sá M. de Souza Filho, L. D. Nascimento, D. M. do Nascimento ve A. R. Cassales, “Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter,” *Carbohydrate Polymers*, c. 91, sayı 1, ss. 229–235, 2013.
- [282] Y. Wang, X. Wei, J. Li, Q. Wang, F. Wang ve L. Kong, “Homogeneous isolation of nanocellulose from cotton cellulose by high pressure homogenization,” *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, c. 1, sayı 5, ss. 49–52, 2013.
- [283] Y. Wang, X. Wei, J. Li, F. Wang, Q. Wang, Y. Zhang ve L. Kong, “Homogeneous isolation of nanocellulose from eucalyptus pulp by high pressure homogenization,” *Industrial Crops and Products*, c. 104, ss. 237–241, 2017.
- [284] Y. Wang, X. Wei, J. Li, F. Wang, Q. Wang, J. Chen ve L. Kong, “Study on nanocellulose by high pressure homogenization in homogeneous isolation,” *Fibers and Polymers*, c. 16, sayı 3, ss. 572–578, 2015.
- [285] M. A. Hubbe, O. J. Rojas, L. A. Lucia ve M. Sain “Cellulosic nanocomposites: a review,” *BioResources*, c. 3, sayı 3, ss. 929–980, 2008.
- [286] A. F. Lourenço, D. Godinho, J. A. F. Gamelas, P. Sarmiento ve P. J. T. Ferreira, “Carboxymethylated cellulose nanofibrils in papermaking: influence on filler retention and paper properties,” *Cellulose*, c. 26, sayı 5, ss. 3489–3502, 2019.

- [287] M. He, B. U. Cho ve J. M. Won, “Effect of precipitated calcium carbonate - cellulose nanofibrils composite filler on paper properties,” *Carbohydrate Polymers*, c. 136, ss. 820–825, 2016.
- [288] M. Delgado-Aguilar, I. González, M. A. Pèlach, E. De La Fuente, C. Negro ve P. Mutjé, “Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition,” *Cellulose*, c. 22, sayı 1, ss. 789–802, 2015.
- [289] T. Kang ve H. Paulapuro, “Effect of external fibrillation on paper strength,” *Pulp&Paper:Canada*, c. 107, sayı 7-8, ss. 51–54, 2006.
- [290] I. González, M. Alcalá, G. Arbat, F. Vilaseca ve P. Mutjé, “Suitability of rapeseed chemithermomechanical pulp as raw material in papermaking,” *BioResources*, c. 8, sayı 2, 2013.
- [291] N. V. Ehman, F. Felissia, Q. Tarrés, M. Vallejos, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé ve M. Area, “Effect of nanofiber addition on the physical–mechanical properties of chemimechanical pulp handsheets for packaging,” *Cellulose*, c. 27, sayı 18, ss. 10811–10823, 2020.
- [292] M. Ankerfors, “Microfibrillated cellulose: energy-efficient preparation techniques and applications in paper,” Lisans tezi, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, İsveç, 2015.
- [293] J. C. Da Silva, “Biorefinery of lignocellulosic materials: novel products, methods and applications of forest and agricultural feedstocks,” Doktora tezi, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brezilya, 2015.
- [294] H. Fukuzumi, T. Saito ve A. Isogai, “Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties,” *Carbohydrate Polymers*, c. 93, sayı 1, ss. 172–177, 2013.
- [295] A. B. Fall, A. Burman ve L. Wågberg, “Cellulosic nanofibrils from eucalyptus, acacia and pine fibers,” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, c. 29, sayı 1, ss. 176–184, 2014.
- [296] M. S. Toivonen, S. Kurki-Suonio, F. H. Schacher, S. Hietala, O. J. Rojas ve O. Ikkala, “Water-resistant, transparent hybrid nanopaper by physical cross-linking with chitosan,” *Biomacromolecules*, c. 16, sayı 3, ss. 1062–1071, 2015.
- [297] M. Shimizu, T. Saito ve A. Isogai, “Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions,” *Journal of Membrane Science*, c. 500, ss. 1–7, 2016.
- [298] I. González, M. Alcalà, G. Chinga-Carrasco, F. Vilaseca, S. Boufi ve P. Mutjé, “From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties,” *Cellulose*, c. 21, sayı 4, ss. 2599–2609, 2014.
- [299] S. Boufi, I. González, M. Delgado-Aguilar, Q. Tarrés, M. À. Pèlach ve P. Mutjé, “Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: a review,” *Carbohydrate Polymers*, c. 154, ss. 151–166, 2016.
- [300] F. Carrasco, P. Mutjé ve M. A. Pélach, “Refining of bleached cellulosic pulps: characterization by application of the colloidal titration technique,” *Wood Science and Technology*, c. 30, sayı 4, 1996.
- [301] C. Campano, N. Merayo, A. Balea, Q. Tarrés, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, C.

Negro, Á. Blanco, “Mechanical and chemical dispersion of nanocelluloses to improve their reinforcing effect on recycled paper,” *Cellulose*, c. 25, sayı 1, ss. 269–280, 2018.

- [302] K. L. Spence, R. A. Venditti, O. J. Rojas, Y. Habibi ve J. J. Pawlak, “The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications,” *Cellulose*, c. 17, sayı 4, ss. 835–848, 2010.

