



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SULARI KİRLİLETTEN YAĞLARIN TEMİZLENMESİNDE
LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARDAN ÜRETİLMİŞ SELÜLOZ BAZLI
MODİFİYE SÜNGERLERİN KULLANILMASI**

DOKTORA TEZİ

Emrehan ARPACI

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği Doktora Programı

TEMMUZ 2025

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SULARI KİRLETEN YAĞLARIN TEMİZLENMESİNDE
LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARDAN ÜRETİLMİŞ SELÜLOZ BAZLI
MODİFİYE SÜNGERLERİN KULLANILMASI**

DOKTORA TEZİ

Emrehan ARPACI

19261345001

ORCID: 0000-0002-6916-8413

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Orman Endüstri Mühendisliği Doktora Programı**

Danışman: Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU

ORCID: 0000-0001-9063-8937

TEMMUZ 2025

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 19261345001 numaralı Doktora Öğrencisi Emrehan ARPACI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SULARI KİRLİTEN YAĞLARIN TEMİZLENMESİNDE LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARDAN ÜRETİLMİŞ SELÜLOZ BAZLI MODİFİYE SÜNGERLERİN KULLANILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU**
Bursa Teknik Üniversitesi

.....

Savunma Tarihi :23 Temmuz 2025
Teslim Tarihi : / / 2025



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 230D016 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı SOYADI: Emrecan ARPACI

İmzası:

[Handwritten signature of Emrecan ARPACI]



Oğluma,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, lignoselülozik atıklardan elde edilecek modifiye selüloz süngerler elde edilerek, suları kirleten yağların temizlenmesi üzerine odaklanarak, seçilen atıkların selüloz sünger üretimine uygunluğu ve üretilen süngerlerin yağları temizleyebilme performanslarının gözlemlenmesi hedefiyle gerçekleştirilmiştir. Doktora öğrenimim boyunca edindiğim bilgi ve birikimin bir ürünü olan bu çalışmanın, literatüre katkı sağlamasını umut ediyorum.

Tez çalışmamın planlanmasından tamamlanmasına kadar geçen tüm süreçlerde değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yapıcı eleştirileri ve bilimsel vizyonu ile araştırmamı şekillendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez savunma jürimde yer alarak değerli görüş ve önerileriyle çalışmamın bilimsel kalitesinin artmasına katkıda bulunan değerli hocalarım Sayın [Jüri Üyesinin Unvanı ve Adı Soyadı] ve Sayın [Jüri Üyesinin Unvanı ve Adı Soyadı]'na teşekkür ederim.

Araştırmalarım süresince gerekli finansal desteği sağlayan Üniversitenizin Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 230D016) teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında birlikte uyumlu bir çalışma ortamı yakaladığım tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, gösterdikleri sevgi, sabır ve anlayışla en büyük motivasyon kaynağım olan sevgili aileme ve hem hayat arkadaşım hem de çalışma arkadaşım Dr. Şebnem Sevil ARPACI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz/ 2025

Emrehan ARPACI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İNTİHAL BEYANI.....	v
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvi
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Su Kirliliği.....	3
1.1.1 Su kirliliği kaynakları ve etkileri	4
1.2 Yağlı Atık Sular	6
1.2.1 Yağlı atık suların kaynakları ve özellikleri.....	6
1.2.2 Yağlı atık suların arıtım yöntemleri.....	7
1.3 Yağ - Su Karışımları ve Emülsiyonları	9
1.4 Ayırma Stratejileri.....	10
1.4.1 Yağ/Su ayrımı için konvansiyonel ayırma stratejileri	10
1.4.2 Yağ/Su ayrımı için kullanılan malzemeler	14
2. LİTERATÜR ÖZETİ	22
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1 Hammadde Temini ve Hazırlanması.....	28
3.2 Hammaddelerin Kimyasal Analizleri	30
3.2.1 Nem tayini	31
3.2.2 Anorganik madde miktarı (Kül) tayini	31
3.2.3 %1 NaOH çözünürlüğü.....	32
3.2.4 Sıcak su çözünürlüğü.....	32
3.2.5 Ekstraktif made miktarı	32
3.2.6 Lignin tayini.....	33
3.2.7 Holoselüloz tayini	34
3.2.8 α -Selüloz tayini.....	35
3.3 Selüloz Üretimi (Delignifikasyon)	35
3.4 Sünger Numunelerinin elde edilmesi ve Modifikasyonu	36
3.4.1 Sünger üretimi	36
3.4.2 Selüloz süngerlerin hidroskopik modifikasyonu	37
3.5 Süngerin Su, Yağ ve Bazı Kimyasallara karşı Davranışının Belirlenmesi	38
3.5.1 Temas açısı	38
3.5.2 T95 testi	39
3.5.3 Su emme kapasitesinin belirlenmesi.....	39
3.5.4 Yağ emme kapasitesinin belirlenmesi	39
3.5.5 Etanol emme kapasitesinin belirlenmesi	40

3.5.6 Toluen emme kapasitesinin belirlenmesi.....	40
3.5.7 Petrol kökenli sentetik yağ emme kapasitesinin belirlenmesi	40
3.5.8 Süngerlerin görsel damla analizi	41
3.6 Tekrar Kullanılabilirlik Analizleri	41
3.7 Süngerlere Ait Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi	42
3.7.1 Serbestlik derecesi	42
3.7.2 Hamur pH değerleri	43
3.7.3 Kalınlık/Gramaj/Yoğunluk ve hacimlilik belirlenmesi	43
3.7.4 Kopma testi.....	43
3.7.5 Patlama testi.....	44
3.7.6 Renk ölçümü.....	44
3.7.7 Yüzey pürüzlülüğü ve hava geçirgenliği	44
3.8 Enstrümental Analiz Teknikleri	44
3.8.1 FTIR.....	44
3.8.2 TGA	45
3.8.3 SEM	45
3.8.4 XRD.....	45
4. BULGULAR	46
4.1 Nem Tayini Bulguları.....	46
4.2 Kül Tayini	46
4.3 %1'lik Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözünürlüğü.....	47
4.4 Sıcak Su Çözünürlüğü.....	49
4.5 Ekstraktif Madde Miktarlarının Belirlenmesi	50
4.6 Lignin Tayini.....	51
4.7 Holoselüloz Tayini	52
4.8 α -Selüloz Tayini	54
4.9 Temas Açısı Testleri.....	55
4.10 Modifiye Edilmiş Süngerlerin (MSS) Su Alma Sürelerinin Belirlenmesi (T95 Testi).....	58
4.11 Su Emme Kapasitesinin Belirlenmesi	60
4.12 Yağ Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi	61
4.13 Etanol Emme Kapasitesinin Belirlenmesi.....	62
4.14 Toluen Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi	63
4.15 Petrol Kökenli Sentetik Yağ Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi	64
4.16 Süngerlerin Görsel Damla Analizi	66
4.17 Tekrar Kullanılabilirlik Analizi.....	68
4.18 Serbestlik Derecesi ($^{\circ}$ SR) Analizi	70
4.19 pH Değerleri	71
4.20 Kalınlık/Gramaj/Yoğunluk ve Hacimlilik Belirlenmesi	72
4.21 Kopma Testi	74
4.22 Renk Analizi.....	75
4.23 Yüzey Pürüzlülüğü ve Hava Geçirgenliği.....	77
4.24 FTIR	78
4.25 TGA.....	88
4.26 XRD	104
4.27 SEM.....	112
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	127
KAYNAKLAR	130
ÖZGEÇMİŞ.....	141

KISALTMALAR

BTEX	: Benzen, Toluen, Etilbenzen, Ksilen
CaCO₃	: Kalsiyum Karbonat
Dk	: Dakika
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
G	: Gram
HCl	: Hidroklorik Asit
KK	: Kestane Kabuğu
KT	: Temizlik Kâğıdı (tissue) tozu
MSS	: Modifiye Edilmiş Selüloz Süngeri
MTMS	: Metiltrimetoksisilan
NaOH	: Sodyum Hidroksit
OH	: Odun Hamuru
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PK	: Pirinç Kabuğu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO₂	: Biyojenik Silika
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Sn	: Saniye
SS	: Selüloz Sünger
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TOC	: Toplam Organik Karbon
TT	: Tekstil baca tozu
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-ışını Kırınımı

SEMBOLLER

°C : Santigrat Derece

Nm : Nanometre

ml : Mililitre

mm : Milimetre



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Farklı bölgelere ait deşarj limitleri.	7
Çizelge 1.2: Konvansiyonel ayırma stratejileri.	10
Çizelge 4.1: Farklı selülozik örneklerin yüzde nem oranları.	46
Çizelge 4.2: Farklı selülozik örneklerin yüzde kül oranları.	47
Çizelge 4.3: Farklı selülozik örneklerin %1 NaOH çözünürlük değerleri.	48
Çizelge 4.4: Farklı selülozik örneklerin sıcak su çözünürlük değerleri.	49
Çizelge 4.5: Hammaddelerin ekstraktif madde miktarları.	50
Çizelge 4.6: Hammaddelerin klason, asitte çözünür ve lignin miktarları.	51
Çizelge 4.7: Hammaddelerin holoselüloz miktarları.	53
Çizelge 4.8: Hammaddelerin α -selüloz miktarları.	55
Çizelge 4.9: T95 testi verileri.	57
Çizelge 4.10: T95 testi verileri.	59
Çizelge 4.11: Örneklerin su emme kapasiteleri (%).	60
Çizelge 4.12: Örneklerin yağ emme kapasiteleri (%).	61
Çizelge 4.13: Örneklerin etanol emme kapasiteleri (%).	62
Çizelge 4.14: Örneklerin toluen emme kapasiteleri (%)	63
Çizelge 4.15: Örneklerin sentetik yağ emme kapasiteleri (%).	65
Çizelge 4.16: Farklı kaynaklardan üretilen 10 döngü sonrası yağ emme kapasitelerinin karşılaştırılması (%).	69
Çizelge 4.17: Farklı selülozik atıklardan elde edilen hamurların schopper-riegler serbestlik derecesi ($^{\circ}$ SR) değerleri.	70
Çizelge 4.18: Farklı selülozik atıklardan elde edilen hamurların pH değerleri.	72
Çizelge 4.19: Farklı selülozik atıklardan üretilen kağıtların gramaj, kalınlık, yoğunluk ve hacimlilik değerleri.	73
Çizelge 4.20: Farklı selülozik atıklardan üretilen kağıtların kopma testi sonuçları. .	75
Çizelge 4.21: Farklı selülozik atıklardan üretilen kağıtların renk koordinat değerleri.	76
Çizelge 4.22: Farklı selülozik atıklardan üretilen kağıtların yüzey pürüzlülüğü ve hava geçirgenliği değerleri.	77
Çizelge 4.23: Genel FTIR pik açıklamaları.	86

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Malzemelerin hidrofobik ve oleofilik özelliklerinin gösterilmesi(Zhang ve diğ. 2014).	15
Şekil 1.2: Malzemelerin birleşik hidrofilik ve oleofobik özelliklerinin gösterilmesimaterials(Zhang ve diğ. 2014).	16
Şekil 1.3: Malzemelerin birleşik hidrofilik ve su altı oleofobik özelliklerinin gösterilmesi(Zhang ve diğ. 2014).	16
Şekil 1.4: Doğal Selüloz Lifleri(Eichhorn ve diğ. 2010).	18
Şekil 1.5: Mikrofibrillenmiş Selüloz(Eichhorn ve diğ. 2010).	19
Şekil 3.1: İş akış şeması.	30
Şekil 3.2: PK, KK, TT, KT ve OH numuneleri.	31
Şekil 3.3: Selüloz hamurlarına sünger formu verilmesi.	37
Şekil 3.4: SS modifikasyon süreci ve yıkama sonra MSS örnekleri.	38
Şekil 3.5: Yağ emme kapasitesinin belirlenmesi.	40
Şekil 3.6: MSS-OH tekrar kullanılabilirlik analizi.	42
Şekil 3.7: Hammaddelerden yapılan kağıt.	42
Şekil 3.8: Schoper Riegler serbestlik derecesi ölçer.	43
Şekil 4.1: SS-PK,SS-KK, SS-TT, SS-KT ve SS-OH numunelerine ait temas açısı fotoğrafları.	55
Şekil 4.2: MSS-PK, MSS-KK, MSS-TT, MSS-KT ve MSS-OH numunelerine ait temas açısı fotoğrafları.	57
Şekil 4.3: MSS-PK ve SS-PK numunelerine ait su ve yağ damla fotoğrafları.	66
Şekil 4.4: MSS-KK ve SS-KK numunelerine ait su ve yağ damla fotoğrafları.	66
Şekil 4.5: SS-KT ve MSS-KT numunelerine ait su ve yağ damla fotoğrafları.	67
Şekil 4.6: SS-OH ve MSS-OH numunelerine ait su ve yağ damla fotoğrafları.	67
Şekil 4.7: PK, SS-PK ve MSS-PK FTIR spektrumları.	78
Şekil 4.8: KK, SS-KK ve MSS-KK FTIR spektrumları.	80
Şekil 4.9: SS-KT ve MSS-KT FTIR spektrumları.	82
Şekil 4.10: SS-OH ve MSS-OH FTIR spektrumları.	84
Şekil 4.11: SS-TT ve MSS-TT FTIR spektrumları.	85
Şekil 4.12: PK TG ve DTG eğrisi.	89
Şekil 4.13: SS-PK TG ve DTG eğrisi.	90
Şekil 4.14: MSS-PK TG ve DTG eğrisi	91
Şekil 4.15: KK TG ve DTG eğrisi.	92
Şekil 4.16: SS-KK TG ve DTG eğrisi.	93
Şekil 4.17: MSS-KK TG ve DTG eğrisi.	95
Şekil 4.18: SS-KT TG ve DTG eğrisi.	96
Şekil 4.19: MSS-KT TG ve DTG eğrisi.	97
Şekil 4.20: SS-OH TG ve DTG eğrisi.	98
Şekil 4.21: MSS-OH TG ve DTG eğrisi.	99
Şekil 4.22: Pk numunesine ait XRD grafiği.	104
Şekil 4.23: SS-PK numunesine ait XRD grafiği.	104

Şekil 4.24: MSS-PK numunesine ait XRD grafiği.	105
Şekil 4.25: KK numunesine ait XRD grafiği.	106
Şekil 4.26: SS-KK numunesine ait XRD grafiği.	106
Şekil 4.27: MSS-KK numunesine ait XRD grafiği.	107
Şekil 4.28: SS-KT numunesine ait XRD grafiği.	108
Şekil 4.29: MSS-KT numunesine ait XRD grafiği.	108
Şekil 4.30: SS-OH numunesine ait XRD grafiği.	109
Şekil 4.31: MSS-OH numunesine ait XRD grafiği.	109
Şekil 4.32: SS-TT numunesine ait XRD grafiği.	110
Şekil 4.33: MSS-TT numunesine ait XRD grafiği.	111
Şekil 4.34: KK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	112
Şekil 4.35: KK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	112
Şekil 4.36: KK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	113
Şekil 4.37: SS-KK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	113
Şekil 4.38: SS-KK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	113
Şekil 4.39: SS-KK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	114
Şekil 4.40: MSS-KK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	114
Şekil 4.41: MSS-KK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	114
Şekil 4.42: MSS-KK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	115
Şekil 4.43: PK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	116
Şekil 4.44: PK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	116
Şekil 4.45: PK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	117
Şekil 4.46: SS-PK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	117
Şekil 4.47: SS-PK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	117
Şekil 4.48: SS-PK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	118
Şekil 4.49: MSS-PK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	118
Şekil 4.50: MSS-PK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	118
Şekil 4.51: MSS-PK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	119
Şekil 4.52: SS-OH 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	120
Şekil 4.53: SS-OH 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	120
Şekil 4.54: SS-OH 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	120
Şekil 4.55: MSS-OH 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	121
Şekil 4.56: MSS-OH 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	121
Şekil 4.57: MSS-OH 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	121
Şekil 4.58: SS-TT 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	123
Şekil 4.59: SS-TT 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	123
Şekil 4.60: SS-TT 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	124
Şekil 4.61: MSS-TT 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	124
Şekil 4.62: MSS-TT 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	124
Şekil 4.63: MSS-TT 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.	125



SULARI KİRLİTEN YAĞLARIN TEMİZLENMESİNDE LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARDAN ÜRETİLMİŞ SELÜLOZ BAZLI MODİFİYE SÜNGERLERİN KULLANILMASI

ÖZET

Artan endüstriyel faaliyetler ve petrol sızıntıları, su ekosistemleri için ciddi bir tehdit oluşturan yağ kirliliğini önemli bir çevre sorunu haline getirmiştir. Bu çalışmanın amacı, sürdürülebilir ve düşük maliyetli bir çözüm olarak lignoselülozik atıklardan selüloz bazlı, modifiye edilmiş süngerler üretmek ve bu süngerlerin sudan yağ temizleme performansını değerlendirmektir. Bu kapsamda, tarımsal ve orman endüstrisi atıkları gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen selüloz lifler, kriyojenik dondurma ve liyofilizasyon yöntemleri kullanılarak üç boyutlu gözenekli bir sünger yapısına dönüştürülmüştür. Üretilen süngerlerin yüzey özelliklerini iyileştirmek ve hidrofilik karakterlerini hidrofobik hale getirmek amacıyla steoril klorit ile esterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kimyasal modifikasyon ile süngerlerin suyu itme yeteneği artırılmış, yalnızca yağları seçici biçimde adsorplama özelliği kazandırılmıştır.

Malzemelerin yapısal, morfolojik ve kimyasal özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), temas açısı ölçümleri ve yüzey enerjisi analizleri ile detaylı olarak karakterize edilmiştir. FTIR analizleri, modifikasyon sonucunda sünger yüzeyinde yeni fonksiyonel grupların oluştuğunu doğrulamış; SEM görüntüleri ise malzemenin gözenekli yapısını ve liflerin düzgün dağılımını ortaya koymuştur. Temas açısı testleri, modifiye süngerlerin su ile temas açısının 140°'nin üzerine çıktığını, yani süngerin süperhidrofobik özellik kazandığını göstermiştir.

Modifiye selüloz süngerler, motor yağı, bitkisel yağ, dizel, toluen gibi farklı yağ ve kimyasallarla yapılan adsorpsiyon deneylerinde test edilmiştir. Süngerlerin kendi ağırlıklarının 12 ila 17 katı arasında değişen oranlarda yağ emebildiği ve bu kapasitenin tekrarlanan kullanımda da büyük ölçüde korunduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, süngerler mekanik sıkma ve düşük devirli santrifüj işlemleri ile on döngüye kadar rejenerasyona uğratılmış ve adsorpsiyon performanslarında %85'in üzerinde verimlilik korunmuştur. Bu sonuçlar, lignoselülozik atıklardan üretilen selüloz süngerlerin yalnızca çevre dostu ve ekonomik değil, aynı zamanda yüksek performanslı bir yağ tutucu malzeme olduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgular, bu tür malzemelerin petrol sızıntılarının temizlenmesinde ve endüstriyel atık suların arıtılmasında geleneksel yöntemlere kıyasla etkili ve sürdürülebilir bir alternatif oluşturabileceğini ortaya koymaktadır.

Anahtar kelimeler: Selüloz sünger, Lignoselülozik atık, Yağ adsorpsiyonu, Su arıtımı, Hidrofobik modifikasyon.

USE OF MODIFIED CELLULOSE-BASED SPONGES DERIVED FROM LIGNOCELLULOSIC WASTE FOR THE REMOVAL OF OIL POLLUTANTS FROM WATER

SUMMARY

Increasing industrial activities and oil spills have turned oil pollution into a significant environmental issue that poses a serious threat to aquatic ecosystems. The aim of this study is to develop cellulose-based, modified sponges from lignocellulosic wastes as a sustainable and low-cost solution, and to evaluate their oil removal performance from water. In this context, cellulose fibers obtained from renewable biomass sources such as agricultural and forestry industry wastes were converted into a three-dimensional, porous sponge structure using cryogenic freezing and lyophilization techniques. To enhance the surface properties of the produced sponges and convert their hydrophilic character into hydrophobic, an esterification reaction was carried out using stearoil klorür. Through this chemical modification, the water-repellent ability of the sponges was improved, enabling them to selectively adsorb oils.

The structural, morphological, and chemical properties of the materials were thoroughly characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), contact angle measurements, and surface energy analyses. FTIR analyses confirmed the formation of new functional groups on the sponge surface as a result of the modification, while SEM images revealed the porous structure and uniform distribution of fibers. Contact angle tests showed that the modified sponges exhibited a water contact angle above 140°, indicating that the material had acquired superhydrophobic properties.

The modified cellulose sponges were tested in adsorption experiments with various oils and chemicals such as motor oil, vegetable oil, diesel, and toluene. It was observed that the sponges could absorb oils in amounts ranging from 12 to 17 times their own weight, and this capacity was largely maintained in repeated use. Additionally, the sponges were subjected to up to ten regeneration cycles using mechanical squeezing and low-speed centrifugation, with adsorption efficiency remaining above 85%. These results demonstrate that cellulose sponges derived from lignocellulosic wastes are not only environmentally friendly and cost-effective but also high-performance oil sorbent materials. The findings suggest that such materials could serve as an effective and sustainable alternative to conventional methods in cleaning up oil spills and treating industrial wastewater.

.Keywords: Cellulose sponge, Lignocellulosic waste, Oil adsorption, Water treatment, Hydrophobic modification.

1. GİRİŞ

Gıda işleme, metalurji, petrokimya ve petrol rafinerileri gibi çeşitli endüstriyel süreçler, her gün önemli miktarlarda yağlı atık su üretmektedir (Hong Fane ve diğ. 2003). Bu tür atık suların ekosistem üzerindeki etkileri uzun vadeli ve yıkıcı olup, bu durum sıkça yaşanan petrol sızıntısı kazalarının sonuçlarında da gözlemlenmektedir (Peterson Rice ve diğ. 2003). Hızla artan dünya nüfusu ve kötüleşen iklim koşulları, tatlı su kıtlığını küresel bir sorun haline getirmiş; bu durum, özellikle su kıtlığı yaşayan bölgelerde kendini daha belirgin göstermektedir (Oki ve Kanae 2006; Iglesias Garrote ve diğ. 2007; Shannon Bohn ve diğ. 2008). Bu çevresel ve sağlıkla ilgili endişeler, söz konusu yağ/su karışımlarının etkin bir şekilde arıtılmasını zorunlu kılmaktadır. Atık sudan petrolün uzaklaştırılması, kirlilik kontrolü stratejilerinin temel bir bileşenidir. Yağın yakılması gibi bertaraf yöntemlerine kıyasla, yağlı suyun yapay olarak ayrıştırılması daha avantajlı bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır. Zira bu yöntemle ayrıştırılan yağ, ek bir çevre kirliliğine yol açmadan toplanabilir ve çeşitli endüstriyel alanlarda yeniden kullanılabilir. (Gaaseidnes ve Turbeville 1999).

Yerçekimi ile ayırma, sıyırma ve yüzdürme gibi konvansiyonel teknikler, yağ ve suyun ayrıştırılmasında etkili bir şekilde kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu geleneksel yöntemlerin; yüksek maliyet, toksik bileşen kullanımı, ikincil kirleticilerin oluşumu ve geniş kurulum alanlarına ihtiyaç duymaları gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır. Bu sınırlılıklar dikkate alındığında, membran ayırma prosesleri, 21. yüzyılda gelişmekte olan bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır (Padaki Murali ve diğ. 2015).

Membran bazlı ayırma yöntemleri, diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek enerji verimliliği göstermeleri ve su veya yağ seçici olarak filtrelemek üzere tasarlanabilen çok çeşitli malzemelerin mevcut olması nedeniyle oldukça caziptir (Rohrbach Li ve diğ. 2014). Son yıllarda, yağ/su karışımlarını etkin bir şekilde ayırabilen membranların üretiminde; polidimetilsiloksan (PDMS) kaplı nanotel membranlar, politetrafloroetilen (PTFE) kaplı metal ağlar, karbon bazlı gözenekli

materyaller ve çapraz bağlı polimer jeller gibi çeşitli malzemeler geliştirilmiştir (Chung ve diğ. 1999; Masuelli ve diğ. 2003; Cheng ve diğ. 2005; Ghoshal ve diğ. 2008; Alsahy, 2012). Bu malzemelerin birçoğu, sudan yağı filtreleyerek veya adsorbe ederek çalışan ve "yağ giderici" (oil-removing) olarak tanımlanan materyallerdir. Ancak bu tür yağ giderici malzemeler, oleofilik (yağ seven) doğaları gereği yağ ile kolayca kirlenme ve tıkanma eğilimindedir (Kwon ve diğ. 2012). Çoğu durumda, membran yüzeyine yapışan yağın temizlenmesi güçtür ve bu durum bertaraf sırasında ikincil kirlilik riski yaratır. Ayrıca, bu filtrelerin büyük bir kısmı, çalışmaları için harici pompalama sistemlerine ihtiyaç duyar; bu da enerji tüketimini artırarak genel verimliliği düşürür (Di ve diğ. 2013). İkincil kirlilik, yağ ile kirlenme (fouling) ve yüksek enerji gereksinimi gibi faktörlerin çevre üzerindeki olumsuz etkileri, araştırma odağını "yağ giderici" malzemelerden, hidrofilik/oleofobik (su seven/yağ iten) özelliklere sahip filtreler yöneltmiştir (Lemos da Silva ve diğ. 2010). Bununla birlikte, mevcut hidrofilik/oleofobik filtrelerin birçoğu (Kwon ve diğ. 2012; Zhang ve diğ. 2013; Zhang ve diğ. 2014), yenilenemeyen kaynaklardan türetilen ve bertarafı sorunlu olan sentetik malzemelerden üretilmektedir. Bu sentetik polimerler genellikle biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahip değildir ve üretim süreçlerinde kullanılan kimyasalların çevreye sızma riski bulunmaktadır. Dolayısıyla, bu teknolojilerin çevresel ayak izini en aza indirmek amacıyla daha fazla geliştirme yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bazı araştırmacılar, daha çevre dostu olan doğal olarak türetilmiş malzemeler kullanarak yağ ve su ayırma membranları (Cao ve diğ. 2006; Rohrbach ve diğ. 2014; Wang ve diğ. 2015) geliştirme olasılığını incelemişlerdir. Ancak bu çalışmalar hala çok sınırlıdır. Tüm bu malzemeler arasında, selüloz ve türevleri, erişilebilirliği ve yenilenebilirlik, biyoyumluluk ve biyobozunurluk gibi 'Yeşil' özellikleri nedeniyle bu çalışmanın odak noktası olmuştur (Pääkkö, Ankerfors ve diğ. 2007). Bununla birlikte, daha önce yayınlanmış selülozik membranların çoğu, filtrenin oleofobik davranışını oluşturmak için florür grupları taşıyan zararlı kimyasallar kullanılarak modifiye edilmiştir (Feng ve diğ. 2004; Lemos da Silva ve diğ. 2010; Wang ve diğ. 2011; Maphutha ve diğ. 2013). Bu nedenle, çevresel etkilerini azaltmak için hala iyileştirmeler yapılması gerekmektedir.

Bu araştırma, özellikle su içinde yağ ayrımı (tezin geri kalanında 'yağ/su ayrımı' olarak adlandırılan) için selülozik modifiye süngerlerin çevresel etkisini en aza

indirmeyi amaçlamaktadır. Bu araştırma, kimyasal modifikasyonlu selüloz süngerler kullanılarak suları kirleten yağların sulardan arındırılabilmesini amaçlamaktadır. Bu çalışmanın hedefleri;

1. Çeşitli lignoselülozik malzemelerden katma değeri yüksek selüloz elde edilmesi.
2. Kullanılan hammaddelerin ve üretilen süngerlerin fiziksel kimyasal ve mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi.
3. Elde edilen selüloz liflerin formasyonunun sünger benzeri boşluklu bir yapı alması sağlanarak, selüloz süngerler elde edilmesi.
4. Selüloz süngerleri kimyasal modifikasyon ile hidrofobik ve oleofilik hale getirmek.
5. Modifiye edilmiş selüloz süngerlerin, yağ/su karışımlarına ayırma verimliliği ve bazı kimyasalları ayırabilme performanslarının ölçülmesi olarak sıralanabilir.

1.1 Su Kirliliği

Temiz su kıtlığı ve su kaynaklarının kirlenmesi; çeşitli endüstrilerden kaynaklanan büyük ölçekli kirlilik, uygunsuz atık bertarafı ve nanogram düzeyindeki sentetik eser kirleticilerin varlığı gibi faktörlerden ileri gelmektedir (Owa. 2013). Su kirliliği, içme suyu olarak kullanılan yüzey ve yeraltı sularının kalitesini düşürmektedir. Petrol, farmasötik bileşikler, ağır metaller, boyalar, çözünmüş tuzlar ve pestisitler gibi su kirleticileri, kimyasal ve biyolojik bozulmaya karşı gösterdikleri direnç nedeniyle besin zincirinde birikerek nihayetinde insanlara ulaşmaktadır. Bu toksik kirleticiler, insanlarda nörolojik bozukluklara ve kanser gibi hastalıklara neden olabilmektedir. Buna ek olarak, azot ve fosfor gibi bitki besin maddelerinin sudaki konsantrasyonlarının artması, alg ve diğer sucül bitkilerin aşırı çoğalmasına yol açarak (ötrofikasyon) suyun rengini, kokusunu ve tadını olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle tekstil endüstrisi, içerdiği çeşitli boyalar, yüzey aktif maddeler, eser miktardaki ağır metaller ve organik kirleticiler nedeniyle en önemli atık su kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Bu toksik boyalar, uzun vadede su ekosistemleri ve genel olarak çevre üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır (Halder ve Islam, 2015). Bu nedenle, etkili ayırma teknolojilerinin geliştirilmesi, atık sulardaki kirletici miktarını azaltarak hem

Çevresel yükü en az indirmede hem de canlılar üzerindeki sağlık risklerini hafifletmede kritik bir rol oynamaktadır. Su kirliliğinin bir diğer önemli kaynağını ise pil, alaşım ve boru üretimi gibi çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu atık sulara karışan ağır metal iyonları oluşturmaktadır. Ağır metal iyonlarının insan ve hayvan dokularında birikmesi; kanser, beyin ve sinir sistemi rahatsızlıkları gibi ciddi ve uzun vadeli sağlık sorunlarına, ayrıca hücresel düzeyde bozulmalara yol açabilmektedir.

Yaygın bir sorun olan su kirliliği, halk sağlığı üzerinde ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Güvenli olmayan su kaynakları, her yıl savaşlar ve diğer şiddet türlerinin toplamından daha fazla can kaybına yol açmaktadır. Bununla birlikte, içilebilir nitelikteki su kaynakları oldukça sınırlıdır; nitekim yeryüzündeki toplam tatlı suyun %1'inden daha az bir kısmı doğrudan erişilebilir durumdadır. Gerekli önlemlerin alınmaması durumunda, 2050 yılına gelindiğinde küresel tatlı su talebinin mevcut arzı üçte bir oranında aşacağı öngörülmektedir. Bu projeksiyon, mevcut su stresi ve kıtlığı sorunlarını daha da derinleştirecektir.

Bu bağlamda, su kaynaklarının korunması ve kirliliğin önlenmesi amacıyla ivedilikle harekete geçilmesi zorunludur. Su arıtma teknolojilerinin ilerletilmesi, atık yönetim sistemlerinin etkinliğinin artırılması ve uluslararası iş birliklerinin güçlendirilmesi, su kirliliğiyle mücadelede hayati öneme sahip stratejiler olarak değerlendirilmektedir.

1.1.1 Su kirliliği kaynakları ve etkileri

1.1.1.1 Tarımsal kaynaklı kirlilik

Tarım sektörü, dünya yüzey suyunun yaklaşık %70'ini tüketmesinin yanı sıra, su kirliliğinin de başlıca kaynağını oluşturmaktadır (BM Gıda ve Tarım rgt, 2023). Nitekim ABD evre Koruma Ajansı'nın (EPA) 2024 verilerine göre, tarımsal faaliyetler ülkedeki nehir kirliliğinin birincil nedeni olarak tanımlanmaktadır. Bu kirliliğin temel bileşenlerini gübreler, pestisitler ve hayvansal atıklar oluşturmaktadır. Aşırı azot ve fosfor içeren gübreler, su kaynaklarında ötrofikasyona ve toksik alg patlamalarına neden olmaktadır (Copco Rezervuarı bu duruma iyi bir örnektir). Pestisitler arasında yer alan neonicotinoidler ise, arı popülasyonlarında %75'e varan bir azalmaya sebep olmuştur (Goulson ve diğ. 2021). Hayvansal atıklar da içerdikleri koliform bakteriler aracılığıyla içme suyu kaynaklarını kontamine ederek halk sağlığı açısından ciddi riskler teşkil etmektedir.

1.1.1.2 Radyoaktif kirlilik

Radyoaktif su kirliliğinin başlıca kaynakları arasında nükleer santraller, uranyum madenciliği ve tıbbi atıklar yer almaktadır. Bu faaliyetler, çevreye radyoaktif maddelerin salınımına neden olarak su kaynaklarının kontaminasyonuna yol açmaktadır. Özellikle nükleer santrallerden sızan radyoaktif atık sular ve uranyum madenciliği süreçlerinde ortaya çıkan atıklar, uzun vadeli çevresel etkilere sahiptir. Benzer şekilde, tıbbi alanda kullanılan radyoaktif materyallerin usulüne uygun biçimde bertaraf edilmemesi de önemli bir kirlilik kaynağı teşkil etmektedir.

1.1.1.3 Endüstriyel ve kentsel atıksular

Dünya genelinde atık suların %80'inden fazlası, herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmaksızın doğrudan ekosistemlere deşarj edilmektedir (UN Water, 2023). Bu durum, su kaynaklarının hızla kirlenmesine ve ekosistemlerin tahribatına neden olmaktadır. Mevcut altyapıların eski ve yetersiz olması nedeniyle, arıtılan yaklaşık 129 milyar litre atık suya karşın, yılda 3230 milyar litre arıtılmamış atık suyun sızıntılar yoluyla çevreye karıştığı tahmin edilmektedir. Bu atık suların içeriğinde bulunan ağır metaller (kurşun (Pb), cıva (Hg), kadmiyum (Cd)), su kaynaklarını kontamine ederek hem çevre hem de insan sağlığı açısından ciddi riskler teşkil etmektedir. Benzer şekilde, Avrupa'daki iç sularda litre başına 16.7 partikül seviyesine ulaşan mikroplastikler, sucul yaşam için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Farmasötikler, özellikle de antidepresanlar, sucul canlılarda davranışsal anomalilere yol açarak ekosistem dengesini bozmaktadır. Tüm bu kirletici unsurlar, su kaynaklarının sürdürülebilirliğini tehdit etmekte ve bu soruna yönelik acil önlemlerin alınmasını zorunlu kılmaktadır.

1.1.1.4 Yağ (petrol) kirliliği

Petrol kirliliğinin kaynak bazında dağılımı incelendiğinde; kentsel ve endüstriyel faaliyetler gibi karasal kökenli etkenlerin %45, deniz taşımacılığı kapsamındaki yasal ve yasa dışı deşarjların %33, tanker kazalarının %10 ve doğal sızıntıların ise %12 oranında paya sahip olduğu görülmektedir. Petrol kirliliğinin etkileri son derece yıkıcıdır; nitekim sadece 1 litre petrolün, 1 milyon litre içme suyunu kontamine ederek kullanılamaz hale getirmesi, bu kirlilik türünün su kaynakları üzerindeki ciddi tehdidini açıkça ortaya koymaktadır.

1.2 Yağlı Atık Sular

Yağlı atık sular, endüstriyel tesislerden deşarj edilen atık suların önemli bir bölümünü teşkil etmektedir (Abuhasel ve diğ. 2021). Su kaynaklarındaki en önemli kirletici gruplarından biri olarak kabul edilen yağlı atık sular, içeriğinde yağ ve gresin yanı sıra suda çözünmüş halde bulunan organik ve/veya inorganik bileşenleri de barındırır. Yağ, su içerisinde serbest, dağılmış (dispers), emülsifiye olmuş ve çözünmüş formlarda bulunabilmektedir (Ghadhban ve diğ. 2023).

1.2.1 Yağlı atık suların kaynakları ve özellikleri

Yağlı atık sular, endüstriyel deşarjların önemli bir bölümünü oluşturmaktadır (Abuhasel ve diğ. 2021). Bu atık sular; gıda, metal işleme, tekstil (deri üretimi dahil), mezbaha, petrokimya ve gemi inşa gibi çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkmaktadır (Sun ve diğ. 2017). Özellikle petrokimya ve metal işleme endüstrileri, yağlı atık suların ana kaynaklarını teşkil etmektedir (Abuhasel ve diğ. 2021). Enerji talebinin karşılanmasında halen önemli bir yer tutan fosil yakıtlar olan petrol ve doğal gaz, hidrokarbon ürünlerinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bu ürünlerin üretim ve nakliye süreçleri de yağlı atık su oluşumuna neden olmaktadır (Zhao ve diğ. 2021). Geleneksel petrol bazlı mineral yağlar, metal işleme endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Gajrani ve Sankar, 2020). Yağlı atık suların kimyasal bileşimi, üretildiği kaynağa bağlı olarak önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Örneğin, evsel atık sularda yağ ve gres konsantrasyonu 50-100 mg/L aralığında seyrederken, bu değer petrokimya endüstrisi atık sularında 4000-6000 mg/L seviyelerine ulaşabilmektedir (Zhao ve diğ. 2021).

Petrokimya ve metal işleme endüstrilerinden kaynaklanan ve yağlı atık suların önemli bir bölümünü teşkil eden atık sular; hidrokarbonlar, yağlar, dizel, benzin ve kerosen gibi maddeler içermektedir. Bu bileşenler, aynı zamanda yağ-su emülsiyonları formunda da bulunabilir. Nitekim ABD Ulusal Araştırma Konseyi, 2002 yılında bilinen kaynaklardan denize yıllık 1,3 milyon ton petrol salındığını rapor etmiştir (Abuhasel ve diğ. 2021). Dünya genelinde üretilen yağlı atık su miktarının 2013 yılında 10-15 milyar m³ seviyesine ulaştığı ve bu miktarın son yıllarda önemli ölçüde arttığı öngörülmektedir (Zhao ve diğ. 2021).

Yağlı atık sular için uygulanan deşarj standartları ülkeden ülkeye değişiklik göstermekte olup, izin verilen maksimum yağ konsantrasyonu genellikle 5-100 mg/L aralığında yer almaktadır. Türkiye'de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği uyarınca, yağ ve gres için deşarj limitleri; derin deniz deşarjı yapılacak evsel/kentsel atık sular için 15 mg/L, gıda sanayi atık suları için 30-75 mg/L, petrol sanayi için 20-30 mg/L ve metal sanayi için 20 mg/L olarak belirlenmiştir (Mevzuat Bilgi Sistemi, 2004). Çeşitli bölgelere ait deşarj limitleri Çizelge 1.1'de sunulmuştur.

Çizelge 1.1: Farklı bölgelere ait deşarj limitleri.

Kuruluş/Dzenlemeler	Yağ Deşarj Sınırı
Oslo-Paris Kuzey Deniz Bölgesi Antlaşması	Üst sınır 30 mg/L
Paris Antlaşması	Üst sınır 40 mg/L
ABD Çevre Koruma Ajansı	Üst sınır 72 mg/L
Çin Devleti	Üst sınır 10mg/L

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA), yağ ile kirlenmiş atık suları, çevresel açıdan en toksik ve zararlı atık türlerinden biri olarak sınıflandırmaktadır (Ghadhban ve diğ. 2023). Bu tür atık sular, içme suyu ve yeraltı suyu kaynakları ile atmosferin kirlenmesine yol açmaktadır (Ghadhban ve diğ. 2023; Abuhasel ve diğ. 2021). İnsan sağlığı açısından kanserojenik ve mutajenik etkilere sahip olan yağlı atık sular, aynı zamanda bitki gelişimini de olumsuz etkilemektedir. Uygun arıtma süreçlerinden geçirilmeden deşarj edilen yağlı atık sular, alıcı su ortamının biyolojik ve kimyasal oksijen ihtiyacını artırmaktadır. Ayrıca, su yüzeyinde oluşturduğu film tabakası ile güneş ışığının su kolonuna nüfuziyetini engelleyerek sucul ekosistemin yapısını bozmaktadır (Abuhasel ve diğ. 2021).

1.2.2 Yağlı atık suların arıtım yöntemleri

Tehlikeli nitelikleri sebebiyle yağlı atık sular; insan sağlığı, su, toprak ve hava için önemli tehditler arz etmektedir. Bu nedenle birçok endüstri, bu atık suların çevresel olarak kabul edilebilir yöntemlerle bertaraf edilmesinde ciddi zorluklar yaşamaktadır. Bu bağlamda, yağlı atık su arıtım tekniklerine yönelik ilgi giderek artmaktadır (Rambabu ve Banat, 2023). Yaygın olarak kullanılan arıtım yöntemleri arasında flotasyon, koagülasyon/flokülasyon, biyolojik arıtım, membran

filtrasyonu, hidrosiklon, sorpsiyon, mekanik ayırma ve ileri oksidasyon prosesleri bulunmaktadır.

Her yöntemin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin, biyolojik arıtım; uzun alıkonma süresi, geniş alan gereksinimi ve aktif çamur mikroorganizmalarının aromatik hidrokarbonlar ile ağır metallere karşı düşük tolerans göstermesi gibi dezavantajlara sahiptir. Gravitasyonel ayırma yöntemleri ise yalnızca yüzer veya disperse haldeki yağların gideriminde etkilidir. Membran filtrasyonu, yağlı atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntemdir; ancak yüksek yağ içeriği, membran gözeneklerinde tıkanmaya (kirlenmeye) yol açmaktadır. Özellikle polimerik membranlar; düşük mekanik, termal ve kimyasal dayanıklılıkları nedeniyle bu tür uygulamalarda sınırlı bir kullanım alanına sahiptir (Abuhasel ve diğ. 2021). Nitekim membran kirlenmesi, günümüzde henüz tam olarak çözülmemiş temel bir sorun olarak varlığını sürdürmektedir (Zhao ve diğ. 2021).

Koagülasyon/flokülasyon prosesinin en belirgin dezavantajı, arıtım sonrası önemli miktarda atık çamur üretmesidir. Buna karşın bu yöntem; membran filtrasyonu, çözünmüş hava flotasyonu ve biyolojik prosesler gibi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında daha basit uygulama, düşük yatırım ve işletme maliyetleri gibi avantajlar sunar. Flokülasyon yöntemindeki temel zorluklardan biri, kullanılan kimyasalların kendisidir. Alüminyum sülfat, polimerize demir sülfat ve polialüminyum klorür gibi inorganik maddeler, kolay temin edilebilir ve düşük maliyetli olmalarına karşın, genellikle düşük topaklaştırma verimliliği gösterirler ve etkinlikleri pH değerine büyük ölçüde bağlıdır. Buna karşılık, poliakrilamid gibi organik polimerler düşük dozajlarda dahi yüksek topaklaştırma verimliliği sunar ve geniş bir pH aralığında çalışabilir. Ancak bu sentetik polimerler biyolojik olarak parçalanamadıkları için çevre ve insan sağlığı açısından risk teşkil ederler. Bu dezavantajları gidermek amacıyla, kitosan gibi toksik olmayan ve biyobozunur doğal polimerler üzerine çalışmalar yapılmış olsa da, bu uygulamalar henüz gelişim aşamasındadır ve genellikle diğer organik flokülantlarla birlikte kullanılmaktadır (Abuhasel ve diğ. 2021).

Sonuç olarak koagülasyon/flokülasyon, göreceli düşük maliyeti, uygulama kolaylığı ve yüksek arıtım verimi sayesinde ekonomik ve çevre dostu bir alternatif olarak öne çıkmaktadır (Zhao ve diğ. 2021).

1.3 Yağ - Su Karışımları ve Emülsiyonları

Yağlı atık sular; petrol rafinasyonu, petrol depolama, tarımsal ve gıda endüstrisi faaliyetleri, okyanuslardaki petrol sızıntıları, petrokimya endüstrilerindeki nakliye ve üretim süreçleri gibi çok çeşitli kaynaklardan ve işlemlerden kaynaklanmaktadır. Bu tür kirliliklerin arıtılmasında kullanılan yaygın geleneksel yöntemler arasında; ilerleyen bölümlerde daha ayrıntılı olarak ele alınacak olan flotasyon, koagülasyon, biyolojik arıtma, ileri oksidasyon ve membran teknolojileri bulunmaktadır.

Su ve yağ, normal koşullar altında birbiriyle karışmaz. Yağ-su karışımları bazen belirgin katmanlar halinde ayrışsa da, bu durum her zaman gözlenmez. Gerçekte, arıtılması gereken yağ-su karışımlarının büyük bir kısmı, bir emülsiyon formunda bulunur. Bir emülsiyonda, bir sıvı (dağılmış faz) diğer bir sıvı (sürekli faz) içerisinde dağılmış haldedir. Dağılmış fazı oluşturan damlacıkların çapı genellikle 20 µm'den daha küçüktür (Khan ve diğ. 2006). Su ve yağ sistemlerinde farklı emülsiyon türleri mevcuttur: Bunlardan ilki, yağın dağılmış faz, suyun ise sürekli faz olduğu 'su-içinde-yağ' (O/W) emülsiyonudur. İkincisi, su damlacıklarının sürekli bir yağ fazı içerisinde dağıldığı ve kapsüllendiği 'yağ-içinde-su' (W/O) emülsiyonudur. Son olarak, 'su-içinde-yağ-içinde-su' (W/O/W) ve 'yağ-içinde-su-içinde-yağ' (O/W/O) gibi çoklu emülsiyonlar da bulunmaktadır (Khan ve diğ. 2006).

Genel olarak emülsiyonlar, termodinamik açıdan kararsız olmaları nedeniyle kendiliğinden oluşmazlar (Walstra, 1993). Kararlı bir emülsiyonun oluşabilmesi için üç temel koşulun sağlanması gerekmektedir (Chen ve Tao, 2005):

İki sıvının birbiriyle karışmaz veya karşılıklı olarak çözünmez olması, bir sıvının diğeri içinde dağılabilmesi için yeterli mekanik enerjinin (çalkalama) uygulanması, Ortamda bir emülsifiye edici ajanın (emülgatör) veya bunların bir kombinasyonunun bulunması. Bir yağ-su karışımının W/O ya da O/W tipi bir emülsiyon oluşturması, her iki fazın hacimsel oranına ve ortamda bulunan emülgatörün türüne bağlıdır (Ruckenstein, 1996). Bu durumu açıklayan genel geçer kural Bancroft kuralıdır. Bancroft, "emülgatörün daha fazla çözündüğü fazın, sürekli fazı oluşturduğu" sonucuna varmıştır. Diğer bir deyişle, oluşacak emülsiyonun tipi, mevcut emülgatör tarafından belirlenir ve bu emülgatörün sürekli fazda çözünmesi beklenir. Yüzey aktif maddeler genellikle hem hidrofilik (suyu

seven) polar bir grup hem de hidrofobik/lipofilik (yağı seven) apolar bir grup içerirler ve bu özelliklerinin dengesi Hidrofilik-Lipofilik Denge (HLB) değeri ile tanımlanabilir. Düşük HLB değerine sahip, yani yağ fazına karşı yüksek afinite gösteren yüzey aktif maddeler W/O emülsiyonlarının oluşumunu teşvik ederken; yüksek HLB değerine sahip, yani sulu faza karşı yüksek afinite gösteren yüzey aktif maddeler O/W emülsiyonlarının oluşumunu destekler. Bu iki tip yüzey aktif madde ile stabilize edilmiş emülsiyonlara bir örnek Şekil 1'de sunulmuştur (Guy, 2007).

1.4 Ayırma Stratejileri

1.4.1 Yağ/Su ayırımı için konvansiyonel ayırma stratejileri

Konvansiyonel ayırma stratejileri arasında yüzdürme, koagülasyon, ileri oksidasyon, biyolojik arıtma ve membran teknolojisi yer alır.

Flotasyon ve biyolojik arıtma gibi geleneksel yöntemler, genellikle yüksek enerji tüketimi, büyük ölçekli ekipman kullanımı ve ayırma prosesi sırasında kimyasal madde ilavesi gibi unsurları gerektirmektedir. Bu nedenle araştırmacılar, yüksek ayırma verimliliğini sürdürürken, daha düşük enerji gereksinimine sahip ve uygulama kolaylığı sunan stratejiler geliştirmeye odaklanmaktadır. Çizelge 1.2'de, yağ/su ayırımında kullanılan farklı yöntemler; ayırma verimlilikleri, avantajları ve dezavantajları açısından özetlenmektedir.

Çizelge 1.2: Konvansiyonel ayırma stratejileri.

Yöntemler	Avantajları	Dezavantajları	Ayırma Verimi	Ref
Yüzdürme (Flotasyon)	Kolay uygulama ve işletme	Düşük verimlilik,	~%90	(Wang, 2007)

		yüksek enerji tüketimi		
Koagülasyon	Emülsifiye ve çözünmüş yağ, yağ ve bazı zor biyobozunur organik polimerler için etkili	Koagülant seçimi zorluğu, ikincil kirlilik	~%99	(Zeng, Yang ve diğ. 2007)
Biyolojik Arıtma	Zor biyobozunur organik polimerler için hızlı, kolay bakım ve etkili	Yüksek enerji ihtiyacı, artık kimyasal atık sorunları	~%97	(Scholz and Fuchs, 2000)
İleri Oksidasyon	Toksik ve tehlikeli atıklar için hızlı ve uygun	Yüksek kimyasal ihtiyacı, korozyon ve tuz birikimi sorunları	~%99	(Kritzer and Dinjus, 2001)
Membran Teknolojisi	Düşük enerji ihtiyacı, kolay kullanım, yüksek ayırma verimi	Tıkanma ve kirlenme sorunları	>%99,9	(Zhao, Zhang ve diğ. 2016)

1.4.1.1 Flotasyon

Flotasyon, havanın basınç altında suda çözündürülüp ardından atmosferik basınçta serbest bırakılmasıyla atık sudaki askıda yağ ve katıların uzaklaştırılması işlemidir. Yağın yoğunluğunun sudan daha düşük olması nedeniyle, yağ damlacıklarına tutunan küçük hava kabarcıkları yüzeye doğru hareket ederek su yüzeyinde ayrıştırılabilen bir köpük tabakası oluşturur (Moosai ve Dawe 2003). Günümüzde, çözünmüş hava flotasyonu (Rubio ve Tessele 1997), kolon flotasyonu (Finch 1995) ve jet flotasyonu (Clayton, Jameson ve diğ. 1991) bu tekniğin yaygın olarak kullanılan uygulamalarıdır. Çözünmüş hava flotasyonu ve kolon flotasyonu, genellikle yüksek enerji tüketimi ve bakım zorlukları gibi dezavantajlara sahiptir. Buna karşın, jet flotasyon yöntemi nispeten daha az enerji tüketmekle birlikte kurulumu ve işletilmesi daha kolaydır (Yu, Han ve diğ. 2013). Bununla birlikte, flotasyon tekniğinin en önemli dezavantajı, diğer geleneksel yöntemlere kıyasla ayırma verimliliğinin nispeten düşük olmasıdır (yaklaşık %90).

1.4.1.2 Koagülasyon

Topaklanma (koagülasyon), yağlı atık sulardaki parçacıkları kararsızlaştırmak (destabilize etmek) için kullanılan bir prosestir. Bu proseste, dağılmış haldeki katıların yüzey yüklerini nötralize etmek amacıyla, bu katılara zıt yüke sahip topaklaştırıcılar (koagülantlar) atık suya eklenir (Edzwald 1993). Bu teknik, son yıllarda yağlı atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Ahmad, Sumathi ve diğ. 2006). Bu uygulama için çinko silikat ve anyonik poliakrilamid (Zeng, Yang ve diğ. 2007) ile $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Amuda ve Amoo 2007) gibi çeşitli topaklaştırıcılar geliştirilmiştir. Bununla birlikte, yağlı atık suların karmaşık bileşimi, koagülant seçimini zorlaştırmakta ve uygun topaklaştırıcıyı belirlemek için kapsamlı deneysel çalışmalar gerektirmektedir.

1.4.1.3 Biyolojik arıtma

Biyolojik arıtma, organik maddeleri ayrıştırarak berrak bir atık su eldesi sağlar (Kriipsalu, Marques ve diğ. 2007). Bu arıtma yöntemi farklı yaklaşımlarla uygulanabilmektedir: Örneğin, Wooldard ve Irvine (1995), sıralı kesikli bir reaktörde halofilik (tuz seven) bir çamur geliştirmek için halofil bir organizma kullanmıştır; Kawamoto ve diğ. (2005) yağ parçalama özelliğine sahip bir maya olan *Rhodotorula mucilaginosa*'yı kullanmış; Qiu ve diğ. (2015) ise sıralı kesikli bir reaktörde çinko oksit nanoparçacıklarından yararlanmıştır. Biyolojik arıtmanın ayırma verimliliği, %93-97 aralığına ulaşarak genellikle hem flotasyon hem de topaklanma yöntemlerinden daha yüksektir (Scholz ve Fuchs 2000). Biyolojik atık su arıtımı, çoğu organik kirleticinin gideriminde etkili olsa da, yapılan çalışmalar farmasötikler, deterjanlar, kozmetikler ve endüstriyel bileşikler gibi bazı kimyasalların bu prosesin ardından atık suda kalabildiğini göstermektedir. Membran teknolojileri, bu soruna bir çözüm sunabilmektedir (Van Houten ve diğ. 2003).

1.4.1.4 İleri oksidasyon işlemi

İleri oksidasyon prosesleri, elektrokimyasal oksidasyon katalizi (Wang ve diğ. 2003; Goulart ve diğ. 2006) ve süperkritik su oksidasyonu (Tester ve Cline, 1999) gibi yöntemleri içerir. Elektrokimyasal oksidasyon katalitik sistemleri, organik maddelerin hidroksil radikalleri aracılığıyla; ilave (adisyon), ikame (süstitüsyon) ve elektron transferi reaksiyonları ile elektrokimyasal olarak oksitlenmesi

prensibine dayanır (Wang ve diğ. 2003; Koper, 2005). Süperkritik su oksidasyonu (SCWO) ise, suyun kritik noktasının (374.3 °C ve 22.12 MPa) üzerindeki koşullarda, organik çözünenlerin sulu bir ortamda oksijen veya hidrojen peroksit ile oksitlendiği bir prosestir (Yu Han ve diğ. 2013). Çeşitli SCWO teknolojileri birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve rapor edilmiştir (Mochiduki ve diğ. 2001; Shuzhong ve diğ. 2006; Chen ve diğ. 2015). Bununla birlikte bu tekniğin; korozyon ve tuz birikimi, yüksek enerji tüketimi ve yüksek işletme maliyeti gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır (Sánchez ve diğ. 2013).

1.4.1.5 Membran ayırma teknolojisi

Membran teknolojisi, son yıllarda öne çıkan önemli bir ayırma teknolojisidir (Lin Liu ve diğ. 2006). Bu teknoloji, kirleticilerin özel gözenekli materyaller aracılığıyla fiziksel olarak tutulması esasına dayanır (Lin Liu ve diğ. 2006). Ayırma prensibi, iki faz arasında konumlanan yarı geçirgen bir zarın, bu fazlar arasındaki madde transferini düzenlemesine dayanır. Daha açık bir ifadeyle membran, askıda katı maddeleri ve diğer bileşenleri tutarken suyun geçişine olanak tanır.

Membran ayırma teknolojileri, filtre membranlarının gözenek boyutlarına göre genellikle dört ana kategoriye ayrılır: mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz. Yaklaşık 0.1 mikron gözenek boyutuna sahip olan mikrofiltrasyon membranları mikroorganizmaları giderir. Yaklaşık 0.01 mikron gözenek boyutuyla ultrafiltrasyon membranları, bazı virüslerin de tutulmasını sağlar. Yaklaşık 0.001 mikron gözenek çapına sahip nanofiltrasyon membranları ise çoğu organik molekülü, neredeyse tüm virüsleri, doğal organik maddelerin büyük bir kısmını ve belirli tuzları ayırabilir. Son olarak, 0.0001 mikron civarında bir gözenek boyutuna sahip olan ters ozmoz membranları, sudaki tüm organik molekülleri, virüsleri ve minerallerin çoğunu tutma kapasitesine sahiptir.

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlarının üretiminde poliviniliden florür (PVDF) ve polisülfon gibi polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır (Li Yan ve diğ. 2006; Mansouri ve diğ. 2010; Zhu Wang ve diğ. 2014). Bununla birlikte, seramik esaslı membranlar da (Yang ve diğ. 1998; Conesa ve diğ. 2005; Zhang ve diğ. 2008) yüksek kimyasal, termal ve mekanik stabiliteleri sayesinde filtrasyon alanında önemli bir yer tutar (Wang ve diğ. 2014). Yağ/su ayırma uygulamalarında, kullanılacak membran türü, yağ/su emülsiyonunun stabilitesine ve damlacık

boyutlarına göre seçilir. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları genellikle yağ/su karışımlarının ve yüzey aktif madde içermeyen mikroemülsiyonların ayrılmasında kullanılırken; nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranları, yüzey aktif maddelerle stabilize edilmiş yağ/su nanoemülsiyonları için tercih edilmektedir.

Membran teknolojisinin avantajları arasında kimyasal katkı maddesi gerektirmemesi, düşük enerji tüketimi ve operasyonel kolaylık yer almaktadır. Membran ayırma prosesleri, birçok geleneksel tekniğe kıyasla daha yüksek verimlilik sunmaktadır (Padaki ve diğ. 2015). Literatürde rapor edilen bazı membranların yağ giderme veriminin yaklaşık %99'a ulaşabildiği görülmektedir (Cui Zhang ve diğ. 2008; Yang Ma ve diğ. 2011). Hatta Zhao ve ekibinin (2016) çalışmasında %99,9'un üzerinde bir verime ulaşıldığı bildirilmiştir. (Zhaove diğ. 2016).

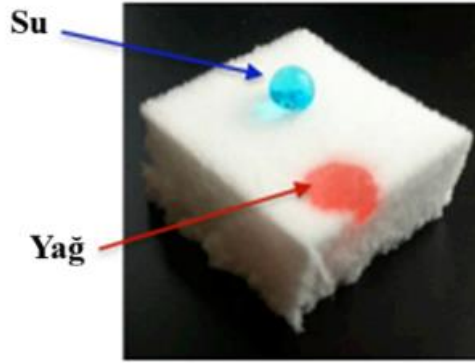
1.4.2 Yağ/Su ayrımı için kullanılan malzemeler

Güncel araştırmalar, bu alandaki mevcut teknolojileri iyileştirmeye ve bir fazı (yağ veya su) seçici olarak absorbe ederken diğer fazı tamamen itme kabiliyetine sahip yeni ve ileri düzey malzemeler geliştirmeye odaklanmaktadır. Bu tür özellikler, yağ/su ayırma teknolojilerinin geliştirilmesinde kritik bir öneme sahiptir (Wang ve diğ. 2011; Wang ve diğ. 2014).

1.4.2.1 Yağ giderici malzemeler

Yağ giderici malzemeler, su fazını etkin bir şekilde iterken, yağ fazının malzeme yüzeyinde yayılmasına, gözenekli dökme yapılar tarafından emilmesine (absorpsiyon) veya gözenekli filtrelerden nüfuz etmesine imkân tanır. Bu özellik, yağın su-y yağ karışımlarından seçici olarak ayrılmasını mümkün kılar. Söz konusu malzemeler, genellikle süperhidrofobik (su itici) ve süperoleofilik (yağ çekici) özellikler sergiler. Örneğin, Şekil 2'de gösterildiği gibi, silillenmiş nanoselüloz (NFC) bir süngerin yüzeyinde su damlası küresel formunu korurken, dodekan damlası yüzeye tamamen yayılmaktadır (Zhang ve diğ. 2014). Literatürde yaygın olarak rapor edilen yağ giderici malzemeler şu şekilde sınıflandırılabilir: kumaş bazlı malzemeler (Xue Jia ve diğ. 2008; Wang ve diğ. 2013; Zhang ve diğ. 2013), sünger bazlı malzemeler (Li Sun ve diğ. 2011; Pan ve diğ. 2011), metalik ağ bazlı malzemeler (Zhang ve diğ. 2004; Wang ve diğ. 2009; Gao ve diğ. 2013), karbon ve türevi malzemeler (Dong ve diğ. 2012; Qin ve diğ. 2013; Chen ve diğ. 2013) ve son

olarak partikül veya toz formundaki malzemeler (Arbatan ve diğ. 2011; Akhavan ve diğ. 2013).

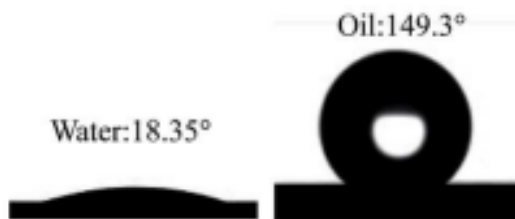


Şekil 1.1: Malzemelerin hidrofobik ve oleofilik özelliklerinin gösterilmesi(Zhang ve diğ. 2014).

1.4.2.2 Su giderici malzemeler

Yağ giderici malzemelerin aksine, bazı araştırmacılar yağ fazını iterken suyun serbestçe geçişine izin veren "su giderici" (hidrofilik/oleofobik) malzemeler de geliştirmiştir. Bu tür malzemeler, yağ giderici sistemlerin kullanımında sıkça karşılaşılan temel sorunları önleme potansiyeline sahiptir. Bu sorunlardan ilki, suyun yağdan daha yoğun olduğu durumlarda, suyun alt katmanda birikerek yağ fazı ile ayırıcı malzeme arasındaki teması engelleyen bir bariyer oluşturmaktır (Zhang ve diğ. 2013). Bir diğer sorun ise, yağ giderici malzemelerin, özellikle yüksek viskoziteli yağları emdikten sonra kendilerinin de bir atığa dönüşmesidir. Emilen yağın malzemeden uzaklaştırılmasının zorluğu, rejenerasyon veya bertaraf süreçlerinde ikincil kirlilik riskine yol açmaktadır (Wang ve diğ. 2011).

Su giderici malzemeler, ıslanabilirlik özelliklerine göre iki spesifik türe ayrılabilir: süperhidrofilik-süperoleofobik malzemeler ve süperhidrofilik-su altısüperhidrofobik malzemeler. İlki havada süperoleofobik özellik sergiler (Şekil 1.2) ikincisi ise yalnızca su altında süperoleofobik özellik sergiler (Şekil 1.3)



Şekil 1.2: Malzemelerin birleşik hidrofilik ve oleofobik özelliklerinin gösterilmesi(Zhang ve diğ. 2014).



Şekil 1.3: Malzemelerin birleşik hidrofilik ve su altı oleofobik özelliklerinin gösterilmesi(Zhang ve diğ. 2014).

Günümüze dek, süperhidrofilik ve su altında süperoleofobik (yağ itici) özellikler sergileyen malzemeler, bu alanda dikkate değer bir ilgi görmüştür. Literatürde rapor edilen bu tür malzemeler arasında; (PDDA-PFO/SiO₂) kaplamalar (Yang, Zhang ve diğ. 2012), suya duyarlı (hydro-responsive) membranlar (Kota ve diğ. 2012) ve diğer uyaranlara duyarlı yüzeyler (Crowther ve diğ. 2000; Genson ve diğ. 2011) yer almaktadır. Benzer şekilde, çeşitli araştırmacılar tarafından poli(akrilamid) (PAM) hidrojel kaplı ağlar (Wang ve diğ. 2011), silikat/TiO₂ kaplı ağlar (Zhang ve diğ. 2013) ve Cu(OH)₂ kaplı ağlar (Chen ve diğ. 2013) gibi süperhidrofilik ve su altı ortamında süperoleofobik davranış gösteren malzemeler üzerine önemli gelişmeler bildirilmiştir.

1.4.2.3 Sentetik malzemeler ve doğal malzemeler

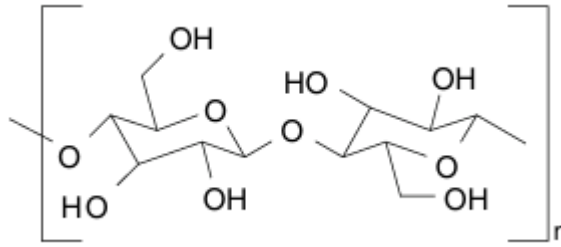
Araştırmaların önemli bir kısmı; mukavemet, esneklik, direnç ve kimyasal eylemsizlik gibi arzu edilen özellikleri nedeniyle sentetik malzemeler üzerine yoğunlaşmaktadır (Maeng ve diğ. 2000; Mather ve diğ. 2003; Doğu ve diğ. 2009; Wu ve Zhou 2009; Karakutuk ve Okay, 2010; Das ve diğ. 2011). Ancak, sentetik polimerlerin üretiminde kullanılan hammaddeler, çoğunlukla yenilenemeyen petrol kaynaklarından elde edildiği için sınırlıdır. Ek olarak, bu polimerlerin bertarafı çevresel sorunlara yol açabilmektedir. Genellikle biyolojik olarak parçalanamayan sentetik polimerlerin üretiminde kullanılan kimyasalların çevreye salınma riski de bulunmaktadır.

Buna karşılık, bazı araştırmacılar yağ/su ayırma stratejileri için doğal kaynaklı malzemelere yönelmiştir (Caruel ve diğ. 2003; Huang ve Lim 2006; Lim ve Huang 2007; Ilic ve diğ. 2008; Amer ve diğ. 2009). Doğada kendiliğinden bulunan ipek, yün, DNA, selüloz ve proteinler gibi polimerler bu gruba örnektir. Sentetik

polimerlerin aksine, doğal polimerlerin kaynakları yenilenebilir. Ayrıca, bu malzemelerin üretimi genellikle daha az enerji gerektirmekte ve daha düşük miktarda sera gazı (CO₂) salımına neden olmaktadır (Oksman, 1996). Ahşap ve doğal lifler gibi bazı doğal kaynaklı malzemeler, biyolojik olarak parçalanabilir olmaları sayesinde çevre üzerinde daha az olumsuz etki bırakır. Bununla birlikte, doğal kaynaklı malzemelerin birçoğu, sentetik muadillerinin mekanik mukavemet ve dayanıklılık seviyelerine ulaşamamaktadır. Örneğin, bakır bir filtre ağı yüksek basınçlı akış koşullarına dayanabilirken, kağıt bazlı bir filtrenin aynı dayanıma sahip olmaması muhtemeldir.

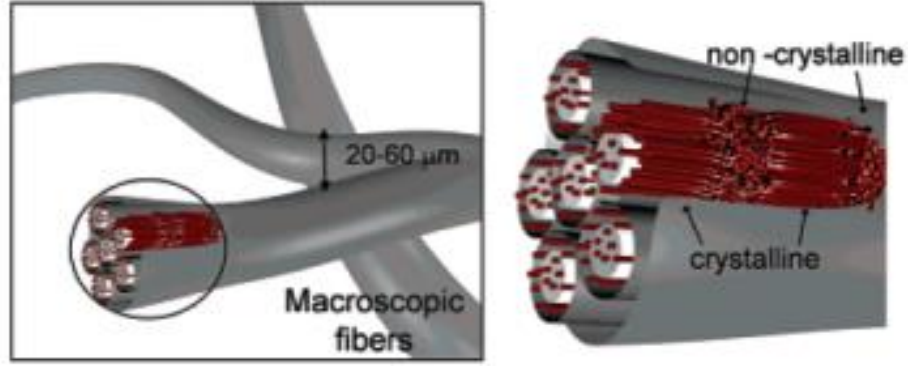
1.4.2.4 Selüloz

Yağ-su ayırma uygulamalarına yönelik malzemelerin geliştirilmesinde en umut vadeden doğal polimerlerden biri selülozdur. Kimyasal formülü (C₆H₁₀O₅)_n olan selüloz, organik bir bileşiktir ve yeryüzünde en bol bulunan biyopolimerlerden biridir (Heublein ve diğ. 2005).



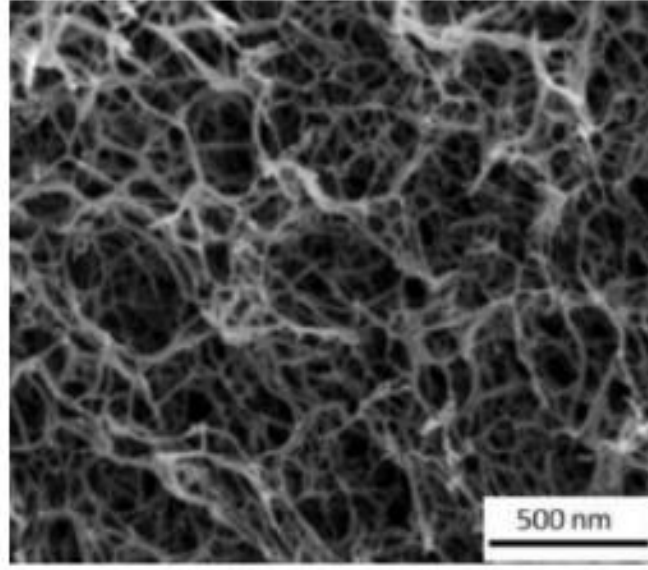
Şekil 1.4: β-1,4 glikozidik bağ ile bağlanmış D-glukoz birimleri(Selülozun tekrar eden birimi(Eichorn ve diğ. 2010)).

Ahşap, pamuk ve kenevir gibi bitki bazlı materyallerde bulunan selüloz, bitki yapılarında temel takviye bileşeni olarak görev yapar (Berglund ve diğ. 2008). Doğal selüloz, kimyasal olarak görece basit bir yapıya sahip olmasına karşın, fiziksel ve morfolojik açıdan karmaşık ve heterojen bir yapı sergiler. Ayrıca, selüloz molekülleri, bitki hücre duvarlarında bulunan diğer polisakkaritler ve lignin ile sıkı bir ilişki içindedir; bu durum, daha karmaşık morfolojilerin oluşmasına neden olur (Juniper, 1968). Şekil 1.5'te gösterildiği gibi, selüloz zincirleri bir araya gelerek bitki hücre duvarında kristal yapılu mikrofibrilleri oluşturur. Bu mikrofibriller ise birleşerek daha büyük makroskopik lifleri meydana getirir (Eichorn ve diğ. 2010).



Şekil 1.4: Doğal Selüloz Lifleri(Eichhorn ve diğ. 2010).

Yakın zamanda, selüloz nanofibrilleri olarak adlandırılan yeni bir selüloz materyali geliştirilmiştir (Isogai, 2013). Bu materyal, odun bazlı lifler (kağıt hamuru lifleri) gibi selüloz içeren herhangi bir kaynaktan; yüksek basınç, yüksek sıcaklık, yüksek hızlı darbe homojenizasyonu, öğütme veya mikroakışkanlaştırma gibi yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Bu süreçte selüloz lifleri, tekil veya demetlenmiş temel fibrillere ayrıştırılır. Bununla birlikte, kullanılan hammaddeye ve prosesin niteliğine bağlı olarak, mekanik fibrilasyon öncesinde kimyasal ön işlemler de uygulanabilmektedir (Berglund ve diğ. 2008). Bu yöntemlerin temel ilkesi, selüloz mikrofiber süspansiyonunun güçlü mekanik kesme kuvvetlerine maruz bırakılarak mikrofiberlerin nanofibril boyutuna indirgenmesidir. Bu materyal, mikrofibrillenmiş selüloz (MFC), selüloz nanolifleri, nanoselüloz ve nanofibriller gibi çeşitli isimlerle anılmaktadır (Siró ve Plackett, 2010). Bu tez çalışmasında, selüloz nanolifler ve MFC terimleri birbirinin yerine kullanılmaktadır. Şekil 6'da gösterildiği üzere, selüloz nanofiberler 5 ila 100 nm arasında değişen çaplara ve mikron düzeyinde uzunluklara sahiptir (Snyder ve diğ. 2013). MFC, ilk olarak 1980'lerin başında tanımlanmıştır (Snyder ve diğ. 1983).



Şekil 1.5: Mikrofibrillenmiş Selüloz(Eichhorn ve diğ. 2010).

Doğal kaynaklı bu hammaddeler, sentetik organik ve inorganik nanomalzemelere kıyasla biyomedikal ve çevresel uygulamalarda önemli avantajlar sunarak sürdürülebilir bir alternatif oluşturmaktadır. Son yıllarda selüloz nanolifler, sahip oldukları üstün özellikler ve çeşitli uygulamalarda yeni biyo-bazlı nanomalzemeler olarak kullanılma potansiyelleri nedeniyle, sentez ve uygulama alanlarında yoğun bir ilgi görmektedir (Ankerfors ve diğ. 2007).

MFC, yağ/su ayırma uygulamaları için çeşitli nedenlerden ötürü büyük bir potansiyel sunmaktadır. Öncelikle, Şekil 1.4'de de görüldüğü gibi, selüloz molekülünün tekrar eden her biriminde bulunan üç aktif hidroksil grubu sayesinde selülozun kendisi doğası gereği oldukça hidrofiliktir (Eichhorn ve diğ. 2010). Bu doğal hidrofiliklik, MFC'yi suyu çekerken yağı iten malzemelerin geliştirilmesi için ideal bir aday haline getirir. Ek olarak, nano ölçekteki boyutları, mikron altı seviyelerde dahi çeşitli büyüklüklerdeki yağ damlacıklarını seçici olarak ayırabilen nanoyapıların oluşturulmasına olanak tanır.

1.4.2.5 Aerojeller

Aerojeller, son derece gözenekli yapıları ve düşük katı madde içerikleri ile tanımlanan bir malzeme sınıfıdır. Bu malzemeler, ıslak jellerin, gözenekli yapısı büyük ölçüde korunarak kurutulmasıyla elde edilir (Weber ve diğ. 2006).

Selüloz bazlı, oldukça gözenekli ve düşük yoğunluklu malzemelerden biri selüloz aerogeller olarak bilinir. Aerogeller, jel içerisindeki sıvının gaz ile değiştirilmesiyle üretilen, birbirine bağlı bir nanoyapıya sahip gözenekli malzemelerdir ve bu işlem, son derece düşük yoğunluklu katıların elde edilmesini sağlar. Bu tür yapılar; düşük yoğunluk, yüksek özgül yüzey alanı ve düşük ısı iletkenliği gibi özelliklere sahiptir (Kondo ve diğ. 2013). Selüloz gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen ve mikro/nano ölçekte gözenekliliğe sahip olan bu malzemeler, çevre dostu ambalaj ve yalıtım malzemesi olarak kullanılma potansiyeli taşır. Ayrıca, biyouyumluluk ve biyobozunurluk gerektiren tıbbi, kozmetik ve farmasötik alanlarda da önemli uygulama olanakları sunmaktadır (Nishiyama ve diğ. 2004).

Yağ/su ayırma uygulamaları için çeşitli selülozik aerogeller geliştirilmiş olup, bunların büyük bir kısmı emici (absorban) olarak tasarlanmıştır (Aulin ve diğ. 2012; Feng ve diğ. 2013; Sèbe ve diğ. 2014; Xu ve diğ. 2016). Bu yağ emici malzemeler genellikle süperhidrofobiklik ve süperoleofiliklik sergiler. Bununla birlikte, emilen yağın sonradan uzaklaştırılmasının zor olması nedeniyle, bu malzemeler ikincil kirliliğe yol açabilmektedir. Bazı araştırmacılar ise suyu uzaklaştıran malzemeler olarak aerogeller geliştirmiştir (Chen ve diğ. 2014; Li ve diğ. 2014). Bu malzemelerin, su altında süperoleofobik bir yüzey oluşturmaları için kullanılmadan önce su ile ön ıslatma işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Bu işlem sonucunda malzeme bir hidrojele dönüşür.

Hidrojeller, çapraz bağlı bir polimer ağından oluşan ve ağ içerisindeki boşlukları suyun doldurduğu, tipik hidrofilik malzemelerdir (Phillips ve diğ. 2011). Sahip oldukları mükemmel su emme ve tutma kapasiteleri sayesinde hidrojellerin, yağ/su ayırımı için yeni nesil su uzaklaştırıcı malzemelerin tasarımında umut vadeden adaylar olduğu düşünülmektedir. Önemli bir diğer avantajları ise, absorbanların sıkça neden olduğu ikincil kirlilik sorununu yaratmamalarıdır.

Sonuç olarak; flotasyon, koagülasyon, biyolojik arıtma ve ileri oksidasyon gibi geleneksel teknikler yaygın olarak kullanılıyor olsa da, bu yöntemlerin daha önce belirtildiği gibi çeşitli dezavantajları mevcuttur. Buna karşın membran teknolojisi, düşük enerji gereksinimi, kolay kullanımı ve yüksek ayırma verimliliği gibi avantajları nedeniyle önem kazanmıştır.

Birçok araştırmacı, polidimetilsiloksan (PDMS) ve politetrafloroetilen (PTFE) gibi sentetik malzemeler kullanarak membranlar geliştirmiştir. Ancak sentetik malzemeler genellikle biyobozunur değildir ve üretim süreçleri çevresel sorunlarla ilişkilendirilmektedir.

Bu nedenle araştırmalar, doğal türevli malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu malzemeler, genellikle daha düşük enerji gereksinimleri ile üretilebilmekte ve üretim süreçleri daha az sera gazı (CO₂) emisyonuna neden olmaktadır. Bu bağlamda selüloz; doğada bol bulunması, doğal hidrofilikliği ve nano boyuta indirgenerek nanoyapılar oluşturma potansiyeli gibi özellikleri nedeniyle pek çok araştırmacının odak noktası haline gelmiştir.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

Selüloz ve nanoselüloz bazlı malzemeler, yenilenebilir olmaları, biyobozunurlukları ve kimyasal olarak kolayca modifiye edilebilmeleri sayesinde su arıtımı uygulamalarında giderek daha fazla dikkat çekmektedir. Özellikle bu malzemelerden üretilen sünger ve aerjel gibi gözenekli yapılar, yüksek yüzey alanları ve düşük yoğunlukları ile öne çıkmaktadır.

Selüloz ve nanoselüloz bazlı malzemelerin su arıtımındaki uygulamalarına ilişkin yapılan çalışmalar, bu malzemelerin çeşitli kirleticilerin gideriminde gösterdiği yüksek performansı ortaya koymaktadır. Ulbricht (2006), nanoselüloz liflerinin çapının azaltılması ve çapraz bağlayıcılar kullanılması yoluyla membran gözenek boyutlarının 10-100 nm aralığına indirilebileceğini göstermiştir. Bu yaklaşım, liflerin dolanıklığını artırarak mekanik dayanımı iyileştirmekte ve moleküler ayırım verimliliğini yükseltmektedir. Owa (2013) ise su kirliliğinin kaynakları, etkileri ve yönetim stratejileri üzerine yaptığı çalışmada, nanoselülozun yüksek hidrofilik yapısı ve bol miktarda hidroksil (OH) grubu içermesi nedeniyle ağır metaller ve antibiyotikler gibi kirleticilerle elektrostatik etkileşime girerek adsorpsiyon için ideal bir malzeme olduğunu vurgulamıştır.

Zhao ve diğ. (2018), biyopolimer aerjellerin kimyasal özelliklerini incelemiş ve nanoselüloz bazlı aerjellerin sahip olduğu yüksek gözeneklilik ve geniş yüzey alanının, kirleticileri tutma kapasitesini geleneksel malzemelere kıyasla üstün kıldığını ortaya koymuştur. Bu özellikler, aerjelleri yağ ve kimyasal sızıntılarının temizlenmesi için ideal bir aday yapmaktadır. Bu potansiyeli destekler nitelikte, Zhan ve diğ. (2024), hem yağ/su ayırımı hem de güneş enerjisiyle deniz suyu tuzdan arındırma gibi çoklu fonksiyonları bir arada sunan, asimetric yapıya sahip süper ıslatıcı PVA/selüloz aerjeller geliştirmiştir. Su altında yağ iticilik (oleofobiklik) özelliği bu alanda kritik bir öneme sahiptir. Fu ve diğ. (2020), grafen oksit katkısıyla esnek ve su altında oleofobik hibrit selüloz aerjelleri üretirken, Sun ve diğ. (2017) ise selüloz nanofiberlerin yüzeyini sülfonasyon ile seçici olarak

modifiye ederek su altında süperoleofobik aerogeller elde etmiş ve bu iki çalışma, farklı kimyasal yaklaşımlarla aynı hedefe ulaşılabilirliğini göstermiştir.

Li ve diğ. (2018), nanofibrillenmiş selüloz (NFC) bazlı köpük malzemelerin gözenek yapısını ve fiziksel özelliklerini dondurarak kurutma yöntemiyle incelemiştir. Çalışmaları, NFC konsantrasyonu değiştirilerek malzemenin gözenek yapısının kontrol edilebildiğini ve bu köpüklerin süper hidrofilitiklik, düşük yoğunluk ve mükemmel termal yalıtım gibi özellikler sergilediğini göstermiştir. Benzer şekilde, He ve diğ., ayarlanabilir gözenek yapısına sahip selüloz nanofiber aerogel filtreler geliştirerek, bu yapısal kontrolün yağ/su ayırımı ve geri kazanımında ne kadar kritik olduğunu göstermiştir.

Wang ve diğ. (2018), nanokristal selülozdan dondurarak kurutma yöntemiyle güçlü ve ultra hafif köpükler geliştirmiştir. Bu köpüklerin, düşük yoğunluklarına rağmen yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu ve bu özellikleriyle yalıtım gibi alanlarda geleneksel malzemelere alternatif olabileceği kanıtlanmıştır. Bu malzemelerin mekanik performansı, pratik uygulamalar için hayati önem taşımaktadır. Liao ve diğ. (2016), kimyasal çapraz bağlama ve silanizasyon yöntemleriyle esnek ve dayanıklı selüloz aerogeller üretmiştir. Mekanik esneklik daha da ileri taşınarak, He ve diğ. (2018) tarafından bakteri selülozu ve silika kullanarak hiyerarşik hücre yapısına sahip, %80'e varan sıkıştırma oranlarına dayanabilen süperelastik ve süperhidrofobik aerogeller geliştirilmiştir. Yakın zamanda Ke ve diğ. (2024), hem termal yalıtım hem de yağ/su ayırımı için kullanılabilen, yine bakteri selülozu bazlı süperelastik ve süper esnek aerogeller üreterek bu malzemelerin çok fonksiyonlu potansiyelini ortaya koymuştur.

Al-Qararah ve diğ. (2015), köpük-lif süspansiyonlarından elde edilen lif ağlarının mikro yapısını incelemiştir. Köpükle serme tekniğinin, geleneksel sulu serme yöntemlerine göre daha açık, hacimli ve homojen bir lif ağı oluşturduğunu ortaya koymuşlardır. Bu yöntem, hafif ve gözenekli yapıların üretiminde önemli avantajlar sunmaktadır.

Li ve diğ. (2019), bitki lifi bazlı köpük malzemelerin yapısını ve performansını, rafinasyon yoluyla fibrilasyon derecesini kontrol ederek ayarlamıştır. Fibrilasyonun artırılmasının, lifler arası bağlanmayı güçlendirerek köpüğün mekanik özelliklerini

iyileştirdiği ve aynı zamanda gözenek boyutu ile yoğunluğunu değiştirerek malzemenin fonksiyonel performansının kontrol edilmesini sağladığı gösterilmiştir.

Yağ/su ayırımı uygulamaları için selüloz bazlı süngerlerin potansiyeli, Phanthong ve diğ. (2018) tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu alandaki çalışmalarda, farklı modifikasyonlarla üstün özellikler elde edilmiştir. Shang ve diğ. (2022) hint yağı ile modifiye edilmiş biyo-bazlı selüloz aerogelleri yağ geri kazanımı için kullanırken; Chen ve diğ. (2023) ise verimli yağ/su ayırımı için ultrason destekli bir yöntemle hidrofobik ve manyetik özellikler kazandırılmış hidroksietil selüloz-lignin aerogelleri üretmiştir. Ayrıca, gerçek dünya uygulamalarında karşılaşılan zorlu koşullara yönelik çözümler de geliştirilmektedir. Örneğin, Zhang ve diğ. (2018), yüksek tuzluluk içeren ortamlarda dahi etkinliğini koruyabilen, tuza dayanıklı, süperoleofobik kitosan/nanofibrillenmiş selüloz aerogelleri geliştirerek bu malzemelerin denizdeki petrol sızıntıları gibi zorlu senaryolarda kullanım potansiyelini göstermiştir.

Tez çalışmalarında kullanılan atık kaynaklarının değerlendirilmesi, sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır. Jordan ve diğ. (2019), düşük maliyetli pamuk yan ürünlerinden nanoselüloz kristalleri (NCC) ekstrakte etmiştir. Bu atık kaynaklarının yanı sıra, doğrudan ham pamuk liflerinin yeniden yapılandırılması da etkili bir yöntemdir. Wang ve diğ. (2018), ham pamuk liflerini doğrudan esnek, sıkıştırmaya dayanıklı ve yüksek yağ tutma kapasitesine sahip makro gözenekli bir aerojele dönüştürerek, nanoselüloz izolasyonu gibi ara adımları atlayan daha basit bir üretim rotası sunmuştur.

Chen ve diğ. (2017), atık pamuklu bezlerden hidroklorik asit hidrolizi ve yüksek basınçlı homojenizasyon yöntemleriyle selüloz nanokristalleri (CNC) ve selüloz nanolifleri (CNF) üretmiştir. Bu çalışma, atık tekstillerin yüksek değerli nanomalzemelere dönüştürülebileceğini ve elde edilen nanoselülozun özelliklerinin ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak ayarlanabileceğini ortaya koymuştur.

You ve diğ. (2016), tüketici sonrası atık pamuklu tekstillerin LiCl/DMSO çözücü sistemi kullanılarak çevre dostu bir şekilde geri dönüştürülmesini ve rejenere

selüloz lifleri üretilmesini incelemiştir. Bu süreç, tekstil atıklarının döngüsel ekonomiye kazandırılması için etkili bir yöntem olarak sunulmuştur.

Zhang ve diğ. (2017), atık pamuklu kumaşları iyonik bir sıvı olan 1-alil-3-metilimidazolyum klorür (AmimCl) içinde çözerek rejenere selüloz lifleri üretmiştir. Elde edilen rejenere liflerin, ham pamuk liflerine kıyasla daha düşük kristaliniteye ve termal kararlılığa sahip olduğunu, ancak daha pürüzsüz bir yüzeye kavuştuğunu belirtmişlerdir.

Khatun ve diğ. (2018), pamuk lifi bazlı nanoselülozu sülfürik asit hidrolizi yöntemiyle sentezlemiştir. Yüksek kristaliniteye ve termal stabiliteye sahip çubuk şeklinde nanoselüloz partikülleri ürettiklerini ve bu malzemenin polimer kompozitler için potansiyel bir güçlendirici olduğunu belirtmişlerdir.

Pamuk dışındaki tarımsal atıklar da değerli selüloz kaynaklarıdır. Rashid ve Dutta (2020), farklı pirinç türlerinden elde edilen nanoselüloz viskerlerinin özelliklerini incelemiştir. Bu konsepti genişleten bir çalışmada Al Abdallah ve diğ. (2024), hurma ağacı odunundan elde edilen selüloz aerojelleri iyonik sıvılarda çözerek yeşil bir termal yalıtım inşaat malzemesi olarak geliştirmiştir.

Islam ve diğ. (2017), bir diğer tarımsal atık olan pirinç kabuğundan nanokristal selüloz (NCC) üretme potansiyelini araştırmıştır. Alkali işlemi, ağartma ve sülfürik asit hidrolizi ile pirinç kabuğundan başarılı bir şekilde NCC elde etmişler ve bu çalışmanın tarımsal atıkların katma değerli ürünlere dönüştürülmesi için önemini vurgulamışlardır.

Bhattacharya ve diğ. (2018), jüt ve pamuk gibi farklı tarımsal atıklardan selüloz ekstraksiyonunu karşılaştırmalı olarak incelemiştir. Çalışmaları, her iki atık türünden de başarılı bir şekilde selüloz elde edilebildiğini, ancak selülozun verim ve saflık gibi özelliklerinin kullanılan ham maddeye ve kimyasal işlemlere bağlı olarak değiştiğini göstermiştir.

Reddy ve Yang (2005), pamuk saplarının kabuklarından elde edilen doğal selüloz liflerinin özelliklerini incelemiş ve bu liflerin yüksek selüloz içeriği sayesinde tekstil ve kompozit malzeme üretiminde sürdürülebilir bir ham madde olabileceğini göstermiştir. Aynı araştırmacılar başka bir çalışmalarında (2013), pamuk saplarının

öz (pith) kısmından elde edilen yeni bir selülozik lifi karakterize etmiş ve bu liflerin düşük yoğunluklu ve yüksek gözenekli yapısıyla hafif kompozitler ve emici ürünler için uygun bir kaynak olabileceğini belirtmiştir.

Selülozun işlenmesi ve modifikasyonu, nihai ürünün özelliklerini belirleyen kritik adımlardır. Ulbricht (2006), nanoselüloz liflerinin çapının azaltılması ve çapraz bağlayıcılar kullanılması yoluyla membran gözenek boyutlarının kontrol edilebileceğini göstermiştir. Bu yaklaşım, liflerin dolanıklığını artırarak mekanik dayanımı ve ayrım verimliliğini yükseltmektedir.

Nasrollahzadeh ve diğ. (2021), selülozun karboksimetilasyon ve sülfonasyon gibi kimyasal modifikasyonlarla hidrofilikliğinin, yük yoğunluğunun ve termal kararlılığının artırılabilceğini ortaya koymuştur. Benzer bir fonksiyonelleştirme yaklaşımı, Chen ve diğ. (2021) tarafından, selüloz üzerindeki N-halamin gruplarının yüzey oryantasyonunu kontrol ederek daha yüksek biyosidal (mikrop öldürücü) etki geliştirmek için kullanılmıştır. Benzer şekilde, Zhang ve diğ. (2019), nanokristal selüloz bazlı fonksiyonel nanokompozit arojeller geliştirerek, bu malzemelerin hem seçici yağ/su ayırımı yapabildiğini hem de mükemmel antibakteriyel özellikler sergilediğini göstermiş, böylece tek bir malzemede çoklu işlevsellik elde etmenin bir başka yolunu ortaya koymuştur.

Vismara ve diğ. (2021), pamuk atıklarından elde ettikleri nanoselülozu, glisidil metakrilat (GMA) aşılama ve alilasyon yöntemleriyle kimyasal olarak modifiye etmiştir. Bu çalışma, modifiye edilmiş nanoselülozun reaktivitesinin arttığını ve bu sayede kirletici adsorpsiyonu gibi uygulamalar için fonksiyonel hale getirilebileceğini ortaya koymuştur.

Phanthong ve diğ. (2016), yumuşak asit hidrolizi yöntemiyle nanoselüloz üretiminde bilyalı öğütme ön işleminin etkisini incelemiştir. Bilyalı öğütmenin, selülozun kristal yapısını bozarak asit hidrolizinin verimini önemli ölçüde artırdığını ve daha kısa sürede, daha yüksek oranda nanoselüloz elde edilmesini sağladığını göstermişlerdir.

He ve diğ. (2014), pamuk selülozundan yüksek basınçlı homojenizasyon yöntemiyle homojen bir şekilde nanoselüloz izole etmiştir. Bu mekanik yöntemin,

kimyasal kullanmadan nanolif üretimine olanak tanıdığı ve elde edilen nanoliflerin yüksek en-boy oranına sahip homojen bir süspansiyon oluşturduğu gösterilmiştir.

Timmel ve diğ. (2016), selülozun kökeninin (odun hamuru ve pamuk linterleri) rejenere edilen liflerin özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Çalışmaları, pamuk linterlerinden rejenere edilen liflerin daha yüksek molar kütleyle sahip olmaları nedeniyle mekanik olarak daha güçlü olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgu, ham madde seçiminin nihai ürün performansı için kritik olduğunu göstermektedir.

Literatürdeki bu çalışmalar, selüloz ve nanoselüloz tabanlı kompozitlerin yüksek yüzey alanı, modifiye edilebilirlik ve çevre dostu özellikleri sayesinde su arıtımında çok yönlü kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Antibakteriyel uygulamalar için metal komplekslerin entegrasyonu, gözenek mühendisliği ve çapraz bağlayıcıların kullanımı gibi stratejilerin membran performansını kritik ölçüde iyileştirdiği anlaşılmaktadır. Petrol bazlı polimerlere nanoselüloz eklenmesi ise sürdürülebilirliği artırırken performansı koruyan hibrit malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Hammadde Temini ve Hazırlanması

Çalışmada selüloz esaslı sünger üretimi için gerekli olan selüloz beş farklı kaynaktan elde edilmiş olup bunlar; Pirinç Kabuğu (PK), Kestane Kabuğu (KK) Temizlik Kâğıdı (kağıt) tozu (KT), Tekstil Tozu (TT) ve Odun Hamurudur (OH).

PK: Pirinç kabukları Akalın Pirinç Fabrikasından pirinç iç ve dış kabuğu ayrılmamış şekilde temin edilmiştir. Analiz ve delignifikasyon işlemlerinin kolaylığı için alınan pirinç kabukları fritz marka öğütücü ile öğütülmüş ve laboratuvar tipi elek yardımıyla elenerek 40-100 mesh arasında bulunan örnekler daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplara alınmıştır.

KK: Kestane kabukları Kardelen Kestane şekeri fabrikasından temin edilmiştir. Kestane kabuğu iç ve dış kabul olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Dış kabuk ekstraktif madde açısından daha zengin ve lif yapısında değildir. İç kabuk ise daha lifsi yapıdadır ve çalışmada kullanılmak üzere iç kabuk seçilmiştir. İç kabuğu dış kabuktan ayrılmak amacıyla kestane kabukları fritz marka öğütücü ile öğütülmüş ve laboratuvar tipi elek yardımıyla iç ve dış kabuklar olabildiğince birbirinden ayrılmıştır ancak homojen değil heterojen yapıda olduğundan çalışmada kullanılan numune içersinde az miktarda dış kabuk içermektedir.

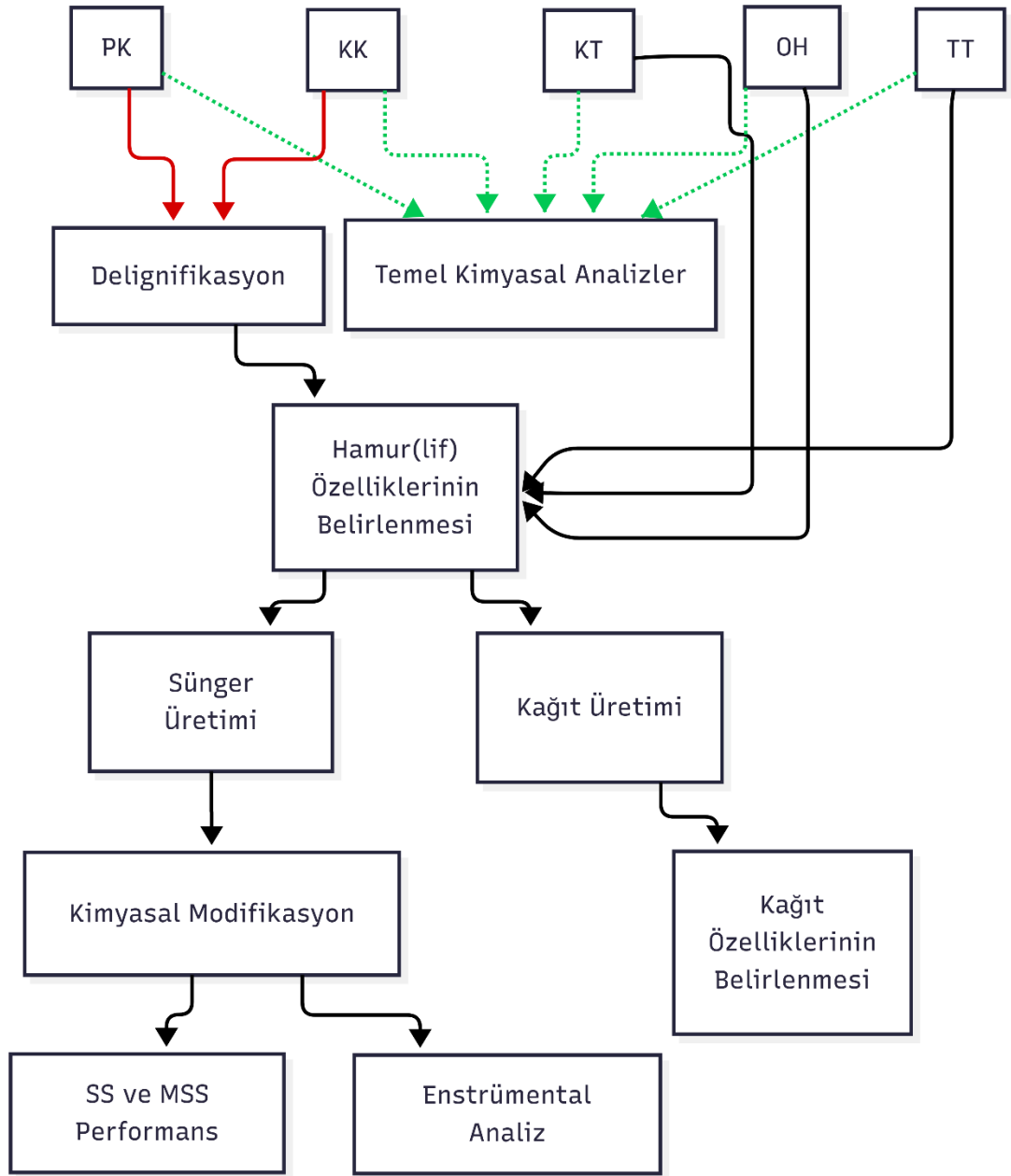
KT: Temizlik kağıdı tozu sektörde faaliyet gösteren bir temizlik kağıdı fabrikasından temin edilmiştir. Temizlik kağıdı üretimi sırasında çok miktarda kırpıntı lif ortaya çıkmaktadır ve fabrikalar tarafından sistemden toplanmaktadır. Boyutlarının çok küçük oluşu ve saçaklı yapılarının kaybolması sebebiyle hem elek altı suyuna kaçabilmekte hem de kağıt mukavemetini kötü etkileyebilmektedirler. Temin edilen temizlik kağıdı tozu ticari selüloz olduğundan herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmak üzere kapalı kaplara alınmıştır.

OH; Odun hamuru yurt dışından balyalar halinde yapraklı veya iğne yapraklı ağaçlardan kimyasal yöntem ile elde edilmiş ve ağartılmış şekilde gelen ticari selülozdur. Çalışmada kullanılan odun hamuru sektörde faaliyet gösteren bir

temizlik kağıdı fabrikasından temin edilmiştir ve okaliptus liflerinden oluştuğu belirtilmiştir.

TT: Tekstil baca tozu iplik yapımında kullanılan pamukların sürtünme etkisiyle çok küçük boyutlara gelmesi ile meydana gelmektedir ve iplik fabrikalarında insan sağlığı ve makine kullanım ömürlerine zarar verdiği için sanayi tipi davlumbazlar ile toplanmaktadır. Çalışmada kullanılan tekstil baca tozu sektörde faaliyet gösteren bir iplik üreticisinden temin edilmiştir.

Numunelere uygulanan her bir testin doğruluğunun kontrol edilebilmesi için testler her bir örnekten en az 2 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve tutarsız değer alınan testler insan yada cihaz hataları olabileceği düşünüldüğünden tekrarlanmıştır. Ayrıca çalışmaya ait iş akış şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: İş akış şeması.

3.2 Hammaddelerin Kimyasal Analizleri

Hammadde olarak kullanılacak malzemelerden içeriklerinde bulunan selüloz ve hemiselülozlar elde edilerek modifiye süngerler üretileceğinden ve içerik miktarları doğrudan verimi etkileyeceğinden dolayı, hammaddelerin lignin, selüloz ve hemiselüloz içerikleri önem arz etmektedir. Örneklerde bulunan selüloz, lignin, hemiselüloz, anorganik madde ve ekstraktif madde miktarlarını bulmak amacıyla örneklere liginoselülozik malzemelere uygulanan temel kimyasal analizler

yapılmıştır. Kullanılan hammadde kaynaklarına ait görseller sırasıyla Şekil 3.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: PK, KK, TT, KT ve OH numuneleri.

3.2.1 Nem tayini

Muhafaza edilmiş hava kurusu örnekler içerisindeki rutubet (nem) miktarını hesaplamak için TAPPI T 208 om-94 standardı uygulanmıştır. Cam vezinler içerisinde yaklaşık 0.3 g şartlandırılmış örnek alınarak 105 ± 2 °C sıcaklıkta bulunan etüv içerisinde değişmez kütleye gelinceye kadar kurutulmuştur. Toplam kütleye göre nem oranı aşağıdaki Denklem ile hesaplanmıştır (Denklem 3.1).

$$\text{Nem oranı (\%)} = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (3.1)$$

- a : Rutubetli örnek miktarı (g)
b : Kurutulmuş örnek miktarı (g)

3.2.2 Anorganik madde miktarı (Kül) tayini

Elde edilen örneklerdeki anorganik madde miktarını (kül) ve uzaklaşan madde miktarını belirlemek amacıyla TAPPI T 211 om-93 standardı uygulanmıştır. Tam kuru madde miktarı bilinen örnekler, ilk önce porselen krezeller içerisinde etüvde kurutulmuş ardından da çeker ocak altında alevsiz şekilde ön yakma işlemine tabi

tutulmuştur. Ardından, krozeler kül fırınına alınarak 575 ± 25 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile örnek içirişindeki tüm organik maddelerin yanması sağlanmıştır. Kroze içerisindeki kalıntı madde tartılarak hamur içerisindeki % anorganik madde miktarı hesaplanmıştır (Denklem 3.2).

$$\text{Kül oranı (\%)} = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (3.2)$$

a: Tam kuru örnek miktarı (g)

b: 575 °C’de yakma işleminden sonraki kalıntı kütlesi (g)

3.2.3 %1 NaOH çözünürlüğü

Sodyum hidroksit çözünürlüğü için TAPPI T 212 om-98 standardına uygun olarak 2 g tam kuru örnek üzerine 100 ml %1’lik NaOH çözeltisi ilave edilmiş ve 1 saat boyunca geri soğutucu altında 85 ± 5 °C sıcaklıkta bulunan su banyosu içerisinde tutulmuştur. Süre sonunda elde edilen çözelti, 25 ml %10’luk asetik asit ile nötralize edildikten sonra, por 2 kroze içerisinde süzülerek safsu ile yıkandıktan sonra 105 ± 2 °C sıcaklıkta bulunan etüv içerisinde kurutularak analitik terazi yardımıyla tartılmış ve %1 sodyum hidroksit çözünürlüğü hesaplanmıştır (Denklem 3.3).

$$\text{NaOH Çöz. (\%)} = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad \text{Denkle} \quad (3.3)$$

a: Tam kuru örnek miktarı(g)

b: Süzüntü kuru madde miktarı(g)

3.2.4 Sıcak su çözünürlüğü

Sıcak su çözünürlüğü TAPPI T 207 om-88 standartlarına uygun olarak 2 g tam kuru örnek üzerine 100 ml sıcak su ilave edilerek 3 saat boyunca geri soğutucu altında 85 ± 5 °C sıcaklıkta bulunan su banyosu içerisinde tutularak süre sonunda elde edilen çözeltinin por 2 kroze ile süzülerek saf su ile yıkanması ardından 105 ± 2 °C sıcaklıkta bulunan etüv içerisinde kurutularak analitik terazi yardımıyla tartılarak hesaplanmıştır.

3.2.5 Ekstraktif made miktarı

Ekstraksiyon işlemi için TAPPI T 204 om-88 standardına uygun olarak alkol-sikloheksan ve etanol ile soksalet sistemi içerisinde iki kademeli ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir.

Alkol-Siklohekzan çözünürlüğü: 5-6 g tam kuru öğütülmüş pirinç kabuları sokslet cihazı kartuşuna konulmuştur. 250 ml'lik balona 100 ml siklohekzan ve 50 ml etanol konularak sistem kapatılmıştır. Soğutucu açılıp sıcaklık 80 °C'ye ayarlandıktan sonra ilk sifonlamadan itibaren yaklaşık 5-6 saat süren ekstraksiyon yapılmıştır. Süre sonunda balon içindeki çözücü, daha önceden 50 °C'deki etüvde bekletilip darası alınmış uçurma balonunda döner buharlaştırıcı ile tamamen buharlaştırılmıştır. Uçurma balonu buradan 50 °C'deki etüve alınmıştır ve kurutma sonrası tartılarak alkol-siklohekzan çözünürlüğü hesaplanmıştır.

Alkol çözünürlüğü: Alkol-siklohekzan çözünürlüğü yapılmış numuneler ekstraktör içerisinden çıkarılmadan 250 ml'lik balona 150 ml ethanol eklenerek ekstraktöre takılmış ve su banyosuna yerleştirilmiştir. Altı saat boyunca ekstraksiyon işlemine tabi tutulduktan sonra su banyosu kapatılmış ve alkol-siklohekzan çözünürlüğünde olduğu gibi armudi balonlara çözelti konularak alkol uzaklaştırılmış ve kalıntı ekstraktif madde tartılarak alkol çözünürlüğü hesaplanmıştır.

İki aşamalı ekstraksiyon sonrası toplam ekstraktif madde miktarını elde etmek için alkol-siklohekzan ve alkol çözünürlükleri toplanarak toplam ekstraktif madde miktarı hesaplanmıştır.

3.2.6 Lignin tayini

Lignin tayini, standart TAPPI T 222 om-02 ve NREL/TP-510-42618 prosedürlerine dayalı olarak, klason (asitte çözünmeyen) ve asitte çözünür lignin olarak iki aşamalı şekilde yapılarak toplam lignin miktarı belirlenmiştir (Sluiter ve diğ., 2008). Çeker ocak altında, 1 g tam kuru örnek 400 ml'lik behere konularak üzerine 50 ml %72'lik H₂SO₄ çözeltisi eklenmiştir. [Not: Metodunuzdaki 5 ml %40'lık HBr çözeltisi eklenmesi, standart metoda göre bir modifikasyondur]. Karışım, 15 dakikada bir sefer olacak şekilde cam baget yardımı ile karıştırılarak 2 saat boyunca hidrolize edilmiştir. 2 saat sonunda beher içerisine 200 ml sıcak saf su eklenerek sülfürik asit konsantrasyonu %3'e seyreltilmiş ve karışım bek yardımı ile 5 dakika kaynatılmıştır. Kaynatmanın ardından örnek, kuru ağırlığı daha önce belirlenmiş olan siyah bant süzme kağıdı (veya gözenek boyutu bilinen krozeler) yardımı ile süzölmüştür. Asitte çözünür lignin tayini için süzüntüden 50 ml numune alınmıştır. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı kalıntı (Klason lignin), saf su ile asit kalıntısı

kalmayacak şekilde (nötr pH'a ulaşana kadar) yıkanmıştır. Yıkanan örnekler, süzgeç kağıdı ile birlikte 105±2 °C sıcaklıkta bulunan etüv içerisinde sabit tartıma gelene kadar kurutularak analitik terazi yardımıyla tartılmış ve kalıntı (Klason) lignin miktarı hesaplanmıştır. Asitte çözünür lignin miktarının belirlenmesi için süzüntüden alınan numunenin, bir spektrofotometre kullanılarak 205 nm dalga boyunda, kör çözelti olarak kullanılan %3'lük H₂SO₄ çözeltisine karşı absorbansı ölçülmüştür. Bu absorbans değeri ve lignine özgü bilinen absorptivite katsayısı kullanılarak asitte çözünür lignin miktarı belirlenmiştir (Dence, 1992).

$$\text{Klason Lignin(\%)} = \frac{a}{b} \times 100 \quad (3.4)$$

a: Tam kuru kalıntı miktarı(g)

b:Başlangıç miktarı(g)

$$\text{Asitte çözünür Lignin(\%)} = \frac{b \times 0.1 \times V}{a} \times 100 \quad (3.5)$$

a: Tam kuru örnek miktarı(g)

b: Süzüntü UV absorbans değeri(g)

V: Çözücü hacmi(L)

3.2.7 Holoselüloz tayini

Holoselüloz tayini için Wise, (1946) yılında geliştirilen holoselüloz tayin metodu kullanılmıştır (Rowell, 2012). 5 g tam kuru örnek üzerine 100 ml safsu eklenerek kullanılacak kimyasalların numune ile temasını arttıracak uygun ortam sağlanmıştır. Ardından pirinç kabuğu ve kestane kabuklarının yüksek lignin içeriği olabileceğinden dolayı metodda belirtilen 1g tam kuru örnek başına 2.37 g aktif klor düşecek şekilde 5 saat sürecek delignifikasyon sırasında saat başı örneklerin üzerine ilave edilmiştir ve 80 °C sıcaklıkta bulunan su banyosunda çeker ocak altında gerçekleştirilmiştir. Etkili analiz sonuçlarını alabilmek için ortam pH'ının 4 olması asetik asit yardımı ile sağlanmıştır. 5 saat süre sonunda por 4 kroze yardımı ile süzülen örnekler süzüntü renksiz ve örnekler beyaz hale gelinceye kadar safsu ile yıkanmış ve laboratuvar ortamında hava kurusu hale gelmeleri beklenmiştir. Hava kurusu hale gelen örneklerden 0.3 g numune alınarak tekrar nem tayini gerçekleştirilmiş ve böylece tam kuru holoselüloz miktarı belirlenmiştir. Ardından tam kuru numune ağırlığına bölünerek örneklerin holoselüloz miktarları belirlenmiştir.

$$\text{Holoselüloz(\%)} = \frac{b}{a} \times 100 \quad (3.6)$$

a: Tam kuru örnek miktarı(g)
b:Süzüntü kuru madde miktarı(g)

3.2.8 α -Selüloz tayini

α -Selüloz tayini için holoselüloz örneklerinden yararlanılmıştır. Holoselüloz örneklerinden 1 g tam kuru olacak şekilde numuneler 250 ml lik beherlere alınarak üzerlerine %17.5 lik NaOH ilave edilmiş ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla devamlı olarak 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılması sağlanmıştır. Süre sonunda çözelti por 2 kroze yardımıyla süzölmüş ve nötralize edilmesi amacıyla 10 ml asetik asit ile muamele edilmiştir. Ardından saf su ile yıkanarak 105 ± 2 °C sıcaklıkta bulunan etüv yardımıyla kurutulmuş ve hesaplaması yapılmıştır.

$$\alpha - \text{selüloz}(\%) = \frac{b}{a} \times 100 \quad (3.7)$$

a: Tam kuru örnek miktarı(g)
b: Süzüntü kuru madde miktarı(g)

3.3 Selüloz Üretimi (Delignifikasyon)

Hammadde temini ve hazırlanması başlığı altında açıklandığı gibi temizlik kağıdı tozu KT, TT ve OH hazır olarak alındığından ve neredeyse tamamen selülozdan oluştuğundan delignifikasyon işlemine tabi tutulmamıştır. Ancak KK ve PK örnekleri selüloz eldesi için delignifikasyon işlemine tabi tutulmuşlardır.

PK ve KK örneklerinden selüloz eldesi (Delignifikasyon) farklı adımlar ve reaksiyonlar yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle içeriklerinde bulunan anorganik fraksiyonları ayırmak için %5'lik sodyum hidroksit çözeltisinde 2 saat boyunca 100 °C sıcaklık altında manyetik karıştırıcı yardımı ile devamlı karıştırılmıştır(Iorfa ve diğ., 2020). Ardından 48 saat boyunca oda sıcaklığında devamlı olarak karıştırılmaya devam edilmiştir. Numuneler, 48 saat sonunda deiyonize su ile yıkanmış ve kalıntı bir saat boyunca %10 hidroklorik asit ile devamlı karıştırılmıştır. Böylece sodyum hidroksit muamelesi sonucu ortaya çıkan organik kalıntıların parçalanarak ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Hidroklorik asit ile muamele edilen numune deiyonize su ile kalıntı içerisinde kimyasal kalmayana kadar yıkanmıştır. Yıkanan kalıntı çeker ocak altında %2 Sodyum klorit çözeltisi ile 80 °C sıcaklık altında 2 saat boyunca delignifikasyon

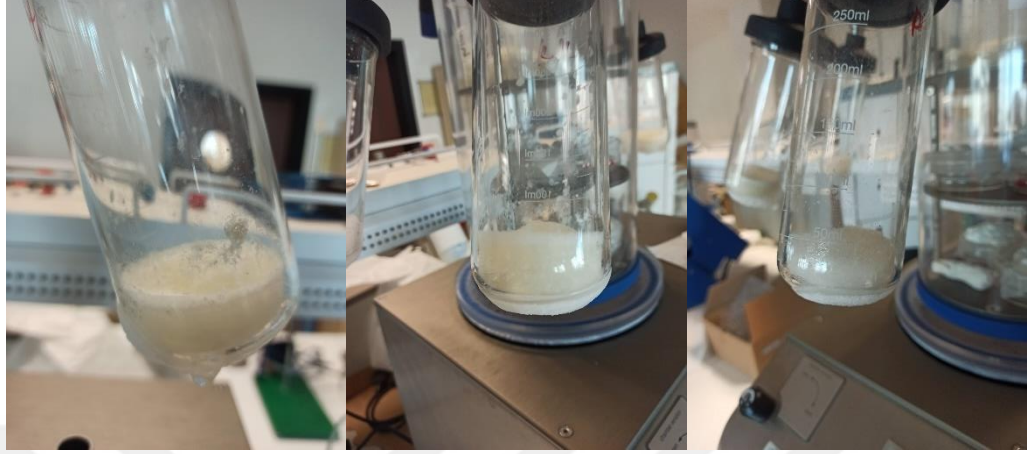
işlemine tabi tutulmuştur. Reaksiyon boyunca belirli aralıklarla pH ölçülmüş ve asetik asit eklenerek pH değerinin 4 olması sağlanmıştır. Ardından kalıntı lignin ve vaksları uzaklaştırmak için yıkanan numune 1 saat boyunca %5 sodyum sülfid çözeltisi ile muamele edilerek kalıntı lignin ve vaks ortamdan uzaklaştırılmıştır. Tekrar yıkanan numuneler etüv yardımıyla kurutularak daha sonra gerçekleştirilecek işlemlere hazır hale getirilmiş ve kapalı kaplara konularak muhafaza edilmiştir.

3.4 Sünger Numunelerinin Elde Edilmesi ve Modifikasyonu

3.4.1 Sünger üretimi

Selüloz liflerinin normal kullanımı basitçe süspansiyon haline getirilerek liflere bireysellik kazandırmak ardından elek yardımı ile safiha oluşturmak, fiziksel yöntemler ile suyun uzaklaştırılması ve son olarak ısı yardımı ile kurutarak kağıt elde etmektir. Ancak çalışmamızın amacı su-yağ karışımlarında bulunan kirletici yağları temizlemek olduğundan daha emici ve yüzey alanı yüksek ve boşluklu bir malzeme üretilmesi için liflere sünger yapısı verilmesi planlanmıştır. Sünger yapısını verebilmek için kağıt üretiminden farklı bir yol izlenmesi gerekmektedir. Çünkü kağıt üretimi sırasında basınç uygulandığından lifler arası boşluklar azalmaktadır. Elde edilen ve hazır halde alınmış selüloz örneklerine sünger şeklini verebilmek için düşük kesafette süspansiyonlar hazırlanarak dondurulması ve liyofilizatör yardımıyla liflerin arasındaki su moleküllerinin süblimasyon yardımı ile ortamdan uzaklaştırılması böylece oluşan yapının boşluklu süngerimsi bir yapı olması planlanmıştır. Bunun için 50 ml hacme sahip beş farklı kesafette (%1, %2, %3, %4, ve %5) numuneler hazırlanmıştır. Deneme olarak farklı kesafete sahip numuneler hazırlanarak ayrı zamanlarda liyofilizasyon ile kurutulması sağlanmıştır. Yapılan bu ön çalışma neticesinde %2 kesafete sahip süspansiyonlardan elde edilen süngerlerde bulunan liflerin birbirine tutunumunun yeterli düzeyde olduğu görülmüştür. Böylece ileride yapılacak tüm çalışmalar için %2 kesafete sahip süspansiyonlar ile süngerlerin hazırlanmasına karar verilmiştir. PK'dan elde edilen lifler, KK'dan elde edilen lifler, KT, TT ve OH liflerinden ayrı ayrı her bir hammadde kaynağından toplam 16 adet olacak şekilde süngerler üretilmiştir. Sünger üretimi için %2'lik süspansiyonlar hazırlanmış ve liyofilizatörün maksimum kapasitesi olan bir seferde 8 adet altı düz silindir tüpe

yerleştirilerek 24 saat boyunca -40 °C sıcaklıkta bekletilerek donmuş hale gelmeleri sağlanmıştır. Dondurulan süspansiyonlar liyofilizatör yardımı ile kurutularak sünger formu almaları sağlanmıştır.



Şekil 3.3: Selüloz hamurlarına sünger formu verilmesi.

3.4.2 Selüloz süngerlerin hidroroskopik modifikasyonu

Elde edilen selüloz liflerinin daha boşluklu ve emici bir yapıya ait olması ve modifikasyon işlemi sırasında modifikasyon kimyasallarının selüloz liflere daha kolay ulaşarak aktif gruplarının selüloz liflere tutunumunu kolaylaştırmak amacıyla liflere sünger formu verilmiştir.

Selüloz yapısı gereği hidrojen bağı yapabilen bir malzeme olduğundan hidrofilik özelliğe sahiptir. Ayrıca birbiri ile bağlanması da yine hidrojen bağları ile olduğundan elde edilen liflerin sünger formu alabilmesi için önce liyofilizasyon işlemi yapılmıştır. Böylece modifikasyon sonrasında sünger yapılarının korunması sağlanmıştır. Modifikasyon işlemi için asetillendirme ajanı olarak stearoil klorür literatür çalışmaları sonucunda belirlenmiş ve tedarik edilmiştir. Modifikasyon çözeltisi olarak %0.2M stearoil klorür çözeltisi hazırlanmış ve behere alınmıştır. Modifikasyon çözeltisi bulunan beherler manyetik karıştırıcılı ısıtıcı yardımı ile 45 °C sıcaklığa getirilmiş ve hazırlanan sünger içerisine yerleştirilerek tamamı modifikasyon çözeltisine batacak şekilde pens yardımıyla çözeltiye batırılmıştır. Modifikasyon çözeltisi içerisinde 1 saat boyunca kimyasal modifikasyon yapılmış ve modifikasyon çözeltisinden alınan modifiye edilmiş süngerler hekzan yardımıyla yıkanarak 50 °C sıcaklıkta vakumlu etüv yardımıyla kurutulmuştur.



Şekil 3.4: SS modifikasyon süreci ve yıkama sonra MSS örnekleri.

3.5 Süngerin Su, Yağ ve Bazı Kimyasallara Karşı Davranışının Belirlenmesi

Süngerin su, yağ ve kimyasallara karşı davranışının belirlenmesi, bu malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamak ve performansını değerlendirmek için kritik bir adımdır. Bu testler, süngerin çeşitli sıvıları emme kapasitesini ve seçiciliğini ortaya koyarak, çevresel temizleme uygulamalarında ne kadar etkili olabileceğini belirlememize yardımcı olacaktır. Ayrıca, süngerin dayanıklılığı ve kimyasal etkilere karşı direnci, uzun ömürlü ve güvenilir bir malzeme olmasını sağlamak için incelenmektedir. Bu süreç, sürdürülebilir çözümler geliştirme amacıyla, atık su arıtımı ve kirleticilerin kontrolü gibi uygulamalarda süngerin potansiyelini anlamayı hedeflemektedir. Böylece, modifiye selüloz bazlı süngerlerin çevresel sorunlara karşı etkili bir çözüm sunma kapasitesi değerlendirilecektir.

3.5.1 Temas açısı

Kontrol amaçlı üretilen selüloz sünger numuneleri (SS) ve modifiye edilmiş selüloz sünger (MSS) numuneleri temas açısı ölçümü yapılabilmesi için 10x10 mm olacak şekilde boyutlandırılmıştır. Kesilen örnekler temas açısı ölçümü için cihazın örnek sehpaına yerleştirilerek sehpanın su terazisi yardımıyla tam olarak düz olması sağlanmıştır. Daha sonra katı numune üzerine otomatik şırınga ile saf su damlatılmış ve 10 sn boyunca video çekimi (30 kare/sn) yapılmıştır. Çekilen karelerden cihazın otomasyon sistemi üzerinden otomatik olarak temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiştir. İşlem görmemiş kontrol süngerler (SS) oldukça hidrofilik olduğu için ilk snlerden itibaren değer alınamamış olsa da, modifiye edilmiş süngerlerden (MSS) tüm video boyunca ölçüm alınabilmiştir.

3.5.2 T95 testi

T95 testi, modifiye selüloz süngerlerin su alma kapasitesinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu test, süngerlerin suya temas ettiği andan itibaren düşük enerjili ultrasonik sinyaller ile 1 MHz sabit frekansla z yönünde muamele edilerek yapılmıştır. Süngerin su alma kapasitesinin %95'e ulaştığı süre, cihaz tarafından belirlenmiş ve bu süre, süngerin su ile etkileşimini değerlendirmek için kritik bir gösterge olmuştur. Su alma kapasitesinin hızlı bir şekilde belirlenmesi, süngerin hidrofilik ve hidrofobik özelliklerinin doğrulanmasına yardımcı olurken, elde edilen veriler, malzeme modifikasyonlarının etkilerini anlamak açısından da önemlidir.

3.5.3 Su emme kapasitesinin belirlenmesi

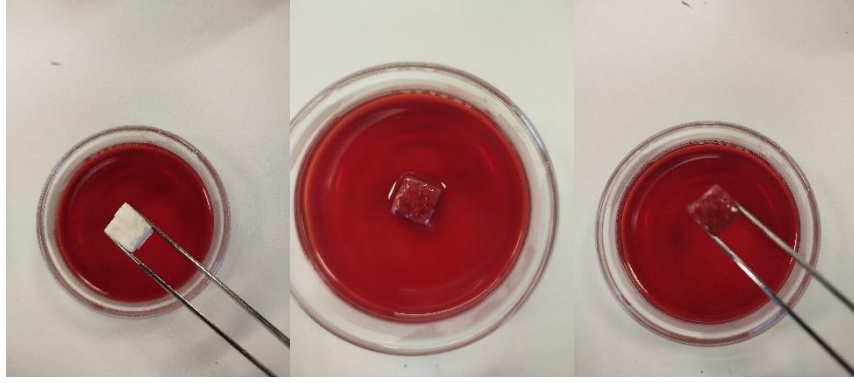
SS ve MSS numunelerinin su alma kapasitesinin belirlenmesi için COBB testi ve literatür çalışmalarından(Meng ve diğ., 2020; Li ve diğ., 2020; Zheng ve diğ., 2022) esinlenilerek, örnekler 30 sn boyunca suya daldırılmış ve sudan çıkartıldıktan sonra alt ve üst kısımlarına kurutma kâğıdı konularak 5sn bekletilmiştir. Bu şekilde örneklerden damlayan fazla su uzaklaştırılmıştır. Ancak örneklerin boşluğuna dolan suların da su emme kapasitesini etkilediği düşünüldüğünden herhangi bir basınç uygulanmamıştır. Kurutma kağıtları arasından alınan örnekler analitik terazide tekrar tartılarak aldıkları su miktarları belirlenmiş ve yüzde olarak hesaplanmıştır.

3.5.4 Yağ emme kapasitesinin belirlenmesi

Yağ emme kapasitelerinin belirlenmesi için sızma zeytinyağı kullanılmıştır. Su emme kapasitesi testinde olduğu gibi örnekler 30 sn boyunca yağ dolu beher içerisine daldırılmıştır. Aynı şekilde 5 sn boyunca basınç uygulanmadan kurutma kağıtları arasında bekletilmiş ve analitik terazi ile yardımıyla tartılmıştır ve yağ emme yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\text{Yağ Emme Kapasitesi (\%)} = \frac{a-b}{b} \times 100 \quad (3.8)$$

- a : Sünger ağırlığı (g)
b : Yağ emme sonrası sünger ağırlığı (g)



Şekil 3.5: Yağ emme kapasitesinin belirlenmesi.

3.5.5 Etanol emme kapasitesinin belirlenmesi

Etanol kapasitelerinin belirlenmesi için Merck marka HPLC kalite etanol kullanılmıştır. Su emme kapasitesi testinde olduğu gibi örnekler 30 sn boyunca yağ dolu beher içerisine daldırılmıştır. Aynı şekilde 5 sn boyunca basınç uygulanmadan kurutma kağıtları arasında bekletilmiş ve analitik terazi ile yardımıyla tartılmıştır ve yağ emme yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\text{Etanol Emme Kapasitesi (\%)} = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (3.9)$$

- a : Sünger ağırlığı (g)
b : Etanol emme sonrası sünger ağırlığı (g)

3.5.6 Toluen emme kapasitesinin belirlenmesi

Toluen emme kapasitelerinin belirlenmesi için Merck marka analitik kalite Toluen kullanılmıştır. Su emme kapasitesi testinde olduğu gibi örnekler 30 sn boyunca yağ dolu beher içerisine daldırılmıştır. Aynı şekilde 5 sn boyunca basınç uygulanmadan kurutma kağıtları arasında bekletilmiş ve analitik terazi ile yardımıyla tartılmıştır ve yağ emme yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\text{Toluen Emme Kapasitesi (\%)} = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (3.10)$$

- a : Sünger ağırlığı (g)
b : Toluen emme sonrası sünger ağırlığı (g)

3.5.7 Petrol kökenli sentetik yağ emme kapasitesinin belirlenmesi

Petrol kökenli sentetik yağ emme kapasitelerinin belirlenmesi için MOTUL SCOOTER POWER 10 W-30 MB 4t marka sentetik yağ kullanılmıştır. Su emme kapasitesi testinde olduğu gibi örnekler 30 sn boyunca yağ dolu beher içerisine daldırılmıştır. Aynı şekilde 5 sn boyunca basınç uygulanmadan kurutma kağıtları

arasında bekletilmiş, analitik terazi yardımıyla tartılmıştır ve yağ emme yüzdeleri hesaplanmıştır.

3.5.8 Süngerlerin görsel damla analizi

Çalışma ile ilgili literatür incelendiğinde(Meng ve diğ., 2020; Li ve diğ., 2020; Zheng ve diğ., 2022) fiziksel testlerin yanı sıra görsel testler yapıldığı ve sonuçlarının fotoğraflandığı görüldüğünden bu çalışma için literatürden esinlenen görsel damla analizi gerçekleştirilmiştir. Fotoğraf çekildiğinde daha belirgin olması amacıyla saf su metilen mavisi ile boyanmıştır. Ayrıca yine belirginliğinin artırılması amacıyla kullanılan zeytin yağı oil red ile boyanarak kırmızı/turuncumsu bir renk alması sağlanmıştır. Boyanan saf su ve yağlar pipet yardımıyla kontrol ve deneme örneklerine damlatılarak görsel analiz gerçekleştirilmiş ve fotoğraflandırılmıştır.

3.6 Tekrar Kullanılabilirlik Analizleri

Üretilen yağ emici modifiye selüloz süngerlerin MSS tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi için santrifüj sistemi kurularak, süngerler basınç uygulamadan merkezkaç kuvveti etkisiyle emdirilen yağların santrifüjlenerek süngerden uzaklaştırılması ve süngerlerin tekrar kullanımları gerçekleştirilmiştir. Doğru santrifüj hızı ve süresinin belirlenmesi için farklı denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 60, 180 ve 240 sn santrifüj uygulama süresi ve 1000, 2000, 3000,4000 ve 5000 dev./dak santrifüj hızları uygulanmak suretiyle 15 farklı deneme gerçekleştirilmiştir.

Yapılan ön denemeler sonucunda zaman ve enerji açısından en optimum sonuçların santrifüj uygulama süresinin 240 sn olduğu ve hızın 4000 dev./dak. Olduğu tespit edilmiştir. Dolayısı ile tüm örnekler için 240 sn ve 4000 dev./dak. Santrifüj parametreleri 10 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiştir ve istatistiksel olarak incelenmiştir.

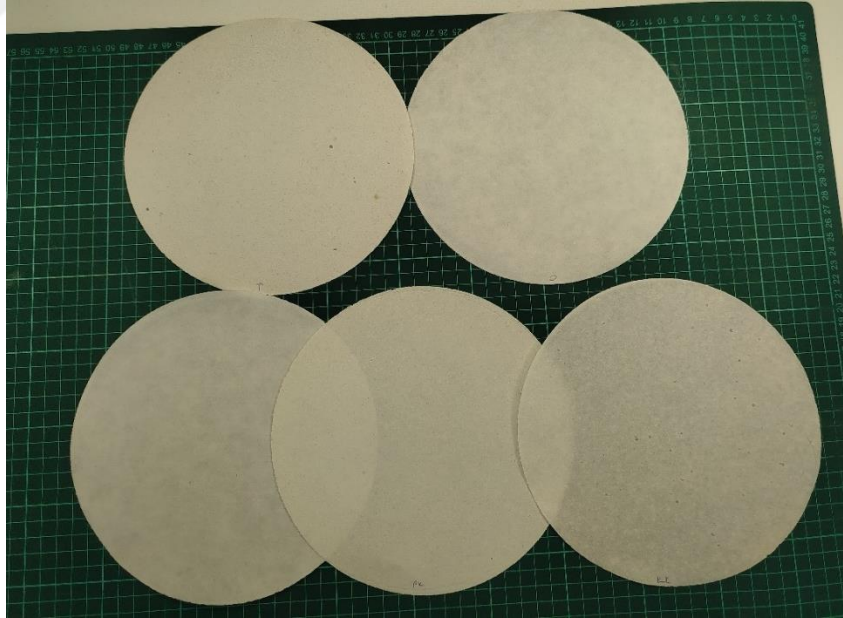


Şekil 3.6: MSS-OH tekrar kullanılabilirlik analizi.

3.7 Süngerlere Ait Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Liflerin arasında oluşan bağ ve liflerin bireysel mukavemetleri lif ile oluşturulan yapılar için önem taşımaktadır. Bu bağlamda sünger numunelerinin boyutları ve yapıları test yapmak için yeterli olmadığından mukavemet değerlerinin simüle edilmesi amacıyla test kağıtları hazırlanmıştır.

Test kağıtları hazırlana bilmesi için elde edilen lifler ile %1 kesafette hamur hazır hazırlanılarak, Estanit marka yarı otomatik Rapid Köthen elde kağıt üretim makinası ile 65 g/m^2 gramajda kağıtlar hazırlanmıştır.

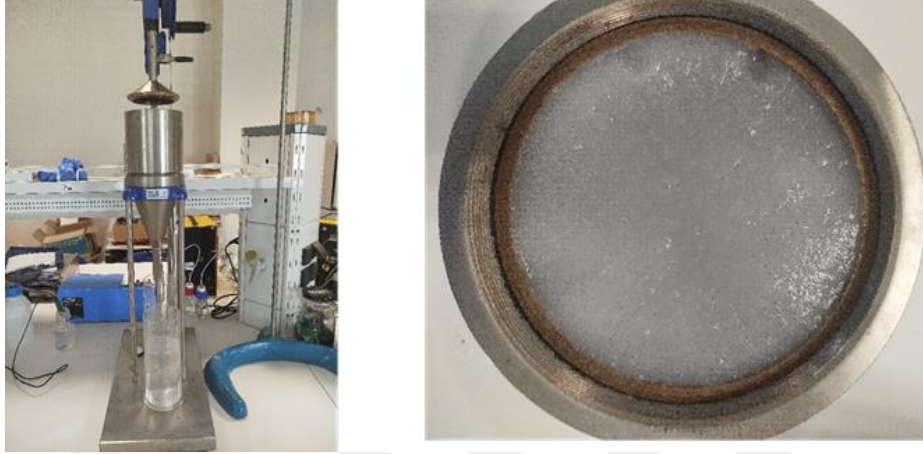


Şekil 3.7: Hammaddelerden yapılan kağıt.

3.7.1 Serbestlik derecesi

Üretilen hamurlar herhangi bir dövme işlemine maruz bırakılmamış olsa da kaynak, boyut ve gördükleri işlem farklılıkları sebebiyle farklı serbestlik derecelerinde

olabileceğinden kağıtlar hazırlanmadan önce içerisinde tam kuru 2 g olacak şekilde lif süspansiyon alınmıştır ve 1lt hacme tamamlanmıştır. Hazırlanan numunelerin serbestlik dereceleri schoper riegler serbestlik derecesi ölçer ile ölçülmüştür.



Şekil 3.8: Schoper Riegler serbestlik derecesi ölçer.

3.7.2 Hamur pH değerleri

Hazırlanan hamurların pH değerleri kaynak ve geçirdikleri proses farklarından dolayı farklı olabileceğinden, hamurlara ait pH değerleri Hanna masaüstü pH metre yardımıyla ölçülmüştür.

3.7.3 Kalınlık/Gramaj/Yoğunluk ve hacimlilik belirlenmesi

Üretilen kağıtların gramajını belirlemek için kağıtların farklı yerlerinden 5x5 cm boyutunda örnekler alınarak analitik terazi yardımı ile tartımları alınmıştır ve kağıt gramajları belirlenmiştir. Ayrıca yoğunluk ve hacimlilik ölçümü yapılabilmesi için TLS otomatik kalınlık ölçer yardımıyla kalınlıkları ölçülmüş, yoğunluk ve hacimlilik değerleri hesaplanmıştır.

3.7.4 Kopma testi

Kopma testleri Testform Universal test cihazı ile 10 cm span aralığı ve 1.5 cm kağıt genişliği olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Alınan maksimum kuvvet ve uzama yardımıyla kopma direnci kopma uzunluğu ve yüzde uzama değerleri hesaplanmıştır.

3.7.5 Patlama testi

Kağıt patlama testleri TAPPI 403 OM-91 standartlarına uygun olarak Hem Mullen tipi standart patlama cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve patlama direnci hesaplanarak patlama indisi olarak değer verilmiştir.

3.7.6 Renk ölçümü

Selüloz hammaddesi olarak kullanılan örneklerin başlangıç renkleri farklılık gösterdiğinden ve hem selüloz olarak hazır olan hammaddelerin bulunması hem de kimyasal yöntemle selüloz elde edildiğinden dolayı numuneler ile üretilen kağıtların renk özellikleri de çalışma için önemli bir rol oynamaktadır. Kağıtların renk koordinat değerlerinin belirlenmesi amacıyla ISO/CD 5631 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilerek sarılık ve mavilik değerleri incelenmiştir.

3.7.7 Yüzey pürüzlülüğü ve hava geçirgenliği

Hazırlanan kağıtların yüzey pürüzlülüğü ve hava geçirgenlik değerleri TLS marka yüzey pürüzlülüğü ve hava geçirgenliği ölçer cihazı ile herbir kağıt örneği için 4 farklı noktadan olmak üzere cihazın ilgili ölçüm alanına yerleştirilerek 14.7 kpa hava basınca altında ölçülerek ortalamaları alınmıştır.

3.8 Enstrümental Analiz Teknikleri

Kullanılan hammaddeler üzerinde yapılan işlemlerin etkinliğinin ölçülmesi, üretilen süngerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi ayrıca modifikasyon işleminin kimyasal olarak gerçekleşip gerçekleşmemesinin control edilebilmesi amacıyla enstrümental analizler gerçekleştirilmiştir.

3.8.1 FTIR

Selüloz kaynağı olarak kullanılan hammaddelerin, üretilen selüloz sünger ve modifiye selüloz sünger numunelerinin FTIR (Fourier transform infra-red) spektroskopi analizleri, Bruker Optics Tensor37 ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin FTIR analizleri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığında spektrum alınacak şekilde ölçülmüş ve alınan grafikler arasında mukayese yapılmıştır.

3.8.2 TGA

Lif kaynağı olarak kullanılan hammaddelerin, üretilen selüloz sünger ve modifiye selüloz sünger numunelerinin (TGA ve DTA) eşzamanlı olarak Hitachi Hi-Tech STA7200 termal analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. TGA/DTA inert azot atmosferinde (100 ml/dk), 10-800°C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

3.8.3 SEM

Lif kaynağı olarak kullanılan hammaddelerin, üretilen selüloz sünger ve modifiye selüloz sünger numunelerinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri Carl Zeiss / Gemini 301 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip görüntü elde etmek için, incelenecek her bir numune için vakum altında, ~ 2 nm kalınlığında Au/Pd ile yüzey kaplama işlemi uygulanmıştır.

3.8.4 XRD

Hammadde olarak kullanılan lif kaynaklarının ve üretilen selüloz sünger ve modifiye edilmiş selüloz süngerlerin kristal ve amorf yapılarını incelemek ve işlem sonucu bu yapılarda farklılıklar meydana gelip gelmediği görmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Bu analiz Bruker AXS/Discovery D8 XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri, 2θ tarama aralığı 5-50° arasında, 0.02° adım aralığında ve 0.6 s/adım tarama hızında yapılmıştır (Johar ve diğ., 2012; Kargarzadeh ve diğ., 2012; Saha ve diğ., 2010). Numuneler, Cu K α radyasyonu (λ = 1.54 Å) kullanılarak analiz edilmiştir.

4. BULGULAR

4.1 Nem Tayini Bulguları

Bu çalışmada, selüloz esaslı sünger üretiminde kullanılacak olan beş farklı selülozik hammadde; PK, KK, KT, TT ve OH olmak üzere başlangıç nem içeriklerinin tespiti amacıyla analize tabi tutulmuştur.

Çizelge 4.1: Farklı selülozik örneklerin yüzde nem oranları.

Hammadde	Nem Oranı (%)
PK	9.3
KK	8.3
KT	7.5
TT	7.8
OH	6.5

Tablo’da verilen nem tayini sonuçları incelendiğinde, hammaddelerin kaynaklarına ve maruz kaldıkları işlemlere bağlı olarak farklı nem içeriklerine sahip olduğu görülmektedir. Hammaddelerin nem içerikleri, %6.50 ile %9.03 arasında değişmekte olup, bu değerler laboratuvar koşullarında hava kurusu dengeye ulaşmış lignoselülozik materyaller için beklenen tipik aralıktadır. Bu analiz, diğer tüm kimyasal bileşenlerin tam kuru ağırlık üzerinden doğru bir şekilde hesaplanabilmesi için temel bir adımdır.

4.2 Kül Tayini

Selüloz esaslı sünger üretiminde kullanılacak hammaddelerin yapısındaki anorganik bileşen miktarının tespiti, hem proses verimliliği hem de son ürün özellikleri açısından büyük önem taşımaktadır. Çizelge 4.2’deki sonuçlar incelendiğinde, hammaddelerin kül içeriklerinin kaynaklarına bağlı olarak önemli ölçüde farklılık gösterdiği açıkça görülmektedir. En yüksek kül oranı, %16.2 ile pirinç kabuğu numunesinde tespit edilmiştir. Bu sonuç, literatür ile tam bir uyum içerisinde. Pirinç kabuğunun yapısında, bitkinin büyümesi sırasında topraktan

emdiği silisyumun biyogenik silika (SiO₂) formunda biriktiği ve bu durumun kül miktarını %15-22 aralığına yükselttiği bilinmektedir (Sun ve Cheng, 2002).

Çizelge 4.2: Farklı selülozik örneklerin yüzde kül oranları.

Hammadde Kodu	Kül Oranı (%)
PK	16.2
KK	2.1
KT	11.5
TT	5.8
OH	0.8

Diğer tarımsal atık olan kestane kabuğunun kül içeriği (%2.1) ise oldukça düşüktür. Bu değer, genel olarak odunsu biyokütlelerin sahip olduğu düşük inorganik madde içeriği ile tutarlıdır. En düşük kül oranına sahip hammadde ise beklendiği gibi, yüksek saflıkta selüloz elde etmek üzere kimyasal işlemlerden geçirilmiş olan odun hamurudur (%0.8). Bu düşük değer, hamurun saflaştırma işlemleri sırasında lignin, hemiselüloz ve diğer anorganik bileşenlerden büyük ölçüde arındırıldığına bir göstergesidir (Sjöström, 1993).

İkincil hammadde kaynakları olan temizlik kâğıdı tozu (%11.5) ve tekstil baca tozu (%5.8) ise orta düzeyde kül içeriklerine sahiptir. Temizlik kâğıdı tozunun yüksek kül oranı, kâğıt üretimi esnasında opaklık, yumuşaklık ve yüzey düzgünlüğü gibi özellikleri iyileştirmek amacıyla kullanılan kalsiyum karbonat (CaCO₃) veya kaolin gibi anorganik dolgu maddelerinden kaynaklanıyor olabilir. Tekstil baca tozunun kül içeriği ise, pamuk gibi doğal liflerin kendi doğal kül içeriği ile üretim hattından taşınan diğer inorganik partiküllerin bir karışımını oluşturuyor olabilir.

Bu sonuçlar, özellikle pirinç kabuğu gibi yüksek kül içeriğine sahip bir hammaddenin, iyi bir kimyasal işlem ile saflaştırılmadığı sürece üretilecek süngerin yapısında inorganik bir faz oluşturabileceğini göstermektedir.

4.3 %1’lik Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözünürlüğü

Lignoselülozik materyallerin %1’lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisindeki çözünürlüğü, malzemenin yapısında bulunan düşük molekül ağırlıklı karbonhidratların (hemiselülozlar, bozulmuş selüloz vb.) miktarının bir göstergesidir. Bu analiz, özellikle biyolojik bozunma veya kimyasal işlemler

sonucu selülozik zincirlerde meydana gelen hasarın derecesini belirlemek için kritik bir parametredir.

Çizelge 4.3: Farklı selülozik örneklerin %1 NaOH çözünürlük değerleri.

Hammadde Kodu	%1 NaOH Çözünürlüğü (%)
KK	18.0
KT	15.5
TT	12.8
PK	7.9
OH	6.2

Çizelge 4.3'teki veriler incelendiğinde, hammaddelerin kimyasal yapıları arasındaki farklar açıkça ortaya çıkmaktadır. En yüksek çözünürlük değeri, kestane kabuğunda ölçülmüştür. Bu yüksek değer, bu hammaddelerin yapısında alkali ortamda kolayca çözünebilir hemiselüloz ve diğer düşük polimerizasyon derecesine sahip polisakkaritlerin bol miktarda bulunduğunu teyit etmektedir. Lignoselülozik biyokütle üzerine yapılan çalışmalar, hemiselüloz içeriği yüksek olan materyallerin seyreltik alkali çözeltiğinde yüksek çözünürlük gösterdiğini ortaya koymaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).

İşlenmiş ikincil kaynaklar olan temizlik kâğıdı tozu (%15.5) ve tekstil baca tozunun (%12.8) çözünürlük değerleri, tarımsal atıklara göre daha düşük, ancak kimyasal odun hamuruna göre daha yüksektir. Temizlik kâğıdı tozunun çözünürlüğü, üretim sürecinden kaynaklanan kısa liflerin ve mekanik işlemlerle bir miktar bozulmuş selülozik materyalin varlığına işaret etmektedir. Benzer şekilde, tekstil baca tozundaki çözünürlük, ana bileşeni pamuk lifi olmasına rağmen, üretim hattındaki mekanik ve termal stresler nedeniyle oluşan kısa ve hasar görmüş lif fraksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

En düşük %1 NaOH çözünürlüğü değeri, beklendiği gibi yüksek saflıktaki odun hamurunda (%6.2) elde edilmiştir. Bu sonuç, kimyasal saflaştırma (pişirme ve ağartma) işlemleriyle odun hamurunun yapısındaki hemiselüloz, lignin ve diğer alkali-çözünür bileşenlerin büyük oranda uzaklaştırıldığının güçlü bir kanıtıdır. Düşük çözünürlük, selülozun yüksek polimerizasyon derecesine sahip olduğunu ve kimyasal olarak daha dayanıklı bir yapıda bulunduğunu gösterir (Sjöström, 1993).

4.4 Sıcak Su Çözünürlüğü

Hammaddelerin sıcak su çözünürlüğü, lignoselülozik malzemenin yapısında bulunan ve yapısal olmayan bileşenlerin miktarını belirlemek için önemli bir analizdir. Bu bileşenler arasında tanenler, zamklar, reçineler, pektinler, nişasta, basit şekerler (mono ve oligosakkaritler) ve suda çözünür inorganik tuzlar gibi ekstraktif maddeler yer alır. Yüksek sıcak su çözünürlüğü, genellikle malzemenin daha fazla miktarda selülozik olmayan bileşen içerdiğinin bir göstergesidir.

Çizelge 4.4'teki bulgular, hammaddelerin kökeni ve kimyasal yapıları arasındaki derin farklılıkları gözler önüne sermektedir. En yüksek çözünürlük değeri, %26.0 gibi olağanüstü bir oranla kestane kabuğu numunesinde tespit edilmiştir. Bu değer, kestane odunu ve kabuğunun suda çözünebilen polifenolik bileşikler olan tanenler açısından ne denli zengin olduğunu vurgulamaktadır. Literatürde, kestane ekstraktiflerinin endüstriyel olarak tanen üretiminde kullanıldığı ve bu ekstraktiflerin oranının %20-30 aralıklarına ulaşabildiği belirtilmektedir (Fengel ve Wegener, 1984).

Çizelge 4.4: Farklı selülozik örneklerin sıcak su çözünürlük değerleri.

Hammadde Kodu	Sıcak Su Çözünürlüğü (%)
KK	26.0
KT	4.5
TT	3.1
OH	1.8
PK	0.30

İşlenmiş ikincil kaynaklar olan temizlik kâğıdı tozu (%4.5) ve tekstil baca tozu (%3.1), kestane kabuğuna kıyasla beklendiği gibi çok daha düşük çözünürlük değerleri sergilemiştir. Bu materyaller, üretim süreçlerinde (kâğıt ve tekstil imalatı) zaten birincil saflaştırma işlemlerinden geçtikleri için doğal ekstraktiflerinin çoğunu kaybetmişlerdir. Çözünürlüklerinin sıfır olmaması, üretimde kullanılan nişasta gibi suda çözünür katkı maddeleri veya haşıl kimyasallarının kalıntıları ile proses sırasında oluşan ince lif parçacıklarına atfedilebilir.

Kimyasal odun hamurunun %1.8'lik çözünürlüğü, pişirme ve ağartma işlemleriyle odundaki doğal ekstraktiflerin neredeyse tamamen uzaklaştırıldığını teyit etmektedir. Bu düşük değer, hamurun yüksek saflığının bir göstergesidir (Sjöström, 1993).

Bu çalışmadaki en dikkat çekici sonuç ise, %0.30 (0.298) gibi son derece düşük bir sıcak su çözünürlüğü sergileyen pirinç kabuğunda elde edilmiştir. Bu değer, yüksek saflıktaki kimyasal odun hamurundan bile önemli ölçüde düşüktür. Bu durum, ilk bakışta çelişkili gibi görünse de, pirinç kabuğunun kendine özgü fiziksel ve kimyasal yapısıyla açıklanabilir. Pirinç kabuğunun dış yüzeyi, suyun nüfuz etmesini engelleyen hidrofobik bir kütikül tabakası ve yüksek oranda silika içerir. Bu yoğun, su geçirmez bariyer, sıcak suyun malzemenin iç kısımlarına ulaşmasını ve orada bulunan az miktardaki nişasta veya basit şekerler gibi çözünebilir bileşenleri ekstrakte etmesini etkin bir şekilde engeller (Huston & Finney, 1981). Dolayısıyla, pirinç kabuğunun bu aşırı düşük çözünürlüğü, onun "saf" olmasından ziyade, yapısal bariyerleri nedeniyle çözücüye karşı gösterdiği yüksek direncin bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

4.5 Ekstraktif Madde Miktarlarının Belirlenmesi

Hammaddelerin yapısında bulunan ve selülozik olmayan ekstraktif maddeler, kimyasal proseslerin verimliliğini ve son ürün kalitesini doğrudan etkileyen bileşenlerdir. Bu maddeler, kimyasal yapılarına göre farklı çözücülerde çözünürler.

Çizelge 4.5: Hammaddelerin ekstraktif madde miktarları.

Hammadde Kodu	Alkol-Sikloheksan Çözünürlüğü (%)	Etanol Çözünürlüğü (%)	Toplam Ekstraktif Madde (%)
KK	17.80	4,2	22.00
PK	2.50	0.95	3.45
TT	1.22	0.28	1.50
KT	0.83	0.17	1.00
OH	0.41	0.09	0.50

Bu çalışmada, hammaddelerin ekstraktif madde profillerini detaylı bir şekilde ortaya koymak amacıyla iki aşamalı bir sıralı ekstraksiyon prosedürü uygulanmıştır. İlk aşamada Alkol-Sikloheksan karışımı kullanılarak apolar ve kısmen polar bileşenler (yağlar, mumlar, reçineler, steroller) ekstrakte edilmiştir. İkinci aşamada ise aynı numune üzerinden saf etanol ile ekstraksiyon yapılarak daha polar yapıdaki bileşenlerin (özellikle polifenoller, tanenler) çözünmesi hedeflenmiştir. İki aşamadan elde edilen değerlerin toplamı, toplam ekstraktif madde miktarını vermektedir. KK % 22.00 gibi yüksek bir toplam ekstraktif madde

içeriği ile polifenolik bileşikler olan tanenler açısından ne denli zengin olduğunu vurgulamaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).

PK %3.45'lik toplam ekstraktif içeriği ile diğer atık/işlenmiş hammaddelerden (TT ve KT) ve özellikle saf odun hamurundan (OH) belirgin şekilde daha fazla ekstraktif madde içermektedir. Bu toplamın büyük bir kısmının (%2.50) apolar çözücü karışımı olan alkol-sikloheksan ile ekstrakte edilmesi, pirinç kabuğunun doğal olarak yapısında barındırdığı yağlar, mumlar ve diğer lipofilik bileşiklerin varlığına işaret edebilir. Bu durum, sıcak su çözünürlüğü analizinde elde edilen çok düşük sonuçla (%0.30) bir tezat oluştursa da; pirinç kabuğunun dış yüzeyindeki hidrofobik ve silika zengini koruyucu tabakanın suyun nüfuzunu engellediğini, ancak organik çözücülerin uzun süreli Soxhlet ekstraksiyonu ile bu bariyeri aşarak iç kısımdaki apolar ekstraktifleri etkin bir şekilde çözebildiğini gösterebilir. Ayrıca iki analiz arasında bulunan zaman farkı göz ardı edilmemelidir.

Diğer işlenmiş materyaller olan tekstil baca tozu (%1.50) ve temizlik kâğıdı tozu (%1), beklendiği gibi daha düşük ekstraktif seviyelerine sahiptir. En düşük değer ise %0.50 ile odun hamurunda ölçülmüştür. Bu düşük değer, hamurun yüksek selüloz saflığının bir göstergesidir (Sjöström, 1993).

4.6 Lignin Tayini

Lignin, selüloz ve hemiselülozlardan sonra odunsu biyokütlenin en bol bulunan ikinci temel bileşenidir. Bitki hücre duvarında selülozik lifleri birbirine bağlayarak yapıya sağlamlık, su geçirmezlik ve mikrobiyal direnç kazandıran amorf ve kompleks bir polimerdir. Bir hammaddenin lignin içeriği ve yapısı, onun kimyasal ve biyokimyasal işlemlere (örneğin, kâğıt hamuru üretimi, biyoetanol fermentasyonu) karşı gösterdiği direnci doğrudan etkileyen en önemli faktörlerden biridir.

Çizelge 4.6: Hammaddelerin klason, asitte çözünür ve lignin miktarları.

Hammadde Kodu	Klason Lignini (%)	Asitte Çözünür Lignin (%)	Toplam Lignin (%)
KK	31.20	2.30	33.50
PK	18.50	2.80	21.30
KT	3.50	0.30	3.80
TT	2.10	0.40	2.50
OH	0.70	0.10	0.80

KK %33.50'lik toplam lignin içeriği ile en yüksek değere sahip hammaddedir. Bu değer, sert ağaç kabukları için literatürde rapor edilen aralıklarla (%25-40) uyum göstermektedir (Fengel ve Wegener, 1984). Toplam ligninin büyük bir kısmının (%31.20) aside dirençli Klason lignini olması, bu ligninin yüksek oranda yoğunlaşmış (kondense) bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu yüksek lignin içeriği, kestane kabuğunun doğal dayanıklılığının temelini oluşturmakla birlikte, onu delignifikasyon (lignin uzaklaştırma) gerektiren biyokimyasal prosesler için zorlu bir hammadde yapmaktadır.

PK %21.30'luk toplam lignin değeri ile önemli bir lignin kaynağı olduğunu göstermektedir. Bu değer, literatürde pirinç kabuğu için belirtilen tipik %15-25 aralığında yer almaktadır. Pirinç kabuğunun lignini, kestane kabuğuna göre daha düşük olmakla birlikte, tarımsal bir atık için oldukça yüksektir. Bu durum, pirinç kabuğunun yüksek kül (özellikle silika) içeriği ile birleştiğinde, onun biyokonversiyon verimini sınırlayan temel faktörlerden biridir.

Analizdeki diğer üç hammadde (KT, TT, OH), insan eliyle işlenmiş ve saflaştırılmış materyaller olmaları nedeniyle çok daha düşük lignin içeriklerine sahiptir. OH %0.80'lik toplam lignin değeri, kimyasal pişirme ve ağartma proseslerinin odundaki lignini neredeyse tamamen uzaklaştırmada başarılı olduğunu göstergesi olabilir. Kâğıt üretiminde aranan en önemli özelliklerden biri olan bu yüksek saflık, hamurun kalitesini teyit etmektedir (Sjöström, 1993).

Temizlik kâğıdı tozu (KT) ve tekstil baca tozu (TT) da sırasıyla %3.80 ve %2.50 gibi düşük lignin değerleri sergilemektedir. Tekstil tozunun ana bileşeni olan pamuk lifi, doğal olarak neredeyse saf selülozdur ve çok az lignin içerir. Ölçülen düşük değer, karışımdaki diğer bitkisel kalıntılardan veya kirliliklerden kaynaklanabilir. Benzer şekilde, temizlik kâğıdı tozu da zaten delignifiye edilmiş hamurdan üretildiği için düşük bir lignin içeriğine sahiptir.

4.7 Holoselüloz Tayini

Holoselüloz, lignoselülozik bir biyokütle materyalinin toplam karbonhidrat fraksiyonunu ifade eder ve iki ana bileşenden oluşur: selüloz ve hemiselülozlar. Bu fraksiyon, hammaddenin lignin ve ekstraktif maddeler gibi selülozik olmayan bileşenleri uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan kısmıdır. Holoselüloz miktarı,

özellikle kâğıt hamuru üretimi, biyoyakıt eldesi ve biyopolimer uygulamaları gibi selüloz bazlı endüstriyel proseslerde potansiyel ürün verimini belirleyen en temel parametredir. Özellikle kestane ve pirinç kabuğu gibi yüksek lignin içeriğine sahip hammaddelerde tam bir delignifikasyon sağlamak amacıyla, reaktif miktar ve süreleri literatüre uygun şekilde optimize edilmiştir.

Çizelge 4.7: Hammaddelerin holoselüloz miktarları.

Hammadde Kodu	Holoselüloz (%)
OH	98.50
TT	95.80
KT	95.00
PK	55.81
KK	35.00

Bir materyalin holoselüloz içeriği, genel olarak lignin ve ekstraktif madde içerikleriyle ters orantılıdır.

Analiz edilen materyaller arasında en yüksek holoselüloz içeriği, beklendiği gibi %98.50 ile kimyasal odun hamurunda (OH) ölçülmüştür. Bu olağanüstü yüksek değer, endüstriyel pişirme ve ağartma işlemlerinin temel amacı olan lignin ve hemiselülozların büyük bir kısmının uzaklaştırılarak geriye neredeyse saf selülozik bir materyal bırakıldığını doğrulamaktadır. Bu sonuç, odun hamurunun yüksek kalitesinin ve saflığının bir göstergesidir (Sjöström, 1993).

Benzer şekilde, tekstil baca tozu (TT) ve temizlik kâğıdı tozu (KT) da sırasıyla %95.80 ve %95.00 gibi çok yüksek holoselüloz değerleri sergilemektedir. Tekstil tozunun ana bileşeni olan pamuk, doğal olarak %90'ın üzerinde selüloz içeren bir liftir. Temizlik kâğıdı tozu ise zaten delignifiye edilmiş hamurlardan üretildiği için yüksek bir karbonhidrat içeriğine sahiptir. Bu veriler, her iki atığın da yüksek oranda selülozik materyal içerdiğini ve potansiyel birer selüloz kaynağı olduğunu göstermektedir.

Doğal ve işlenmemiş biyokütleler olan pirinç ve kestane kabukları ise kimyasal yapıları gereği daha düşük holoselüloz içeriklerine sahiptir. Pirinç kabuğu (PK), % 55.81'lik bir holoselüloz değeri göstermiştir. Bu değer, tarımsal atıklar için tipik bir aralıktadır ve literatürle uyumludur. Pirinç kabuğunun kimyasal kompozisyonunun geri kalan önemli kısmını, önceki analizlerde belirlenen yüksek lignin (%21.30) ve literatürde iyi bilinen yüksek inorganik kül (silika) içeriği (%15-20) oluşturmaktadır.

Tüm hammaddeler içinde en düşük holoselüloz değeri %35 ile kestane kabuğunda (KK) bulunmuştur. Bu durum, kestane kabuğunun önceki analizlerde tespit edilen lignin (%33.50) ve toplam ekstraktif madde (%22.00) içeriklerinin doğal bir yansımasıdır. Bu üç ana bileşen (holoselüloz, lignin, ekstraktifler) ve kül, biyokütlenin toplam kütleini oluşturduğundan, bir veya iki bileşenin yüksek olması kaçınılmaz olarak diğerlerinin oranını düşürmektedir.

Özetle, holoselüloz tayini sonuçları, işlenmiş ve saflaştırılmış materyallerin (OH, TT, KT) neredeyse tamamen karbonhidrat bazlı olduğunu, işlenmemiş lignoselülozik atıkların (PK, KK) ise önemli miktarda lignin ve ekstraktif gibi diğer bileşenleri de barındırdığını söylemek mümkün olabilir.

4.8 α -Selüloz Tayini

α -Selüloz, holoselüloz fraksiyonunun en önemli bileşenidir. Yüksek polimerizasyon derecesine sahip, kristal yapılı ve derişik alkali çözeltilerinde (%17.5 NaOH) çözünmeyen kısmını temsil eder. Bir hammaddenin α -selüloz içeriğı, onun kimyasal saflığının ve kalitesinin en önemli göstergelerinden biridir. En yüksek α -selüloz değeri, % 93.50 ile TT tespit edilmiştir. Bu yüksek sonuç, tekstil tozunun ana bileşeninin, doğadaki en saf selüloz formu olan pamuk lifi olmasından kaynaklanmaktadır. Pamuk, doğal olarak çok yüksek bir kristaliniteye ve polimerizasyon derecesine sahiptir. Bu sonuç, tekstil atıklarının yüksek saflıkta selüloz türevleri üretimi için çok değerli bir hammadde potansiyeli taşıdığının göstergesidir.

OH, % 90.20'lik α -selüloz içeriğı ile beklentileri karşılamıştır. Bu değer, odun hamurunun yüksek kaliteli selüloz olduğunu göstermektedir. Holoselüloz içeriğinin (% 98.50) büyük bir kısmının (% 90.20) α -selülozdan oluşması, endüstriyel pişirme ve ağartma proseslerinin sadece lignini değil, aynı zamanda istenmeyen hemiselülozları da büyük ölçüde uzaklaştırdığını teyit etmektedir (Casey, 1980).

KT, % 86.50'lik α -selüloz içeriğı ile yine yüksek saflıkta bir materyal olduğunu göstermiştir. Değerin, birincil odun hamurundan bir miktar daha düşük olması, bu tozun geri dönüştürülmüş lifler veya farklı kalitedeki hamur karışımlarından kaynaklanabileceğine işaret edebilir. Geri dönüşüm süreçleri selüloz zincirlerinde bir miktar kısalmaya neden olabilir, bu da α -selüloz oranını bir miktar düşürebilir.

İşlenmemiş biyokütleler olan pirinç ve kestane kabukları, beklendiği gibi çok daha düşük α -selüloz değerleri vermiştir. PK α -selüloz içeriği % 40.47 olarak ölçülmüştür. Bu hammaddenin holoselüloz içeriği % 55.81 idi. Bu iki değer arasındaki fark, pirinç kabuğunun karbonhidrat fraksiyonunun önemli bir kısmının hemiselülozlardan oluştuğunu gösterebilir. Bu durum, tarımsal atıkların genel kimyasal yapısıyla uyumludur.

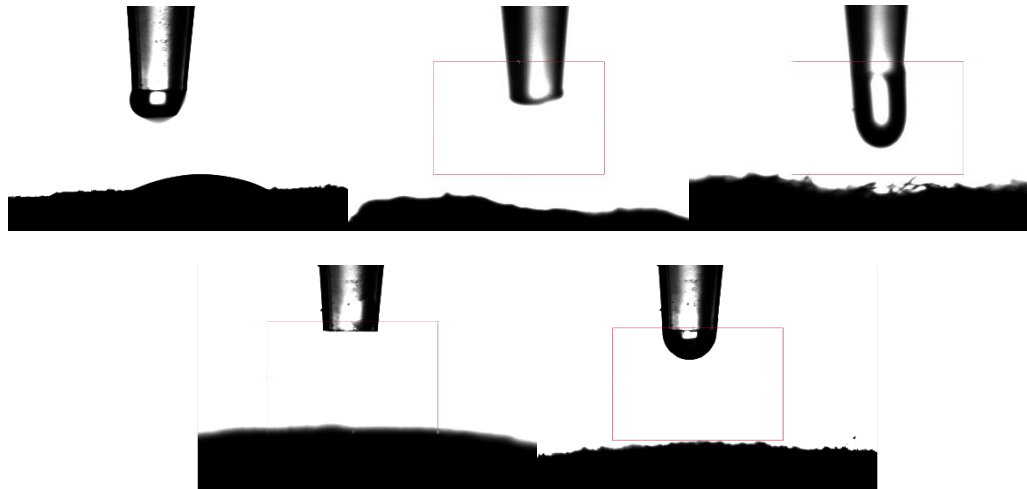
Çizelge 4.8: Hammaddelerin α -selüloz miktarları.

Hammadde Kodu	α -Selüloz (%)
TT	93.50
OH	90.20
KT	86.50
PK	40.47
KK	21

En düşük α -selüloz içeriği, %21 ile KK bulunmuştur. Bu hammaddenin holoselüloz içeriği %35 olarak belirlenmişti. Bu durum, kestane kabuğu holoselülozünün da önemli oranda hemiselüloz içerdiğini ve α -selülozun toplam kütledeki payının sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuç, kestane kabuğunun yüksek lignin ve ekstraktif madde içeriği ile birleştiğinde, onun selüloz bazlı kimyasal üretimler için veriminin düşük olacağını gösterebilir.

Sonuç olarak, α -selüloz analizi, hammaddelerin en saf ve kimyasal olarak en stabil selüloz fraksiyonlarını kantitatif olarak karşılaştırma imkânı sunmaktadır.

4.9 Temas Açısı Testleri



Şekil 4.1: SS-PK, SS-KK, SS-TT, SS-KT ve SS-OH numunelerine ait temas açısı fotoğrafları.

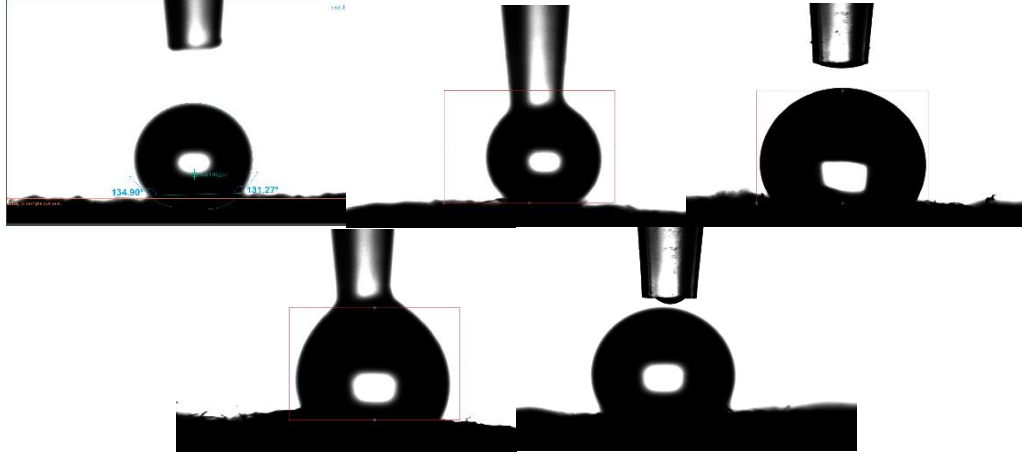
Farklı biyokütle atıklarından (pirinç kabuğu, kestane kabuğu, tekstil baca tozu, temizlik kağıdı tozu ve odun hamuru) üretilen modifiye edilmemiş selüloz sünger numuneleri üzerinde gerçekleştirilen statik temas açısı ölçüm denemeleri, malzemelerin yüzey özelliklerine dair önemli bulgular sunmuştur.

Görselde de belgelendiği üzere, su damlasının sünger yüzeyine temas etmesiyle birlikte herhangi bir temas açısı değeri kaydedilememiştir. Damlanın yüzeyde küresel formunu koruyamayarak anında ve tamamen absorbe edilmesi, malzemenin süperhidrofilik bir karaktere sahip olduğunu kesin bir şekilde göstermektedir. Bu durumda, katı-sıvı arayüzündeki temas açısı etkin bir şekilde sıfır derece ($\theta \approx 0^\circ$) olarak kabul edilir.

Bu davranışın temel nedeni, selülozun doğal kimyasal yapısında yatmaktadır. Selüloz polimer zincirleri, su molekülleri ile güçlü hidrojen bağları kurma eğiliminde olan çok sayıda polar hidroksil (-OH) grubuna sahiptir. Bu fonksiyonel grupların varlığı, yüzeyin enerjisini artırarak su ile olan afinitesini (çekimini) maksimum seviyeye çıkarır. Sonuç olarak, su damlası yüzeye temas ettiği anda termodinamik olarak kararlı olan en düşük enerji durumuna geçmek için hızla yayılır ve absorbe edilir.

Ek olarak, süngerlerin üretimi sırasında oluşan üç boyutlu gözenekli (poröz) ağ yapısı, bu durumu pekiştirmektedir. Yüksek spesifik yüzey alanı ve gözeneklerin oluşturduğu kapiler kanallar, suyun kılcallık etkisiyle malzemenin iç kısımlarına hızla çekilmesini (wicking) sağlayarak kütsel absorpsiyonu kolaylaştırır.

Sonuç olarak, modifiye edilmemiş tüm selüloz süngerlerin sergilediği bu tam ıslanma ve anında absorpsiyon davranışı, selülozik materyallerin doğasında var olan yüksek hidrofilisitenin bir kanıtıdır. Bu gözlem, stearoil klorür ile gerçekleştirilecek olan kimyasal modifikasyonunun başarısını ve hidrofobik karakterdeki değişimi değerlendirmek için kritik bir kontrol noktası olarak hizmet etmektedir.



Şekil 4.2: MSS-PK, MSS-KK, MSS-TT, MSS-KT ve MSS-OH numunelerine ait temas açısı fotoğrafları.

Çizelge 4.9: T95 testi verileri.

Numune Kodu	Ortalama Statik Temas Açısı (θ)
MSS-TT	136.5°
MSS-KT	127.5°
MSS-PK	125.26°
MSS-KK	122.64°
MSS-OH	115.0°

Farklı biyokütle atıklarından (PK, KK, KT, TT ve OH) üretilen ve süper hidrofofik modifikasyona tabi tutulan selüloz süngerler üzerinde gerçekleştirilen statik temas açısı analizleri, yüzey özelliklerinde köklü ve başarılı bir değişim meydana geldiğini ortaya koymuştur. Yukarıdaki tabloda özetlenen sonuçlar, tüm modifiye edilmiş numunelerin (MSS) 115° ile 136.5° arasında değişen yüksek temas açısı değerleri sergileyerek güçlü bir hidrofofik karakter kazandığını nicel olarak kanıtlamaktadır. Bu durum, modifikasyon öncesi süperhidrofilik yapı ile çarpıcı bir tezat oluşturmaktadır. Bu dönüşümün temelinde, selülozun yüzeyinde bolca bulunan polar hidroksil (-OH) gruplarının, uzun ve apolar C18 hidrokarbon zincirlerine sahip stearoil grupları ile başarılı bir şekilde yer değiştirdiği esterifikasyon reaksiyonu yatmaktadır. Yüzeye bağlanan bu apolar zincirler, malzemenin yüzey serbest enerjisini önemli ölçüde düşürerek suyun yüzeye yayılmasını engeller ve damlanın küresel bir formda kalmasını sağlar.

Numuneler arasındaki hidrofobisite derecesindeki farklılıklar, selülozun orijinal kaynağının nihai ürünün yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini göstermektedir. En yüksek temas açısı değeri 136.5° ile tekstil baca atığından elde edilen süngerde (MSS-TT) gözlemlenirken, en düşük hidrofofik performans 115° ile kağıt hamuru

süngerinde (MSS-OH) ölçülmüştür. Bu varyasyonun, selüloz kaynaklarının lif yapısı, saflığı ve modifikasyon sırasında oluşturdıkları mikro/nano ölçekteki yüzey pürüzlülüğü gibi faktörlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, belirtilmesi gereken önemli bir husus, elde edilen yüzeylerin güçlü hidrofobik ve hatta süperhidrofobik yapıya sahip olması nedeniyle temas açısı ölçümlerinin hassasiyetidir. Su damlasının bu tür yüzeylerde son derece hareketli olması ve kararlı bir temas hattı oluşturma zorluğu, ölçülen açılar malzemenin gerçek potansiyelini tam olarak yansıtmayabileceği anlamına gelir. Bu nedenle bu değerler, mutlak rakamlardan ziyade, malzemenin etkin bir şekilde hidrofobikleştirildiğini gösteren ve birbirleri aralarındaki performandan ziyade modifiye edilmemiş sünger halleri ile karşılaştırmak için kullanılan güçlü göstergeler olarak değerlendirilmelidir.

Sonuç olarak, bu analiz, çeşitli endüstriyel ve tarımsal atıkların, katma değeri yüksek, suyu iten fonksiyonel malzemelere dönüştürülmesindeki büyük potansiyeli başarılı bir şekilde ortaya koymaktadır.

4.10 Modifiye Edilmiş Süngerlerin (MSS) Su Alma Sürelerinin Belirlenmesi (T95 Testi)

Yapılan kimyasal modifikasyonun temel amacı, selülozun doğal hidrofilik karakterini hidrofobik bir karaktere dönüştürmektir. Bu dönüşümün başarısını kantitatif olarak ölçmek ve farklı hammadde kaynaklarından üretilen süngerlerin performansını karşılaştırmak amacıyla, Emtec EST Penetrasyon Dinamikleri Test Cihazı kullanılarak T95 testi gerçekleştirilmiştir.

Bu test, bir sıvının (bu durumda suyun) materyal tarafından emilme hızını ölçer. Testin temel prensibi, numunenin su ile temas ettiği andan itibaren maksimum su emme kapasitesinin %95'ine ulaşması için geçen süreyi sn cinsinden belirlemektir. Yapılan modifikasyonun amacı suyu itmek olduğundan, bu testte daha uzun bir T95 süresi, daha başarılı bir hidrofobik modifikasyonu ve dolayısıyla materyalin su emmeye karşı daha dirençli olduğunu gösterir. Bu özellik, süngerin su-yağ karışımlarından seçici olarak yağ emmesi hedeflendiği için kritik bir başarı göstergesidir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.10: T95 testi verileri.

Numune Kodu	T95 Süresi (sn)
MSS-TT	1845
MSS-OH	1680
MSS-KT	1420
MSS-PK	310
MSS-KK	465

Çizelge 4.10'daki veriler incelendiğinde, stearoil klorür ile yapılan kimyasal modifikasyonun tüm süngerlere hidrofobik özellik kazandırdığı, ancak bu özelliğin seviyesinin hammadde kaynağı ile doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir. Bu durumu doğru anlamak için, süngerleştirme işleminin kendisi ve hammaddenin kimyasal saflığı arasındaki ilişkiyi ele almak gerekir. Selüloz liflerine daha boşluklu, poroz ve hacimli bir formasyon kazandıran süngerleştirme işlemi, liflerin birbirine sıkıca paketlenildiği safiha durumuna kıyasla reaksiyon için erişilebilir yüzey alanını dramatik bir şekilde artırır. Bu noktadan sonra modifikasyonun verimini belirleyen ana faktör, bu yeni oluşturulan ve erişime açılan yüzeyin kimyasal saflığıdır.

En iyi hidrofobik performansı gösteren MSS-TT (1845s) ve MSS-OH (1680s), bu ilkeyi açıkça doğrulamaktadır. Bu hammaddelerin %90'ın üzerindeki α -selüloz saflığı sayesinde, süngerleştirme ile oluşturulan devasa yüzey alanı neredeyse tamamen "temiz" selülozdan oluşur. Yüzeyde reaksiyonu engelleyecek lignin veya hemiselüloz gibi safsızlıklar bulunmadığından, modifikasyon ajanı olan stearoil klorür, erişime açılan bu geniş yüzeye maksimum verimle bağlanır. Bu durum, selüloz liflerinin yüzeyinin çok etkin ve yoğun bir şekilde hidrofobik zincirlerle kaplanmasını sağlayarak suyun yapıya nüfuzunu büyük ölçüde geciktirir. MSS-KT'nin (1420s) yüksek performansı da yine hammaddenin yüksek saflığının bir sonucudur.

Listenin son sırasında yer alan MSS-KK (465s) ve MSS-PK (310s) ise beklendiği gibi daha zayıf sonuçlar vermiştir. Bu hammaddelerdeki performans düşüklüğünün temel nedeni, yapısal safsızlıklardır. Süngerleştirme işlemi bu numunelerde de yüzey alanını artırsa da, ortaya çıkan yüzeyde safsızlıklar bulunmaktadır. Bu safsızlıkların, bir bariyer görevi görerek (sterik engel) modifikasyon kimyasalının altındaki selülozun -OH gruplarına ulaşmasını engellediği düşünülmektedir.

4.11 Su Emme Kapasitesinin Belirlenmesi

SS ve MSS su emme davranışlarındaki değişimi kantitatif olarak belirlemek amacıyla, standart Cobb testinden (ISO 535) esinlenilerek modifiye edilmiş bir prosedür uygulanmıştır. Bu testin temel amacı, yapılan kimyasal modifikasyonun, selülozun doğal hidrofilik yapısını ne ölçüde hidrofobik bir yapıya dönüştürdüğünü su emme yüzdeleri üzerinden göstermektir.

Literatürdeki benzer çalışmalar (Hubbe ve diğ. 2008) dikkate alınarak, test prosedürü yüksek gözenekli ve emici sünger yapısına adapte edilmiştir. Standart testin aksine, numuneler sudan çıkarıldıktan sonra üzerlerine herhangi bir basınç uygulanmamıştır. Bu sayede, sadece liflerin yüzeyine tutunan suyun değil, aynı zamanda liyofilizasyon ile oluşturulan üç boyutlu gözenekli yapı tarafından emilen suyun da hesaplama da dahil edilmesi sağlanmıştır. Test sonuçları, SS, selülozun doğal hidrofilik karakteri ve liyofilizasyon ile kazandırılan yüksek gözenekli yapının birleşik etkisiyle, kendi kuru ağırlıklarının %1180 ila %1450 arasında değişen oranlarda, yani yaklaşık 12 ila 15 katı su emme kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Stearoil klorür ile yapılan kimyasal modifikasyon sonrasında ise MSS su emme kapasitelerinde düşüş gözlenmiştir. Bu durum, selüloz lif yüzeyindeki hidrofilik hidroksil (-OH) gruplarının, uzun hidrofobik alkil zincirlerine sahip stearoil grupları ile başarılı bir şekilde esterleşerek yüzeyi hidrofobik bir karaktere dönüştürdüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.11: Örneklerin su emme kapasiteleri (%).

Numune Kodu	SS Su Emme Kapasitesi (%)	MSS Su Emme Kapasitesi (%)
SS-TT / MSS-TT	1450	26
SS-OH / MSS-OH	1380	31
SS-KT / MSS-KT	1310	54
SS-PK / MSS-PK	1250	48
SS-KK / MSS-KK	1180	35

Elde edilen bu bulgular, T95 testi sonuçları ile desteklenebilir. En yüksek α -selüloz saflığına sahip olan tekstil baca tozu (MSS-TT) ve odun hamurundan (MSS-OH) üretilen süngerler, sırasıyla %26 ve %31 gibi en düşük su emme değerlerini sergileyerek en başarılı hidrofobik yüzey modifikasyonunu teyit etmiştir. Buna karşın, MSS-PK ve MSS-KK , sırasıyla %48 ve %35'lik su emme oranları ile daha düşük bir modifikasyon verimliliği göstermiştir. Bu durum, safsızlıkların

modifikasyon reaksiyonunu sterik olarak engellemesi ve reaktif hidroksil grubu sayısını azaltmasıyla açıklanabilir. Su emme testi sonuçları, kimyasal modifikasyonun selüloz süngerleri başarılı bir şekilde su itici bir malzemeye dönüştürdüğünü ve bu dönüşümün verimliliğinin doğrudan hammaddenin kimyasal saflığı ile ilişkilendirilebilir.

4.12 Yağ Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi

Modifiye edilmiş selüloz süngerlerinin (MSS) temel kullanım amacı olan yağ ve organik solventlerin emilimi konusundaki performanslarını değerlendirmek üzere, yağ emme kapasiteleri sızma zeytinyağı kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan kimyasal modifikasyonun temel amacı, selülozun doğal hidrofilik yapısını, hidrofobik ve oleofilik (yağ seven) bir karaktere dönüştürmektir.

Çizelge 4.12: Örneklerin yağ emme kapasiteleri (%).

Numune Kodu	SS Yağ Emme Kapasitesi (%)	MSS Yağ Emme Kapasitesi (%)
SS-TT / MSS-TT	450	1650
SS-OH / MSS-OH	420	1580
SS-KT / MSS-KT	480	1450
SS-PK / MSS-KK	550	1320
SS-KK / MSS-PK	580	1240

Yağ emme kapasitesi testleri, bu dönüşümün başarısını ve malzemenin pratik uygulamalardaki potansiyelini ortaya koymaktadır. MSS, kendi kuru ağırlıklarının yaklaşık 12 ila 17 katı (1240% - 1650%) arasında değişen oranlarda sızma zeytinyağı emerek oleofilik performans sergilemiştir. Bu emme kapasiteleri, selüloz yüzeyine başarılı bir şekilde aşılana uzun hidrofobik stearoil zincirlerinin, apolar karakterdeki yağ molekülleri ile güçlü van der Waals etkileşimleri kurması ve aynı zamanda liyofilizasyon ile oluşturulan yüksek hacimli gözenek ağının yağı hapsetmesi ile açıklanabilir. Elde edilen bu sonuçlar, son yıllarda biyokütle kaynaklı süper emici materyaller üzerine yapılan çalışmalarla büyük bir uyum göstermektedir; bu çalışmalarda da benzer kimyasal modifikasyonlarla selüloz veya diğer biyopolimerlerin yağ emme kapasitelerinin kendi ağırlıklarının onlarca katına çıkarılabildiği rapor edilmektedir (Wang ve diğ. 2019; Liu ve diğ. 2021). Veriler incelendiğinde, en yüksek hidrofobikliği gösteren MSS-TT (1650%) ve MSS-OH (1580%) numunelerinin aynı zamanda en yüksek yağ emme kapasitesine sahip

olduğu görülmektedir. Bu durum, hammaddenin yüksek saflığının daha verimli bir yüzey modifikasyonuna olanak tanıdığını ve sonuç olarak daha homojen ve etkin bir oleofilik yüzey oluşturduğunu doğrulamaktadır (Zhang ve diğ. 2020). Buna karşılık, modifiye edilmemiş SS, beklendiği gibi görece düşük bir yağ emme kapasitesi (%420-%580) göstermiştir. Bu numunelerin hidrofilik yüzey karakteri, apolar yağ molekülleri için düşük bir kimyasal affiniteye neden olmakta ve gözlenen sınırlı emilim, büyük ölçüde malzemenin makro gözeneklerine fiziksel olarak dolan yağdan kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, bu testler, stearoil klorür modifikasyonunun selüloz süngerleri, su emmeyen ancak yüksek miktarda yağ emebilen değerli bir materyale dönüştürdüğünü ve bu materyallerin özellikle petrol sızıntılarının temizlenmesi veya endüstriyel atık sulardan yağların seçici olarak ayrıştırılması gibi çevresel uygulamalar için büyük bir potansiyel taşıdığını göstermektedir.

4.13 Etanol Emme Kapasitesinin Belirlenmesi

Süngerlerin organik solventlerle etkileşimini değerlendirmek amacıyla, polar bir organik solvent olan etanol kullanılarak emme kapasiteleri test edilmiştir.

Çizelge 4.13: Örneklerin etanol emme kapasiteleri (%).

Numune Kodu	SS Etanol Emme Kapasitesi (%)	MSS Etanol Emme Kapasitesi (%)
SS-TT / MSS-TT	1050	1420
SS-OH / MSS-OH	1010	1350
SS-KT / MSS-KT	1080	1280
SS-PK / MSS-KK	1150	1190
SS-KK / MSS-PK	1180	1110

Elde edilen test sonuçları, selüloz süngerlerinin hem modifiye edilmemiş hem de modifiye edilmiş formlarının, polar bir organik solvent olan etanole karşı yüksek bir affinite gösterdiğini ortaya koymuştur. Modifiye edilmemiş SS, %1010 ila %1180 arasında değişen yüksek emme kapasiteleri sergilemiştir. Bu durum, selülozun yüzeyindeki hidroksil grupları ile etanolün hidroksil grubu arasında kurulan hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Bu değerlerin, su emme kapasitesinden bir miktar düşük olması, etanol molekülünün sudan daha büyük olmasının getirdiği sterik engeller ve suyun oluşturduğu daha güçlü hidrojen bağı ağı ile açıklanabilir. Öte yandan, hidrofobik ve oleofilik hale getirilen MSS de

%1110 ila %1420 gibi oldukça yüksek etanol emme kapasitelerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, ilk bakışta hidrofobik bir yüzey için beklenmedik görünse de, etanolün amfifilik (hem polar hem apolar özellik gösteren) doğası ile açıklanmaktadır. Etanol molekülünün apolar etil ($-C_2H_5$) kısmı, sünger yüzeyindeki hidrofobik stearoil zincirleri ile van der Waals etkileşimlerine girerek bir affinite oluştururken, malzemenin yüksek gözenekliliği de kapiler etkiyle büyük miktarda sıvının emilmesini sağlamaktadır (Cai ve diğ. 2018). Literatürde, hidrofobik selüloz aerogellerin sadece apolar yağları değil, aynı zamanda çeşitli organik solventleri de etkin bir şekilde emebildiği ve bu özelliğin onları çok yönlü birer emici malzeme yaptığı belirtilmektedir (Feng ve diğ. 2015). MSS numunelerinin etanol emme kapasitelerinin, yağ emme kapasitelerinden bir miktar düşük, ancak su emme kapasitelerinden katbekat yüksek olması, yapılan yüzey modifikasyonunun başarısını ve malzemenin seçici emicilik potansiyelini bir kez daha teyit etmektedir. Sonuç olarak, bu bulgular, geliştirilen modifiye selüloz süngerlerinin yalnızca petrol sızıntıları gibi apolar kirleticilerin temizlenmesinde değil, aynı zamanda endüstriyel proseslerde kullanılan organik solventlerin geri kazanımı gibi daha geniş bir uygulama yelpazesinde de kullanılabileceğini göstermektedir.

4.14 Toluen Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi

Modifiye edilmiş süngerlerin, endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan apolar ve aromatik bir organik solvent olan toluene karşı emme performansını belirlemek amacıyla testler gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde Merck marka analitik saflıkta toluen kullanılmıştır.

Çizelge 4.14: Örneklerin toluen emme kapasiteleri (%)

Numune Kodu	SS Toluen Emme Kapasitesi (%)	MSS Toluen Emme Kapasitesi (%)
SS-TT / MSS-TT	180	1720
SS-OH / MSS-OH	160	1660
SS-KT / MSS-KT	190	1540
SS-PK / MSS-KK	240	1410
SS-KK / MSS-PK	220	1350

Toluen emme kapasitesi testlerinden elde edilen sonuçlar, yapılan kimyasal modifikasyonun apolar solventlere karşı seçiciliği ne ölçüde artırdığını çarpıcı bir şekilde ortaya koymaktadır. MSS, kendi kuru ağırlıklarının 13 ila 17 katına denk

gelen, %1350 ile %1720 arasında olağanüstü yüksek bir toluen emme kapasitesi sergilediği tespit edilmiştir. Bu üstün performans, yüzeye aşıl原因an hidrofobik stearoil zincirleri ile tamamen apolar bir yapıya sahip olan toluen molekülleri arasında kurulan güçlü van der Waals etkileşimlerinin bir sonucudur. Ayrıca, toluenin zeytinyağına kıyasla daha düşük viskozitesi ve yüzey gerilimi, süngerin mikro ve mezo gözeneklerine daha hızlı ve derinlemesine nüfuz etmesine olanak tanıyarak emme kapasitesini bir miktar daha artırmıştır. Bu bulgular, literatürde süperhidrofobik selüloz aerogellerin çeşitli organik solventleri ve yağları etkin bir şekilde emdiğini gösteren çalışmalarla uyum içindedir (Mi ve diğ. 2019). Buna karşın, SS, beklendiği üzere %160-%240 gibi görece düşük bir toluen emme kapasitesi göstermiştir. Selülozun doğal hidrofilik yüzeyi, apolar toluen tarafından etkin bir şekilde ıslatılamaz ve gözlenen bu cüzi emilim, yalnızca malzemenin makro gözeneklerine fiziksel olarak solventin hapsolmasından kaynaklanmaktadır. MSS numunelerinin toluen emme kapasitelerinin, yağ emme kapasiteleriyle benzer ve hatta bir miktar daha yüksek olması, malzemenin genel bir oleofilik karakter kazandığını ve bu özelliğin farklı apolar sıvılar için de geçerli olduğunu doğrulamaktadır. Bu sonuçlar, geliştirilen süperhidrofobik-süperoleofilik süngerlerin yalnızca ham petrol ve yağ türevlerini değil, aynı zamanda endüstriyel tesislerden kaynaklanan benzen, toluen gibi aromatik organik solvent sızıntılarının temizlenmesinde de yüksek bir potansiyele sahip olduğunu ve materyalin çevresel iyileştirme uygulamaları için çok yönlülüğünü ve etkinliğini göstermektedir (Gu ve diğ. 2014).

4.15 Petrol Kökenli Sentetik Yağ Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi

Geliştirilen süngerlerin, deniz ve kara ekosistemleri için önemli bir kirletici kaynağı olan petrol türevi ürünlere karşı performansını test etmek amacıyla, ticari bir sentetik motor yağı kullanılarak emme kapasiteleri değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.15: Örneklerin sentetik yağ emme kapasiteleri (%).

Numune Kodu	SS Sentetik Yağ Emme Kapasitesi (%)	MSS Sentetik Yağ Emme Kapasitesi (%)
SS-TT / MSS-TT	170	1580
SS-OH / MSS-OH	150	1510
SS-KT / MSS-KT	180	1450
SS-PK / MSS-KK	210	1320
SS-KK / MSS-PK	200	1240

Sentetik motor yağı ile yapılan emme testlerinin sonuçları, modifiye edilmiş selüloz süngerlerin(MSS) petrol bazlı kirleticilerin temizlenmesindeki muazzam potansiyelini açıkça ortaya koymaktadır. MSS numuneleri, kendi kuru ağırlıklarının 12 ila 16 katı arasında değişen olağanüstü bir emme kapasitesi sergilemiştir. Bu yüksek değerler, süperhidrofobik ve süperoleofilik hale getirilen sünger yüzeyinin, sentetik yağın yapısını oluşturan uzun alifatik ve aromatik hidrokarbon zincirleri ile güçlü bir affinite göstermesinin doğrudan bir sonucudur. Yüzeye aşılana stearoil zincirleri ile yağ molekülleri arasında kurulan van der Waals etkileşimleri ve malzemenin yüksek gözenekliliğinin sağladığı güçlü kapiler etki, bu üstün emme performansının temel mekanizmalarını oluşturmaktadır. Literatürde, selüloz bazlı hidrofobik arojellerin, ham petrol ve çeşitli motor yağları dahil olmak üzere farklı viskozitelerdeki yağları hızlı ve yüksek kapasiteyle emebildiği, bu özellikleriyle pratik petrol sızıntısı temizleme uygulamaları için umut vaat ettiği sıklıkla rapor edilmektedir (Wang ve diğ. 2019). Buna karşılık, modifiye edilmemiş hidrofilik süngerler (SS), %150-%210 gibi düşük düzeyde bir emme kapasitesi göstermiştir. Bu durum, polar selüloz yüzeyinin apolar yağ itmesi ve herhangi bir anlamlı etkileşim kuramamasından kaynaklanmaktadır. Gözlemlenen düşük değerler, gerçek bir emilimden ziyade, malzemenin sadece dış yüzeyine ve büyük gözeneklerine bir miktar yağın yapışması olarak yorumlanabilir. MSS numunelerinin hem bitkisel yağ hem de apolar organik solventlere (toluen) karşı gösterdiği yüksek performansın, daha karmaşık bir kimyasal yapıya ve daha yüksek viskoziteye sahip olan sentetik motor yağı için de geçerli olması, geliştirilen materyalin geniş bir apolar sıvı yelpazesine karşı etkin bir emici olduğunu kanıtlamaktadır. Bu sonuçlar, materyalin sadece laboratuvar ölçeğinde değil, aynı zamanda gerçek dünya senaryolarında, örneğin endüstriyel kazalar veya denizdeki petrol sızıntıları gibi çevresel felaketlerle mücadelede de etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir (Zhang ve diğ. 2013).

4.16 Süngerlerin Görsel Damla Analizi

Üretilen selüloz süngerlerin ve modifiye edilmiş süngerlerin görsel damla analizlerinin kalitatif biçimde gerçekleştirilmesi için metilen mavisi ile boyanmış su ve oil red ile kırmızıya boyanmış zeytin yağı kullanılmıştır.



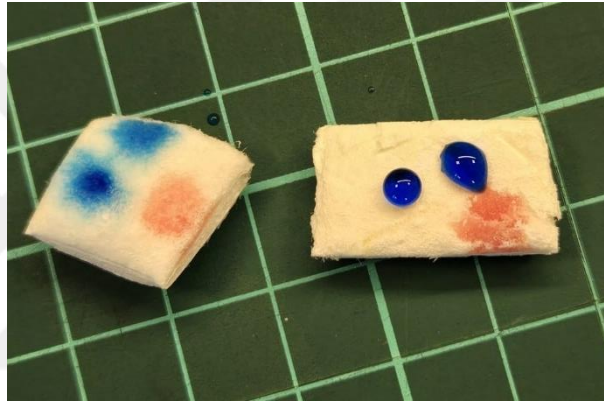
Şekil 4.3: MSS-PK ve SS-PK numunelerine ait su ve yağ damla fotoğrafları.



Şekil 4.4: MSS-KK ve SS-KK numunelerine ait su ve yağ damla fotoğrafları.



Şekil 4.5: SS-KT ve MSS-KT numunelerine ait su ve yağ damla fotoğrafları.



Şekil 4.6: SS-OH ve MSS-OH numunelerine ait su ve yağ damla fotoğrafları.

Görsellerde, selüloz süngerlerin modifikasyon öncesi ve sonrası yüzey özellikleri ile sıvı etkileşimleri incelenmiştir. Modifikasyonsuz selüloz süngerlerin hidrofilik yapısı, modifiye edilen süngerlerin ise hidrofobik özellik kazandığı açık bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Hidrofiliklik ve hidrofobiklik arasındaki bu dönüşüm, görsellerde maviye boyanmış su damlalarının davranışları üzerinden değerlendirilmiştir.

Modifikasyonsuz süngerlerin yüzeyine damlatılan mavi renkli su damlaları, sünger tarafından hızla emilmiş ve sünger yüzeyinde herhangi bir sıvı kalıntısı gözlemlenmemiştir. Bu durum, selülozun kimyasal yapısında bulunan hidroksil gruplarının su molekülleriyle güçlü hidrojen bağları oluşturması nedeniyle süngerin doğal hidrofilik özellik sergilediğini göstermektedir. Öte yandan, modifiye edilen süngerlerde, mavi renkli su damlalarının yüzeyde küresel bir formda kaldığı ve sünger tarafından emilmediği görülmüştür. Bu davranış, esterleşme reaksiyonu ile

süngerin yüzey enerjisinin düşürülmesi ve hidroksil gruplarının modifiye edilmesi sonucunda su ile etkileşimin minimize edildiğini kanıtlamaktadır. Modifiye edilmiş süngerlerin hidrofobik özellik kazanması, bu görsellerde açık bir şekilde ortaya konmuştur.

Ek olarak, her bir numuneye kırmızıya boyanmış (oil red ile) yağ damlaları damlatılarak yağ ile etkileşim davranışları değerlendirilmiştir. Modifiye edilmiş süngerlerde, kırmızı renkli yağ damlalarının sünger tarafından daha derinlemesine emildiği ve süngerin gözenekleri boyunca homojen bir dağılım sergilediği gözlemlenmiştir. Bu durum, esterleşme işlemi ile süngerlerin yağ molekülleriyle etkileşim yeteneğinin artırıldığını ve hidrofobik yüzeylerin yağ ile uyumlu hale geldiğini göstermektedir. Buna karşılık, modifikasyonsuz süngerlerde kırmızı renkli yağ damlalarının daha çok yüzey boşluklarına emildiği ve sünger yapısında sınırlı bir yayılım gösterdiği görülmüştür. Bu davranış, hidrofilik yüzeylerin yağ molekülleri ile etkileşimde sınırlı bir kapasiteye sahip olduğunu ve yağın sünger yapısında derinlemesine ilerlemediğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, görsellerdeki su ve yağ damlalarının davranışları, süngerlerin yüzey özelliklerinin modifikasyon öncesi ve sonrası değişimini kalitatif bir şekilde göstermektedir. Esterleşme işlemi, süngerlerin hidrofilik özelliklerini hidrofobik özelliklere dönüştürmüş ve yağ ile etkileşim kapasitesini artırmıştır. Bu bulgular, süngerlerin yüzey kimyasındaki değişimi göstermekte ve daha önce yapılan su ve yağ emme kapasitesi gibi çalışmaları görsel olarak destekler niteliktedir.

4.17 Tekrar Kullanılabilirlik Analizi

Geliştirilen emici materyallerin pratik uygulamalardaki ekonomik ve ekolojik sürdürülebilirliği, büyük ölçüde rejenerasyon kabiliyetlerine ve döngüsel stabilitelerine bağlıdır. Bu bağlamda, üretilen süperhidrofobik-süperoleofilik MSS tekrar kullanılabilirlik performansı, sentetik yağ emme-bırakma döngüleri ile tahkik edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, en yüksek emme kapasitesini gösteren MSS-TT numunesi kullanılarak ardışık 10 emme-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Her döngü sonrası malzemenin yağ emme kapasitesi yeniden ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.15'de sunulmuştur.

En üstün performansı, 10 döngü sonunda başlangıçtaki emme kapasitesinin %87,5'ini koruyan MSS-TT numunesi sergilemiştir. Bu mükemmel stabilite, tekstil kaynaklı liflerin uzun ve esnek yapısının, santrifüjleme sırasında uygulanan mekanik strese karşı oldukça dayanıklı, esnek ve stabil bir üç boyutlu ağ yapısı oluşturmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu durum, MSS-TT'yi uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir uygulamalar için en ideal aday yapmaktadır. MSS-OH ve MSS-KK numuneleri de sırasıyla %84,5 ve %81.5'lik kapasite korunma oranları ile oldukça robust bir performans göstermiştir. Bu sonuçlar, işlenmiş selülozik hamurların, tekrarlanan emme-bırakma döngülerine karşı iyi bir yapısal bütünlük sağladığını teyit etmektedir. Kapasitedeki düşüş, TT numunesine göre bir miktar daha fazla olsa da bu materyallerin de pratik uygulamalar için yeterli dayanıklılığa sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.16: Farklı kaynaklardan üretilen 10 döngü sonrası yağ emme kapasitelerinin karşılaştırılması (%).

Döngü Sayısı	MSS-TT (%)	MSS-OH (%)	MSS-KK (%)	MSS-KT (%)	MSS-PK (%)
1	1580	1455	1310	1105	1040
2	1562	1431	1282	1060	988
3	1535	1402	1255	1018	941
4	1510	1375	1221	975	899
5	1488	1348	1190	940	855
6	1465	1315	1161	901	812
7	1441	1290	1135	872	778
8	1420	1266	1104	844	750
9	1396	1243	1083	828	739
10	1383	1230	1068	825	732
Kapasite Korunma Oranı (%)	%87.5	%84.5	%81.5	%74.7	%70.4

En dikkat çekici farklılık, MSS-KT ve MSS-PK numunelerinde gözlenmiştir. Bu iki numune, 10 döngü sonunda kapasitelerinin sırasıyla sadece %74,7 ve %70.4'ünü koruyabilmiştir. Yüksek orandaki ince madde (fines) ve sasfsızlıklar, başlangıçta iyi bir emicilik sağlasa da bu bileşenler, lifli bir matrisin mekanik iskeletine tam olarak entegre olamazlar. Tekrarlanan santrifüj kuvveti altında, bu ince partiküllerin yerinden oynaması veya daha az dayanıklı olan odun dışı liflerin (non-wood fibers) kısmen kırılması, gözenek yapısında geri döndürülemez çöküşlere ve dolayısıyla emme kapasitesinde daha belirgin bir düşüşe yol açmaktadır (Wang ve diğ. 2019).

Sonuç olarak, bu karşılaştırmalı analiz, bir emici malzemenin sadece başlangıç kapasitesinin değil, aynı zamanda döngüsel stabilitesinin de hammadde seçimiyle doğrudan ilişkili olduğunu kanıtlamaktadır. Uzun lifli ve işlenmiş endüstriyel atıklar (TT, OH, KK) mekanik olarak daha dayanıklı ve tekrar kullanıma daha uygun süngerler üretirken, yüksek ince madde içeriğine sahip atıklar (PK, KT) daha hızlı performans kaybı sergileme eğilimindedir.

4.18 Serbestlik Derecesi (°SR) Analizi

Liflerin morfolojik özellikleri, yüzey kimyaları ve su ile etkileşimleri, onlardan üretilen kâğıt veya kompozit yapının nihai mekanik özelliklerini doğrudan belirleyen temel parametrelerdir. Özellikle lifler arası bağ oluşum potansiyelinin bir göstergesi olarak kabul edilen hamur drenaj davranışı, bu bağlamda kritik bir öneme sahiptir. Üretilen süngerlerin mekanik mukavemetini dolaylı olarak simüle etmek amacıyla hazırlanan test kağıtlarının standart koşullarda üretilmesi ve hamurların temel özelliklerinin belirlenmesi gerekmiştir. Bu amaçla, farklı selülozik kaynaklardan elde edilen ve herhangi bir dövme işlemine tabi tutulmamış liflerden hazırlanan %1'lik hamur süspansiyonlarının su bırakma kabiliyetleri, Schopper-Riegler (°SR) metodu ile kantitatif olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.17: Farklı selülozik atıklardan elde edilen hamurların schopper-riegler serbestlik derecesi (°SR) değerleri.

Numune Kodu	Schopper-Riegler Serbestlik Derecesi (°SR)
KK	28
TT	22
OH	16
KT	14
PK	12

Elde edilen serbestlik derecesi verileri, farklı selülozik kaynakların doğal yapıları ve maruz kaldıkları ön işlemler neticesinde ortaya çıkan belirgin morfolojik farklılıkları yansıtmaktadır. En düşük °SR değerleri, sırasıyla 12 ve 14 °SR ile pirinç kabuğu (PK) ve temizlik kâğıdı tozu (KT) hamurlarından elde edilmiştir. Bu durum, her iki kaynağın da büyük ölçüde kısa ve muhtemelen düşük fibrilasyon potansiyeline sahip liflerden oluşmasıyla açıklanabilir. Düşük °SR değeri, liflerin suyu hızla serbest bıraktığını, yani daha "serbest" bir hamur yapısı oluşturduğunu gösterir; bu genellikle daha az esnek, daha az şişmiş liflerin ve düşük ince madde

içeriğinin bir sonucudur (Hubbe, 2018). Referans olarak kullanılan odun hamuru (OH), 16 °SR ile bu iki gruba göre beklendiği gibi biraz daha yüksek bir değer sergilemiştir. En dikkat çekici sonuçlar ise atık kaynaklı tekstil tozu (TT) ve kestane kabuğundan (KK) elde edilen hamurlarda gözlenmiştir. Bu hamurlar, sırasıyla 22 ve 28 °SR gibi, dövülmemiş hamurlar için oldukça yüksek serbestlik derecesi değerleri vermiştir. Bu yüksek °SR değerleri, non-wood (odun dışı) kaynakların karakteristik bir özelliği olan yüksek hemiselüloz ve ince madde içeriğine işaret etmektedir. Hemiselülozlar, su varlığında yüksek oranda şişerek liflerin hidrodinamik hacmini artırır ve hamur matrisindeki boşlukları doldurarak suyun drenajını yavaşlatır (Kaur & Dutt, 2021). Yüksek °SR değeri, genellikle lifler arası daha fazla temas alanı ve daha güçlü hidrojen bağı oluşumu için bir potansiyel anlamına gelir. Bu durum, kestane kabuğu liflerinden üretilecek kağıtların, diğerlerine kıyasla daha yoğun, daha az gözenekli ve potansiyel olarak daha yüksek çekme mukavemetine sahip olabileceğini, ancak daha düşük yırtılma mukavemeti ve opaklık gösterebileceğini düşündürmektedir. Dolayısıyla, bu ön karakterizasyon, farklı lif kaynaklarının kağıt ve kompozit yapılar içindeki davranışlarını öngörmek için değerli bir temel oluşturmaktadır.

4.19 pH Değerleri

Kağıt hamuru süspansiyonunun pH'ı, selülozik liflerin yüzey yükü, şişme davranışı, lifler arası etkileşimler ve kimyasal katkı maddelerinin etkinliği gibi bir dizi kritik parametreyi doğrudan etkileyen temel bir kimyasal özelliktir. Hammadde kaynağı ve maruz kaldığı ön işlemler (kimyasal ayırma, yıkama, depolama vb.), hamurun nihai pH değerini etkileyebilir. Hazırlanan %1'lik hamur süspansiyonlarının pH değerleri, standart kalibrasyon sonrası Hanna masaüstü pH metre kullanılarak ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.17'de sunulmuştur. Bu ölçümler, farklı hamurların kimyasal ortamını anlamak ve bu durumun kağıt yapım süreci ile nihai ürün özellikleri üzerindeki potansiyel etkilerini öngörmek için yapılmıştır. Ölçüm sonuçları, tüm hamur süspansiyonlarının pH değerlerinin nötre yakın (6.5-8.0) bir aralıkta olduğunu, ancak kaynak materyale bağlı olarak anlamlı farklılıklar sergilediğini göstermektedir.

Çizelge 4.18: Farklı selülozik atıklardan elde edilen hamurların pH değerleri.

Numune Kodu	pH Değeri
TT	6.5
OH	6.8
KT	7.1
PK	7.6
KK	8.0

KT ve OH hamurları, sırasıyla 7.1 ve 6.8 pH değerleri ile beklendiği gibi nötre en yakın sonuçları vermiştir. Modern kağıt üretiminde, özellikle de dolgu maddesi içeren (kalsiyum karbonat - CaCO_3) kalitelere, nötral veya hafif alkali bir ortam tercih edilmektedir. KT numunesinin hafif alkali karakteri, içeriğinde bu tür alkali dolgu maddelerinin kalıntılarının bulunmasına işaret edebilir. Benzer şekilde, iyi yıkanmış bir odun hamurunun nötrale yakın pH'ı, endüstriyel standartlarla uyumludur (Scott & Biermann, 1997).

TT hamurunun 6.5 olan hafif asidik pH'ı, pamuk liflerinin işlenmesi sırasında kullanılan kimyasal apre maddelerinin kalıntılarında veya geri dönüşüm sürecindeki hafif hidrolitik bozunmalardan kaynaklanıyor olabilir.

Buna karşın KK, 8.0 pH ile en alkali karakterli hamur olarak öne çıkarken, onu 7.6 pH ile PK takip etmiştir. Bu alkali karakter, bu lignoselülozik biyokütlelerin çalışma sırasında selüloz eldesi için uygulanmış olan kimyasal prosese bağlı olduğu düşünülmektedir. Özellikle kestane kabuğu gibi materyaller, doğal olarak asidik karakterli olan tanenler gibi yüksek oranda ekstrakte edilebilir fenolik bileşikler içerir. Ayrıca, hem pirinç kabuğu hem de kestane kabuğundaki hemiselülozik fraksiyonlar, asetil grupları içerir ve bu grupların hidrolizi ile ortama asetik asit gibi organik asitler salınabilir (Lopes ve diğ. 2020). Ancak girdikleri aşamalı kimyasal reaksiyonlar ile bu durumun tersine döndüğü düşünülmektedir.

4.20 Kalınlık/Gramaj/Yoğunluk ve Hacimlilik Belirlenmesi

Kağıdın temel yapısal özellikleri, onun nihai kullanım alanını belirleyen mekanik, optik ve bariyer performansının temelini oluşturur. Bu doğrultuda, farklı selülozik atık kaynaklarından üretilen laboratuvar tipi test kağıtlarının temel fiziksel parametreleri olan gramaj, kalınlık, yoğunluk ve hacimlilik (bulk) değerleri belirlenmiştir. Tüm bu yapısal özellikler, hammadde kaynağının nihai kağıt

yapısını ve sünger formunda ne tarz bir mekanik özellik göstereceğini anlamak amacıyla Çizelge 4.19'da karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Çizelge 4.19: Farklı selülozik atıklardan üretilen kağıtların gramaj, kalınlık, yoğunluk ve hacimlilik değerleri.

Numune Kodu	Gramaj (g/m ²)	Kalınlık (μm)	Yoğunluk (g/cm ³)	Hacimlilik (cm ³ /g)
TT	65.2	141	0.46	2.16
OH	64.8	126	0.51	1.95
KT	65.5	116	0.56	1.77
PK	64.9	98	0.66	1.51
KK	65.1	93	0.70	1.43

Elde edilen veriler incelendiğinde, tüm kağıt numunelerinin gramajlarının 65 g/m² hedef değerine oldukça yakın üretildiği görülmektedir. Bu standardizasyon, farklı lif kaynaklarının oluşturduğu yapısal farklılıkların (kalınlık, yoğunluk) adil bir şekilde karşılaştırılabilmesi için kritik öneme sahiptir. En temel bulgu, hammadde türünün kağıdın hacimliliği ve yoğunluğu üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olmasıdır. Hacimlilik (bulk), yoğunluğun tersi olup birim ağırlıktaki kağıdın kapladığı hacmi ifade eder ve doğrudan kağıdın içsel gözeneklilik yapısının bir göstergesidir.

En yüksek hacimlilik değeri (2.16 cm³/g), TT numunesinde gözlenmiştir. Bu durum, uzun ve esnek pamuk liflerinin, kağıt yapısı içinde birbiriyle daha az kompaktlaşarak, aralarında yüksek oranda hava boşluğu bırakan, üç boyutlu ve gözenekli bir ağ yapısı oluşturmasıyla açıklanabilir. Benzer şekilde, OH da 1.95 cm³/g gibi yüksek bir hacimlilik değeri sergilemiş ve bu, literatürdeki iyi kaliteli, dövülmemiş kimyasal odun hamurlarının oluşturduğu standart yapı ile uyumludur (Hiltunen, 2007). Bu tür yüksek hacimli yapılar, genellikle yüksek bükülme rijitliği, opaklık ve yırtılma mukavemeti gibi özelliklerle ilişkilendirilir.

Buna karşın, tarımsal atık kaynaklı PK ve KK numuneleri, sırasıyla 1.51 ve 1.43 cm³/g gibi oldukça düşük hacimlilik ve dolayısıyla yüksek yoğunluk değerleri sergilemiştir. Bu sonuç, bu hamurların daha önceki analizlerde tespit edilen yüksek Schopper-Riegler (°SR) değerleri ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek orandaki ince madde (fines) ve kısa lif fraksiyonları, lifler arası boşlukları doldurarak bir "dolgu" görevi görür. Bu durum, lif ağının son derece sıkı, kompakt ve yoğun bir tabaka oluşumuna neden olur (Nanko & Button, 1992). Bu tür yoğun yapılar, genellikle daha düşük gözeneklilik, daha yüksek pürüzsüzlük ve potansiyel olarak daha

yüksek çekme mukavemeti sunarken, yırtılma mukavemeti ve opaklık gibi özelliklerden feragat edilmesine neden olur. KT ise 1.77 cm³/g değeri ile bu iki grup arasında bir geçiş davranışı sergilemiştir. Geri dönüştürülmüş liflerin kısalması ve mekanik işlem görmesi, onu referans odun hamurundan daha yoğun, ancak tarımsal atıklardan daha hacimli bir konuma yerleştirmiştir. Sonuç olarak, bu temel fiziksel analizler, farklı selülozik kaynakların kağıt matrisi içinde nasıl bir yapısal konformasyon oluşturduğunu ortaya koymaktadır.

4.21 Kopma Testi

Kağıdın mekanik performansı, özellikle gerilme altındaki davranışı, onun endüstriyel ve tüketici uygulamalarındaki işlevselliğini tanımlayan en kritik özelliklerdendir. Bu kapsamda, farklı selülozik atıklardan üretilen kağıt numunelerinin tek eksenli çekme özellikleri, Testform Universal test cihazı kullanılarak standart koşullar altında incelenmiştir. Ölçümlerden elde edilen maksimum kuvvet ve uzama değerleri kullanılarak, kağıdın içsel mukavemetini gramajdan bağımsız olarak ifade eden kopma uzunluğu ve malzemenin esnekliğini veya gevreklik derecesini gösteren yüzde uzama gibi temel mühendislik parametreleri hesaplanmıştır. Bu mekanik özellikler, hammadde kaynağının lif morfolojisi ve oluşturduğu tabaka yapısıyla olan ilişkisini aydınlatmak amacıyla Çizelge 4.20'de özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, kağıdın çekme özelliklerinin, daha önce belirlenen yapısal özelliklerle (yoğunluk, hacimlilik) güçlü bir korelasyon içinde olduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen sonuçlar, kağıdın çekme özelliklerinin, daha önce belirlenen yapısal özelliklerle (yoğunluk, hacimlilik) güçlü bir korelasyon içinde olduğunu ortaya koymaktadır. En yüksek kopma uzunluğu değerleri, sırasıyla 4.8 km ve 4.5 km ile KK ve PK numunelerinde ölçülmüştür. Bu durum, ilk bakışta bu kaynakların kısa lifli yapısıyla çelişkili gibi görünse de, aslında doğrudan bu hamurların oluşturduğu aşırı yoğun ve kompakt tabaka yapısının bir sonucudur. Önceki analizlerde de tespit edildiği üzere, bu hamurlardaki yüksek orandaki ince madde (fines), lifler arası boşlukları doldurarak lifler arası temas yüzeyini ve dolayısıyla hidrojen bağı yoğunluğunu maksimize eder. Literatürde, "görelî bağlanma alanı" (Relative Bonded Area - RBA) olarak bilinen bu durumun artması, gerilme mukavemetini doğrudan artıran en önemli faktörlerden biridir (Seth, 1990). Ancak bu yüksek mukavemetin bir bedeli vardır:

Bu iki numune, %1.6 ve %1.8 gibi son derece düşük yüzde uzama değerleri sergilemiştir. Bu, lif ağının gerilme altında esneme veya deforme olma kabiliyetinin olmadığını, enerjiyi sönümleyemediğini ve aniden kırılarak gevrek (brittle) bir davranış sergilediğini göstermektedir.

Çizelge 4.20: Farklı selülozik atıklardan üretilen kağıtların kopma testi sonuçları.

Numune Kodu	Kopma Direnci (kN/m)	Kopma Uzunluğu (km)	Yüzde Uzama (%)
TT	2.48	3.8	3.5
OH	2.72	4.2	3.1
KT	2.29	3.5	2.4
PK	2.92	4.5	1.8
KK	3.13	4.8	1.6

Diğer yanda, en yüksek yüzde uzama değeri (%3,5) ile TT numunesi öne çıkmaktadır. Bu üstün esneklik, uzun ve esnek pamuk liflerinin, gerilme kuvvetini lif ağı boyunca daha homojen bir şekilde dağıtma ve kırılmadan önce belirli bir miktar kayma ve yer değiştirme kabiliyetine sahip olmasından kaynaklanır. Bu sünek (ductile) davranış, kağıdın kopma enerjisini, yani tokluğunu artırır. OH da %3,1'lik uzama ve 4.2 km'lik kopma uzunluğu ile dengeli ve robust bir performans sergilemiştir; bu, güçlü lifler ile verimli bir lif ağı arasında iyi bir denge kurulduğunu gösterir. KT ise 3,5 km kopma uzunluğu ve 2.4 yüzde uzama ile beklendiği gibi daha mütevazı sonuçlar vermiştir. Geri dönüşüm sürecinde liflerin kısalması ve zayıflaması hem mukavemeti hem de esnekliği bir miktar düşürmüştür.

Sonuç olarak, bu mekanik testler, kağıt mühendisliğindeki temel bir ilkeyi doğrulamaktadır: Mukavemet ve esneklik arasında genellikle bir ödünleşim (trade-off) mevcuttur. Yüksek ince madde içeriğine sahip hamurlar, son derece yoğun ve sıkı bağlarla yüksek çekme mukavemeti sunarken, bu yapılar kaçınılmaz olarak gevrek olur. Buna karşılık, uzun ve esnek liflerden oluşan daha hacimli yapılar, daha yüksek tokluk ve esneklik sunarak farklı türden mekanik streslere karşı daha dayanıklı bir malzeme profili çizer.

4.22 Renk Analizi

Kağıdın estetik ve fonksiyonel özellikleri arasında yer alan optik nitelikler, özellikle baskı, ambalaj ve yazı kağıdı gibi uygulamalarda son kullanıcı algısı için büyük

önem taşır. Hammadde kaynağının doğası, uygulanan kimyasal ağartma (bleaching) işlemlerinin etkinliği veya geri dönüşüm süreçlerinin getirdiği kirlilikler, kağıdın son rengini doğrudan etkiler. Bu çalışmada, farklı selülozik kaynaklardan üretilen kağıt numunelerinin renk özellikleri, ISO/CD 5631 standardı temel alınarak CIE L*a*b* renk uzayında analiz edilmiştir. Bu sistemde L* değeri, malzemenin 0 (mutlak siyah) ile 100 (mutlak beyaz) arasında değişen parlaklık veya beyazlık derecesini, b* değeri ise renk spektrumunun sarı (pozitif değerler) ve mavi (negatif değerler) eksenindeki konumunu belirtir. Elde edilen L* (parlaklık) ve b* (sarılık/mavilik) değerleri Çizelge 4.21'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.21: Farklı selülozik atıklardan üretilen kağıtların renk koordinat değerleri.

Numune Kodu	L* Değeri (Parlaklık)	b* Değeri (Sarılık/Mavilik)
TT	92.0	+4.5
OH	90.0	+5.5
KT	82.0	+10.0
PK	78.0	+18.0
KK	75.0	+22.0

En yüksek parlaklık (L*) ve en düşük sarılık (b*) değerleri, beklendiği gibi TT (Tekstil Baca Tozu) (L*: 92.0, b*: +4.5) ve OH (L*: 90.0, b*: +5.5) numunelerinde ölçülmüştür. Bu durum, her iki hammaddenin de yüksek saflıkta selüloz içermesinden kaynaklanmaktadır. Tekstil tozu, büyük oranda önceden ağartılmış pamuk lifleri içerirken, odun hamuru da endüstriyel kimyasal ağartma (bleaching) proseslerinden geçirilerek ligninden büyük ölçüde arındırılmıştır. Lignin, selüloz molekülleri arasında bulunan ve ışığı absorbe ederek kağıtta sarı-kahverengi bir renge neden olan doğal bir polimerdir. Bu kromoforik (renk verici) yapının uzaklaştırılması, yüksek beyazlık ve düşük sarılık değerlerinin temel sebebidir.

Buna karşılık, tarımsal atık kökenli PK ve KK numuneleri, en düşük parlaklık ve en yüksek sarılık değerlerini sergilemiştir. Özellikle KK numunesi, L*=75.0 değeriyle en karanlık ve b*=+22.0 değeriyle en sarı kağıt olmuştur. Bu durum, bu hammaddelerin kimyasal yolla selüloza dönüştürülmesine rağmen, yapıdaki lignin ve hemiselüloz gibi diğer bileşenlerin tam olarak uzaklaştırılamadığını göstermektedir. Kalan bu kromoforik gruplar, kağıdın rengini önemli ölçüde sarı ve kahverengiye kaydırmıştır. Bu sonuç, odun dışı kaynaklardan yüksek beyazlıkta

kağıt üretiminin daha yoğun ve etkin kimyasal işlemler gerektirdiğini göstermektedir.

KT numunesi ise (L^* : 82.0, b^* : +10.0) bu iki grup arasında bir geçiş profili sergilemektedir. Geri dönüştürülmüş bir kaynak olması, içeriğinde farklı türde ve farklı beyazlık derecelerinde liflerin bulunmasına ve proses sırasında bir miktar kirliliğin birikmesine neden olur. Bu durum, saf selüloz hamurlarına kıyasla parlaklığın düşmesine ve sarılığın artmasına yol açmıştır. Sonuç olarak, kağıdın optik özellikleri, hammadde seçiminin son ürünün estetik kalitesi üzerindeki belirleyici rolünü ve kimyasal saflaştırma süreçlerinin önemini vurgulamaktadır.

4.23 Yüzey Pürüzlülüğü ve Hava Geçirgenliği

Kağıdın yüzey özellikleri ve iç yapısının gözenekliliği, özellikle baskı kalitesi, kaplama (coating) işlemleri ve bariyer özellikleri gibi fonksiyonel uygulamalar için kritik öneme sahiptir. Bu çalışmada ölçülen yüzey pürüzlülüğü ve hava geçirgenliği değerleri, daha önceki mekanik testlerde gözlemlenen kağıt yapısı ve yoğunluğu ile doğrudan ve tutarlı bir ilişki sergilemektedir.

Çizelge 4.22: Farklı selülozik atıklardan üretilen kağıtların yüzey pürüzlülüğü ve hava geçirgenliği değerleri.

Numune Kodu	Yüzey Pürüzlülüğü (ml/dk)	Hava Geçirgenliği (ml/dk)
TT	250	2000
OH	220	1800
KT	650	1800
PK	160	1100
KK	150	900

Analiz sonuçları, kağıdın yoğunluğu ve lifler arası bağlanma derecesinin, hem yüzey düzgünlüğünü hem de hava akışına karşı direncini belirleyen temel faktör olduğunu göstermektedir. En düşük yüzey pürüzlülüğü (150 ml/dk) ve en düşük hava geçirgenliği (900 ml/dk) değerleri, KK numunesinde ölçülmüştür. Bu durum, KK numunesinin son derece yoğun, sıkı ve kapalı bir lif ağına sahip olduğunun en net kanıtıdır. Daha önceki testlerde en yüksek çekme mukavemetini veren bu yoğun yapı, yüzeyde çok az boşluk bırakarak pürüzsüz bir topografya oluşturmakta ve aynı zamanda kağıdın içinden hava geçişini neredeyse tamamen engellemektedir. Benzer şekilde, PK numunesi de düşük pürüzlülük ve hava geçirgenliği değerleriyle bu eğilimi desteklemektedir. Literatürde, kağıt hamurunun dövülmesi ve

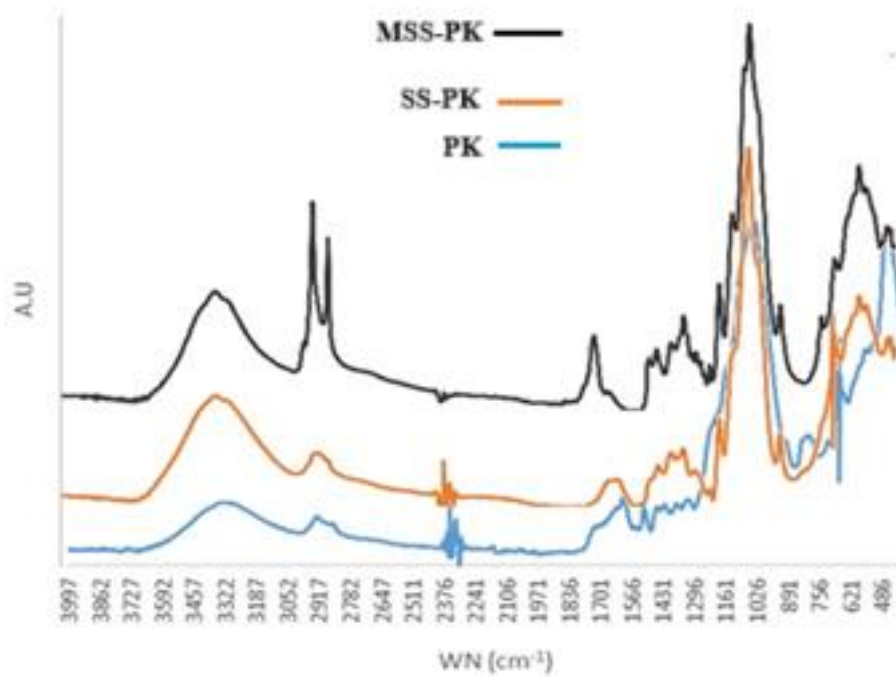
preslenmesiyle artan yoğunluğun hem pürüzsüzlüğü artırdığı hem de gözenek yapısını kapatarak geçirgenliği azalttığı iyi bilinmektedir (Niskanen, 1998).

Bu spektrumun tam zıddı bir profili ise KT numunesi çizmektedir. En yüksek yüzey pürüzlülüğü (650 ml/dk) KT ve en yüksek hava geçirgenliği (2000 ml/dk) değerleri TT, bu kağıtların son derece gevşek, hacimli (bulky) ve gözenekli bir yapıya sahip olduğunu teyit etmektedir. Zayıf ve kısa geri dönüştürülmüş liflerin oluşturduğu KT, pürüzlü bir yüzeye neden olmaktadır. Bu özellikler, onun mekanik testlerdeki zayıf performansı ile tamamen uyumludur.

TT ve OH numuneleri ise bu iki uç arasında dengeli bir yapı sunmaktadır. Bu kağıtlar, KT kadar gözenekli ve pürüzlü olmamakla birlikte, KK kadar yoğun ve kapalı bir yapıya da sahip değildir. Uzun ve esnek liflerin oluşturduğu homojen yapı, makul düzeyde pürüzsüz bir yüzey ve orta derecede hava geçirgenliği sağlamıştır.

4.24 FTIR

FTIR spektroskopisi, polimerik malzemelerin kimyasal yapısını ve fonksiyonel gruplarını tanımlamak için güçlü bir analitik tekniktir ve bu çalışmada, selüloz sünger üretim ve modifikasyon işlemlerinin etkinliğini doğrulamak amacıyla ideal bir araç olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.7: PK, SS-PK ve MSS-PK FTIR spektrumları.

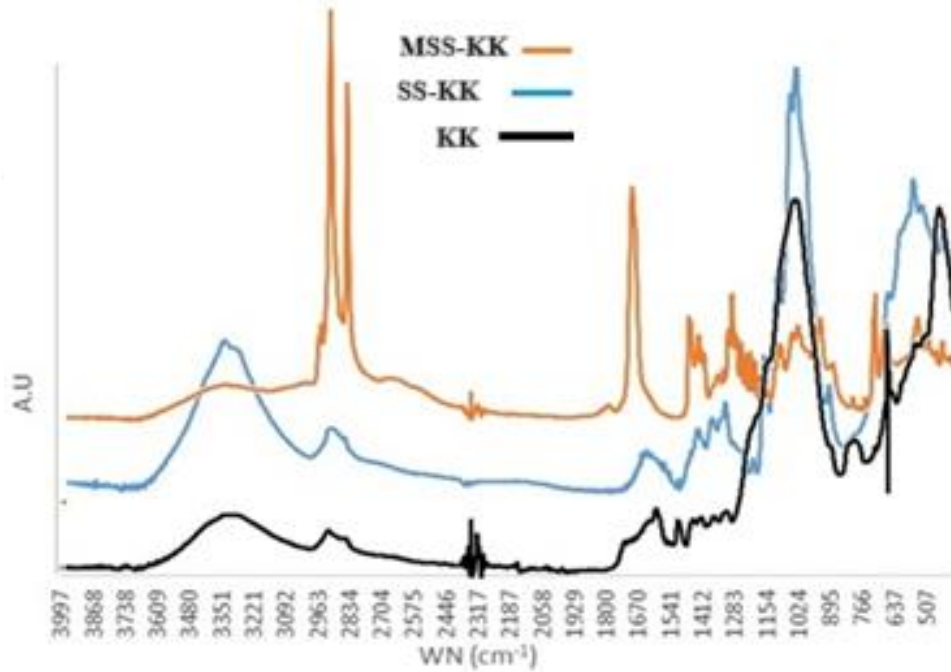
Pirinç kabuğu atığından (PK) selüloz eldesi ve elde edilen selülozun stearoil klorür ile kimyasal modifikasyon süreçlerini doğrulamak amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Ham pirinç kabuğu atığına (PK) ait spektrum, lignoselülozik biyokütlenin tipik özelliklerini sergilemektedir. Spektrumda $\sim 3322 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen geniş -OH bandı selüloz, hemiselüloz ve lignindeki hidroksil gruplarını; $\sim 2917 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik alifatik C-H bağlarını; ve parmak izi bölgesindeki ($1700\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$) karmaşık pikler ise bu üç ana bileşenin (selüloz, hemiselüloz, lignin) varlığını ve karmaşık yapısını göstermektedir.

Pirinç kabuğundan selülozun kimyasal yöntemlerle saflaştırılmasıyla elde edilen selüloz esaslı süngerin (SS-PK) spektrumu incelendiğinde, ham atığa kıyasla önemli yapısal değişiklikler gözlemlenmiştir. Lignin ve hemiselülozun büyük ölçüde uzaklaştırılmasıyla, spektrum daha saf bir selüloz profili sunmaktadır. Özellikle ligninin aromatik iskeletine ve hemiselülozun asetil gruplarına atfedilen $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerin azalması(kaybolması), saflaştırma işleminin başarısını göstermektedir. Geriye kalan spektrumda, $\sim 3322 \text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş -OH bandı ve $\sim 1026 \text{ cm}^{-1}$ 'deki baskın C-O-C glikozidik bağ piki gibi selüloza özgü karakteristik titreşimler belirgin bir şekilde hakimdir.

Selüloz süngerin stearoil klorür ile modifiye edilmesiyle elde edilen MSS-PK süngerine ait spektrum ise, hedeflenen kimyasal modifikasyonun gerçekleştiğine dair kanıtlar sunmaktadır. PK spektrumu ile karşılaştırıldığında üç temel ve kritik değişiklik göze çarpmaktadır. İlk ve en önemli kanıt, PK spektrumunda bulunmayan ancak MSS-PK spektrumunda $\sim 1701 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan yeni, keskin ve şiddetli piktir. Bu pik, literatürle tam uyum içinde, selülozun hidroksil grupları ile stearoil klorür arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester karbonil (C=O) grubunun gerilme titreşimine aittir (Hassan ve diğ., 2020; Shang ve diğ., 2023). İkinci olarak, $\sim 2917 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 2849 \text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan C-H gerilme piklerinin şiddetinde gözlemlenen dramatik artış, selüloz yapısına başarıyla aşıl原因an stearoil grubuna ait uzun (18 karbonlu) hidrofobik hidrokarbon zincirinin, yani $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO-}$ grubunun varlığını doğrulamaktadır. Bu bulgu, selüloz yüzeyine uzun alkil zincirlerinin kovalent olarak bağlanmasını inceleyen çalışmalarla da desteklenmektedir (Salama ve diğ., 2017). Son olarak, MSS-PK spektrumunda $\sim 3322 \text{ cm}^{-1}$ 'deki -OH bandının şiddetinin, artan C-H piklerine oranla

azalması, yüzeydeki hidrofilik -OH gruplarının bir kısmının esterleşme reaksiyonu sırasında tüketildiğini ve yerini kovalent olarak bağlanmış hidrofobik ester gruplarına bıraktığını göstermektedir.

Bu bağlanma mekanizması, selüloz üzerindeki hidroksil grubunun (-OH) nükleofilik oksijen atomunun, stearoil klorürdeki ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COCl}$) elektrofilik karbonil karbonuna saldırmasıyla ilerleyen bir esterleşme reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucunda selüloz ile stearoil zinciri arasında kararlı bir ester bağı (-COO-) oluşurken, yan ürün olarak hidroklorik asit (HCl) sistemden ayrılır. Tüm bu spektral veriler bir arada değerlendirildiğinde, FTIR sonuçları pirinç kabuğundan elde edilen selülozun stearoil klorür ile kimyasal modifikasyonunun başarıyla gerçekleştirildiğini, hidrofobik stearoil zincirlerinin selüloz iskeletine kovalent olarak bağlandığını ve böylece malzemenin kimyasal yapısının hedeflenen yönde değiştirildiğini kanıtlar niteliktedir.



Şekil 4.8: KK, SS-KK ve MSS-KK FTIR spektrumları.

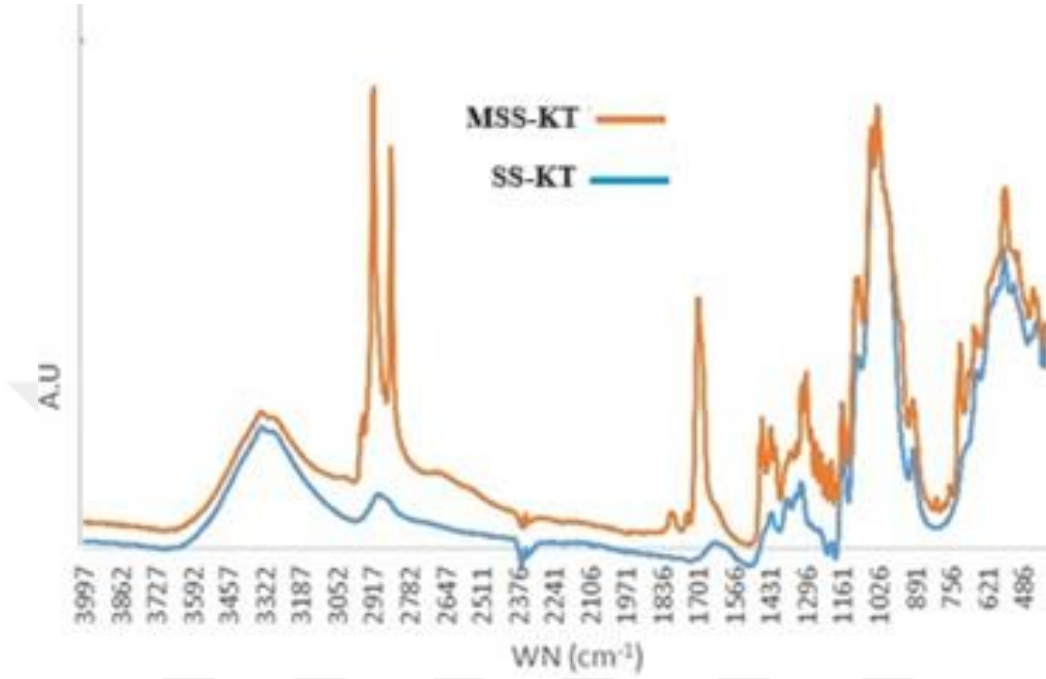
Kestane kabuğu atığından (KK) selüloz eldesi ve elde edilen selülozun stearoil klorür ile kimyasal modifikasyon süreçlerini doğrulamak ve yapısal değişiklikleri incelemek amacıyla Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Ham kestane kabuğu atığına (KK, siyah çizgi) ait spektrum, lignoselülozik biyokütlenin karmaşık kimyasal yapısını yansıtan karakteristik

pikleri içermektedir. Spektrumda, $\sim 3351 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlemlenen geniş bant, selüloz, hemiselüloz ve lignindeki hidroksil (-OH) gruplarının varlığına işaret ederken, parmak izi bölgesindeki ($1800\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$) çok sayıda pik, bu üç ana bileşenin varlığını ve karmaşık yapısını teyit etmektedir.

Kestane kabuğundan kimyasal işlemlerle selülozun saflaştırılmasıyla elde edilen selüloz esaslı süngerin (SS-KK, mavi çizgi) spektrumu incelendiğinde, ham atığa kıyasla önemli yapısal farklılıklar gözlemlenmiştir. Lignin ve hemiselüloza ait karakteristik piklerin değişimi, saflaştırma işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. SS-KK spektrumunda, $\sim 3351 \text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş ve baskın -OH bandı selüloz polimer zincirlerindeki yoğun hidrojen bağlarını, $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik alifatik C-H bağlarını ve $\sim 1024 \text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddetli pik ise selülozik yapıya özgü C-O-C gerilme titreşimlerini temsil ederek malzemenin selülozik karakterini ortaya koymaktadır.

Selüloz süngerin stearoil klorür ile modifiye edilmesiyle elde edilen MSS-KK süngerine (turuncu çizgi) ait spektrum, hedeflenen kimyasal modifikasyonun gerçekleştiğine dair kesin kanıtlar sunmaktadır. SS-KK spektrumu ile karşılaştırıldığında üç temel ve kritik değişiklik göze çarpmaktadır. Modifikasyonun en kesin kanıtı, KK spektrumunda bulunmayan ancak MKK spektrumunda yaklaşık 1700 cm^{-1} 'de ortaya çıkan yeni, oldukça keskin ve şiddetli piktir. Bu pik, MSS-PK numunesinde olduğu literatürle uyum içinde, selülozun hidroksil grupları ile stearoil klorür arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester karbonil (C=O) grubunun gerilme titreşimine aittir (Saini ve diğ., 2021; Lizundia ve diğ., 2016). Gözlemlenen ikinci kritik değişiklik, 2963 cm^{-1} ve 2834 cm^{-1} dalga numaralarında ortaya çıkan ve KK spektrumuna göre şiddeti çok büyük ölçüde artan simetrik ve asimetrik C-H gerilme pikleridir. Bu piklerin şiddetindeki bu dramatik artış, selüloz yapısına başarıyla aşıl原因an stearoil grubuna ait uzun (18 karbonlu) hidrofobik hidrokarbon zincirinin, yani $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO-}$ grubunun varlığını doğrular niteliktedir. Bu durum, hidrofobik karakter kazandırma amacıyla yapılan benzer selüloz modifikasyon çalışmalarının sonuçlarıyla da örtüşmektedir (Cai ve diğ., 2022). Son olarak, MKK spektrumunda $\sim 3351 \text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş -OH bandının şiddetinin, ester ve C-H piklerinin şiddetine oranla belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu azalma, yüzeydeki hidrofilik -OH gruplarının bir kısmının esterleşme reaksiyonunda tüketildiğini ve yerini kovalent olarak

bağlanmış hidroforik stearoil gruplarına bıraktığını teyit etmektedir. Ayrıca bu pikte görülen dramatik değişim MSS-KK numunesinin MSS-PK numunesine oranla daha iyi bir kimyasal modifikasyona uğradığını da gösterir niteliktedir.



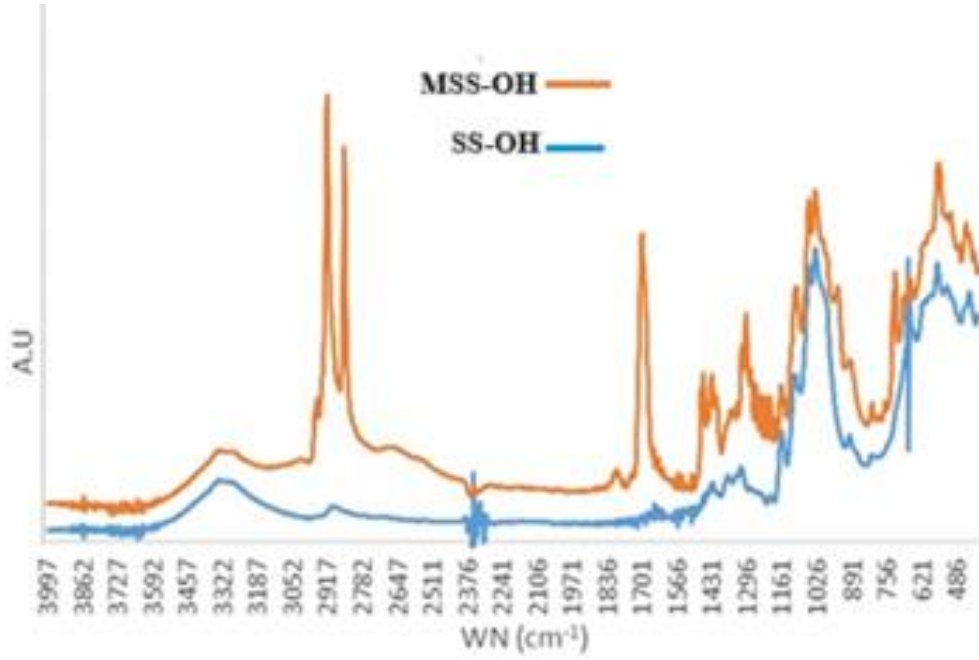
Şekil 4.9: SS-KT ve MSS-KT FTIR spektrumları.

Kağıt tozu (SS-KT) ve stearoil klorür ile modifiye edilmiş (MSS-KT) süngerlerin kimyasal yapılarındaki değişimleri doğrulamak amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmıştır ve elde edilen spektrumlar incelenmiştir. Modifiye edilmemiş kağıt tozu süngerine (SS-KT) ait spektrum (mavi çizgi), beklendiği gibi selülozun temel karakteristik piklerini sergilemektedir. Spektrumda yaklaşık 3322 cm^{-1} merkezli geniş bant, selülozik yapıdaki hidroksil (-OH) gruplarının gerilme titreşimlerine ve bu gruplar arasındaki yoğun hidrojen bağlarına işaret etmektedir. Yaklaşık 2900 cm^{-1} 'de gözlemlenen daha zayıf pik ise selülozun alifatik C-H bağlarının varlığını göstermektedir. Bu spektrum, malzemenin doğal ve hidrofilik yapısını teyit eden tipik bir selüloz profili sunmaktadır.

Stearoil klorür ile gerçekleştirilen modifikasyon sonrası elde edilen MSS-KT süngerinin spektrumu (turuncu çizgi) ise SS-KT spektrumuna kıyasla kimyasal yapıda hedeflenen ve önemli değişikliklerin meydana geldiğini açıkça ortaya koymaktadır. Bu değişikliklerin en belirginini ve modifikasyonun gerçekleştiğinin en

güçlü kanıtı, SS-KT spektrumunda bulunmayan ancak MSS-KT spektrumunda yaklaşık 1701 cm^{-1} 'de ortaya çıkan yeni, keskin ve oldukça şiddetli piktir. Literatürle uyum içinde olan bu pik selülozun hidroksil grupları ile stearoil klorür arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grubunun gerilme titreşimine aittir (Song ve diğ., 2018; He ve diğ., 2021). Gözlemlenen ikinci kritik değişiklik, 2917 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} civarında ortaya çıkan ve SS-KT spektrumuna göre şiddeti dramatik bir şekilde artan C-H gerilme titreşim pikleridir. Bu piklerin şiddetindeki belirgin artış, selüloz yapısına başarıyla bağlanan stearoil grubunun uzun (18 karbonlu) hidrofobik hidrokarbon zincirinin, yani $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}-$ grubunun varlığını doğrulamaktadır. Bu bulgu, selüloz nanokristallerinin benzer yüzey modifikasyonlarını inceleyen çalışmalarla da desteklenmektedir (Moo-Tun ve diğ., 2019). Son olarak, MSS-KT spektrumunda $\sim 3322\text{ cm}^{-1}$ 'deki -OH bandının şiddetinin ve genişliğinin SS-KT spektrumuna göre azaldığı dikkat çekmektedir. Bu azalma, esterleşme reaksiyonu sırasında selüloz üzerindeki hidrofilik -OH gruplarının bir kısmının tüketildiğini ve yerini kovalent olarak bağlanmış hidrofobik ester gruplarına bıraktığını göstermektedir.

Tüm bu spektral veriler bir arada değerlendirildiğinde, FTIR sonuçları stearoil klorür ile yapılan kimyasal modifikasyonun başarıyla gerçekleştirildiğini, hidrofobik stearoil zincirlerinin selüloz iskeletine kovalent olarak bağlandığını ve böylece malzemenin kimyasal yapısının hedeflendiği gibi değiştirildiğini kesin olarak kanıtlar niteliktedir.

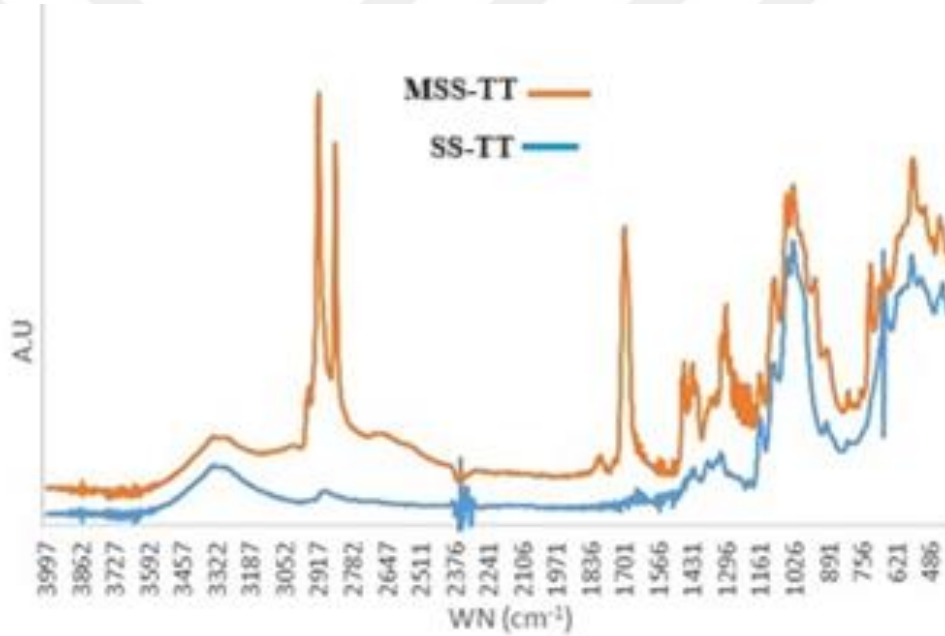


Şekil 4.10: SS-OH ve MSS-OH FTIR spektrumları.

Odun hamuru (SS-OH) ve modifiye edilmiş (MSS-OH) süngerlerin kimyasal yapılarındaki değişimleri incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmemiş odun hamuru süngerinin (SS-OH) spektrumu incelendiğinde, selülozun karakteristik kimyasal yapısını yansıtan pikler gözlemlenmektedir. Spektrumda yaklaşık 3340 cm^{-1} 'de gözlemlenen geniş ve yoğun bant, selüloz yapısındaki hidroksil (-OH) gruplarının varlığına ve bu gruplar arasındaki yoğun molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarına işaret etmektedir. Bu durum, malzemenin doğal hidrofilik karakterinin temelini oluşturur. Ayrıca, yaklaşık 2900 cm^{-1} 'deki pik, selülozun alifatik C-H bağlarının gerilme titreşimlerini göstermektedir. Stearoil klorür ile yapılan modifikasyon sonrası elde edilen MSS-OH süngerinin spektrumu ise OH spektrumuna kıyasla kimyasal yapıda önemli değişiklikler olduğunu ortaya koymaktadır. En belirgin değişiklik, OH spektrumunda bulunmayan ancak MOH spektrumunda yaklaşık 1745 cm^{-1} 'de ortaya çıkan keskin ve güçlü piktir. Literatürle uyumlu olarak, bu pik selülozun hidroksil grupları ile stearoil klorür arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester karbonil (C=O) grubunun gerilme titreşimine aittir ve modifikasyonun gerçekleştiğinin en güçlü kanıtıdır (He ve diğ., 2021; Kim ve diğ., 2018). Gözlemlenen bir diğer önemli değişiklik ise 2850-2950 cm^{-1} bölgesindeki alifatik C-H gerilme piklerinin şiddetindeki belirgin artıştır. Bu artış, selüloz yapısına başarıyla bağlanan stearoil grubunun uzun (18

karbonlu) hidrofobik hidrokarbon zincirinin varlığını doğrulamaktadır ki bu bulgu, selüloz nanokristallerinin benzer modifikasyonunu inceleyen çalışmalarla da desteklenmektedir (Moo-Tun ve diğ., 2019).

Son olarak, MOH spektrumunda $\sim 3340 \text{ cm}^{-1}$ 'deki -OH bandının şiddetinin SS-OH spektrumuna göre azaldığı görülmektedir. Bu azalma, beklendiği üzere, esterleşme reaksiyonu sırasında selüloz üzerindeki hidrofilik -OH gruplarının bir kısmının harcandığını ve yerini hidrofobik ester gruplarına bıraktığını göstermektedir. Tüm bu spektral veriler bir arada değerlendirildiğinde, stearoil klorür ile yapılan kimyasal modifikasyonun başarıyla gerçekleştirildiği, hidrofobik stearoil zincirlerinin selüloz iskeletine kovalent olarak bağlandığı ve böylece malzemenin kimyasal yapısının hedeflendiği gibi değiştirildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.11: SS-TT ve MSS-TT FTIR spektrumları.

Tekstil tozu (pamuk) atığından elde edilen selüloz esaslı süngerin (SS-TT) ve bu süngerin stearoil klorür ile modifikasyonu sonucu elde edilen materyalin (MSS-TT) kimyasal yapılarındaki değişimleri aydınlatmak amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmemiş selüloz süngere (SS-TT, mavi çizgi) ait spektrum, pamuk selülozuna özgü tipik bir profil sergilemektedir. Spektrumda $\sim 3322 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen geniş ve şiddetli bant, selüloz polimer zincirleri arasında yaygın olarak bulunan hidrojen bağlı hidroksil (-OH) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca, $\sim 2917 \text{ cm}^{-1}$ 'deki

pik alifatik C-H bağlarını, $\sim 1026 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki çok şiddetli ve geniş absorpsiyon bandı ise selülozun anahidroglukoz birimlerini birbirine bağlayan C-O-C glikozidik bağlarının karakteristik gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Bu spektrum, materyalin yüksek saflıkta selülozik bir yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır.

Selüloz süngerin stearoil klorür ile modifikasyonu sonucunda elde edilen MSS-TT süngerine (turuncu çizgi) ait spektrum, SS-TT spektrumu ile karşılaştırıldığında, hedeflenen kimyasal modifikasyonun başarıyla gerçekleştiğini gösteren köklü değişiklikler sergilemektedir. Bu değişikliklerin en belirgin ve en önemli kanıtı, SS-TT spektrumunda bulunmayan ancak MSS-TT spektrumunda $\sim 1701 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan yeni, çok keskin ve şiddetli absorpsiyon pikidir. Bu pik, literatürle tam uyum içinde, selülozun hidroksil grupları ile stearoil klorür arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester karbonil (C=O) grubunun gerilme titreşimine atfedilmektedir (Saini ve diğ., 2021; Lizundia ve diğ., 2016). Gözlemlenen ikinci kritik değişiklik, $\sim 2917 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ dalga numaralarındaki C-H gerilme piklerinin şiddetinde görülen dramatik artıştır. Bu artış, selüloz yapısına başarıyla aşıl原因an stearoil grubuna ait uzun (18 karbonlu) hidrofobik hidrokarbon zincirinin, yani $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}-$ grubunun varlığını doğrulamaktadır. Bu bulgu, selüloz yüzeyine hidrofobik karakter kazandırmak amacıyla uzun alkil zincirlerinin kovalent olarak bağlanmasını inceleyen çalışmalarla da desteklenmektedir (Cai ve diğ., 2022). Son olarak, MTT spektrumunda $\sim 3322 \text{ cm}^{-1}$ 'deki -OH bandının şiddetinin, C-H piklerinin artan şiddetine oranla belirgin şekilde azalması, yüzeydeki hidrofilik -OH gruplarının bir kısmının esterleşme reaksiyonu sırasında tüketildiğini ve yerini kovalent olarak bağlanmış hidrofobik ester gruplarına bıraktığını göstermektedir.

Çizelge 4.23: Genel FTIR pik açıklamaları.

Dalga Numarası (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup	Titreşim Türü	Açıklama (Numunelerdeki Varlığı)
$\sim 3335 \text{ cm}^{-1}$	O-H (Hidroksil)	Gerilme (Stretching)	Tüm numunelerde görülen geniş ve yoğun pik. Selülozun yapısındaki ve adsorplanmış sudaki -OH gruplarını temsil eder.
$\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$	C-H (Alifatik)	Gerilme (Stretching)	Tüm numunelerde mevcut olan bu pik, selülozun glukoz halkasındaki C-H

			bağlarının varlığını gösterir. Sadece modifiye selüloz sünger numunesinde görülen keskin ve yeni pik. Bu pik, modifikasyon işleminin başarılı olduğunun ve selüloz yapısına yeni bir karbonil grubu eklendiğinin en güçlü kimyasal kanıtıdır. Tüm numunelerde bulunan bu küçük pik, genellikle malzemenin yapısındaki adsorplanmış su moleküllerine aittir. "Parmak izi bölgesi" olarak bilinen bu alan, selülozun an hidroglukoz biriminin C-O ve C-O-C bağlarının karmaşık titreşimlerini içerir.
~1730 cm ⁻¹	C=O (Karbonil)	Gerilme (Stretching)	
~1640 cm ⁻¹	O-H (Su)	Eğilme (Bending)	
1200-900 cm ⁻¹	C-O-C ve C-O	Gerilme (Stretching)	

Modifiye selüloz sünger numunelerinin spektrumu, bu çalışmanın en kritik bulgularını içermektedir. Selüloz yapısına başarıyla bağlanan stearoil grubu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}-$ kimyasal formülüne sahip olan ve 18 karbon atomundan oluşan uzun bir alifatik zincirdir. Bu uzun hidrokarbon zinciri, yapısı gereği apolar ve hidrofobik bir karakterdedir ve malzemenin kazandığı yeni özelliklerin temelini oluşturur. Bu grubun selüloza bağlanma mekanizması, bir esterleşme reaksiyonu üzerinden gerçekleşir. Selüloz polimerinin yüzeyinde bulunan ve reaksiyona girebilen çok sayıda hidroksil (-OH) grubu mevcuttur. Bu hidroksil gruplarındaki oksijen atomları, elektronca zengin oldukları için nükleofil (çekirdek seven) olarak davranır. Reaksiyon, selüloz üzerindeki bu nükleofilik oksijen atomunun, modifikasyon ajanı olan stearoil klorürün ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COCl}$) karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grubundaki elektronca fakir (elektrofilik) karbon atomuna saldırmasıyla başlar. Ardından, selülozdaki oksijen ile stearoil grubunun karbonil karbonu arasında yeni bir kovalent bağ oluşur. Bu yeni bağ, ester bağı (-COO-) olarak adlandırılır. Bu süreçte, stearoil klorür molekülündeki klor (Cl) atomu ile selülozun reaksiyona giren hidroksil grubundaki hidrojen (H) atomu birleşerek hidroklorik asit (HCl) molekülünü oluşturur ve sistemden ayrılır.

Özetle, bu kimyasal modifikasyon ile selülozun yüzeyindeki hidrofilik bir hidroksil grubu (-OH), yerine oldukça büyük, nonpolar ve hidrofobik bir stearoil grubu (-O-CO-(CH_2)₁₆CH₃) getirilerek kalıcı olarak değiştirilmiş olur. Bu kovalent bağlanma,

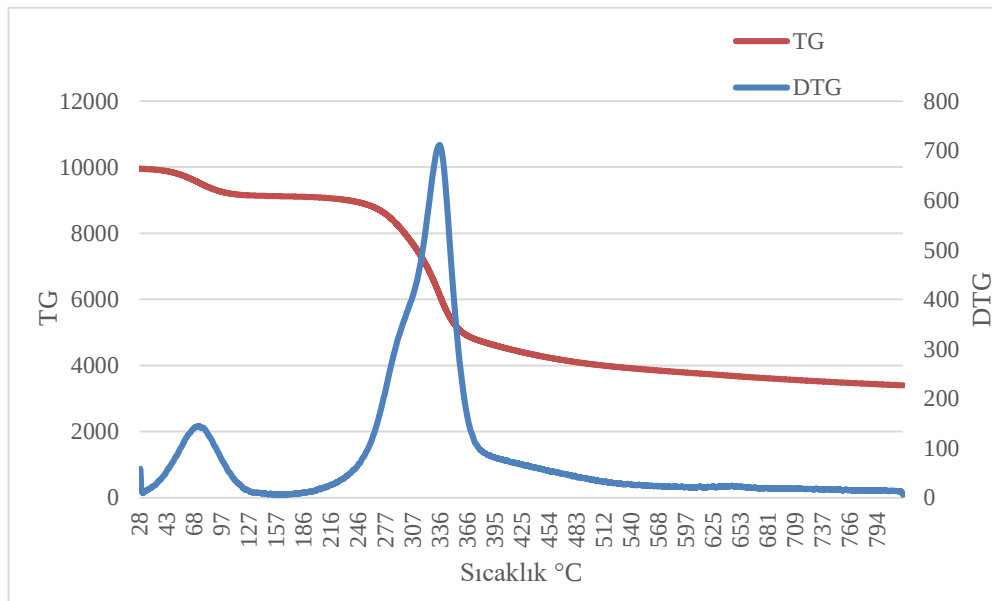
modifikasyonun kararlı olmasını ve malzemenin su itici özelliklerini uzun süre korumasını sağlar.

Tüm MSS numunelerinin spektrumları incelendiğinde, özellikle 720-730 cm^{-1} civarında zayıf bir pik gözlemlenmiştir. Bu bölge, C-Cl (karbon-klor) bağlarının gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. Modifikasyon sonrası yapılan yoğun yıkama işlemlerine rağmen bu pikin varlığı, reaksiyona girmemiş çok az miktarda stearoil klorürün veya reaksiyon yan ürünlerinin süngerin gözenekli yapısı içinde fiziksel olarak hapsolmuş olabileceğine işaret etmektedir. Literatürde, acil klorürler ile yapılan modifikasyonlar sonrası, özellikle karmaşık ve gözenekli yapılarda, yıkama sonrası eser miktarda kalıntı tespit edilebildiği rapor edilmiştir (Silverstein vd., 2014; Habibi, 2014). Ancak bu pikin şiddetinin çok zayıf olması, kalıntı miktarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu ve malzemenin genel özelliklerini önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir.

Yukarıda incelenen tüm MSS numunelerinde bu kimyasal yapının oluştuğu ve orijinal halinde hidrofilik olan selüloz esaslı süngerlerin(SS), modifikasyon sonrası başarılı bir şekilde esterleşme reaksiyonuna girerek yüzeylerine hidrofobik hidrokarbon zincirlerinin bağlandığı gözlemlenmiştir.

4.25 TGA

Yapılan termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri, numunelerin termal bozunma davranışını göstermektedir.



Şekil 4.12: PK TG ve DTG eğrisi

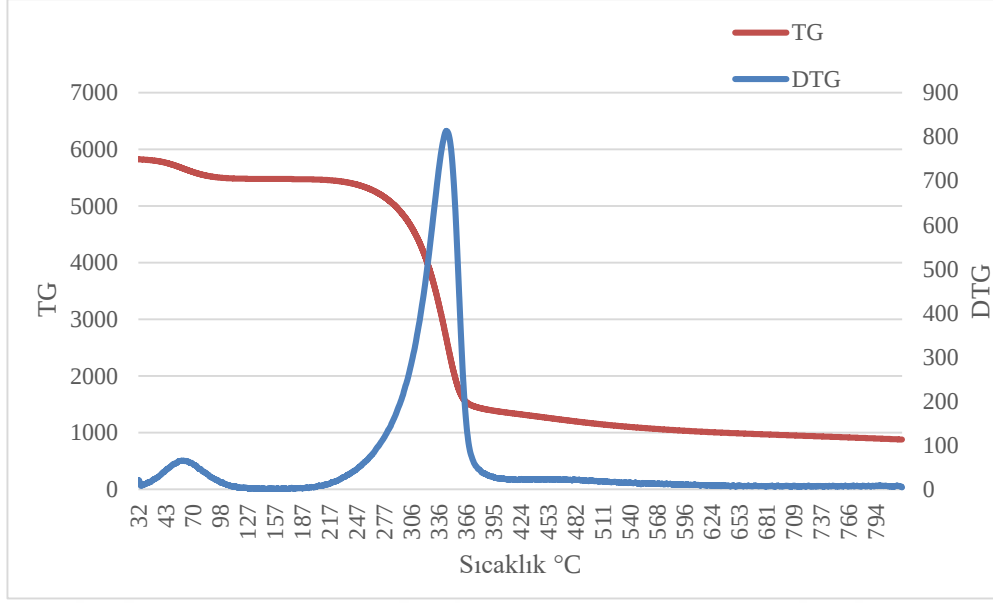
Şekil 4.12’de PK numunesinin termal kararlılığını ve bozunma davranışını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, numunenin termal bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen üç temel aşamadan oluştuğu tespit edilmiştir.

Pk numunesine ait grafik incelendiğinde ilk aşama, ortam sıcaklığından yaklaşık 150 °C’ye kadar olan aralıkta gözlemlenmiştir. Bu aşamada, numunenin başlangıç kütlesine oranla yaklaşık %8,4’lük bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu durum numune içerisindeki nemin uzaklaşmasına atfedilmiştir (Şekil 4.12). Bu olayı teyit eden DTG eğrisindeki tepe noktasının yaklaşık 70 °C’de olduğu görülmüştür.

İkinci ve en belirgin kütle kaybının yaşandığı ana bozunma aşaması, yaklaşık 220 °C’de başlayıp 400 °C’ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında, malzemeyi oluşturan gerçek organik bileşenlerin bozunması sonucu yaklaşık %50’lik bir kütle kaybı kaydedilmiştir. DTG eğrisi incelendiğinde, kütle kaybı hızının maksimum olduğu noktanın 336 °C’de keskin bir tepe verdiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklık, malzemenin termal kararlılığının en zayıf olduğu ve en hızlı bozunmanın gerçekleştiği noktayı temsil etmektedir.

Son aşama ise 400 °C’den analizin tamamlandığı 800 °C’ye kadar süren bölgedir. Bu evrede, önceki aşamalardan geriye kalan sabit karbonun yavaş yanmasıyla yaklaşık %16’lık bir kütle kaybı daha gözlenmiştir. Bu bölgedeki DTG eğrisinde belirgin bir tepe noktasının olmaması, reaksiyonun geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Analiz 800 °C’de sonlandırıldığında, numunenin başlangıç kütlesinin yaklaşık %34’sinin bozunmayan inorganik kül olarak kaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.13: SS-PK TG ve DTG eğrisi.

Şekil 4.13’de SS-PK numunesinin termal kararlılığını ve bozunma davranışını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, numunenin termal bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen üç temelden oluştuğu tespit edilmiştir.

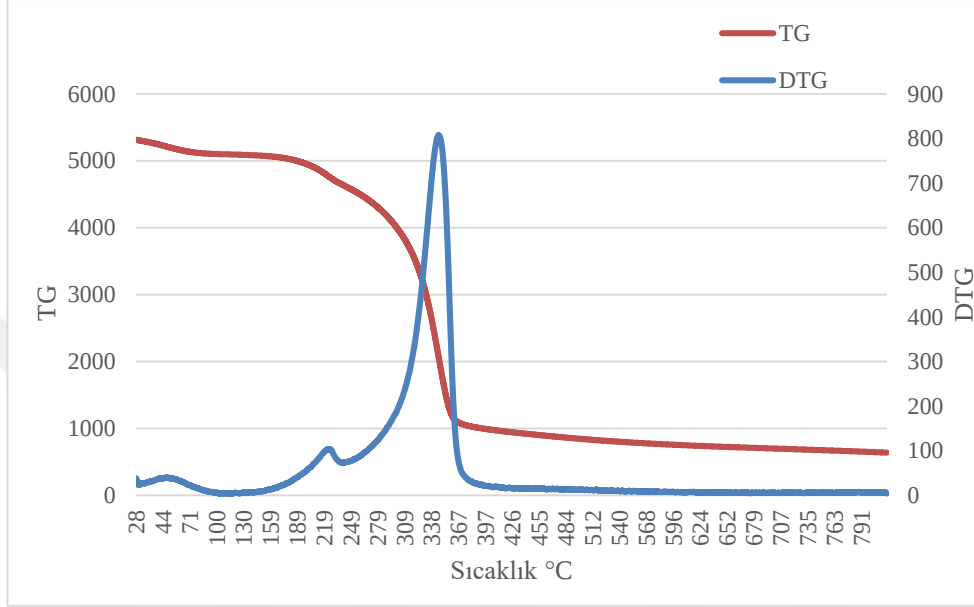
SS-PK numunesine ait grafik incelendiğinde ilk aşama, ortam sıcaklığından yaklaşık 150 °C’ye kadar olan aralıkta gözlemlenmiştir. Bu aşamada, numunenin başlangıç kütlesine oranla yaklaşık %6’lık bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu durum numune içerisindeki nemin uzaklaşmasına atfedilmiştir (Şekil 4.13). Bu olayı teyit eden DTG eğrisindeki tepe noktasının yaklaşık 70 °C’de olduğu görülmüştür.

İkinci ve en belirgin kütle kaybının yaşandığı ana bozunma aşaması, yaklaşık 220 °C’de başlayıp 400 °C’ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında, malzemeyi oluşturan gerçek organik bileşenlerin bozunması sonucu yaklaşık %70’lik bir kütle kaybı kaydedilmiştir. DTG eğrisi incelendiğinde, kütle kaybı hızının maksimum olduğu noktanın 336 °C’de keskin bir tepe verdiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklık, malzemenin termal kararlılığının en zayıf olduğu ve en hızlı bozunmanın gerçekleştiği noktayı temsil etmektedir.

Son aşama ise 400 °C’den analizin tamamlandığı 800 °C’ye kadar süren bölgedir. Bu evrede, önceki aşamalardan geriye kalan sabit karbonun yavaş yanmasıyla

yaklaşık %8'lik bir kütle kaybı daha gözlenmiştir. Bu bölgedeki DTG eğrisinde belirgin bir tepe noktasının olmaması, reaksiyonun geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Analiz 800 °C'de sonlandırıldığında, numunenin başlangıç kütlelerinin yaklaşık %15'sinin bozunmayan inorganik kül olarak kaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.14: MSS-PK TG ve DTG eğrisi

Şekil 4.14'de MSS-PK numunesinin termal kararlılığını ve bozunma davranışını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, numunenin termal bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen üç temelden oluştuğu tespit edilmiştir.

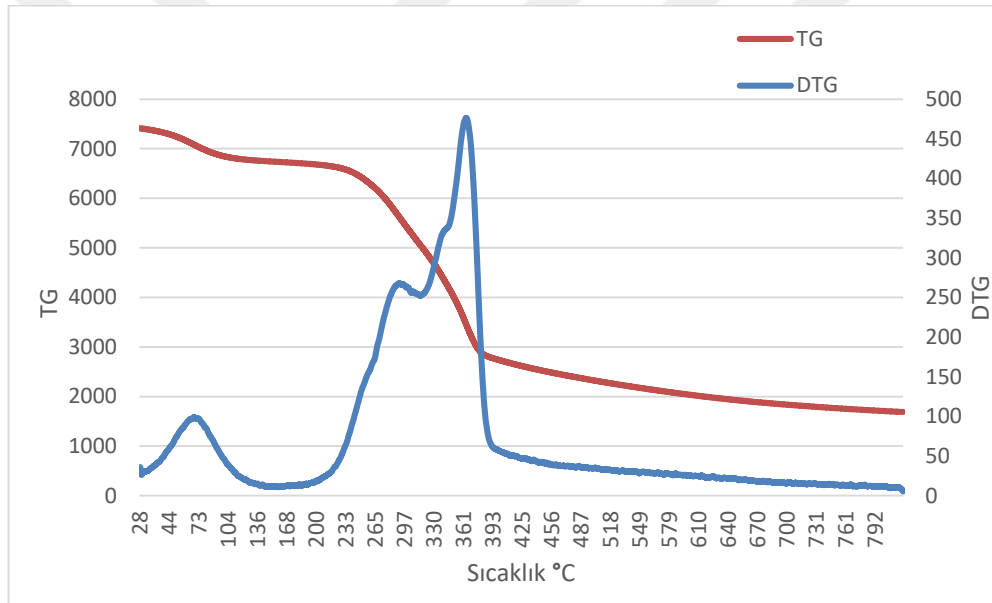
MSS-PK numunesine ait grafik incelendiğinde ilk aşama, ortam sıcaklığından yaklaşık 150 °C'ye kadar olan aralıkta gözlemlenmiştir. Bu aşamada, numunenin başlangıç kütlelerine oranla yaklaşık %4,3'lük bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu durum numune içerisindeki nemin uzaklaşmasına atfedilmiştir (Şekil 4.14). Bu olayı teyit eden DTG eğrisindeki tepe noktasının yaklaşık 50 °C'de olduğu görülmüştür.

İkinci ve en belirgin kütle kaybının yaşandığı ana bozunma aşaması, yaklaşık 216 °C'de başlayıp 450 °C'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında, malzemeyi oluşturan gerçek organik bileşenlerin bozunması sonucu yaklaşık %74'lük bir kütle

kaybı kaydedilmiştir. DTG eğrisi incelendiğinde, kütle kaybı hızının maksimum olduğu noktanın 320 °C'de keskin bir tepe verdiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklık, malzemenin termal kararlılığının en zayıf olduğu ve en hızlı bozunmanın gerçekleştiği noktayı temsil etmektedir.

Son aşama ise 450 °C'den analizin tamamlandığı 800 °C'ye kadar süren bölgedir. Bu evrede, önceki aşamalardan geriye kalan sabit karbonun yavaş yanmasıyla yaklaşık %6'luk bir kütle kaybı daha gözlenmiştir. Bu bölgedeki DTG eğrisinde belirgin bir tepe noktasının olmaması, reaksiyonun geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Analiz 800 °C'de sonlandırıldığında, numunenin başlangıç kütlesinin yaklaşık %10'unun bozunmayan inorganik kül olarak kaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.15: KK TG ve DTG eğrisi.

Şekil 4.15'de KK numunesinin termal kararlılığını ve bozunma davranışını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, numunenin termal bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen üç temel aşamadan oluştuğu tespit edilmiştir.

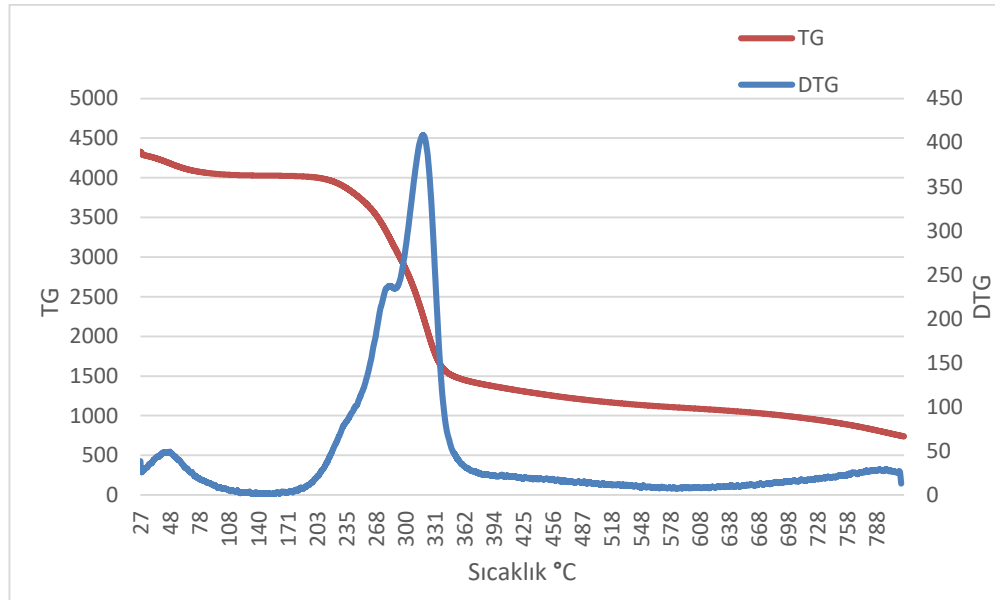
KK numunesine ait grafik incelendiğinde ilk aşama, ortam sıcaklığından yaklaşık 120 °C'ye kadar olan aralıkta gözlemlenmiştir. Bu aşamada, numunenin başlangıç kütlesine oranla yaklaşık %9'luk bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu durum

numune içerisindeki nemin uzaklaşmasına atfedilmiştir (Şekil 4.15). Bu olayı teyit eden DTG eğrisindeki tepe noktasının yaklaşık 70 °C'de olduğu görülmüştür.

İkinci ve en belirgin kütle kaybının yaşandığı ana bozunma aşaması, yaklaşık 200 °C'de başlayıp 400 °C'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında, malzemeyi oluşturan gerçek organik bileşenlerin bozunması sonucu yaklaşık %55'lik bir kütle kaybı kaydedilmiştir. DTG eğrisi incelendiğinde, 200 °C-400 °C sıcaklıkları arasında iki farklı pik noktası olduğu (300 °C ve 370 °C) görülmüştür. Ancak kütle kaybı hızının maksimum olduğu noktanın 370 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu iki sıcaklık, malzemenin termal kararlılığının en zayıf olduğu ve en hızlı bozunmanın gerçekleştiği noktayı temsil etmektedir.

Son aşama ise 400 °C'den analizin tamamlandığı 800 °C'ye kadar süren bölgedir. Bu evrede, önceki aşamalardan geriye kalan sabit karbonun yavaş yanmasıyla yaklaşık %14'lük bir kütle kaybı daha gözlenmiştir. Bu bölgedeki DTG eğrisinde belirgin bir tepe noktasının olmaması, reaksiyonun geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Analiz 800 °C'de sonlandırıldığında, numunenin başlangıç kütlesinin yaklaşık %23'unun bozunmayan inorganik kül olarak kaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.16: SS-KK TG ve DTG eğrisi.

Şekil 4.16'da SS-KK numunesinin termal kararlılığını ve bozunma davranışını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda

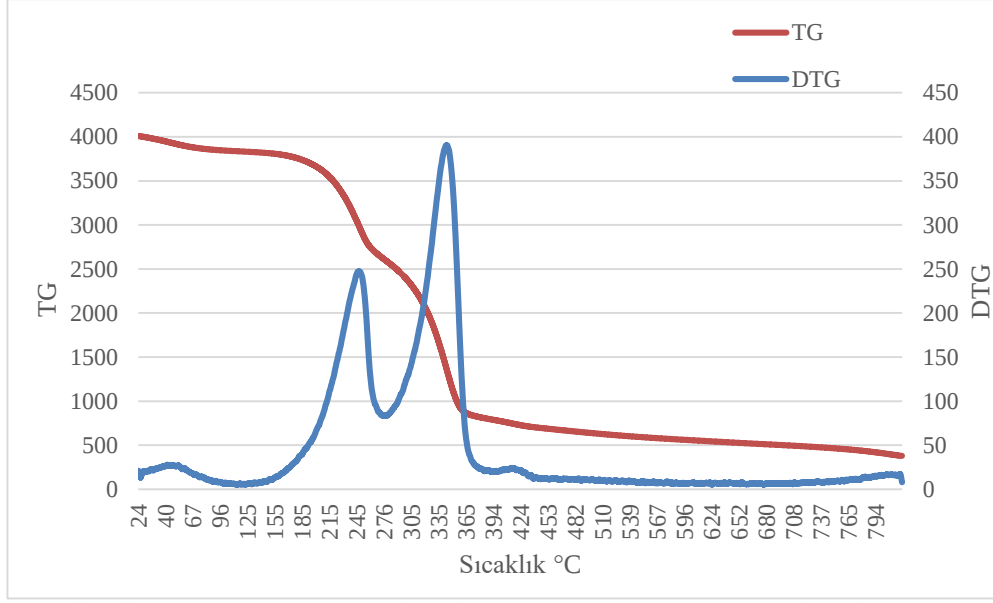
elde edilen TG ve DTG eğrileri sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, numunenin termal bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen üç temel aşamadan oluştuğu tespit edilmiştir.

SS-KK numunesine ait grafik incelendiğinde ilk aşama, ortam sıcaklığından yaklaşık 120 °C'ye kadar olan aralıkta gözlemlenmiştir. Bu aşamada, numunenin başlangıç kütlesine oranla yaklaşık %7'lik bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu durum numune içerisindeki nemin uzaklaşmasına atfedilmiştir. Bu olayı teyit eden DTG eğrisindeki tepe noktasının yaklaşık 50 °C'de olduğu görülmüştür.

İkinci ve en belirgin kütle kaybının yaşandığı ana bozunma aşaması, yaklaşık 200 °C'de başlayıp 360 °C'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında, malzemeyi oluşturan gerçek organik bileşenlerin bozunması sonucu yaklaşık %59'luk bir kütle kaybı kaydedilmiştir. DTG eğrisi incelendiğinde, 200 °C-360 °C sıcaklıkları arasında iki farklı pik noktası olduğu (270 °C ve 330 °C) görülmüştür. Ancak kütle kaybı hızının maksimum olduğu noktanın 330 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu iki sıcaklık, malzemenin termal kararlılığının en zayıf olduğu ve en hızlı bozunmanın gerçekleştiği noktayı temsil etmektedir.

Son aşama ise 330 °C'den analizin tamamlandığı 800 °C'ye kadar süren bölgedir. Bu evrede, önceki aşamalardan geriye kalan sabit karbonun yavaş yanmasıyla yaklaşık %16'luk bir kütle kaybı daha gözlenmiştir. Bu bölgedeki DTG eğrisinde belirgin bir tepe noktasının olmaması, reaksiyonun geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Analiz 800 °C'de sonlandırıldığında, numunenin başlangıç kütlesinin yaklaşık %17'sinin bozunmayan inorganik kül olarak kaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.17: MSS-KK TG ve DTG eğrisi.

Şekil 4.17’de MSS-KK numunesinin termal kararlılığını ve bozunma davranışını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, numunenin termal bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen üç temel aşamadan oluştuğu tespit edilmiştir.

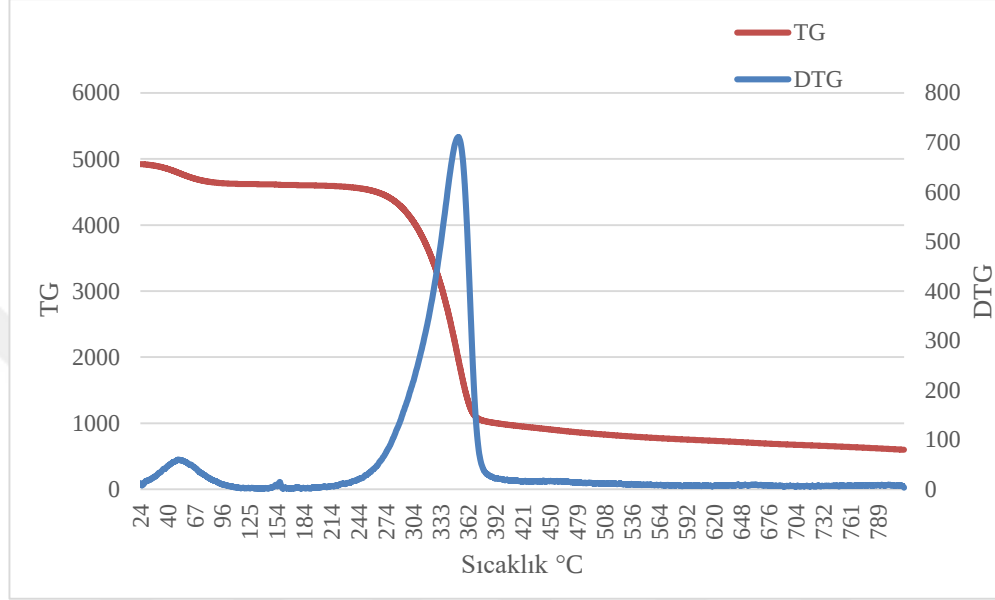
MSS-KK numunesine ait grafik incelendiğinde ilk aşama, ortam sıcaklığından yaklaşık 120 °C'ye kadar olan aralıkta gözlemlenmiştir. Bu aşamada, numunenin başlangıç kütlelerine oranla yaklaşık %4'lük bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu durum numune içerisindeki nemin uzaklaşmasına atfedilmiştir. Bu olayı teyit eden DTG eğrisindeki tepe noktasının yaklaşık 50 °C'de olduğu görülmüştür.

İkinci ve en belirgin kütle kaybının yaşandığı ana bozunma aşaması, yaklaşık 155 °C'de başlayıp 365 °C'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında, malzemeyi oluşturan gerçek organik bileşenlerin bozunması sonucu yaklaşık %75'lik bir kütle kaybı kaydedilmiştir. DTG eğrisi incelendiğinde, 155 °C-365 °C sıcaklıkları arasında iki farklı pik noktası olduğu (220 °C ve 340 °C) görülmüştür. Ancak kütle kaybı hızının maksimum olduğu noktanın 340 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu iki sıcaklık, malzemenin termal kararlılığının en zayıf olduğu ve en hızlı bozunmanın gerçekleştiği noktayı temsil etmektedir.

Son aşama ise 365 °C'den analizin tamamlandığı 800 °C'ye kadar süren bölgedir. Bu evrede, önceki aşamalardan geriye kalan sabit karbonun yavaş yanmasıyla

yaklaşık %11'lik bir kütle kaybı daha gözlenmiştir. Bu bölgedeki DTG eğrisinde belirgin bir tepe noktasının olmaması, reaksiyonun geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Analiz 800 °C'de sonlandırıldığında, numunenin başlangıç kütlelerinin yaklaşık %9'unun bozunmayan inorganik kül olarak kaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.18: SS-KT TG ve DTG eğrisi.

Şekil 4.18'de SS-KT numunesinin termal kararlılığını ve bozunma davranışını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, numunenin termal bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen üç temelden oluştuğu tespit edilmiştir.

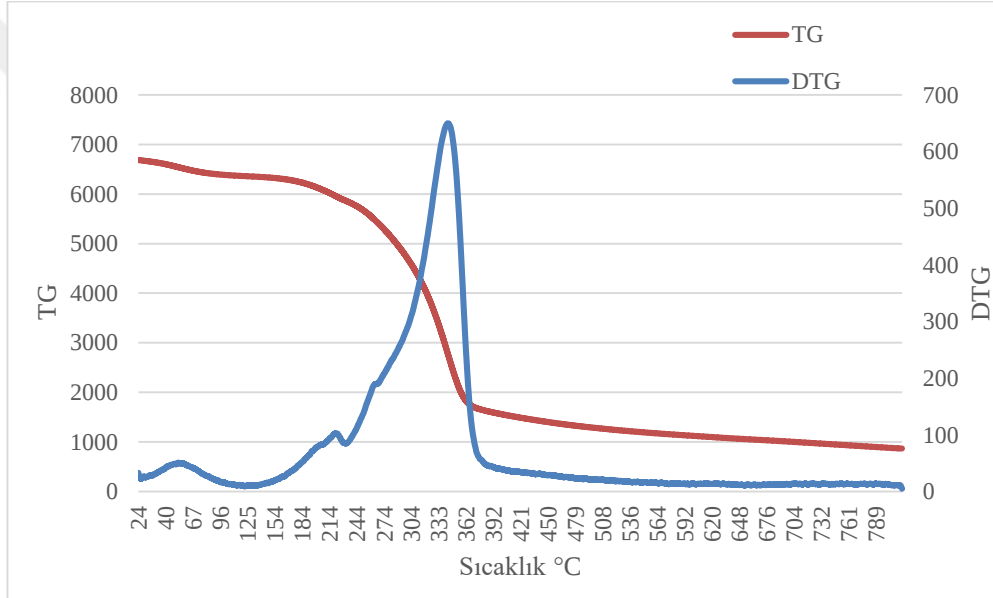
SS-KT numunesine ait grafik incelendiğinde ilk aşama, ortam sıcaklığından yaklaşık 120 °C'ye kadar olan aralıkta gözlemlenmiştir. Bu aşamada, numunenin başlangıç kütlelerine oranla yaklaşık %6'lık bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu durum numune içerisindeki nemin uzaklaşmasına atfedilmiştir. Bu olayı teyit eden DTG eğrisindeki tepe noktasının yaklaşık 50 °C'de olduğu görülmüştür.

İkinci ve en belirgin kütle kaybının yaşandığı ana bozunma aşaması, yaklaşık 230 °C'de başlayıp 370 °C'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında, malzemeyi oluşturan gerçek organik bileşenlerin bozunması sonucu yaklaşık %70'lik bir kütle kaybı kaydedilmiştir. DTG eğrisi incelendiğinde kütle kaybı hızının maksimum

olduğu noktanın 340 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık, malzemenin termal kararlılığının en zayıf olduğu ve en hızlı bozunmanın gerçekleştiği noktayı temsil etmektedir.

Son aşama ise 365 °C'den analizin tamamlandığı 800 °C'ye kadar süren bölgedir. Bu evrede, önceki aşamalardan geriye kalan sabit karbonun yavaş yanmasıyla yaklaşık %11'lik bir kütle kaybı daha gözlenmiştir. Bu bölgedeki DTG eğrisinde belirgin bir tepe noktasının olmaması, reaksiyonun geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Analiz 800 °C'de sonlandırıldığında, numunenin başlangıç kütlesinin yaklaşık %12'sinin bozunmayan inorganik kül olarak kaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.19: MSS-KT TG ve DTG eğrisi.

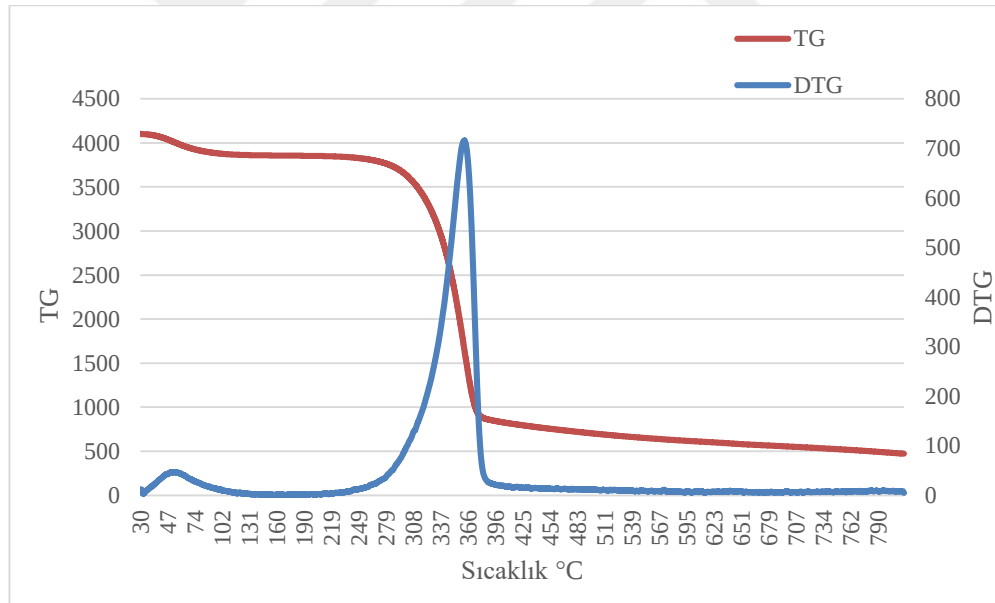
Şekil 4.19'da MSS-KT numunesinin termal kararlılığını ve bozunma davranışını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, numunenin termal bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen üç temel aşamadan oluştuğu tespit edilmiştir.

MSS-KT numunesine ait grafik incelendiğinde ilk aşama, ortam sıcaklığından yaklaşık 120 °C'ye kadar olan aralıkta gözlemlenmiştir. Bu aşamada, numunenin başlangıç kütlesine oranla yaklaşık %4,8'lik bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu durum numune içerisindeki nemin uzaklaşmasına atfedilmiştir. Bu olayı teyit eden DTG eğrisindeki tepe noktasının yaklaşık 50 °C'de olduğu görülmüştür.

İkinci ve en belirgin kütle kaybının yaşandığı ana bozunma aşaması, yaklaşık 155 °C'de başlayıp 370 °C'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında, malzemeyi oluşturan gerçek organik bileşenlerin bozunması sonucu yaklaşık %70'lik bir kütle kaybı kaydedilmiştir. DTG eğrisi incelendiğinde kütle kaybı hızının maksimum olduğu noktanın 340 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık, malzemenin termal kararlılığının en zayıf olduğu ve en hızlı bozunmanın gerçekleştiği noktayı temsil etmektedir.

Son aşama ise 370 °C'den analizin tamamlandığı 800 °C'ye kadar süren bölgedir. Bu evrede, önceki aşamalardan geriye kalan sabit karbonun yavaş yanmasıyla yaklaşık %12'lik bir kütle kaybı daha gözlenmiştir. Bu bölgedeki DTG eğrisinde belirgin bir tepe noktasının olmaması, reaksiyonun geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Analiz 800 °C'de sonlandırıldığında, numunenin başlangıç kütlelerinin yaklaşık %13'ünün bozunmayan inorganik kül olarak kaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.20: SS-OH TG ve DTG eğrisi.

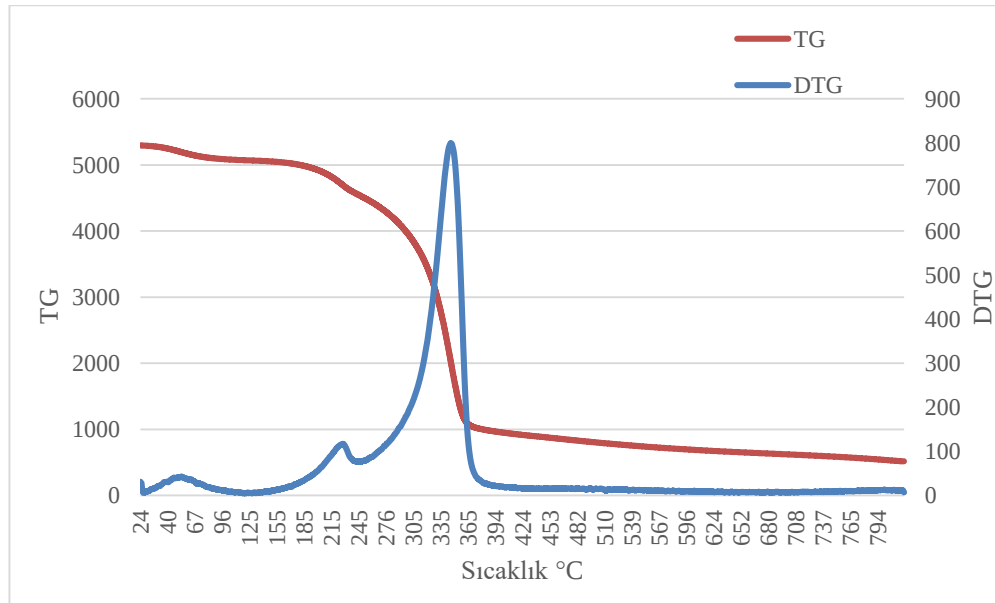
Şekil 4.20'de SS-OH numunesinin termal kararlılığını ve bozunma davranışını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, numunenin termal bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen üç temel aşamadan oluştuğu tespit edilmiştir.

SS-OH numunesine ait grafik incelendiğinde ilk aşama, ortam sıcaklığından yaklaşık 120 °C'ye kadar olan aralıkta gözlemlenmiştir. Bu aşamada, numunenin başlangıç kütlelerine oranla yaklaşık %6'lık bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu durum numune içerisindeki nemin uzaklaşmasına atfedilmiştir. Bu olayı teyit eden DTG eğrisindeki tepe noktasının yaklaşık 50 °C'de olduğu görülmüştür.

İkinci ve en belirgin kütle kaybının yaşandığı ana bozunma aşaması, yaklaşık 250 °C'de başlayıp 380 °C'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında, malzemeyi oluşturan gerçek organik bileşenlerin bozunması sonucu yaklaşık %73'lük bir kütle kaybı kaydedilmiştir. DTG eğrisi incelendiğinde kütle kaybı hızının maksimum olduğu noktanın 360 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık, malzemenin termal kararlılığının en zayıf olduğu ve en hızlı bozunmanın gerçekleştiği noktayı temsil etmektedir.

Son aşama ise 380 °C'den analizin tamamlandığı 800 °C'ye kadar süren bölgedir. Bu evrede, önceki aşamalardan geriye kalan sabit karbonun yavaş yanmasıyla yaklaşık %9,5'lik bir kütle kaybı daha gözlenmiştir. Bu bölgedeki DTG eğrisinde belirgin bir tepe noktasının olmaması, reaksiyonun geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Analiz 800 °C'de sonlandırıldığında, numunenin başlangıç kütlelerinin yaklaşık %11'inin bozunmayan inorganik kül olarak kaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.21: MSS-OH TG ve DTG eğrisi.

Şekil 4.21’de MSS-OH numunesinin termal kararlılığını ve bozunma davranışını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, numunenin termal bozunmasının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen üç temel aşamadan oluştuğu tespit edilmiştir.

MSS-OH numunesine ait grafik incelendiğinde ilk aşama, ortam sıcaklığından yaklaşık 120 °C'ye kadar olan aralıkta gözlemlenmiştir. Bu aşamada, numunenin başlangıç kütlesine oranla yaklaşık %5'lik bir kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu durum numune içerisindeki nemin uzaklaşmasına atfedilmiştir. Bu olayı teyit eden DTG eğrisindeki tepe noktasının yaklaşık 50 °C'de olduğu görülmüştür.

İkinci ve en belirgin kütle kaybının yaşandığı ana bozunma aşaması, yaklaşık 155 °C'de başlayıp 370 °C'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında, malzemeyi oluşturan gerçek organik bileşenlerin bozunması sonucu yaklaşık %70'lik bir kütle kaybı kaydedilmiştir. DTG eğrisi incelendiğinde kütle kaybı hızının maksimum olduğu noktanın 360 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık, malzemenin termal kararlılığının en zayıf olduğu ve en hızlı bozunmanın gerçekleştiği noktayı temsil etmektedir.

Son aşama ise 380 °C'den analizin tamamlandığı 800 °C'ye kadar süren bölgedir. Bu evrede, önceki aşamalardan geriye kalan sabit karbonun yavaş yanmasıyla yaklaşık %10'luk bir kütle kaybı daha gözlenmiştir. Bu bölgedeki DTG eğrisinde belirgin bir tepe noktasının olmaması, reaksiyonun geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Analiz 800 °C'de sonlandırıldığında, numunenin başlangıç kütlesinin yaklaşık %14'ünün bozunmayan inorganik kül olarak kaldığı saptanmıştır.

Ham biyokütleler olan PK ve KK, kendilerinden türetilen selüloz süngerlere kıyasla belirgin termal davranış farklılıkları sergilemektedir. KK numunesinin DTG eğrisinde 300 °C ve 370 °C'de gözlemlenen iki ayrı bozunma piki, ham biyokütle içerisinde bulunan hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerin varlığına işaret etmektedir. Lignoselülozik biyokütlenin termal bozunması üzerine yapılan çalışmalar, hemiselülozun genellikle 220-315 °C, selülozun ise 315-400 °C aralığında bozunduğunu, ligninin ise çok daha geniş bir sıcaklık aralığında yavaşça degrade olduğunu göstermektedir (Yang ve diğ., 2007). Bu doğrultuda, kimyasal

saflaştırma işlemleriyle bu bileşenlerin büyük ölçüde uzaklaştırılması, SS-KK ve SS-PK numunelerinin daha homojen ve ağırlıklı olarak selüloza atfedilebilecek bir bozunma profili sergilemesini sağlamıştır. Ayrıca, ham maddelerdeki yüksek kül miktarının (PK: %34, KK: %23) selüloz süngerlerde (SS-PK: %15, SS-KK: %17) önemli ölçüde azalması, uygulanan kimyasal saflaştırma işleminin başarısını termal analiz perspektifinden de teyit etmektedir.

Çalışmanın temel hedeflerinden biri olan selüloz süngerlerin hidrofobikleştirilmesi amacıyla yapılan stearoil klorür modifikasyonunun termal kararlılık üzerindeki etkisi oldukça belirgindir. Tüm modifiye edilmiş numunelerin (MSS-), modifiye edilmemiş muadillerine (SS-) kıyasla daha düşük bir başlangıç bozunma sıcaklığı göstermesi, selülozun hidroksil gruplarına bağlanan uzun alifatik stearoil zincirlerinin, selülozun glukoz halkalarından oluşan ana omurgasından daha düşük termal kararlılığa sahip olmasıyla açıklanabilir. Selüloz üzerine yapılan benzer aşılama ve esterifikasyon çalışmaları, eklenen organik grupların daha erken bozunmaya başlayarak malzemenin genel termal stabilitesini düşürdüğünü ortaya koymuştur (Sun ve diğ., 2004; George ve diğ., 2011). En dikkat çekici bulgu ise nihai kalıntı miktarındaki dramatik düşüştür. Örneğin, SS-PK %15 kül bırakırken, MSS-PK'nın sadece %10 kül bırakması, yapıya eklenen büyük organik kütlenin (stearoil grupları) analiz sıcaklığı olan 800 °C'ye kadar neredeyse tamamen yanarak uzaklaştığını göstermektedir. Bu durum, TGA'nın kimyasal modifikasyonun gerçekleştiğine dair güçlü ve kantitatif bir kanıt sunduğunu ortaya koymaktadır.

Farklı kaynaklardan elde edilen modifiye edilmemiş selüloz süngerler karşılaştırıldığında gözlemlenen termal stabilite farklarının, selülozun içsel özellikleriyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ticari odun hamurundan üretilen SS-OH'nin en yüksek T_{max} değerine (360 °C) sahip olması, bu malzemenin yüksek saflık, yüksek polimerizasyon derecesi ve daha yüksek kristaliniteye sahip olmasına atfedilebilir. Selülozun termal kararlılığının, kristalin bölgelerin amorf bölgelere göre daha stabil olması nedeniyle kristalinite indeksi ile doğrudan ilişkili olduğu literatürde belirtilmektedir (Poletto ve diğ., 2014). Pirinç ve kestane kabuğundan izole edilen selüloz süngerlerin T_{max} değerlerinin biraz daha düşük olması ise bu kaynaklardan yapılan izolasyon prosesi sonucunda elde edilen selülozun polimerizasyon derecesinin veya kristalinitesinin ticari ürünlere göre bir miktar daha düşük olabileceğine işaret etmektedir.

Çizelge 4.4: Genel TGA analiz sonuçları.

Numune	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kalan Kül Miktarı (%)
PK	150	336	34
SS-PK	150	336	15
MSS-PK	150	320	10
KK	120	370	23
SS-KK	120	330	17
MSS-KK	120	340	9
SS-KT	120	340	12
MSS-KT	120	340	13
SS-OH	120	360	11
MSS-OH	120	360	14

Genel bir değerlendirme yapıldığında, termogravimetrik analizlerin, bu çalışmada geliştirilen selülozik süngerlerin termal davranışlarını kapsamlı bir şekilde ortaya koyduğu görülmektedir. TGA sonuçları; ham biyokütleden istenmeyen bileşenlerin başarıyla uzaklaştırıldığını, kimyasal modifikasyonun etkin bir şekilde gerçekleştirildiğini ve selüloz kaynağının, elde edilen süngerin nihai termal kararlılığı üzerinde önemli bir rol oynadığını literatürle uyumlu bir şekilde doğrulamaktadır.

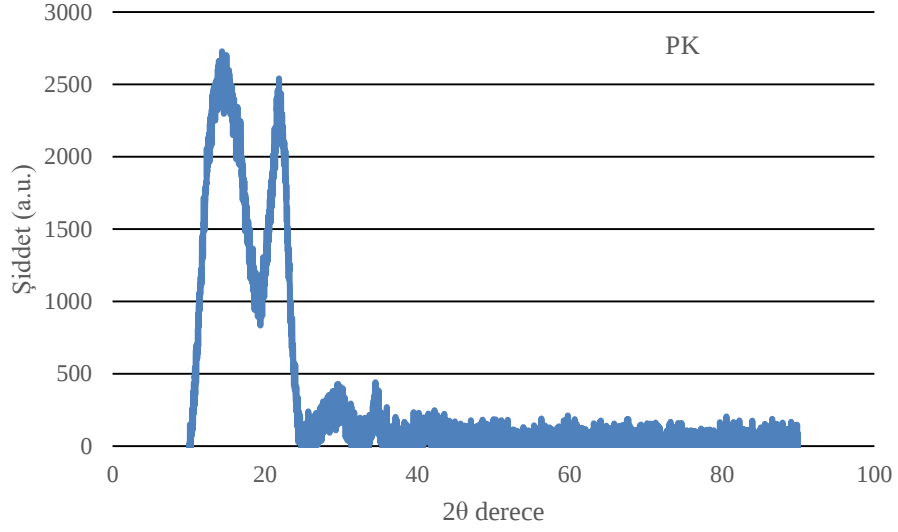
Ham biyokütleler olan PK ve KK, kendilerinden türetilen selüloz süngerlere (SS-PK, SS-KK) kıyasla daha kompleks bir termal bozunma profili sergilemektedir. KK numunesinin DTG eğrisinde 300°C ve 370°C'de gözlemlenen iki ayrı bozunma piki, ham biyokütle içerisinde bulunan hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerin varlığına işaret etmektedir. Literatürde, lignoselülozik biyokütlenin termal bozunması üzerine yapılan çalışmalar, hemiselülüzün genellikle 220-315°C, selülüzün ise 315-400°C aralığında bozunduğunu, ligninin ise çok daha geniş bir sıcaklık aralığında yavaşça degrade olduğunu göstermektedir (Yang ve diğ., 2007). Kimyasal saflaştırma işlemleriyle bu bileşenlerin büyük ölçüde uzaklaştırılması, SS-KK ve SS-PK numunelerinin daha homojen ve ağırlıklı olarak selüloza atfedilebilecek bir bozunma profili sergilemesini sağlamıştır.

Selüloz süngerlerin hidrofobikleştirilmesi amacıyla yapılan stearoil klorür modifikasyonunun termal kararlılık üzerindeki etkisi oldukça belirgindir. Tüm modifiye edilmiş numunelerin (MSS-), modifiye edilmemiş muadillerine (SS-) kıyasla daha düşük bir başlangıç bozunma sıcaklığı göstermesi, selülüzün hidroksil gruplarına bağlanan uzun alifatik stearoil zincirlerinin, selülüzün glukoz halkalarından oluşan ana omurgasından daha düşük termal kararlılığa sahip

olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, FTIR analizlerinde modifiye edilmiş süngerlerde az miktarda C-Cl bağına ait piklerin görülmesi, stearoil klorür ile gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonundan sonra kaldığı düşünülen eser miktarda modifikasyon ajanından kaynaklanan bu bağların da erken bozunmaya neden olabileceğini düşünülmektedir. Selüloz üzerine yapılan benzer aşılama ve esterifikasyon çalışmaları, eklenen organik grupların daha erken bozunmaya başlayarak malzemenin genel termal stabilitesini düşürdüğünü ortaya koymuştur (Sun ve diğerleri, 2004; George ve diğ., 2011).

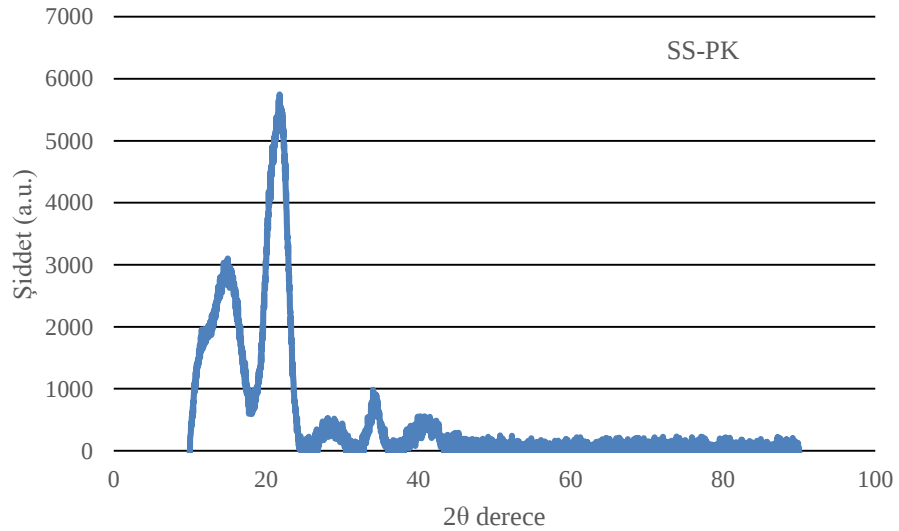
Farklı kaynaklardan elde edilen modifiye edilmemiş selüloz süngerler karşılaştırıldığında gözlemlenen termal stabilite farklarının, selülozun içsel özellikleriyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ticari odun hamurundan üretilen SS-OH'nin en yüksek Tmax değerine (360°C) sahip olması, bu malzemenin yüksek saflık, yüksek polimerizasyon derecesi ve daha yüksek kristaliniteye sahip olmasına atfedilebilir. Selülozun termal kararlılığının, kristalin bölgelerin amorf bölgelere göre daha stabil olması nedeniyle kristalinite indeksi ile doğrudan ilişkili olduğu literatürde belirtilmektedir (Poletto ve diğ., 2014). Pirinç ve kestane kabuğundan izole edilen selüloz süngerlerin Tmax değerlerinin biraz daha düşük olması ise bu kaynaklardan yapılan izolasyon prosesi sonucunda elde edilen selülozun polimerizasyon derecesinin veya kristalinitesinin ticari ürünlere göre bir miktar daha düşük olabileceğine işaret etmektedir.

4.26 XRD



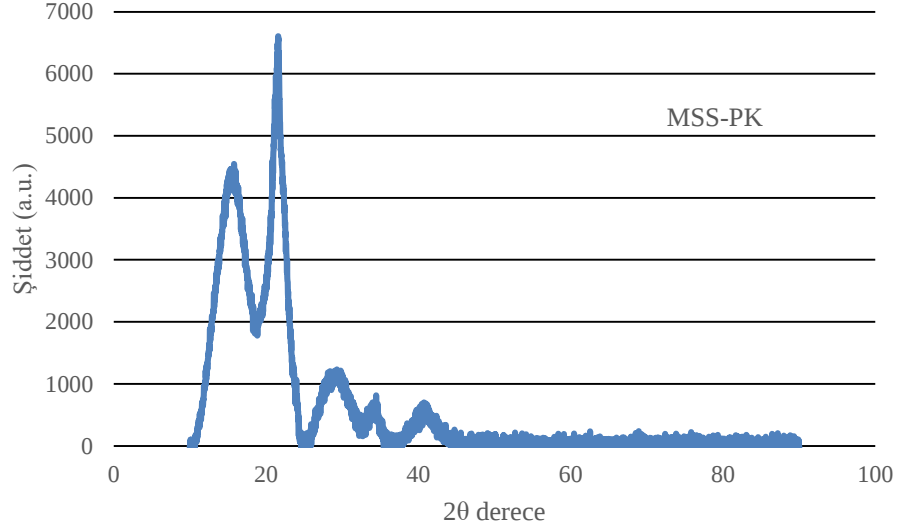
Şekil 4.22: Pk numunesine ait XRD grafiği.

PK numunesinin XRD grafiğindeki karakteristik pikler, selülozun kristal yapısına işaret ediyor görünmektedir. Benzer sonuçlar, daha önceki çalışmalarda da bildirilmiştir. Örneğin, Johar ve diğ., PK'dan elde ettikleri selülozun XRD analizinde $2\theta = 16,4^\circ$ ve $22,6^\circ$ civarında belirgin pikler gözlemlemişlerdir (Johar ve diğ., 2012). Ayrıca piklerin genişliği daha önce yapılan düşük α -Selüloz tayini sonuçlarını da destekler niteliktedir.



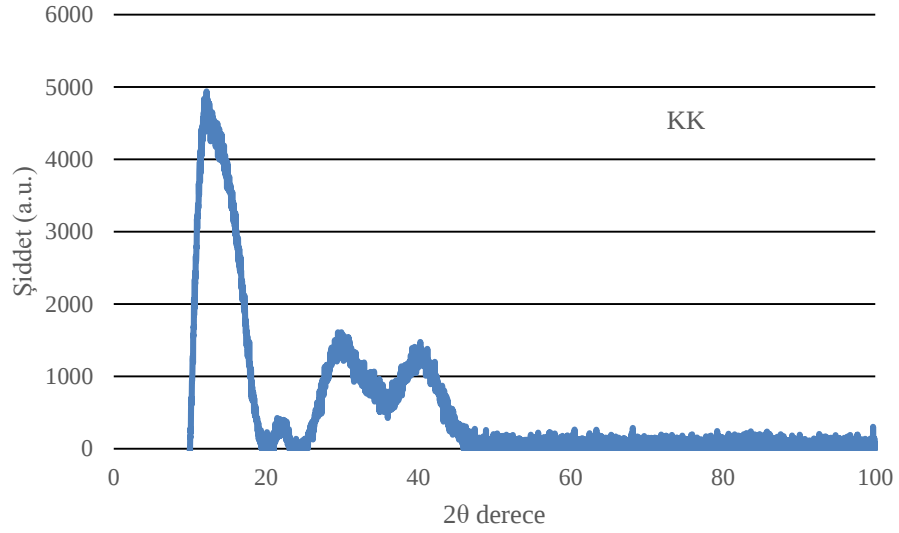
Şekil 4.23: SS-PK numunesine ait XRD grafiği.

SS-PK numunesinin XRD grafiğindeki daha keskin ve belirgin pikler, kristal yapının iyileşmiş olabileceğini gösteriyor. Bu durum, selüloz izolasyonu sırasındaki kimyasal işlemlerin kristal yapıyı geliştirmiş olabileceğini ortaya koyuyor. Benzer sonuçlar, Saha ve diğ. tarafından da bildirilmiştir (Saha ve diğ., 2010).



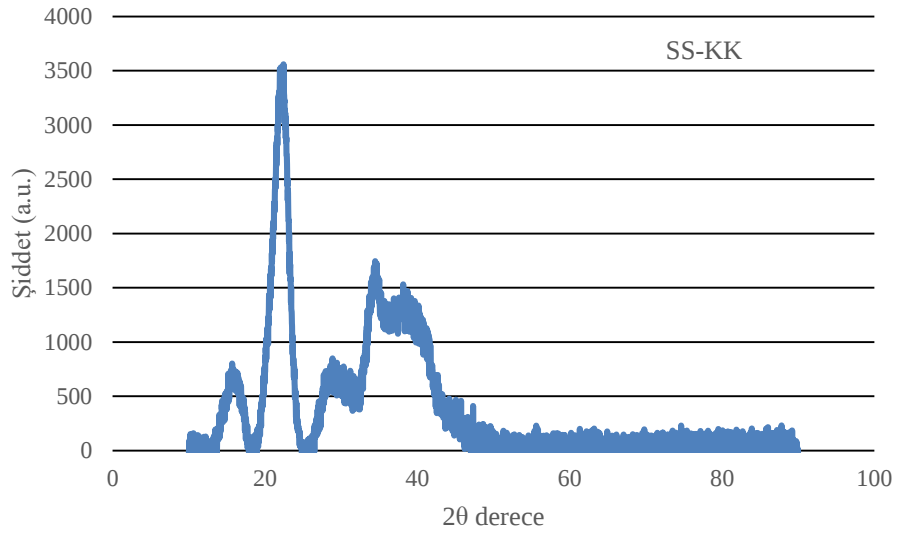
Şekil 4.24: MSS-PK numunesine ait XRD grafiği.

MSS-PK numunesinin XRD grafiğindeki daha geniş ve daha az belirgin pikler, kristal yapıda bozulmaya işaret ediyor olabilir. Modifikasyon işleminin kristal yapıyı bozmuş olabileceği, daha önceki çalışmalarda da vurgulanmıştır (Kargarzadeh ve diğ., 2017). Ayrıca, MSS-PK numunesinde ortaya çıkan yeni pik ($2\theta = 19,2^\circ$), modifikasyon işlemi sonucunda oluşmuş olabilecek yeni kristal yapıya karşılık geliyor olabilir. Bu tür yeni piklerin ortaya çıkması, modifikasyon işlemlerinin kristal yapıda değişikliklere neden olmuş olabileceğini gösteren diğer bir gösterge olabilir (Saha ve diğ., 2010).



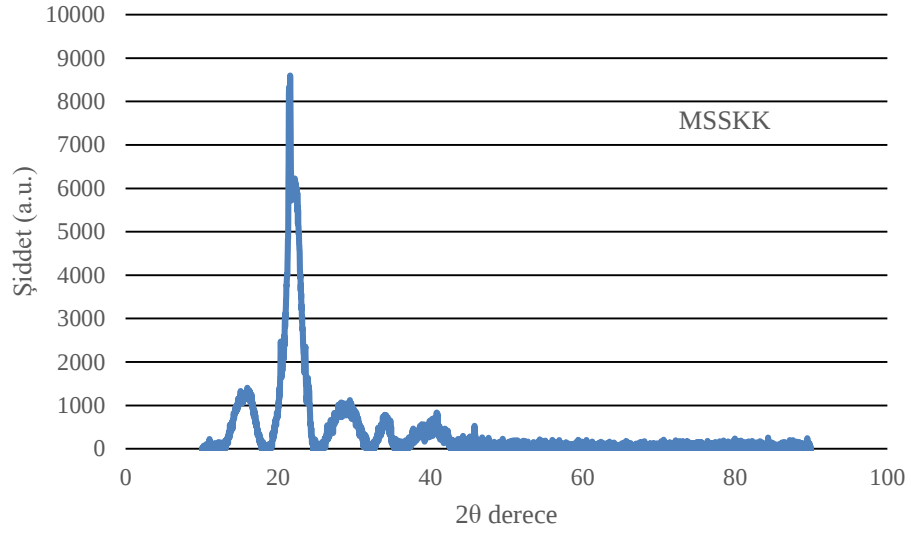
Şekil 4.25: KK numunesine ait XRD grafiği.

KK numunesinin XRD grafiğindeki karakteristik pikler, selülozun kristal yapısına işaret ediyor görünmektedir. Selülozun tipik XRD pikleri, $2\theta = 16,4^\circ$ ve $22,6^\circ$ civarında gözlemlenmektedir (Johar ve diğ., 2012; Saha ve diğ., 2010).



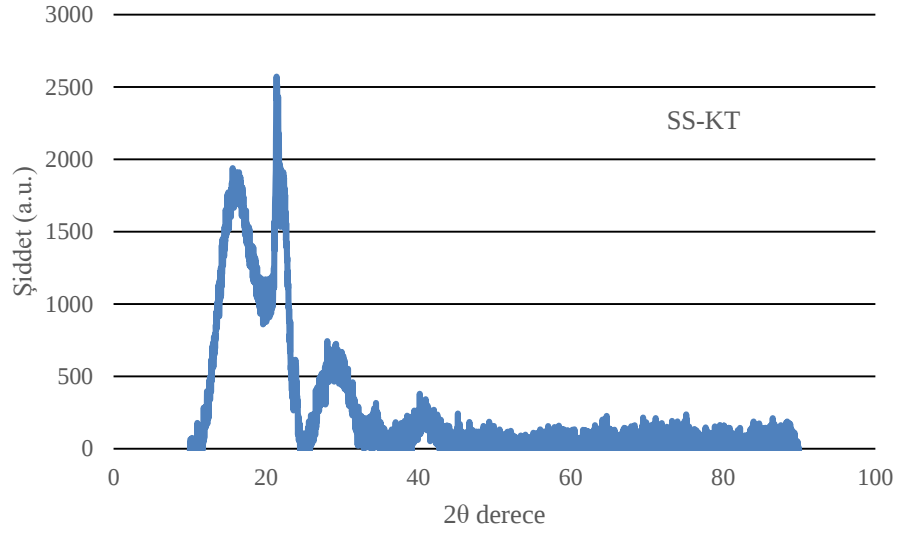
Şekil 4.26: SS-KK numunesine ait XRD grafiği.

SS-KK numunesinin XRD grafiğindeki daha keskin ve belirgin pikler, kristal yapının iyileşmiş olabileceğini gösteriyor. Saha ve diğ. (2010), selüloz izolasyonu sırasındaki kimyasal işlemlerin kristal yapıyı geliştirdiğini bildirmişlerdir. Bu durum, SS-KK numunesindeki daha belirgin piklerin, kimyasal işlemlerin kristal yapıyı iyileştirmiş olabileceğini desteklemektedir.



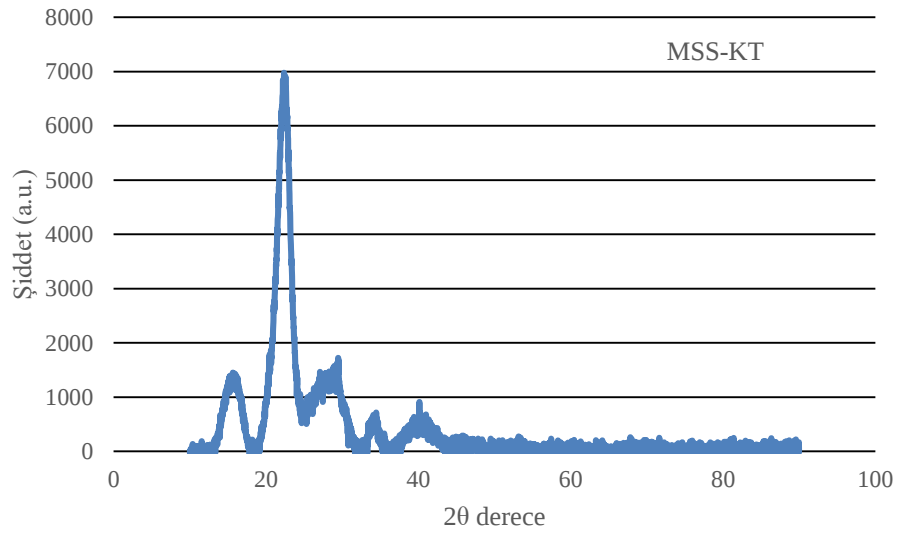
Şekil 4.27: MSS-KK numunesine ait XRD grafiği.

MSS-KK numunesinin XRD grafiğindeki daha dar ve belirgin pikler, kristal yapının daha iyi organize olduğunu gösteriyor olabilir. Kargarzadeh ve diğ. (2017), modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısını iyileştirebileceğini bildirmişlerdir. MSS-KK numunesindeki daha dar ve belirgin pikler, bu bulguları doğruluyor görünmektedir. Ayrıca, MSS-KK numunesinde ortaya çıkan yeni pik ($2\theta = 19,2^\circ$), modifikasyon işlemi sonucunda oluşmuş olabilecek yeni kristal yapıya karşılık geliyor görünmektedir. Saha ve diğ. (2010), modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısında değişikliklere neden olabileceğini bildirmişlerdir. Bu yeni pikin ortaya çıkması, MSS-KK numunesindeki kristal yapının modifikasyon sonucunda değiştiğini gösteriyor olabilir.



Şekil 4.28: SS-KT numunesine ait XRD grafiği.

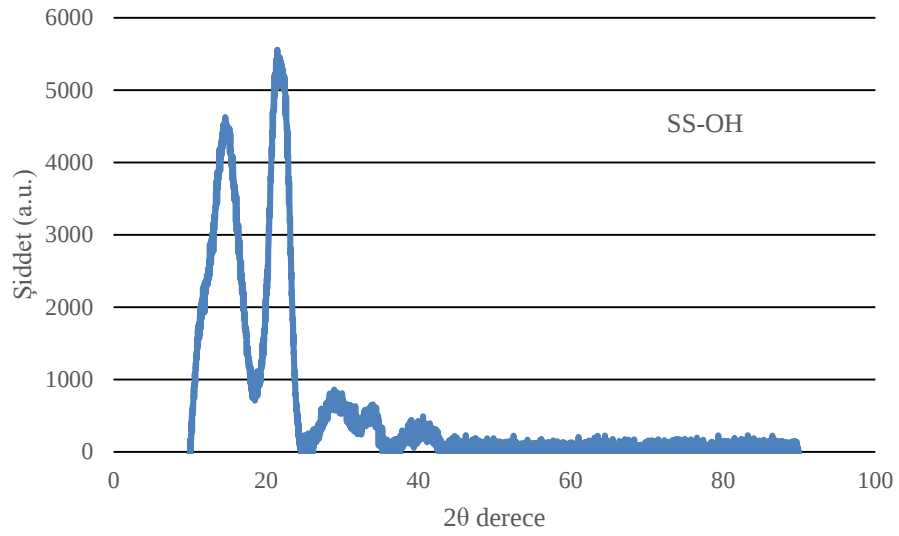
SS-KT numunesinin XRD grafiğindeki daha keskin ve belirgin pikler, kristal yapının iyileşmiş olabileceğini gösteriyor. Saha ve diğ. (2010), selüloz izolasyonu sırasındaki kimyasal işlemlerin kristal yapıyı geliştirdiğini bildirmişlerdir. Bu durum, SS-KT numunesindeki daha belirgin piklerin, kimyasal işlemlerin kristal yapıyı iyileştirmiş olabileceğini desteklemektedir.



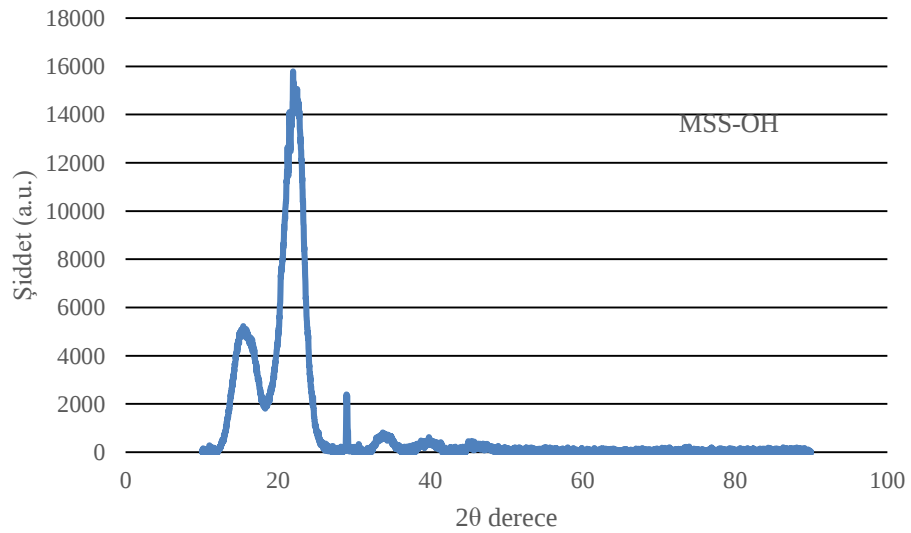
Şekil 4.29: MSS-KT numunesine ait XRD grafiği.

MSS-KT numunesinin XRD grafiğindeki daha dar ve belirgin pikler, kristal yapının daha iyi organize olduğunu gösteriyor olabilir. Kargarzadeh ve diğ. (2017), modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısını iyileştirebileceğini

bildirmişlerdir. MSS-KT numunesindeki daha dar ve belirgin pikler, bu bulguları doğruluyor görünmektedir. Ayrıca, MSS-KT numunesinde ortaya çıkan yeni pik ($2\theta = 19,2^\circ$), modifikasyon işlemi sonucunda oluşmuş olabilecek yeni kristal yapıya karşılık geliyor görünmektedir. Saha ve diğ. (2010), modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısında değişikliklere neden olabileceğini bildirmişlerdir. Bu yeni pikin ortaya çıkması, MSS-KT numunesindeki kristal yapının modifikasyon sonucunda değiştiğini gösteriyor olabilir. Sonuç olarak, SS-KT ve MSS-KT numunelerindeki değişiklikler, kimyasal ve modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısını iyileştirmiş olabileceğini göstermektedir.

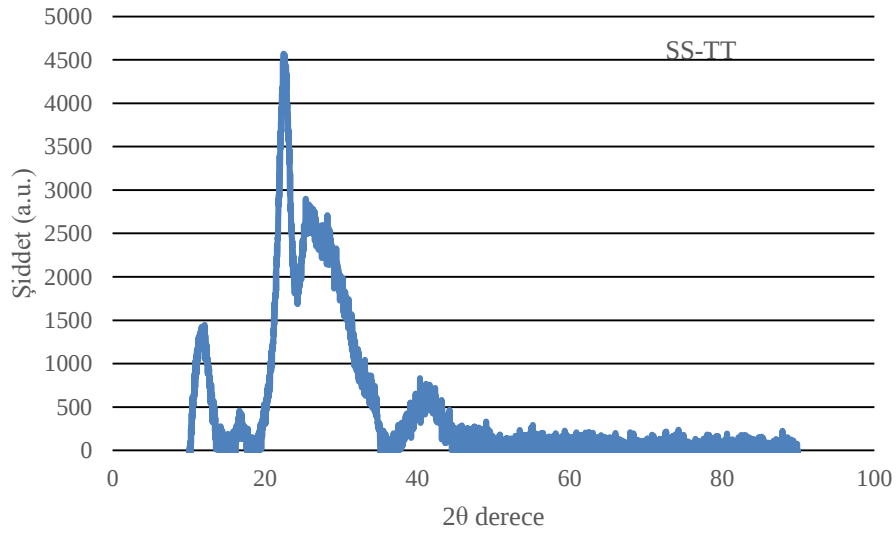


Şekil 4.30: SS-OH numunesine ait XRD grafiği.

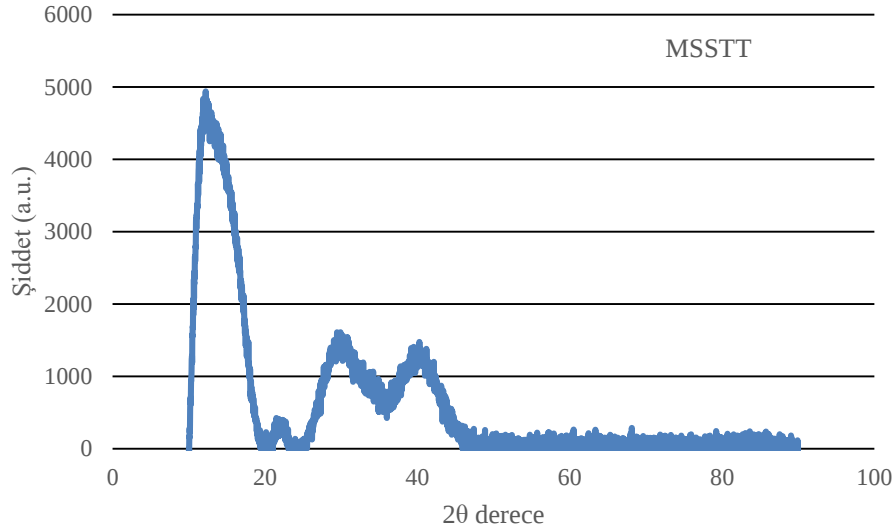


Şekil 4.31: MSS-OH numunesine ait XRD grafiği.

SS-OH numunesinin XRD grafiğindeki daha keskin ve belirgin pikler, kristal yapının iyileşmiş olabileceğini gösteriyor. Saha ve diğ. (2010), selüloz izolasyonu sırasındaki kimyasal işlemlerin kristal yapıyı geliştirdiğini bildirmişlerdir. Bu durum, SS-OH numunesindeki daha belirgin piklerin, kimyasal işlemlerin kristal yapıyı iyileştirmiş olabileceğini desteklemektedir. MSS-OH numunesinin XRD grafiğindeki daha dar ve belirgin pikler, kristal yapının daha iyi organize olduğunu gösteriyor olabilir. Kargarzadeh ve diğ. (2017), modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısını iyileştirebileceğini bildirmişlerdir. MSS-OH numunesindeki daha dar ve belirgin pikler, bu bulguları doğruluyor görünmektedir. Ayrıca, MSS-OH numunesinde ortaya çıkan yeni pik ($2\theta = 19,2^\circ$), modifikasyon işlemi sonucunda oluşmuş olabilecek yeni kristal yapıya karşılık geliyor görünmektedir. Saha ve diğ. (2010), modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısında değişikliklere neden olabileceğini bildirmişlerdir. Bu yeni pikin ortaya çıkması, MSS-OH numunesindeki kristal yapının modifikasyon sonucunda değiştiğini gösteriyor olabilir. Sonuç olarak, SS-OH ve MSS-OH numunelerindeki değişiklikler, kimyasal ve modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısını iyileştirmiş olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.32: SS-TT numunesine ait XRD grafiği.



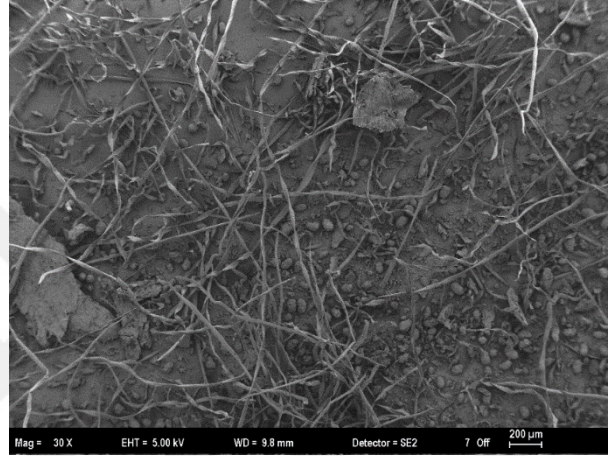
Şekil 4.33: MSS-TT numunesine ait XRD grafiği.

SS-TT ve MSS-TT numunelerinin XRD grafikleri incelendiğinde, her iki numunenin de kristal yapısında iyileşmeler olduğu görülmektedir. SS-TT numunesinin XRD grafiğindeki daha keskin ve belirgin pikler, kristal yapının iyileşmiş olabileceğini gösteriyor. Saha ve diğerleri (2010), selüloz izolasyonu sırasındaki kimyasal işlemlerin kristal yapıyı geliştirdiğini bildirmişlerdir. Bu durum, SS-TT numunesindeki daha belirgin piklerin, kimyasal işlemlerin kristal yapıyı iyileştirmiş olabileceğini desteklemektedir. MSS-TT numunesinin XRD grafiğindeki daha dar ve belirgin pikler ise, kristal yapının daha iyi organize olduğunu gösteriyor olabilir. Kargarzadeh ve diğerleri (2017), modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısını iyileştirebileceğini bildirmişlerdir. MSS-TT numunesindeki daha dar ve belirgin pikler, bu bulguları doğruluyor görünmektedir. Ayrıca, MSS-TT numunesinde ortaya çıkan yeni pik ($2\theta = 19,2^\circ$), modifikasyon işlemi sonucunda oluşmuş olabilecek yeni kristal yapıya karşılık geliyor görünmektedir. Saha ve diğerleri (2010), modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısında değişikliklere neden olabileceğini bildirmişlerdir. Bu yeni pikin ortaya çıkması, MSS-TT numunesindeki kristal yapının modifikasyon sonucunda değiştiğini gösteriyor olabilir. SS-TT ve MSS-TT numunelerindeki değişiklikler, kimyasal ve modifikasyon işlemlerinin selüloz kristal yapısını iyileştirmiş olabileceğini göstermektedir.

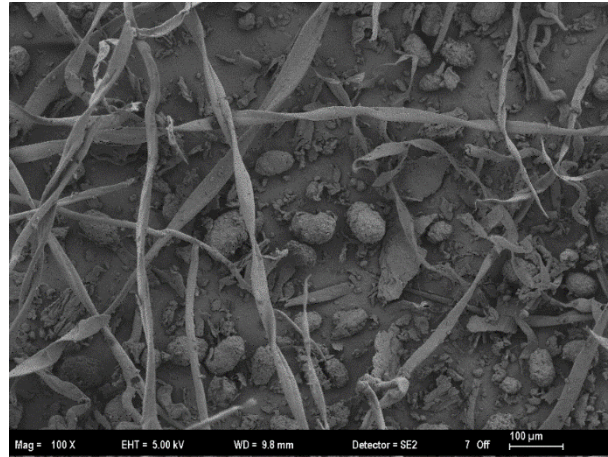
Selüloz esaslı malzemelerin XRD analizleri, uygulanan çeşitli işlemlerin kristal yapıda farklı etkilere neden olduğunu göstermektedir. Kimyasal işlemlerin kristal

yapıyı geliştirdiği, SS-PK, SS-KT, SS-KK ve SS-OH numunelerindeki daha keskin ve belirgin XRD piklerinden anlaşılmaktadır (Saha ve diğ., 2010). Buna karşın, modifikasyon işlemlerinin kristal yapıda bozulmalara neden olabileceği, MSS-PK, numunesindeki daha geniş XRD piklerinden görülmektedir (Kargarzadeh ve diğ., 2017). Ayrıca, bu numunelerde ortaya çıkan yeni pikler, modifikasyon işlemlerinin kristal yapıda değişikliklere yol açtığını göstermektedir (Saha ve diğ., 2010).

4.27 SEM



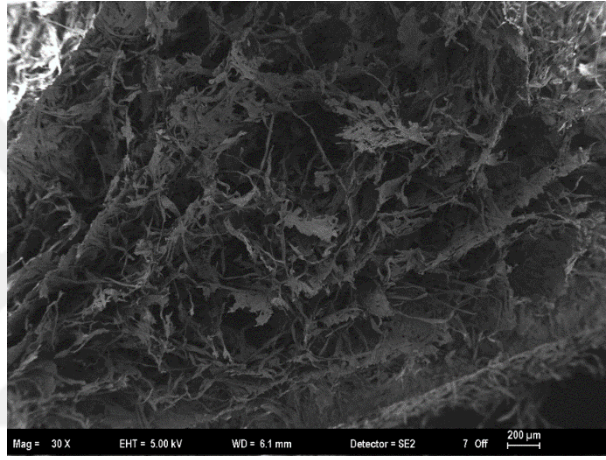
şekil 4.34: KK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



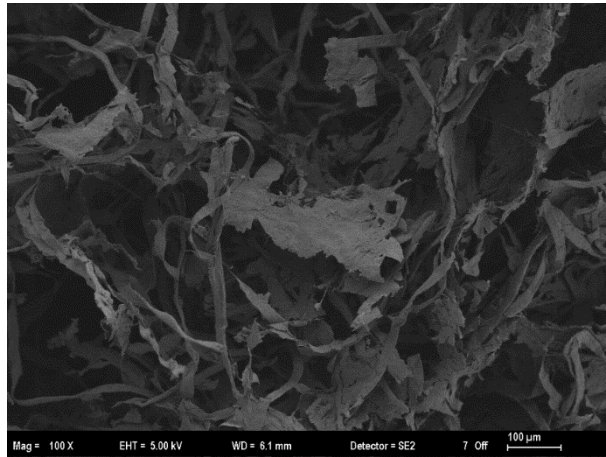
şekil 4.35: KK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



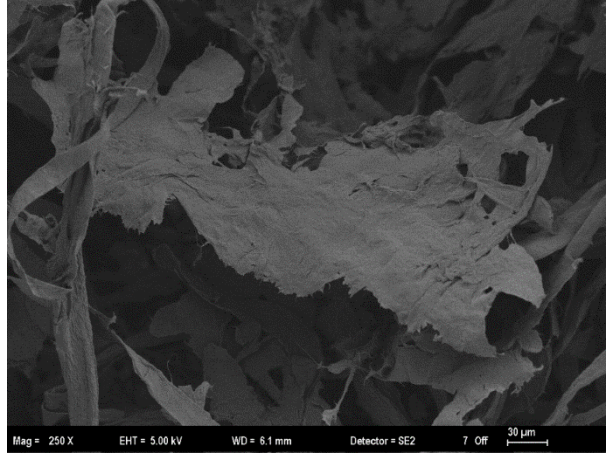
Şekil 4.36: KK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



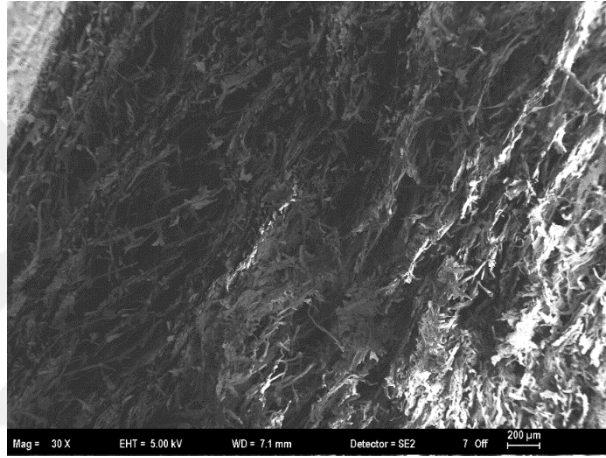
Şekil 4.37: SS-KK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



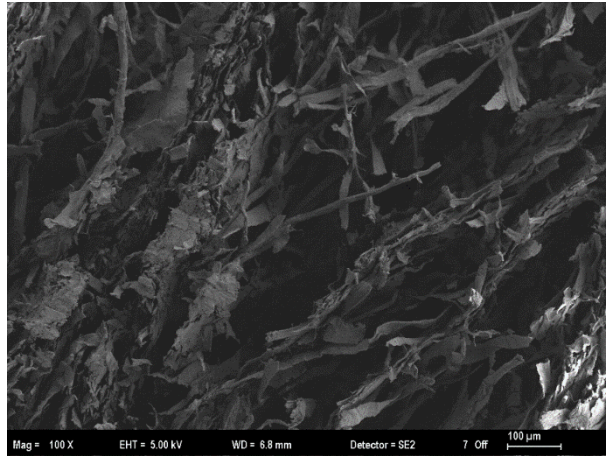
Şekil 4.38: SS-KK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



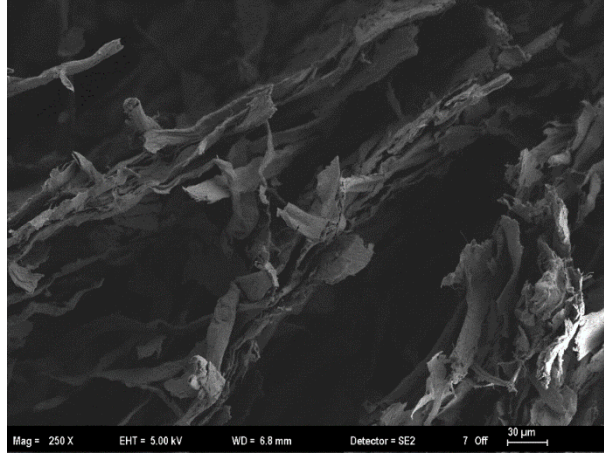
Şekil 4.39: SS-KK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 4.40: MSS-KK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 4.41: MSS-KK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



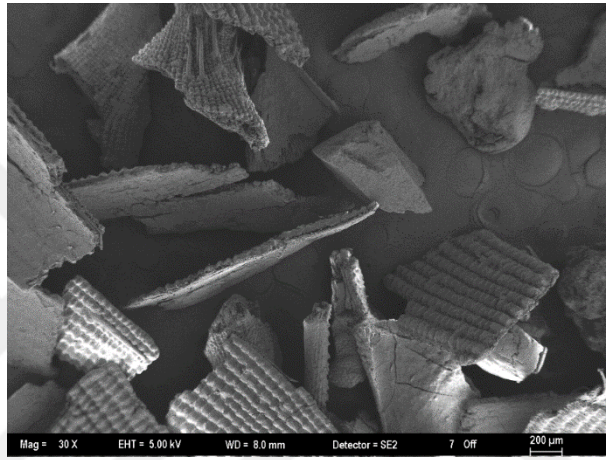
Şekil 4.42: MSS-KK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.

Yapılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) incelemeleri, ham madde olan KKdan başlayarak, kimyasal işlemlerle elde edilen selüloz sünger SS-KK ve kimyasal modifikasyon uygulanmış MSS-KK yapılarının mikroyapısal evrimini başarılı bir şekilde ortaya koymaktadır. 30x, 100x ve 250x büyütmelerde incelenen ham kestane kabuğu numuneleri, heterojen bir yapı sergilemektedir. Yapıda, odunsu bitkilere benzer lignoselülozik liflerin varlığı tespit edilmiş, ancak bu liflerin odundaki gibi orta lamellerle birbirine bağlı bir doku oluşturmak yerine daha bireysel ve ayrık bir halde bulunduğu gözlemlenmiştir. Eleme işlemine rağmen lifsi olmayan, partikül formundaki dış kabuk kalıntılarının varlığı da ham maddenin kompozit doğasını teyit etmektedir.

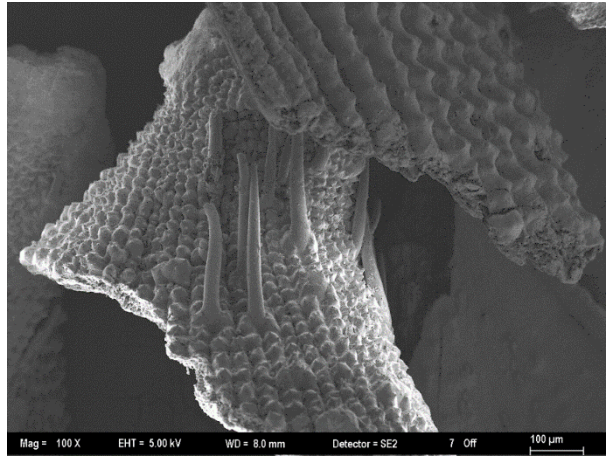
Delignifikasyon prosesinin ardından, ligninin uzaklaştırılmasıyla birlikte selüloz liflerinin daha esnek ve bireysel bir yapı kazandığı anlaşılmaktadır. En dikkat çekici bulgulardan biri, ham maddedeki lifsi olmayan partikül yapılarının, boyutları küçülmüş bir şekilde de olsa, hem SS-KK hem de MSS-KK nihai sünger yapısında varlığını sürdürmesidir. Bu küçük partiküllerin, selüloz liflerinin yüzeyine tutunmuş ve lifler arası boşluklara yerleşmiş olduğu açıkça görülmektedir. Bu morfolojik gözlem, 28 °SR olarak ölçülen düşük Schopper-Riegler değerini doğrudan desteklemektedir. Selülozik süspansiyonlarda bu tür küçük partiküllerin varlığı, lifler arası boşluğu doldurarak suyun drenajını yavaşlatır ve SR değerini artırır. Dolayısıyla, SEM görüntüleri, makroskopik bir ölçüm olan SR testinin sonuçları için mikroyapısal bir kanıt sunmaktadır.

Her iki sünger numunesi de liflerin rastgele bir şekilde bir araya gelerek oluşturduğu, yüksek oranda gözenekli (poroz) ve üç boyutlu bir ağ yapısı

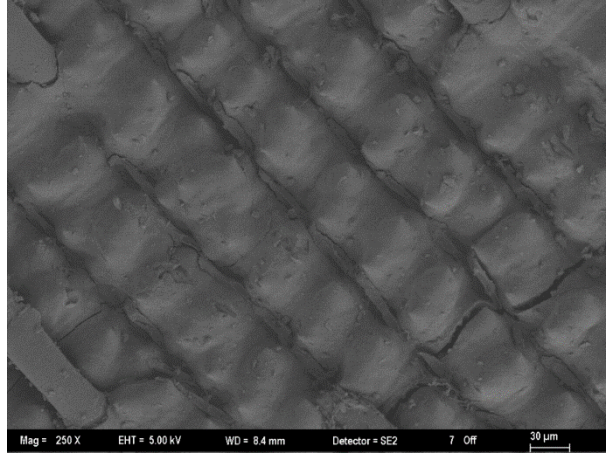
sergilemektedir. Bu birbirine bağılı gözenekli yapı, malzemenin yüksek yüzey alanına ve hacimsel boşluğa sahip olmasını sağlamaktadır. Gözlemlenen bu mikroyapısal özellik, çalışmada gerçekleştirilen su, yağ ve çeşitli kimyasalları emme testlerinde görülen yüksek absorpsiyon performansının temel nedenidir. Yüksek porozite, sıvıların kapiler etkiyle hızla içeri çekilmesine ve depolanmasına olanak tanıyarak malzemenin üstün emicilik kapasitesini açıklamaktadır. Sonuç olarak, SEM analizi, kestane kabuğundan başarılı bir şekilde üç boyutlu poroz selülozik süngerler üretildiğini doğrulamakta ve malzemenin fonksiyonel özelliklerinin altında yatan mikroyapısal temelleri gözler önüne sermektedir.



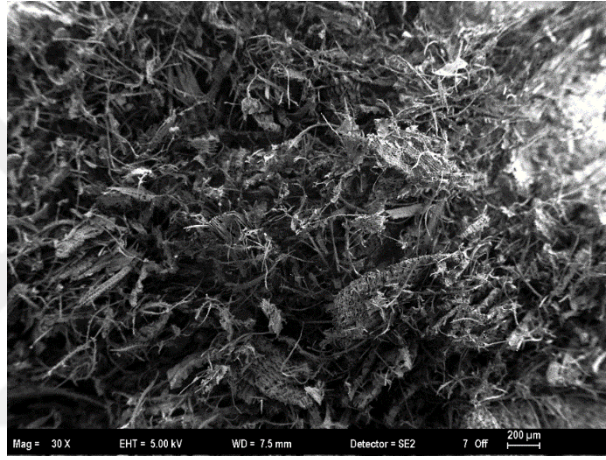
Şekil 4.43: PK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



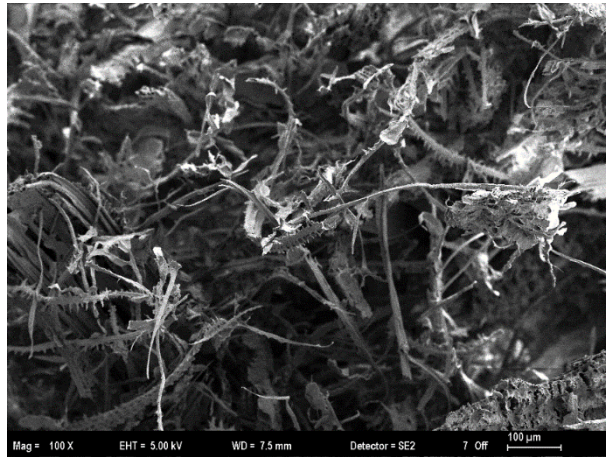
Şekil 4.44: PK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 4.45: PK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



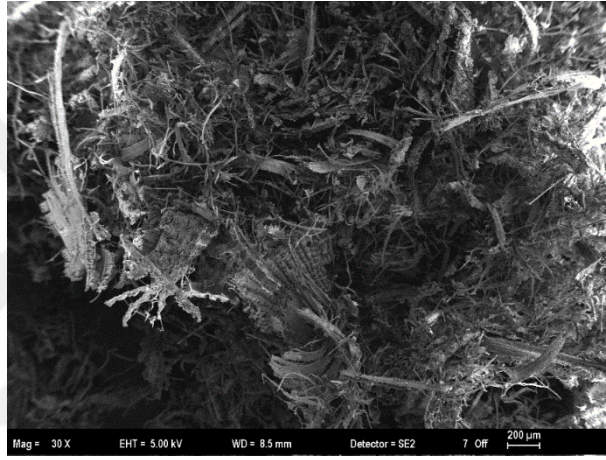
Şekil 4.46: SS-PK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



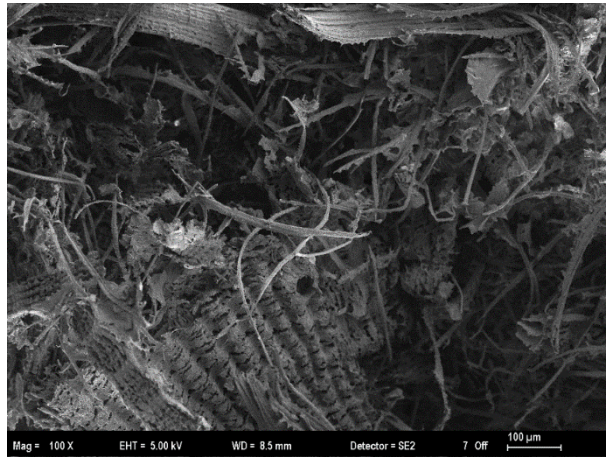
Şekil 4.47: SS-PK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



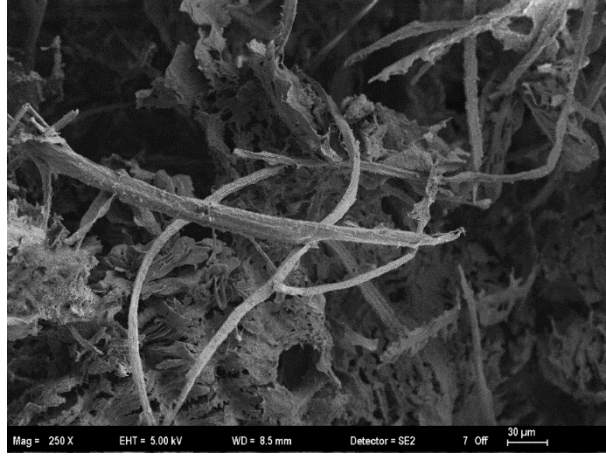
Şekil 4.48: SS-PK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 4.49: MSS-PK 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.

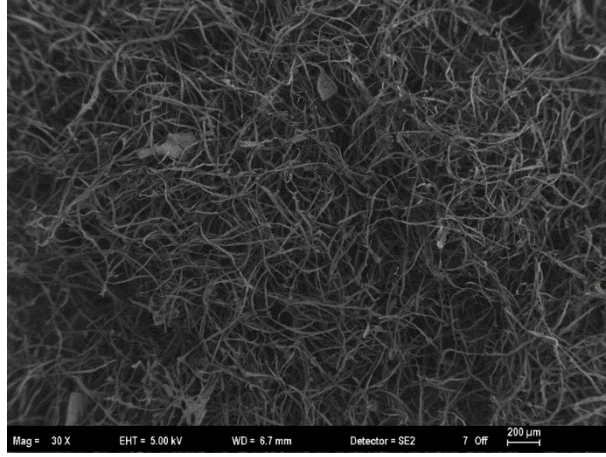


Şekil 4.50: MSS-PK 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.

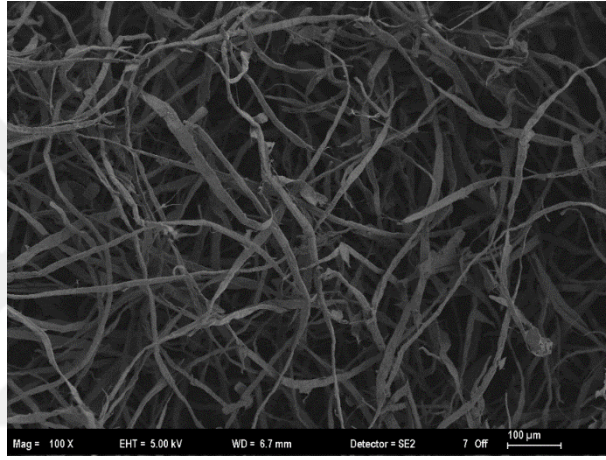


Şekil 4.51: MSS-PK 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.

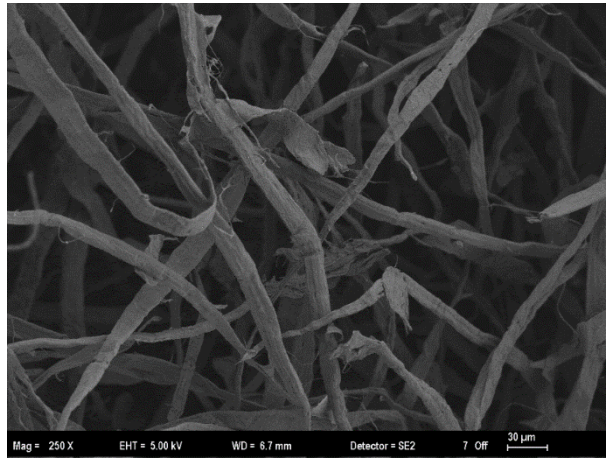
Pirinç kabuğu (PK) ve bu ham maddeden üretilen selüloz sünger (SS-PK) ile kimyasal modifikasyon uygulanmış sünger (MSS-PK) numunelerinin 30x, 100x ve 250x büyütmelerdeki SEM görüntüleri incelendiğinde, öğütülmüş ham pirinç kabuğunun odundan tamamen farklı, peteksi bir yapıya sahip olduğu ve belirgin bir lif içeriği sergilemediği dikkat çekmektedir. Kimyasal işlemler sonrası elde edilen SS-PK ve MSS-PK numunelerinde ise bireysel selüloz lifleri açıkça görülmekle birlikte, bu liflerin morfolojisinin odun liflerinden farklı olduğu tespit edilmiştir. Her iki sünger yapısında da, kestane kabuğu süngerlerinde olduğu gibi, lifsi olmayan partiküller ve tam bireyselleşememiş lif demetleri gözlemlenmiştir. Ancak kestane kabuğundan farklı olarak, pirinç kabuğu süngerlerindeki bu yapıların birbirleriyle etkileşimlerinin daha zayıf olduğu ve homojen olmayan lif dağılımının genel yapıyı bozduğu görülmektedir. Bu durum, daha önce ölçülen düşük Schopper-Riegler serbestlik derecesi sonucunu mikroyapısal düzeyde açıklamaktadır. Tam bir homojenlik sağlanamamış olsa da, her iki sünger numunesi de rastgele lif formasyonu ile oluşmuş gözenekli bir yapı sergilemektedir ve modifiye edilmiş ile edilmemiş süngerlerin yüzey özellikleri arasında belirgin bir fark saptanmamıştır. Gözlemlenen bu mikroyapı, bir yandan numunelerin su, yağ ve çeşitli kimyasalları emme testlerindeki performansını, hem de elde edilen kâğıt numunelerinin mekanik özelliklerinin düşüklüğünü desteklemektedir.



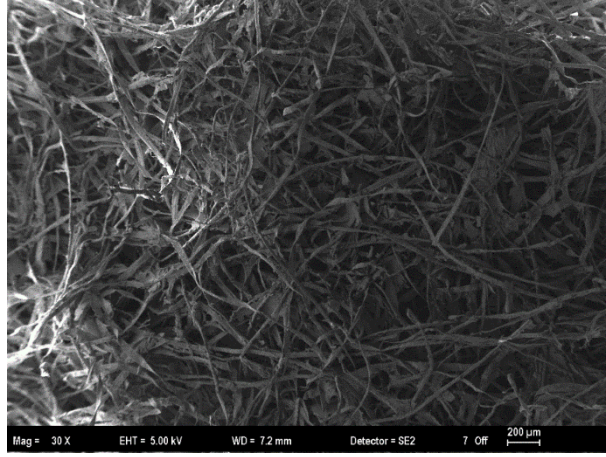
Şekil 4.52: SS-OH 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



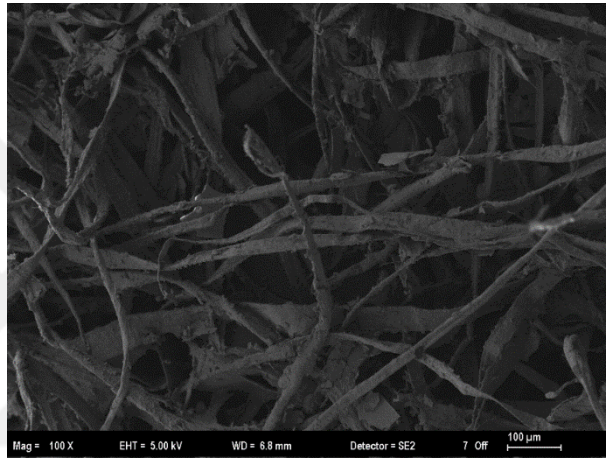
Şekil 4.53: SS-OH 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



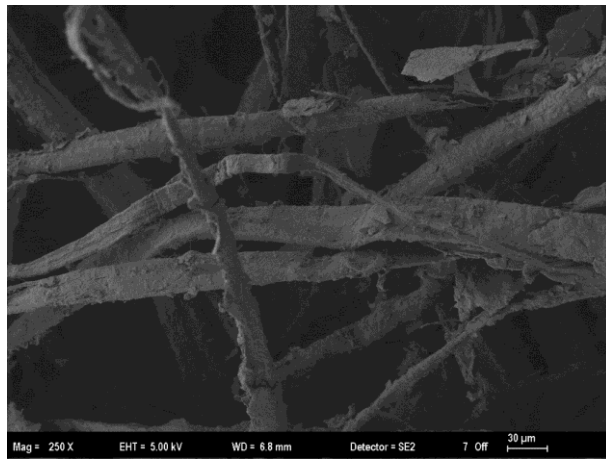
Şekil 4.54: SS-OH 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 4.55: MSS-OH 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 4.56: MSS-OH 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 4.57: MSS-OH 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.

Dövülmemiş ticari odun hamurundan üretilen modifiye edilmemiş (SS-OH) ve stearoil klorür ile yüzeyi modifiye edilmiş (MSS-OH) selülozik sünger numunelerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılan morfolojik

incelemeleri, her iki malzemenin de karakteristik mikroyapısal özelliklerini ortaya koymaktadır.

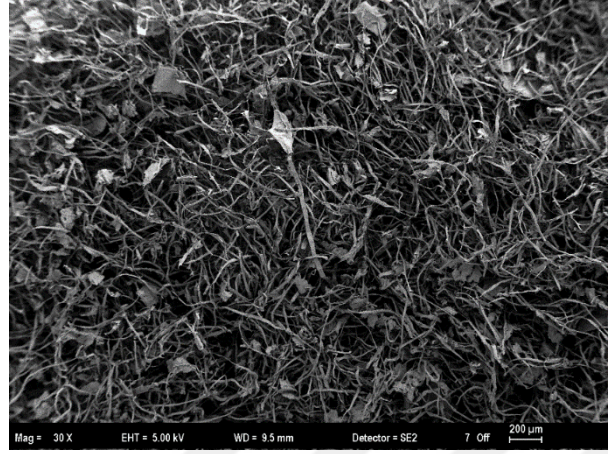
Görüntüler incelendiğinde, her iki sünger numunesinin de selüloz liflerinin rastgele ve homojen bir şekilde bir araya gelmesiyle oluşan, oldukça gelişmiş ve birbirine bağlı gözeneklere sahip üç boyutlu bir ağ yapısı sergilediği açıkça görülmektedir. Lifler, odun hamurunun tipik morfolojisine uygun olarak uzun ve bireysel formlarını korumaktadır. Bu yapı, malzemenin iç hacminde yüksek bir boşluk oranı ve geniş bir yüzey alanı oluşturmaktadır. Gözlemlenen bu yüksek porozite ve kapilariteye uygun yapı, daha önce yapılan su emme, yağ emme ve çeşitli kimyasal emme testlerinde elde edilen yüksek absorpsiyon kapasitesini doğrudan desteklemektedir. Malzemenin süngerimsi yapısı, sıvıları etkin bir şekilde içine çekmesini ve tutmasını sağlayan temel mekanizmayı oluşturmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan hamurun 16 °SR gibi düşük bir Schopper-Riegler serbestlik derecesine sahip olması, liflerin dövülmemiş ve fibrilasyona uğramamış olduğunu gösterir. SEM görüntüleri bu bulguyu teyit etmektedir; lifler arası bağlanma (interfibrillar bonding) zayıftır ve lifler serbest bir ağ yapısı oluşturmuştur. Bu durum, süspansiyonun suyunu kolayca bırakmasını sağlarken, aynı zamanda bu liflerden üretilen kâğıt numunelerinin neden düşük mekanik özellikler sergilediğini de açıklamaktadır. Gözlemlenen gevşek ve açık ağ yapısı, lifler arası temas noktalarının ve dolayısıyla gerilim aktarımının sınırlı olmasına yol açar. Bu mikroyapısal özellik, elde edilen 2.72 kN/m kopma direnci, 4.2 km kopma uzunluğu ve %3.1 uzama yüzdesi gibi mütevazı mekanik değerlerle tam bir uyum içerisinde.

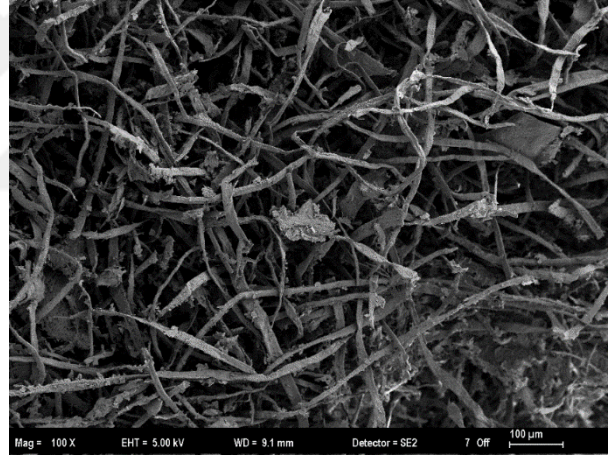
Modifiye edilmemiş sünger (SS-OH) ile stearoil klorür ile modifiye edilmiş sünger (MSS-OH) numunelerinin mikroyapıları karşılaştırıldığında, kimyasal modifikasyonun liflerin temel morfolojisi ve süngerin genel ağ yapısı üzerinde belirgin bir değişikliğe neden olmadığı gözlemlenmiştir. Her iki numune de benzer lif dağılımı ve gözeneklilik sergilemektedir. Bu durum, modifikasyon işleminin, liflerin yüzey kimyasını (hidrofobik karakter kazandırma) değiştirmeye yönelik olduğunu, ancak makro-yapısal iskeleti bozmadığını göstermektedir.

Sonuç olarak, SEM analizleri, dövülmemiş odun hamurundan başarılı bir şekilde yüksek poroziteye sahip üç boyutlu süngerler üretildiğini doğrulamıştır.

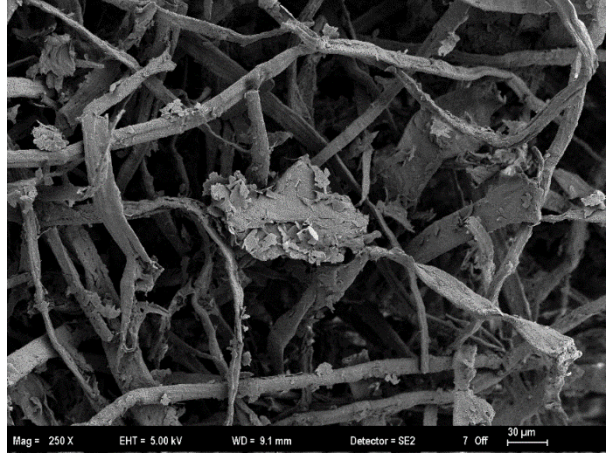
Gözlemlenen mikroyapı, bir yandan malzemenin yüksek sıvı emme performansının temelini açıklarken, diğer yandan düşük SR değeri ve sınırlı mekanik dayanım gibi fiziksel özellikleri için de tutarlı bir mikroskobik kanıt sunmaktadır.



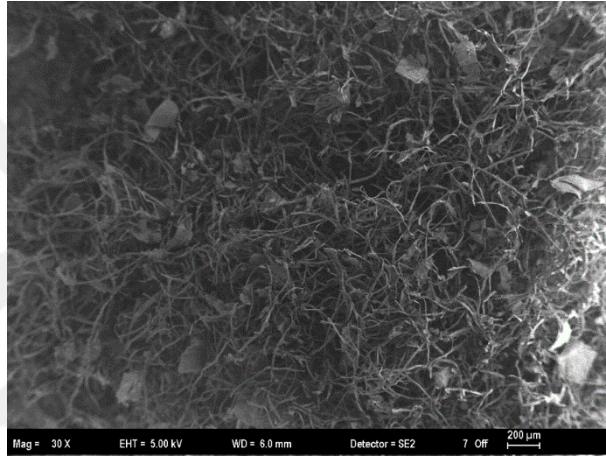
Şekil 4.58: SS-TT 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



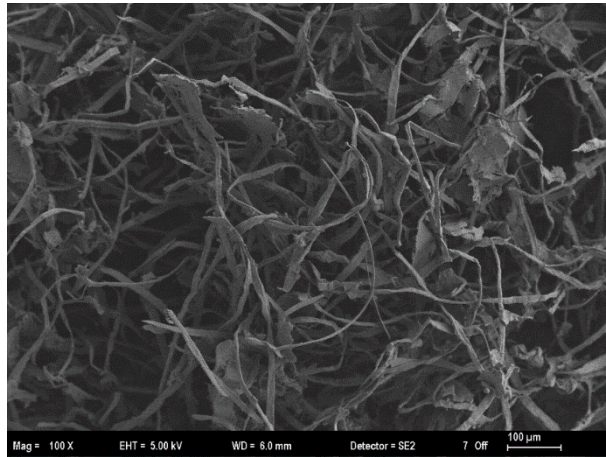
Şekil 4.59: SS-TT 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



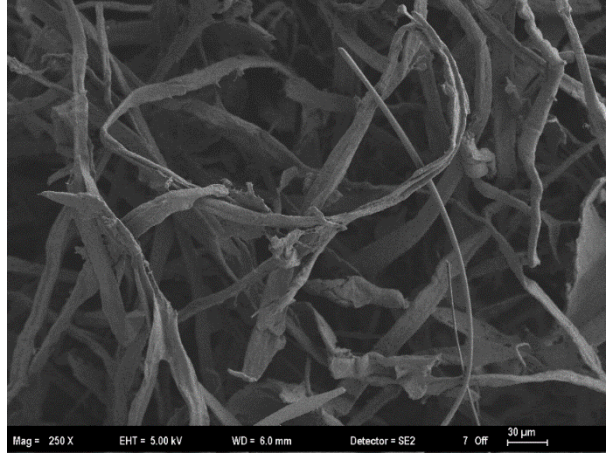
Şekil 4.60: SS-TT 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 4.61: MSS-TT 30x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 4.62: MSS-TT 100x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 4.63: MSS-TT 250x büyütme altında alınmış SEM görüntüsü.

Temizlik kağıdı üretim atığı olan TT süngerlere ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri, numunenin genel mimarisini, üç boyutlu ağ yapısını ve bu yapıyı oluşturan lifsel bileşenlerin morfolojik özelliklerini detaylı bir şekilde göstermektedir. Bu mikroyapısal incelemeler, hamurun fiziksel özellikleri ile gözlemlenen morfoloji arasındaki ilişkiyi aydınlatmaktadır.

Düşük büyütme görüntülerde, malzemenin rastgele yönlenmiş liflerden oluşan, belirgin ve birbirine bağlı boşluklara sahip üç boyutlu bir ağ yapısı sergilediği görülmektedir. Bu makro-gözenekli yapı, malzemenin yüksek sıvı emme performansının temelini oluşturmaktadır. Daha yüksek büyütmelerde yapılan incelemeler, bu ağı oluşturan liflerin üretim sürecinde maruz kaldıkları yoğun işlemler nedeniyle önemli ölçüde kısalıdığını ve deforme olduğunu doğrulamaktadır. Bu durum, hamurun 14 °SR gibi oldukça düşük Schopper-Riegler serbestlik derecesine sahip olmasının temel mikroyapısal nedenidir; kısa ve yüzeyi pürüzsüzleşmiş lifler suyu etkin bir şekilde tutamaz ve drenajı hızlandırır.

Ayrıca, SEM analizleri lif yüzeylerinde "saçaklanma" olarak bilinen fibrilasyonun oldukça az olduğunu açıkça göstermektedir. Bu durum, lifler arası potansiyel bağlanma noktalarını ve dolayısıyla etkileşimi sınırlar. Bu zayıf lifler arası bağlanma (interfibrillar bonding), bu hamurdan üretilen kâğıtların sergilediği düşük mekanik performansı (2.29 kN/m kopma direnci, 3.5 km kopma uzunluğu ve %3.5 uzama) doğrudan açıklamaktadır. Görüntülerde, lifsel yapı arasında az miktarda, lif dışı kirletici maddelerin varlığı da tespit edilmiştir ki bu, materyalin bir endüstriyel atık olmasıyla uyumludur.

Sonuç olarak, SEM analizleri, incelenen farklı selülozik hamur kaynaklarından başarılı bir şekilde yüksek poroziteye sahip üç boyutlu süngerler üretildiğini doğrulamıştır. Gözlemlenen mikroyapı, bir yandan malzemelerin yüksek sıvı emme performansının temelini açıklarken, diğer yandan SR değerleri mekanik dayanım gibi fiziksel özellikleri için de tutarlı bir mikroskobik kanıt sunmaktadır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın ilk aşamasında, yağ emici sünger üretimi için potansiyel hammadde olarak belirlenen beş farklı lignoselülozik materyalin (pirinç kabuğu, kestane kabuğu, temizlik kâğıdı tozu, tekstil baca tozu ve odun hamuru) temel kimyasal özellikleri başarılı bir şekilde karakterize edilmiştir.

Odun hamurunun beklendiği gibi en saf selülozik yapıyı sunduğu (en düşük kül ve %1 NaOH çözünürlüğü) teyit edilmiştir. Bu durum, odun hamurunu diğer atık bazı hammaddelerin performansını karşılaştırmak için ideal bir temel olarak konumlandırmaktadır. Tarımsal atıklar olan pirinç kabuğu ve kestane kabuğu, yüksek %1 NaOH çözünürlük değerleri ile yapılarında bol miktarda hemiselüloz barındırdıklarını göstermiştir. Benzer şekilde, temizlik kâğıdı tozunun içerdiği yüksek orandaki inorganik dolgu maddeleri(yada kirlilikler), bu kaynaktan elde edilecek süngerlerin de selüloz-kalsiyum karbonat gibi bazı bir kompozit yapıya sahip olabileceğini işaret etmektedir. Tekstil baca tozu ve kestane kabuğu ise daha düşük kül içerikleriyle odun hamuruna daha yakın bir profil çizmekle birlikte, yine de işlenmemiş veya ikincil kaynak olmalarından kaynaklanan yapısal farklılıklar barındırmaktadır.

Çalışma ayrıca pirinç kabuğu ve kestane kabuğu gibi tarımsal atıklardan kullanılabilir selüloz lifler elde edilebileceğini göstermiş ve uygulanan aşamalı delignifikasyon prosesinin yetkinliğini kanıtlamıştır.

Farklı selülozik kaynaklardan üretilen süngerlerin (SS) stearoil klorür ile kimyasal modifikasyonu sonrası elde edilen modifiye selüloz süngerlerin (MSS) performansları değerlendirilmiştir. Değerlendirmenin temel amacı, modifikasyon işleminin selülozun doğal hidrofilik yapısını ne ölçüde hidrofobik (su iten) bir karaktere dönüştürdüğünü kantitatif olarak ortaya koymaktır. Yapılan kimyasal modifikasyonun başarısını ölçmek amacıyla, süngerlerin suya karşı direncini gösteren T95 testi uygulanmıştır. Bu testte, süngerin maksimum su kapasitesinin %95'ine ulaşması için geçen süre ölçülür. Daha uzun bir T95 süresi, daha başarılı bir hidrofobik yüzey ve suya karşı daha yüksek bir direnç anlamına gelir. Bulgular,

modifikasyonun başarısının hammadde ile doğrudan ilişkili olduğunu net bir şekilde göstermektedir. En başarılı sonuçlar, en saf selüloz kaynaklarından elde edilmiştir. Tekstil baca tozundan üretilen sünger (MSS-TT), 1845 snlik T95 süresi ile en iyi performansı sergilemiştir. Bunu, 1680 snlik süre ile odun hamurundan üretilen sünger (MSS-OH) takip etmiştir. Beklendiği gibi, daha az saf olan işlenmemiş biyokütleler daha düşük performans göstermiştir. Kestane kabuğu süngeri (MSS-KK) 465 sn ve pirinç kabuğu süngeri (MSS-PK) 310 snlik T95 süreleri ile en zayıf sonuçları vermiştir. Bu durumun temel nedeni, bu hammaddelerdeki lif yapısı safsızlıklarının, modifikasyon reaksiyonunu engelleyerek daha az hidrofobik bir yüzey oluşumuna yol açmasıdır.

Modifikasyonun en çarpıcı etkisi, süngerlerin su emme kapasitelerindeki dramatik düşüş ile gözlemlenmiştir. Modifikasyon öncesinde, tüm süngerler beklediği gibi olağanüstü bir su emme kapasitesi göstermiştir. Selülozun doğal hidrofilik yapısı ve yüksek gözeneklilik sayesinde, bu süngerler kendi kuru ağırlıklarının yaklaşık 12 ila 15 katı arasında su emmiştir. Stearoil klorür ile yapılan başarılı yüzey modifikasyonu ise bu durumu tamamen tersine çevirmiştir. Yüzeydeki hidrofilik -OH gruplarının yerini hidrofobik zincirlerin almasıyla, süngerlerin su emme kapasiteleri radikal bir şekilde azalmıştır. Örneğin, tekstil tozu süngerinin (SS-TT) su emme kapasitesi %1450'den %26'ya; odun hamuru süngerinin (SS-OH) ise %1380'den %31'e düşmüştür. Bu sonuç, modifikasyonun süngere suyu itme özelliği kazandırmada başarılı olduğunun göstergesi kabul edilebilir.

FTIR spektrumunda yaklaşık 1730 cm^{-1} 'de gözlemlenen yeni ve keskin karbonil (C=O) piki, modifikasyon işleminin kimyasal olarak başarılı olduğunu ve selüloz yapısına yeni bir fonksiyonel grup eklendiğini göstermektedir. Ayrıca, süngerleştirme işleminin selülozun temel kimyasal yapısını bozmadığı doğrulanmıştır. Çalışma kapsamında yapılan test sonuçları XRD, TGA ve SEM ile desteklenerek literatür bulguları ile uyumlu olduğu gösterilmiştir.

Mevcut çalışmanın bulgularını ileriye taşımak amacıyla, gelecekteki araştırmaların iki ana ekseninde yoğunlaşması önerilmektedir. İlk olarak, modifikasyonun kalıcılığını ve malzemenin çevresel stabilitesini belirlemek üzere kapsamlı dayanıklılık testleri yürütülmelidir. Bu testler, malzemenin tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerine, geniş bir pH aralığındaki (asidik ve bazik) sulu çözeltilere ve hızlandırılmış yaşlandırma için UV ışınımına maruz

bırakılmasını içerebilir. Her bir test periyodunun ardından gerçekleştirilecek FTIR analizleri, yüzeydeki fonksiyonel grupların kimyasal bütünlüğünü ve olası bozunma mekanizmalarını aydınlatacaktır. İkinci olarak, sentez sürecinin verimliliğini ve ekonomik uygulanabilirliğini artırmak amacıyla proses optimizasyonu çalışmaları yapılabilir. Modifikasyon reaksiyonunun sıcaklık, süre ve kimyasal konsantrasyon gibi kritik parametreleri sistematik bir yaklaşımla incelenerek, minimum enerji ve reaktif tüketimi ile maksimum su iticilik verimliliğine ulaşılan ideal koşullar tanımlanmalıdır. Ayrıca süngerlerin endüstriyel ölçüde kullanıla bilmesi yalnızca üretim maliyetine değil, aynı zamanda kullanım ömrünü tamamlayan kirli süngerlerin bertaraf yöntemleri ve bu yöntemlerin çevresel etkilerine de bağlıdır. Bu nedenle ileride yapılacak çalışmalarda bertaraf yöntemlerinin de ele alınması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abuhasel, K., Kchaou, M., Al-Kassir, A., & Ben yahia, F.** (2021). A review on oily wastewater treatment: Application of conventional and advanced processes. *Chemosphere*, 280, 130634.
- Ahmad, A. L., Sumathi, S., & Hameed, B. H.** (2006). Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 99-105.
- Ahmad, N., Leo, C. P., Ahmad, A. L., & Ramli, W. K. W.** (2015). Influence of silica nanoparticles in cellulose acetate/polyethylene glycol membrane for reverse osmosis application. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(21).
- Akhavan, O., Jarvis, K., & Majewski, P.** (2013). Hydrophobic and oleophilic graphene-based sponges for the removal of oil from water. *RSC Advances*, 3(43), 20086-20092.
- Alsahy, Q. F.** (2012). "Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) membranes for oil-in-water emulsion separation." *Journal of membrane science*, 415, 607-616.
- Amuda, O. S., & Amoo, I. A.** (2007). Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. *Desalination*, 211(1-3), 264-272.
- Arbatan, T., Fang, L., & Warkiani, M. E.** (2011). Superhydrophobic and superoleophilic calcium carbonate (CaCO₃) powder for the removal of oil from water. *Chemical Communications*, 47(29), 8349-8351.
- Benito, J. M., Conesa, A., & Rodriguez, M. A.** (2005). Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for microfiltration from mixtures of alumina, silica and titania. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(11), 2883-2890.
- BM Gıda ve Tarım Örgütü (FAO).** (2023). *The State of Food and Agriculture (SOFA) 2023: Revealing the true cost of food to transform agrifood systems*. Rome.
- Bowen, W. R., Cheng, S., Doneva, T. A., & Liden, J.** (2005). Manufacture and characterisation of micro-and nano-porous poly (vinylidene fluoride) membranes for filtration of oily-water. *Journal of membrane science*, 250(1-2), 1-10.

- Cao, W. S., Zhang, C. J., Song, Y. F., & Jiang, L.** (2006). Antifouling and Superhydrophilic Polymer Membranes for Water Purification. *Advanced Functional Materials*, 16(18), 2395-2402.
- Cervin, N. T., Aulin, C., Larsson, P. T., & Wågberg, L.** (2012). Ultra porous, strong aerogels from cross-linked cellulose nanofibrils. *Soft Matter*, 8(32), 8349-8355.
- Ceylan, D., Doğu, S., & Okay, O.** (2009). Oil-absorbing macroporous cryogels of poly (isobutylene). *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), 271-277.
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., & Purkait, M. K.** (2008). "Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive." *Journal of membrane science*, 315(1-2), 36-47.
- Chen, G., & Tao, D.** (2005). An experimental study of stability of oil–water emulsion. *Fuel Processing Technology*, 86(5), 499-508.
- Cheng, Y., Wang, J., Li, J., & Zhang, J.** (2005). Preparation and characterization of porous materials from poly(L-lactic acid)/poly(vinyl acetate) blends for potential application in oil-water separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(1), 449-456.
- Clayton, G. M., Jameson, G. J., & Manlapig, E. V.** (1991). The development of the Jameson cell. In *Proceedings of the Copper 91-Cobre 91 International Symposium, Volume II: Mineral Processing and Process Control* (pp. 331-342).
- Cui, Z., Zhang, T., & Liu, Z.** (2008). A novel ceramic membrane with enhanced permeability for oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 325(2), 793-799.
- Deschamps, G., Caruel, H., Borredon, M. E., Bon, L., & Gaset, A.** (2003). Oil removal from water by sorption on hydrophobic cotton fibers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents. *Environmental science & technology*, 37(5), 1015-1018.
- Di, C., Zhu, K. J., Li, Y. B., Liang, M. K., Li, X. M., Chen, X., & Li, Q. W.** (2013). A universal and scalable method for fabricating superhydrophobic and superoleophilic cotton fabric for oil/water separation. *Advanced Functional Materials*, 23(39), 4847-4852.
- Dong, H., Snyder, J. F., Williams, K. S., & Andzelm, J. W.** (2013). A multiscale simulation study of the structure and properties of cellulose I. *Journal of physical chemistry. B*, 117(16), 4811-4820.
- Dong, X., Chen, J., & Ma, Y.** (2012). Superhydrophobic and superoleophilic graphene based materials for oil water separation. *Carbon*, 50(12), 4641-4647.

- Edzwald, J. K.** (1993). Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Water Science and Technology*, 27(11), 21-35.
- Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., & Peijs, T.** (2010). Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of materials science*, 45(1), 1-33.
- Fan, L., Qin, Z., & Wang, J.** (2013). A robust superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotube-based material for oil/water separation. *Carbon*, 59, 523-529.
- Feng, L., Zhang, Y., & Xi, J.** (2004). Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir*, 20(10), 4180-4182.
- Finch, J. A.** (1995). Column flotation: a selected review—part I. *Minerals Engineering*, 8(6), 587-602.
- Gaaseidnes, K., & Turbeville, J. E.** (1999). *Method for removing oil from water*. U.S. Patent No. 5,904,855. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Gajrani, K. K., & Sankar, M.** (2020). A review on metalworking fluids: types, health hazards, and disposal. *Journal of Cleaner Production*, 264, 121650.
- Gao, X., Sun, T., & Jiang, L.** (2013). Bioinspired surfaces with special wettability. *Accounts of Chemical Research*, 46(3), 529-539.
- George, J., Sabapathi, S. N., & Siddaramaiah.** (2011). Cellulose nanocomposites: Synthesis, characterization, and applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(14), 1457–1476.
- Ghadhban, M. Y., Majdi, H. S., Al-Zuhairi, A. J., & Abed, A. M.** (2023). A review of the recent advances in the treatment of oily wastewater. *Materials Today: Proceedings*, 80, 2229-2234.
- Goulson, D.** (2021). An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. *Journal of Applied Ecology*, 58(8), 1547-1557.
- Guy, R. H.** (2007). Transdermal Drug Delivery. In *Modern Pharmaceutics*, 511-549.
- Habibi, Y.** (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*, 43(5), 1519-1542.
- Halder, G., & Islam, M. N.** (2015). Water pollution and its impact on the human health. *Journal of Environment and Human*, 2(1), 36-46.
- Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindström, T., & Nishino, T.** (2008). Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*, 9(6), 1579-1585.
- Hong, S. K., Fane, A. G., & Waite, T. D.** (2003). Fouling and cleaning of microfiltration membranes: the effect of applied pressure and cross-flow velocity. *Journal of membrane science*, 216(1-2), 205-218.

- Hossain, M. S., Gafur, M. A., & Ahmed, F.** (2020). Swelling behavior of cross-linked nanocellulose foams for dynamic filtration applications. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101487.
- Huang, X., & Lim, T. T.** (2006). Sorption of heavy metals onto rice husk: an assessment of its potential for the mechanochemical-activated production of low-cost adsorbents. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(12), 4417-4424.
- Hubbell, C. A., & Ragauskas, A. J.** (2010). Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization. *Bioresource Technology*, 101(19), 7410–7415.
- Husseien, M., Amer, A. A., El-Maghraby, A., & Taha, N. A.** (2009). A study on the use of some agricultural by-products in the removal of some heavy metals from industrial wastewater. *Journal of applied sciences research*, 5(2), 192-205.
- Iglesias, A., Garrote, L., & Diz, A.** (2007). "The effects of climate change on water resources in the Pungwe river basin." In *Climate change and water resources in the Pungwe river basin* (pp. 67-84). Springer, Dordrecht.
- Innerlohinger, J., Weber, H. K., & Kraft, G.** (2006). Aerogels from silica and rice husk ash. *Journal of sol-gel science and technology*, 40(2-3), 199-204.
- Isogai, A.** (2013). Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *Journal of wood science*, 59(6), 449-459.
- Jin, H., Nishiyama, Y., Wada, M., & Kuga, S.** (2004). Nanofibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Journal of materials science*, 39(16-17), 5255-5258.
- Johar, N., Ahmad, I., & Dufresne, A.** (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 93–99.
- Juniper, B. E.** (1968). Plant cell walls. *Plant cell organelles*, 31-48.
- Karakutuk, I., & Okay, O.** (2010). High-strength and oil-absorbent cryogels from isobutylene and styrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(1), 72-81.
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y., & Sheltami, R. M.** (2012). Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*, 19(3), 855–866.
- Kargarzadeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A., & Thomas, S.** (2017). Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. *Polymer*, 132, 368–393.

- Khan, A. A., Talegaonkar, S., Ahmad, F. J., & Khar, R. K.** (2006). Multiple emulsions: an overview. *Current Drug Delivery*, 3(4), 429-443.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A.** (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393.
- Koper, M. T.** (2005). Theory of the rotating disk electrode, a historical and personal account. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9(11), 738-743.
- Kota, A. K., Kwon, G., Choi, W., Mabry, J. M., & Tuteja, A.** (2012). Hygral expansion of wood-inspired nanostructures for oil–water separation. *Nature communications*, 3(1), 1-8.
- Kriipsalu, M., Marques, M., & Maastik, A.** (2007). Characterization of oily wastewater from a military site and its treatment in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Engineering*, 133(8), 834-840.
- Lemos, A. C., da Silva, C. M., & de O. Mendes, L. C.** (2010). Modification of polysulfone membranes by plasma treatment for application in oil–water separation. *Journal of applied polymer science*, 117(3), 1599-1607.
- Li, J. H., Yan, F., & Li, S. L.** (2006). Preparation and properties of poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for oil–water separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(2), 1084-1090.
- Li, X. Y., Wang, D. H., & Li, F. Y.** (2003). Electrochemical oxidation of phenol in aqueous solution using a Ti/RuO₂–TiO₂ electrode. *Water Research*, 37(10), 2389-2396.
- Li, Y., Sun, T., & Jiang, L.** (2011). Bioinspired surfaces with special wettability. *Accounts of Chemical Research*, 44(4), 259-269.
- Liang, S., Shuzhong, W., & Yancheng, G.** (2006). Supercritical water oxidation of oily sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 292-297.
- Lim, T. T., & Huang, X.** (2006). Mechanistic study of the sorption of Cr (VI) onto rice husk in a Cr (VI)–Cu (II)–Cd (II) solution: a special reference to the Cr (VI)–Cu (II) interaction. *Chemosphere*, 63(9), 1524-1533.
- Lin, C. J., Liu, H. S., & Li, C. L.** (2006). Treatment of oily wastewater by membrane separation. *Separation and Purification Technology*, 50(3), 342-349.
- Lu, Y., Chen, C., & Zhang, W.** (2014). Robustly superhydrophobic and superoleophilic fabrics with multi-scale roughness for efficient oil/water separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(27), 10392-10398.
- Lucassen-Reynders, E. H.** (1981). *Anionic surfactants: physical chemistry of surfactant action* Vol. 11.

- Ma, H., Zhou, Z., Zhang, Z., Li, Y., & Hsiao, B. S.** (2016). In situ synthesis of copper@silica core-shell nanoparticles on bacterial cellulose nanofibers for catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(28), 10934-10943.
- Maliha, M., Khan, M. A., & Islam, M. S.** (2021). Bismuth phosphinate complex modified cellulose-based filter paper for water disinfection. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106173.
- Mansouri, J., Harrisson, S., & Chen, V.** (2010). Strategies for controlling biofouling in membrane filtration systems: challenges and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 20(22), 4567-4586.
- Maphutha, S., Moothi, K., Meyyappan, M., & Onyango, M. S.** (2013). "Functionalized carbon nanotube-fly ash composite membranes for separation of oil-in-water emulsions." *Journal of Membrane Science*, 446, 133-142.
- Mevzuat Bilgi Sistemi.** (2004). *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*. Resmî Gazete Tarihi: 31.12.2004.
- Moosai, R., & Dawe, R. A.** (2003). Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup. *Separation and Purification Technology*, 33(3), 303-314.
- Nakagaito, A. N., Kondo, T., & Yano, H.** (2013). The effect of nanofibrillation on the mechanical properties of cellulose/epoxy composites. *Cellulose*, 20(4), 1863-1871.
- Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Sajjadi, M., & Issaabadi, Z.** (2021). Cellulose-based sustainable materials for water and wastewater treatment. In *Cellulose-Based Materials for Water Remediation* (pp. 1-48).
- Nguyen, S. T., Feng, J., Ng, S. K., & Le, N. T.** (2013). Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled-paper. *Journal of hazardous materials*, 262, 117-125.
- Ochoa, N. A., Masuelli, M., & Marchese, J.** (2003). Effect of operating conditions on the osmotic distillation of sucrose solutions. *Journal of Membrane Science*, 226(1-2), 147-157.
- Oh, Y. S., Maeng, J., & Kim, S. J.** (2000). Use of expanded graphite for the removal of oil from water. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 6(3), 220-224.
- Oki, T., & Kanae, S.** (2006). Global hydrological cycles and world water resources. *Science*, 313(5790), 1068-1072.
- Oksman, K.** (1996). The influence of fibre and matrix on the mechanical properties of wood fibre composites. *Composite interfaces*, 4(6), 435-446.
- Onur, A., Gıdık, B., & Gök, M. S.** (2018). Preparation and characterization of cellulose nanofiber/perlite composite films for dye adsorption. *Cellulose*, 25(9), 5225-5237.

- Owa, F. D. (2013). Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management. *Mediterranean Journal of Social Sciences*, 4(8), 65.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., & Laine, J. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934-1941.
- Padaki, M., Murali, R. S., & Abdullah, M. S. (2015). Membrane technology for oil–water separation. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(1), 24-34.
- Peterson, C. H., Rice, S. D., Short, J. W., Esler, D., Bodkin, J. L., Ballachey, B. E., & Irons, D. B. (2003). Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. *Science*, 302(5653), 2082-2086.
- Poletto, M., Pistor, V., & Zattera, A. J. (2014). Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. In *Cellulose-fundamental aspects and current trends*. 45-68. IntechOpen.
- Porter, M. R. (1994). *Handbook of surfactants*. Springer Science & Business Media.
- Puay, N. K., Qiu, G., & Ting, Y. P. (2015). Effects of zinc oxide nanoparticles on a sequencing batch reactor treating synthetic domestic wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 37, 138-145.
- Radetic, M., Ilic, V., Radojevic, D., & Jocic, D. (2008). Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water. *Chemosphere*, 70(3), 525-530.
- Rambabu, K., & Banat, F. (2023). Advances in treatment of oily wastewater: A state-of-the-art review. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(1), 1-25.
- Rengasamy, R. S., Das, D., & Karan, C. (2011). Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 526-532.
- Rohrbach, K., Li, Y., & Zhu, H. (2014). A paper-based microfluidic approach for synthesizing and patterning nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces*, 6(13), 10796-10802.
- Rosen, M. J., Kunjappu, J. T., & Rosen, M. J. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena* Vol. 4.
- Rowell, R. M. (Ed.). (2012). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites* (2nd ed.). CRC press
- Rubio, J., & Tessele, F. (1997). Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. *Minerals Engineering*, 10(7), 671-679.
- Ruckenstein, E. (1996). The relationship between Bancroft's rule and the thermodynamics of micellization. *Langmuir*, 12(26), 6351-6353.
- Saha, P., Chowdhury, D., Datta, S., & Lahiri, S. (2010). Optimization of microwave-assisted oxalic acid treatment of jute fiber for

producing high quality pulp. *Bioresource Technology*, 101(18), 6948–6954.

- Saha, P., Chowdhury, S., Rijal, D., Adhikari, B., & Kim, J. H.** (2010). Preparation and characterization of modified cellulose fiber from rice husk. *Fibers and Polymers*, 11(5), 800–806.
- Santos, E. V., Goulart, M. O. F., & Tonholo, J.** (2006). The role of electrochemical technology in the environmental remediation. *Química Nova*, 29(6), 1326-1334.
- Scholz, W., & Fuchs, W.** (2000). Treatment of oily wastewater from a metal-working company with a membrane bioreactor. *Water Research*, 34(13), 3345-3352.
- Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J., & Mayes, A. M.** (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301-310.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L.** (2014). *Spectrometric identification of organic compounds* (8th ed.). John Wiley & Sons.
- Singh, S., Chen, Y., & Lee, J. K.** (2013). Superhydrophobic and superoleophilic carbon-based materials for oil/water separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(40), 12431-12444.
- Siró, I., & Plackett, D.** (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.
- Suehara, K. I., Kawamoto, Y., Fujii, T., Yano, T., & Wakatsuki, T.** (2005). A new method for the remediation of oil-contaminated soil using a combination of a surfactant and a hydrocarbon-degrading yeast, *Yarrowia lipolytica*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100(3), 345-348.
- Sun, F., Sun, R. C., Fowler, P., & Baird, M. S.** (2005). Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Research*, 340(1), 97–106.
- Sun, Y., Wang, D., & Li, Y.** (2017). A review on the treatment of oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1769-S1780.
- Tadros, T. F.** (2005). *Applied surfactants: principles and applications*. John Wiley & Sons.
- Tester, J. W., & Cline, P. K.** (1999). Supercritical water oxidation. In *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal* (pp. 8-21). McGraw-Hill.
- Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R.** (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *Journal of applied polymer science: applied polymer symposium*, 37, 815-827.
- Ulbricht, M.** (2006). Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47(7), 2217-2262.

- Vadillo, V., Sánchez-Oneto, J., & Portela, J. R.** (2013). A review on the recent advances and applications of supercritical water oxidation. *The Journal of Supercritical Fluids*, 78, 19-38.
- Walstra, P.** (1993). The instability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 46, 1-36.
- Wang, B., Lei, J., & Li, C.** (2014). A superhydrophilic and underwater superoleophobic stainless steel mesh for oil/water separation. *RSC Advances*, 4(27), 13916-13919.
- Wang, H., Xu, Z., & Liu, G.** (2016). A simple method for the fabrication of superhydrophobic and superoleophilic surfaces. *Applied Surface Science*, 364, 788-793.
- Wang, S., Yao, X., & Jiang, L.** (2009). A review of recent research on bio-inspired superhydrophobic surfaces. *Chinese Science Bulletin*, 54(21), 3787-3801.
- Wang, Y., Liang, Y., Li, G., & Zhang, T. C.** (2015). A review of the catalytic hydrogenation of contaminants in water. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 438-450.
- Watanabe, M., Mochiduki, M., & Inomata, H.** (2001). Supercritical water oxidation of *p*-methyl-*p*-styrene. *The Journal of Supercritical Fluids*, 20(2), 147-156.
- Wei, Q. F., Mather, R. R., & Fotheringham, A. F.** (2003). Oil removal from water using polypropylene fibers. *Journal of the Textile Institute*, 94(3-4), 1-9.
- Wei, Y., Van Houten, R. T., Borger, A. R., Eikelboom, D. H., & Fan, Y.** (2003). Minimization of sludge production for biological wastewater treatment. *Water Research*, 37(18), 4453-4467.
- Wen, Q., Di, J., Jiang, L., Yu, J., & Li, R.** (2013). Zeolite-coated mesh film for efficient oil–water separation. *Chemical Science*, 4(2), 591-595.
- Wise, L. E., Murphy, M., & D'Addieco, A. A.** (1946). Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal*, 122(2), 35-43.
- Woolard, C. R., & Irvine, R. L.** (1995). Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor. *Water Research*, 29(4), 1159-1168.
- Wu, D., & Zhou, J.** (2009). Oil-absorbent materials with high oil absorption and good oil retention based on polypropylene nonwovens. *Journal of applied polymer science*, 114(3), 1547-1554.
- Xu, Z. L., Chung, T. S., & Huang, Z.** (1999). "The fouling of UF membranes by humic substances." *Journal of Membrane Science*, 159(1-2), 115-126.

- Xue, C. H., Jia, S. T., & Zhang, J. (2008). Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(3), 035001.
- Xue, Z., Wang, S., & Lin, L. (2011). A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation. *Advanced Materials*, 23(37), 4270-4273.
- Xue, Z., Wang, S., Lin, L., Chen, L., Liu, M., Feng, L., & Jiang, L. (2011). "A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation." *Advanced Materials*, 23(37), 4270-4273.
- Yang, C., Ma, W., & Li, J. (2011). A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic ceramic membrane for oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 385, 1-7.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- Yang, J., Chen, Y., Xu, F., & Sun, R. (2021). Recent advances in carboxymethyl cellulose-based composite hydrogels for dye adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 257, 117621.
- Yang, J., Zhang, F., & Lu, Y. (1998). A novel ceramic membrane from natural zeolite. *Journal of Membrane Science*, 145(2), 163-171.
- Yu, D., Chen, G., & Ma, C. (2015). Supercritical water oxidation of oily sludge: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 11-21.
- Yu, L., Han, M., & He, F. (2013). A review of the treatment of oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1913-S1922.
- Zeng, Y., Yang, C., & Pu, W. (2007). Treatment of oily wastewater by a new composite coagulant: Poly-zinc-silicate-sulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 390-396.
- Zhang, F., Zhu, Z., Zhang, W., & Liu, W. (2014). "Underwater superoleophobic surfaces with anti-bioadhesion and enhanced corrosion resistance properties." *Journal of Materials Chemistry A*, 2(42), 17954-17960.
- Zhang, J., Geng, H., & Chen, J. (2013). A robust superhydrophobic and superoleophilic cotton fabric for oil/water separation. *RSC Advances*, 3(44), 21379-21384.
- Zhang, J., Sèbe, G., & Rentsch, D. (2014). Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chemistry of Materials*, 26(8), 2659-2668.
- Zhang, J., Zhong, Z., & Xing, W. (2013). Superhydrophilic and underwater superoleophobic porous zirconia/stainless steel composite membranes for oil/water separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(48), 15309-15314.

- Zhao, C., He, C., & Li, A.** (2021). Application of membrane technology in oily wastewater treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 105, 141-163.
- Zhao, S., Zhang, Z., Li, Y., Wang, Y., & Zhang, Y.** (2018). Recent advances in biopolymer-based aerogels for environmental applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(32), 15457-15486.
- Zhao, Y., Zhang, R., & Wang, Z.** (2016). A superhydrophilic and underwater superoleophobic CNT/ceramic composite membrane for oil/water separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(33), 12844-12850.
- Zhu, L., Wang, J., & Wang, X.** (2014). A critical review of the application of polymer-based membranes in oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 450, 1-22.
- Zhang, Z., Sèbe, G., Decher, G., Wan, L., & Xu, Z.** (2014). Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chemistry of Materials*, 26(8), 2659–2668.
- Zhu, Q., Pan, Q., & Liu, F.** (2011). A robust and versatile superhydrophobic coating on various substrates for oil/water separation. *Journal of Materials Chemistry*, 21(17), 6197-6200.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-SOYAD : Emrecan ARPACI

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı