



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

Doğal Atıkların Selüloz Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi
ve Uygulama Alanlarının Geliştirilmesi

Doktora Tezi

Onur Aras

Ağustos 2025



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

Doğal Atıkların Selüloz Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi
ve Uygulama Alanlarının Geliştirilmesi

Doktora Tezi

Onur Aras

Danışman

Prof. Dr. Murat Kazancı

Eşdanışman

Doç. Dr. Bükem Tanören

Ağustos 2025

TEZ JÜRİSİ ONAYI

Onur Aras tarafından hazırlanan "Doğal atıkların selüloz kaynağı olarak değerlendirilmesi ve uygulama alanlarının geliştirilmesi" başlıklı bu Doktor Tezi, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı'nda hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Murat Kazancı
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Üyeler:

Prof. Dr. Mahmut Ali Ermeydan
Bursa Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Çağla Söz
Türk Alman Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Senem Teksoy Başaran
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk Sarioğlu
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 18/ Ağustos/ 2025

BEYANLAR

Yazım ve Kaynak Gösterme Kılavuzu Beyanı

Danışmanlığımda yazılan bu tezin APA yazım ve kaynak gösterme kılavuzunda belirtilen kurallara uygun olarak yapılandırıldığı ve bu kılavuzun metin içi kaynak gösterme standartlarının bu tezde tutarlı olarak uygulandığı tarafımdan incelenerek teyit edilmiştir.



İmza

Prof. Dr. Murat Kazancı

Etik İlkelerine Sadakat Beyanı

Hazırladığım bu tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi beyan ederim.

İmza

Onur Aras

ÖZET

Doğal Atıkların Selüloz Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi ve Uygulama Alanlarının Geliştirilmesi

Aras, Onur

Doktora Tezi, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat Kazancı

Ağustos 2025

Bu çalışmada, çeşitli lignoselülozik atıklardan selüloz ve biyoplastik (film ve aerjel) üretim potansiyeli araştırılmıştır. Maydanoz sapı, ananas yaprağı, ceviz kabuğu ve kenevir lifi gibi kaynaklardan selüloz ekstrakte edilmiş ve kimyasal bileşimleri analiz edilmiştir. En yüksek selüloz içeriğine sahip olan kenevir lifi, selüloz nanokristali (CNC) üretimi için seçilmiş ve CNC'ler AFM, DLS, zeta potansiyeli, XRD, XPS ve iletkenlik titrasyonu ile karakterize edilmiştir. İkinci aşamada, ekstraksiyon işlemi uygulanmaksızın trifloroasetik asit (TFA) ve saf su kullanılarak biyoplastik filmler üretilmiştir. Çözücü ve katkı (PVA) etkileri, Sinkrotron FTIR Mikrospektroskopisi (SR-μFTIR) ile incelenmiş, selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi doğal bileşenlerin film matrisine başarıyla aktarıldığı gösterilmiştir. Ancak su bazlı filmler düşük çekme dayanımı sergilemiştir. Bu nedenle, kenevir bazlı matrislere %1-15 oranlarında CNC eklenmiştir. CNC oranı, SAM morfoloji sonuçlarına göre optimize edilmiştir. %10 ve %15 CNC katkıları sırasıyla %161 ve %150 oranında dayanım artışı sağlamıştır (20,77 MPa'dan $54,15 \pm 1,05$ ve $51,87 \pm 1,26$ MPa'a). %10 CNC katkısı, toksik TFA bazlı filmlerden %6 daha yüksek dayanım göstermiştir ancak uzama değerinde belirgin düşüş gözlenmiştir. Optik analizlerde CNC içeriğiyle birlikte polarizasyon değişimleri izlenmiş, termal özelliklerde kısmi iyileşme kaydedilmiştir. Son aşamada, selüloz türevlerinden CMC-kil katkılı (Laponit, Kaolin, Halloysit) aerjeller üretilmiştir. En yüksek mekanik dayanım CMC: L5 (328,245 Pa), CMC: K5 (40,891 Pa) ve CMC:H5 (33,323 Pa) örneklerinde elde edilmiştir. En iyi ısı yalıtımı performansı ise CMC-K3 örneğinde gözlenmiş, kil katkılarının ısı bariyer etkisi sağladığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyoplastik, Selüloz nanokristaller, Kenevir lifi, Sinkrotron FTIR, Aerjel

ABSTRACT

Valorization of Natural Wastes as a Renewable Source of Cellulose and Development of Its Applications Areas

Aras, Onur

Ph. D. /Department of Nanoscience and Nanoengineering

Supervisor: Prof. Dr. Murat Kazanci

August 2025

In this study, the potential for cellulose extraction and bioplastic (film and aerogel) production from various lignocellulosic wastes was investigated. Cellulose was extracted from parsley stems, pineapple leaves, walnut shells, and hemp fibers, and their chemical compositions were analyzed. Hemp fiber, with the highest cellulose content, was selected for cellulose nanocrystal (CNC) production. The CNCs were successfully synthesized and characterized using AFM, DLS, zeta potential analysis, XRD, XPS, and conductometric titration. In the second stage, bioplastic films were prepared using trifluoroacetic acid (TFA) and distilled water without prior extraction. The effects of solvents and additives (e.g., PVA) on the film structure were investigated using Synchrotron FTIR Microspectroscopy (SR- μ FTIR), confirming the incorporation of natural components (cellulose, hemicellulose, lignin). However, water-based films exhibited low tensile strength. To enhance strength, CNCs were added to hemp-based matrices at 1–15%. Based on Scanning Acoustic Microscopy (SAM), 10% and 15% CNC additions increased tensile strength by 161% and 150%, respectively (from 20.77 MPa to 54.15 ± 1.05 and 51.87 ± 1.26 MPa). The 10% CNC formulation outperformed TFA-based films by 6%, though elongation decreased significantly. Optical analyses showed changes in polarization with increasing CNC content, and thermal analysis indicated partial improvements. Finally, cellulose-derived aerogels were produced using CMC and clays (Laponit, Kaolin, Halloysit). The highest mechanical strength was obtained in CMC: L5 (328.245 Pa), CMC: K5 (40.891 Pa), and CMC:H5 (33.323 Pa). CMC-K3 exhibited the best insulation performance. These findings suggest that clay additives act as effective thermal barriers, and insulation properties can be optimized based on clay type.

Keywords: Bioplastic, Cellulose Nanocrystals, Hemp fiber, Synchrotron FTIR, Aerogel

TEŞEKKÜRLER

Öncelikle, akademik hayatım boyunca tecrübeleri ve yol göstericiliğiyle bilimsel gelişimime değerli katkılarda bulunan danışmanım Prof. Dr. Murat Kazancı'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Özellikle SAM analizleri konusundaki katkılarıyla tez sürecine önemli destek sağlayan ikinci tez danışmanım Doç. Dr. Bükem Tanören'e, tez çalışmam sırasında yapıcı yönlendirmeleriyle katkı sunan Prof. Dr. Mahmut Ali Ermeýdan ve Dr. Öğr. Üyesi Senem Teksoy Başaran hocalarıma teşekkür ederim. Araştırmalarım süresince birlikte çalıştığım, bilgi ve deneyim paylaşımında bulunduğum, deneysel süreçlerde desteklerini esirgemeyen tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her koşulda yanımda olan, yaşamım boyunca bana değerleriyle rehberlik eden sevgili anneme ve babama; verdikleri güven, sabır ve destek için sonsuz teşekkür ederim. Tecrübesi ve hayat görüşüyle her zaman örnek aldığım, desteğini daima hissettiğim kıymetli dedem Ziyat Ali Aras'a minnettarım. Ayrıca, çocukluğumdan itibaren üzerimde büyük etkileri olan ve bugün aramızda olmasa da bana kazandırdığı değerlerle her zaman yanımda hissettiğim rahmetli ninem Gonca Aras'ı sevgi, özlem ve rahmetle anıyorum.

Bu akademik yolculukta, manevi desteğini her zaman hissettiğim sevgili eşim Cansu Aras'a, süreç boyunca gösterdiği anlayış, sabır ve özveri için en içten teşekkürlerimi sunarım. Hayatıma neşe, denge ve ilham katan kızım Masal Aras'a da minnettarım; onun gülümsemesi çoğu zaman motivasyonumu yeniden kazanmama vesile oldu.

Kenevir liflerini temin ederek çalışmama katkı sağlayan Astab Tobacco Food Machinery Ltd. Şti.'ne, laboratuvar altyapısı desteği için İstanbul Medeniyet Üniversitesi BİLTAM 'a, mali destekleri için SESAME (Proje No: 20220088) ve TENMAK'a teşekkür ederim. Ayrıca, 100/2000 burs programı kapsamında sağladığı destek için Yükseköğretim Kurulu'na (YÖK) ve burs ile finansal katkı sağlayan TÜBİTAK'a (Proje No: 112M820) şükranlarımı sunarım.

Hayatıma değer katan ve bu önemli akademik süreci anlamlı ve mümkün kılan herkese gönülden teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
1.1. Lignoselülozik Kaynaklar	3
1.1.1. Selüloz.....	5
1.1.2. Hemiselüloz	7
1.1.3. Lignin.....	8
1.2. Selülozun Sınıflandırılması	9
1.2.1.Selüloz Nano Kristal (CNC)	10
1.2.3. Selüloz Nano Fibril (CNF).....	11
1.3. Selüloz Kaynakları ve Bileşenleri	12
1.3.1. Kenevir.....	13
1.4. Selüloz Türevleri	14
2.4.1. Karboksimetil Selüloz.....	15
1.5. Karakterizasyon Yöntemleri.....	15
1.5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi.....	15
1.5.2. Sinkrotron Kökenli Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi.....	16
1.5.3. Taramalı Akustik Mikroskopisi.....	18
1.5.4. Çekme Testleri ve Standartlar.....	19
1.6. Literatür Çalışmaları.....	22
2. MATERYAL VE METOT	25
2.1. Materyal.....	25
2.2. Ham Maddelerin Hazırlanması	26
2.3. Selüloz Ekstraksiyonu	27
2.4. Selüloz Nano Kristal Eldesi.....	29
2.5. Aktif Nano Fiber Selüloz Elde Edilmesi	30
2.6. Karboksi Metil Selüloz Eldesi.....	30
2.7. Kimyasal İçeriklerin Belirlenmesi.....	30
2.8. Filmlerin Elde Edilmesi	32
2.8.1. TFA Bazlı Filmlerin Üretilmesi.....	32
2.8.1.1. Saf Filmlerin Elde Edilmesi.....	32
2.8.1.2. Gliserol Katkılı Filmlerin Elde Edilmesi	33
2.8.1.3. Selüloz Nano kristal Katkılı Filmlerin Elde Edilmesi	34
2.8.1.4. PVA Katkılı Filmlerin Hazırlanması	35
2.8.2. Su Bazlı Filmlerin Hazırlanması.....	36
2.8.2.1. Saf Filmlerin Elde Edilmesi.....	36

2.8.2.2. Selüloz Nano Kristal Katkılı Filmlerin Hazırlanması.....	37
2.8.2.3. PVA Katkılı Filmlerin Hazırlanması	38
2.9. Aerojel Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi.....	39
2.9.1.Selüloz Aerojeller Hazırlanması	39
2.9.2. Karboksi Metil Selüloz Bazlı Aerojellerin Hazırlanması	39
3. KARAKTERİZASYONLAR.....	41
3.1. Selüloz Nano Kristal Karakterizasyonu	41
3.1.1. X-Ray Difraksiyonu (XRD).....	41
3.1.2. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM).....	42
3.1.3. Dinamik Işık Saçılımı (DLS)	42
3.1.4. Zeta Potansiyeli.....	43
3.1.5. Kondüktometrik Titrasyon.....	43
3.1.6. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	43
3.2. Filmlerin Karakterizasyonu.....	44
3.2.1. Taramalı Akustik Mikroskop (SAM).....	44
3.2.2. Çekme Testi	45
3.2.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	46
3.2.4. Sinkrotron Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (SR-μFTIR)	47
3.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	48
3.2.6. Fiziksel Test	48
3.2.7. Polarimetrik Analiz	49
3.2.8. İstatistiksel Analiz.....	49
3.3. Aerojellerin Karakterizasyonu	49
3.3.1. Basma Testi.....	49
3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	50
3.3.3. İzolasyon Testi	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	52
4.1. Ham Madde Analizleri	52
4.1.1 Kimyasal Bileşenlerin Belirlenmesi	52
4.1.2 Ham Maddelerin FTIR Analizi	54
4.2. Selüloz Nano Kristal Karakterizasyonu	57
4.2.2. X-ışını Kırınımı Difraktogramı (XRD)	57
4.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM).....	59
4.2.4. Dinamik Işık Saçılımı	61
4.2.5. Zeta Potansiyeli.....	62
4.2.6. Kondüktometrik Titrasyon.....	64
4.2.8. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi	65

4.3. Filmlerin Karakterizasyonu.....	67
4.3.1. Taramalı Akustik Mikroskopisi.....	67
4.3.2. Çekme Test Sonuçları	77
4.3.2.1. TFA Bazlı Filmlerin Mekanik Davranışları.....	77
4.3.2.2. Su Bazlı Filmlerin Mekanik Davranışları	78
4.3.3. Sinkrotron Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (SR-μFTIR) Spektroskopisi Ölçümleri	83
4.3.3.1. Su Bazlı Saf Filmlerin Yapısal Özellikleri	83
4.3.3.2 TFA Bazlı Saf Filmlerin Yapısal Özellikleri	86
4.3.3.3 Su ve TFA Bazlı Saf Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Kıyaslanması	87
4.3.3.4 Su Bazlı Kenevir Lif -PVA Kompozit Filmlerin Yapısal Özellikleri.....	90
4.3.3.5 TFA' Bazlı Kenevir-PVA Kompozit Filmlerin Yapısal Özellikleri	91
4.3.3.6. Su ve TFA Bazlı Saf Filmlerin Temel Bileşen Analiz Sonuçları	92
4.3.3.7. Su ve TFA Bazlı Kenevir Lifi -PVA kompozit filmlerinin Temel Bileşen Analiz Sonuçları.....	93
4.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	94
4.3.5. Fiziksel Testler.....	97
4.3.6. Optik Ölçümler	97
4.4 Aerojellerin Karakterizasyonu	101
4.4.1. CMC Tabanlı ve Kil Katkılı Aerojel Örneklerinin Görsel Karşılaştırması ...	101
4.4.2. CMC Tabanlı ve Kil Katkılı Aerojel Örneklerin Basma Testi Sonuçları	102
4.4.3. CMC Tabanlı ve Kil Katkılı Aerojel Örneklerin Yapısal Özelliklerinin Tanımlanması.....	104
4.4.4. CMC Tabanlı ve Kil Katkılı Aerojel Örneklerin İzolasyon Test Sonuçları ..	107
5. SONUÇLAR VE GELECEK.....	115
6. KAYNAKLAR	120

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%: yüzde

°C: santigrat derece

AFM: Atomik Kuvvet Mikroskobu

CMC: Karboksimetil Selüloz

CNC: Selüloz Nanokristal

DLS: Dinamik Işık Saçılımı

gr: Gram

Mm: milimetre

MW: miliwatt

PVA: Polivinil Alkol

Rpm: dakikadaki tur sayısı

SAM: Taramalı Akustik Mikroskopi

SR-µFTIR: Sinkrotron Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

T- TFA: Trifloroasetik Asit

TBA: Temel Bileşenler Analizi

W-Water: Distile Su

XPS: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

XRD: X-Işını Kırınımı

TABLO DİZİNİ

Tablo 1. Farklı Ham Madde Kaynaklarının Kimyasal Bileşim Dağılım Oranları	13
Tablo 2. Biyoplastik ve Kompozit Malzemelerin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Test Standartları	21
Tablo 3. TFA Bazlı Saf Filmlerin Kompozisyonları	32
Tablo 4. TFA Bazlı Gliserol Katkılı Filmlerin Kompozisyonları	33
Tablo 5. TFA Bazlı CNC Katkılı Filmlerin Kompozisyonları	35
Tablo 6. TFA Bazlı PVA Katkılı Filmlerin Kompozisyonları	36
Tablo 7. Su Bazlı Saf Filmlerin Hazırlama Şartları	37
Tablo 8. Su Bazlı Selüloz Nano Kristal Katkılı Filmlerin Hazırlama Şartları	38
Tablo 9. Su Bazlı PVA Katkılı Filmlerin Hazırlama Şartları	39
Tablo 10. Farklı Kil Bileşimleri İçeren Karboksimetil Selüloz Aerojellerin Kompozisyonları	41
Tablo 11. Kimyasal Bileşenlerin Oranları	53
Tablo 12. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizinden Elde Edilen Veriler	58
Tablo 13. Selüloz Nano Kristallerinin (CNC) Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Belirlenen Boyutsal Özellikleri: Uzunluk, Çap ve Boy/En (Aspect Ratio) Oranları	60
Tablo 14. AFM Analiziyle Belirlenen Selüloz Nano Kristallerinin (CNC) Boyut Parametreleri	60
Tablo 15. Selüloz Nano Kristallerinin (CNC) Sulu Süspansiyonuna ait DLS Analiz Sonuçları	62
Tablo 16. Selüloz Nano Kristallerinin (CNC) Sulu Süspansiyonuna ait Zeta Potansiyeli, İletkenlik, Ölçüm Kalitesi ve Elektroforetik Dağılıma İlişkin İstatistiksel Veriler	63
Tablo 17. Yüksek Çözünürlüklü XPS Analizi ile Belirlenen Selüloz Nano Kristal Yüzey Element Dağılımı ve Kimyasal Bağ Atamaları	66
Tablo 18. CNC Örneğinin S2p Dar Bant XPS Spektrumunun Pik Ayırıştırma Sonuçları	67
Tablo 19. Kenevir ve Katkılı Filmlerin Formülasyonları ve Akustik Empedans (MRayl) Değerleri	69
Tablo 20. Maydanoz ve Katkılı Filmlerin Formülasyonları ve Akustik Empedans (MRayl) Değerleri	71
Tablo 21. Ananas ve Katkılı Filmlerin Formülasyonları ve Akustik Empedans (MRayl) Değerleri	72
Tablo 22. Ceviz Kabuğu ve Katkılı Filmlerin Formülasyonları ve Empedans Değerleri	74
Tablo 23. Biyoplastik Filmlerin Formülasyonları ve Akustik Empedans (MRayl) Değerleri	75
Tablo 24. TFA Bazlı Saf Biyoplastik Filmlerin Kalınlık, Çekme Dayanımı ve Kopma Uzaması Değerleri	77
Tablo 25. Su Bazlı Tempo Okside Selüloz (W-F-Selüloz), Kenevir selüloz (W- Selüloz) Biyoplastik Filmler ile Kalınlık, Çekme Dayanımı ve Kopma Uzaması Değerleri	78
Tablo 26. Su Bazlı Saf Biyoplastik Filmler ile Selüloz Nanokristal Katkılı Biyoplastik Filmler ile Kalınlık, Çekme Dayanımı ve Kopma Uzaması Değerleri	79
Tablo 27. Elde Edilen Filmlerin Su Çözünürlüğü Değerleri	97
Tablo 28. CMC Matrisli ve Halloysit Katkılı Aerojellerin Aerojellerin Zamana Bağlı Yüzey Sıcaklık Değişimleri (Termal Kamera Ölçümleri, °C)	108

Tablo 29. CMC Matrisli ve Kaolin Katkılı Aaerjellerin Aaerjellerin Zamana Bağlı Yüzey Sıcaklık Değişimleri (Termal Kamera Ölçümleri, °C).....	110
Tablo 30 : CMC Matrisli ve Laponit Katkılı Aaerjellerin Zaman Bazlı Yüzey Sıcaklık Değişimleri (Termal Kamera Ölçümleri, °C)	112
Tablo 31. CMC Matrisli ve Farklı Kil Katkıları İçeren Aaerjellerin Isıtma Süresine Bağlı Yüzey Sıcaklıkları (°C).....	114



ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1. Pasifik Okyanusu'nda Oluşan Çöp Alanı (The Ocean Cleanup, 2024)	2
Şekil 2. Lignoselülozik Biyokütlenin Organizasyonu (Potters vd., 2010)	4
Şekil 3. Beta 1-4 Glukozidik Bağ Gösterimi	5
Şekil 4. Selüloz Zincir Yapısı (Tayeb vd., 2018)	6
Şekil 5. Selülozun Kristal Yapısı (Tayeb vd., 2018)	7
Şekil 6. Hemiselüloz Yapısı (Hu vd., 2020)	8
Şekil 7. Lignin Yapısı (Duval., 2014).....	9
Şekil 8. Selüloz Mikro fibrillerin Amorf ve Kristal Bölgelerine Dayalı Olarak Selüloz Nanofiber (CNF) ve Selüloz Nano kristal (CNC) Elde Edilme Prensibi (Masilompane vd., 2022)	10
Şekil 9. Selüloz Fibril Yapı Ayrıntıları (Yi vd., 2020)	12
Şekil 10. Bruker Vertex 70v FTIR Spektrometresi (Hyperion 3000 IR-Görünür Bölge Mikroskobu).....	17
Şekil 11. Toz Haline Getirilmiş Lignoselülozik Ham Maddeler	26
Şekil 12 . Lignoselülozik Biyokütleden Selüloz Ekstraksiyon Aşamaları	27
Şekil 13. Maydanoz Sapından Selüloz Ekstraksiyon Aşamaları	28
Şekil 14. Ananas Yapraklarından Selüloz Ekstraksiyon Aşamaları	28
Şekil 15. Ceviz Kabuklarından Selüloz Ekstraksiyon Aşamaları.....	28
Şekil 16. Kenevir Lifinden Selüloz Ekstraksiyon Aşamaları	29
Şekil 17. 300 x 300 Noktadan (0,6 mm X 0,6 mm alanda) Alınmış Akustik Empedans Değerlerinin Matlab ile Görselleştirme Aşamaları	45
Şekil 18. Filmlerin Mekanik Test Süreç Adımları.....	46
Şekil 19. Çekme Testi Çene Optimizasyonu	46
Şekil 20. Basma Test Düzenegi	50
Şekil 21. Termal Kamera (Unit Uti730E).....	51
Şekil 22. Farklı Lignoselülozik Biyokütle Kaynaklarının Hemiselüloz, Lignin ve Selüloz İçeriklerinin Karşılaştırılması	53
Şekil 23. Kenevir Lif Ham Madde, Selüloz, Lignin, Hemiselüloz FTIR Sonuçları.....	54
Şekil 24. Maydanoz Sapı, Ananas Yaprığı, Ceviz Kabuğu ve Kenevir Lifinden Ekstrakt Edilen Selüloz Örneklerine Ait FTIR Spektrumları	55
Şekil 25. Farklı Selüloz Kaynaklarının FTIR Karakterizasyon Verilerine Göre Yapılan Temel Bileşenler Analizi (TBA) Sonuçları	56
Şekil 26. Selülozun Nano Kristalin X-Işını Kırınımı Difraktogramı (XRD)	57
Şekil 27. Selüloz Nano Kristallerinin (CNC) Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Elde Edilen Topografik Yüzey Görüntüsü (Ölçek Çubuğu: 500 nm).....	61
Şekil 28. CNC Süspansiyonunun Yüzey Sülfat Grubu Miktarının Belirlenmesine Yönelik İletkenlik Titrasyonu Eğrisi	64
Şekil 29. Selüloz Nano Kristalin X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Sonuçları.....	65
Şekil 30. Selüloz Nano Kristallerine (CNC) ait S2p Bölgesinin Yüksek Çözünürlüklü XPS Spektrumu.....	66
Şekil 31. Kenevir Film (%3), Kenevir (%3) + Gliserol (%3) Film ve Kenevir (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Morfolojisi	68
Şekil 32. Kenevir Film (%3), Kenevir (%3) + Gliserol (%3) Film ve Kenevir (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Empedans Filigran Kıyaslamaları	68
Şekil 33. Maydanoz (%3), Maydanoz (%3) +Gliserol (%3) ve Maydanoz (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Morfolojisi	70

Şekil 34. Maydanoz Film (%3), Maydanoz (%3) + Maydanoz (%3) Film ve Maydanoz (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Empedans Filigran Kıyaslamaları	71
Şekil 35. Ananas Yaprığı (%3), Ananas Yaprığı (%3) + Gliserol (%3) ve Ananas Yaprığı (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Morfolojisi	72
Şekil 36. Ananas Film (%3), Ananas (%3) + Gliserol (%3) ve Ananas (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Empedans Filigran Kıyaslamaları	72
Şekil 37. Ceviz Kabuğu (%3), Ceviz Kabuğu (%3) + Gliserol (%3) ve Ceviz Kabuğu (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Morfolojisi	73
Şekil 38. Ceviz Kabuğu (%3), Ceviz Kabuğu (%3) + Gliserol (%3) ve Ceviz Kabuğu (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Empedans Filigran Kıyaslamaları	74
Şekil 39. Farklı Oranlarda CNC İçeren Kenevir Biyoplastik Filmlerin Akustik Empedans Topografyası ve Histogramları	76
Şekil 40. Suda Elde Edilen Kenevir Lifi, Ananas Yaprakları ve Maydanoz Sapı Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Spektralar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd., 2024)	83
Şekil 41. Suda Elde Edilen Kenevir Lifi, Ananas Yaprakları ve Maydanoz Sapı Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (600 cm^{-1} - 2000 cm^{-1}) (Spektralar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd.,2024)	85
Şekil 42. TFA'da Elde Edilen Kenevir Lifi, Ananas Yaprakları, Maydanoz Sapı ve Ceviz Kabuğu Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Spektralar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd.,2024)	86
Şekil 43. TFA ve Suda (650 cm^{-1} - 1800 cm^{-1}) Elde Edilen Kenevir Lifi, Ananas Yaprakları, Maydanoz Sapı ve Ceviz Kabuğu Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Aras vd., 2024)	87
Şekil 44. TFA ve Suda (1900 cm^{-1} - 1600 cm^{-1}) Elde Edilen Kenevir Lifi, Ananas Yaprakları, Maydanoz Sapı ve Ceviz Kabuğu Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Spektralar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd., 2024)	88
Şekil 45. TFA ve Suda (650 cm^{-1} - 1800 cm^{-1}) Elde Edilen Maydanoz Sapı Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Aras vd., 2024)	88
Şekil 46. Suda Elde Edilen Kenevir Lifi-PVA Kompozit Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Spektrumlar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd., 2024)	90
Şekil 47. TFA'da Elde Edilen Kenevir Lifi-PVA Kompozit Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Spektrumlar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd.,2024)	91
Şekil 48. Su ve TFA Bazlı Kenevir Lifi, Ananas Yaprığı, Maydanoz Sapı ve Ceviz Kabuğu Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumlarına Ait TBA Sonuçları (Aras et al., 2024) ..	93
Şekil 49. Kenevir- PVA Kompozit Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumlarına Ait TBA Sonuçları (Aras et al., 2024)	94
Şekil 50 . T-Kenevir, W-Kenevir, W-Kenevir+CNC1, W-Kenevir+CNC3, W-Kenevir +CNC5, W-Kenevir+CNC10, W-Kenevir+CNC15 Filmlerinin Termogramları	96
Şekil 51. T-Kenevir, W-Kenevir, W-Kenevir+CNC1, W-Kenevir+CNC3, W-Kenevir+CNC5, W-Kenevir+CNC10, W-Kenevir+CNC15 Filmlerinin Termogravimetrik (DTG) Eğrileri	96
Şekil 52. Farklı CNC Oranlarına Göre Stokes Parametre Değişimleri (a) S_0 , b) S_1 , c) S_2 ve d) S_3	99
Şekil 53. Azimut Açısı Değişimi	99
Şekil 54. Poincare Küresi Üzerinde Farklı CNC Oranlarına Sahip Filmlerin Polarizasyon Durumunun Gösterimi	100
Şekil 55. Halloysit Katkılı %0,8 Cmc Aerojel Numuneleri	101

Şekil 56. Kaolin Katkılı %0,8 CMC Aerojel Numuneleri	101
Şekil 57. Laponit Katkılı %0,8 CMC Aerojel Numuneleri	101
Şekil 58. CMC ve Halloysit Aerojel Örneklerinin Gerilme–Şekil Değişirme (Stress–Strain) Eğrileri	102
Şekil 59. CMC ve Kaolin Aerojel Örneklerinin Gerilme–Şekil Değişirme (Stress–Strain) Eğrileri	103
Şekil 60. CMC ve Laponit Aerojel Örneklerinin Gerilme–Şekil Değişirme (Stress–Strain) Eğrileri	103
Şekil 61. CMC Matrisli ve Halloysit İçerikli Aerojellerin FTIR Analizi.....	104
Şekil 62. CMC Matrisli ve Kaolin İçerikli Aerojellerin FTIR Analizi.....	105
Şekil 63. CMC Matrisli ve Laponit İçerikli Aerojellerin FTIR Analizi	106
Şekil 64. CMC Matrisli ve Halloysit Katkılı Aerojellerin Isıtma Süresine Bağlı Yüzey Sıcaklık Değişimlerinin Karşılaştırılması	108
Şekil 65. CMC Matrisli ve Kaoline Katkılı Aerojellerin Isıtma Süresine Bağlı Yüzey Sıcaklık Değişimlerinin Karşılaştırılması	110
Şekil 66. CMC Matrisli ve Laponit Katkılı Aerojellerin Isıtma Süresine Bağlı Yüzey Sıcaklık Değişimlerinin Karşılaştırılması	112
Şekil 67. CMC Matrisli ve Farklı Kil Katkıları (H Serisi: Halloysit, K Serisi: Kaolin, L Serisi: Laponit) İçeren Aerojellerin 30 Dakikalık Isıtma Süresi Sonunda Ölçülen Yüzey Sıcaklıklarının Karşılaştırılması.....	113

1. GİRİŞ

Geleneksel plastikler, petrokimya endüstrisi ürünleri olarak monomerlerden üretilen sentetik polimerlerdir. Düşük maliyetleri, kolay işlenmeleri ve hafif olmaları nedeniyle birçok alanda kullanılırlar. Yaygın kullanımları ve birçok sektörde ihtiyaç duyulması, onları insan hayatının vazgeçilmez bir parçası haline getirmiştir (Ali vd., 2021, Andrady vd., 2009). Bu nedenle plastik üretimi önemli ölçüde artmış ve 2023 yılında plastik üretimi dünya çapında 413,8 milyon tonun üzerine çıkmıştır (Plastics Europe, 2024).

Plastik üretiminin yaklaşık %90,2 fosil bazlı olup sadece %8,3 geri dönüştürülmüş ve %1,5 biyo bazlı plastiklerden oluşmaktadır (Plastics Europe, 2022). Mevcut durumda üretiminin 2035 yılında 800 milyon tona ve 2050 yılında 1600 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (Plastics Europe, 2022). Tüm bu özelliklerine rağmen plastiğin geri dönüşümü ve biyolojik olarak parçalanması zordur. Dünya çapında üretilen plastiğin yalnızca %20'si geri dönüştürülmektedir (Millican ve Agarwal 2021; Thunman vd., 2019). Plastiğin düşük geri dönüştürülebilirlik oranı nedeniyle birçok çevresel sorun ortaya çıkmaktadır. Örneğin; Küresel ısınma (Ford vd., 2022), ekolojik eko toksisite (Rodriguez vd., 2023), fotokimyasal oksidasyon (Romera-Castillo vd., 2023; Andrady vd., 2022; Shi vd., 2022), asitlenme (Romera-Castillo vd., 2023; Doney vd., 2020) ve ötrofikasyon (Zhang vd., 2020; Chislock vd., 2013), insanlar için toksisite (Ghaffar vd., 2022; Campanale vd., 2020; Danh ve Hoi 2019; Kumar 2018) ve ozon tabakasının incilmesi (Morales-Méndez ve Silva 2018) bu sorunlar arasındadır. Geri dönüştürülemeyen plastik atıklar denizlerde ve okyanuslarda yüzyıllarca var olabilir. Bir araştırmaya göre, okyanuslarda her yıl yaklaşık 8 milyon ton plastik atık birikiyor. 2023 yılında UNESCO tarafından yayınlanan rapora göre Pasifik Okyanusunda yaklaşık 5,25 trilyon parça plastik bulunduğu tahmin edilmektedir (UNESCO raporu 2023). Bu plastik çöp alanı yaklaşık 1,6 milyon

kilometrekarelik alan kaplamaktadır. Eğer önlem alınmazsa, bu plastik atıklar 2030 yılında iki katına, 2050 yılında ise dört katına çıkması beklenmektedir. 2050 yılına kadar okyanusların balıktan (ağırlıkça) daha fazla plastik içermesi anlamına gelmektedir (UNESCO raporu 2023).



Şekil 1. Pasifik Okyanusu'nda Oluşan Çöp Alanı (The Ocean Cleanup, 2024)

Petrol bazlı plastikler için bir diğer sorun ise ekonomiye olan etkisidir. Plastik malzemenin %95'inin tek bir kullanımdan sonra ekonomide 80-120 milyar ABD doları maliyetle kaybolduğu tahmin ediliyor. Bu yüksek ekonomik maliyete çevresel zarar da eklendiğinde, başka bir büyük sorun ortaya çıkmaktadır (Ellen MacArthur Vakfı, 2021). Ayrıca plastiklerin üretiminde kullanılan plastikleri daha esnek, dayanıklı ve şeffaf hale getiren katkı maddeleri (çokça tartışılan bisfenol A [BPA] ve ftalat adı verilen bir kimyasal sınıfı gibi) plastiklerden sızarak yiyeceklerimize, suyumuz ve vücudumuza karıştığı yönündeki kanıtlardan endişelerinde beraberinde getirmiştir. Araştırmacılar özellikle bu kimyasalların çocuklar üzerindeki etkileri ve sürekli birikimin gelecek nesiller için ne anlama geldiği konusunda endişelenmektedirler (Ellen MacArthur Vakfı, 2021).

Bu sorunlara çözüm olarak Avrupa Biyoplastikler Derneği, petrokimyasal plastiklerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerini azaltmak için potansiyel bir çözüm olarak

Biyoplastik terimini tanımladı. European Bioplastics 'e göre biyoplastikler, biyobazlı biyolojik olarak bozunabilir plastikler olarak ifade edilmiştir. Biyobazlı tanımı, malzeme veya ürünün biyokütleden (bitkiler veya hayvanlar) türetildiği anlamına gelir. Biyobozunabilirlik ise, çevresel mikroorganizmaların malzemeleri su, karbondioksit ve kompost gibi doğal maddelere dönüştürdüğü kimyasal bir süreç olarak tanımlanmaktadır (Plastics Europe, 2022).

Biyoplastiklerin bu çevresel avantajları nedeniyle her geçen gün popülerliğini artırmakta ve her yıl büyümeye devam etmektedir. Araştırmacılar, biyoplastiklerin 2030 yılına kadar nüfusun %40'ını oluşturacağını belirtmektedir. Bu durumda biyoplastiklerin pazar payının gelecekte yaklaşık 324 milyar dolara ulaşması beklenmektedir (Barrett 2021). Yeniliklere ve beklentilere uyum sağlamak ne kadar önemli olsa da bu değişimin getirdiği yüksek üretim maliyetleri biyoplastik endüstrisi için büyük bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Biyoplastiklere olan talebin artmasına rağmen, pahalı üretimleri daha geniş kullanımlarının önündeki en büyük engel olmaya devam etmektedir (Rosenboom vd., 2022; Coppola vd., 2021; Ibrahim vd., 2021).

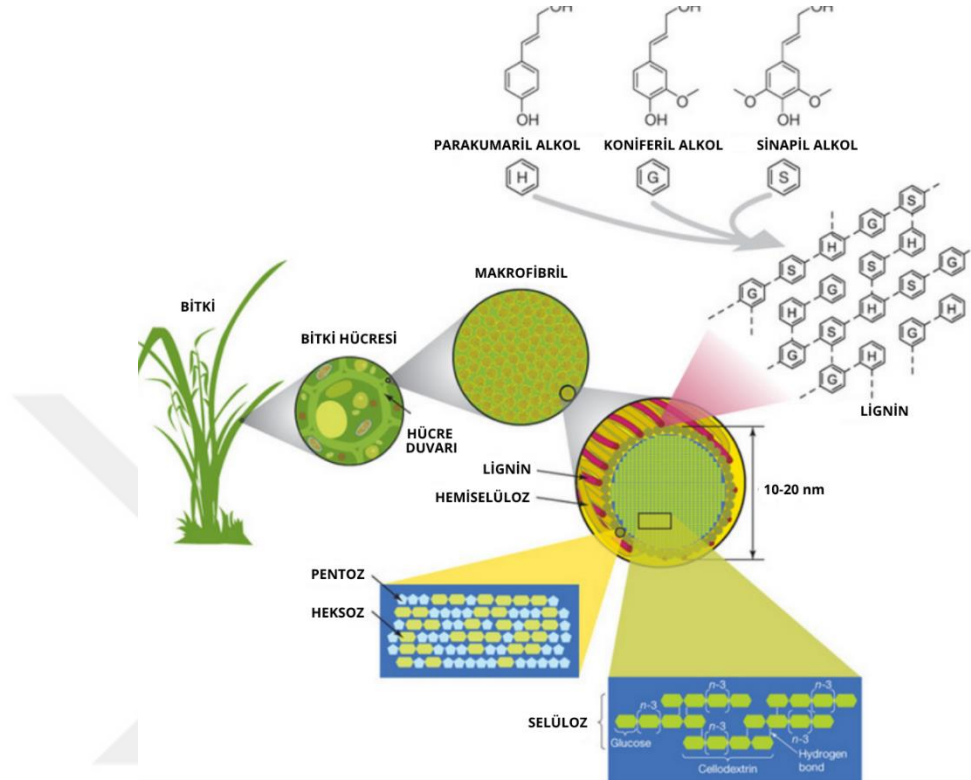
Biyoplastik üretiminde maliyetlerin en kritik unsuru hammadde maliyetidir (Rosenboom vd., 2022; Coppola vd., 2021; Ibrahim vd., 2021; Abe vd., 2021). Bu maliyetleri azaltmak amacıyla lignoselülozik kaynaklar, düşük fiyatları ve geniş bulunabilirlikleri sayesinde öne çıkmaktadır (Abe vd., 2021; Zhao vd., 2023; Jabri vd., 2023).

1.1.Lignoselülozik Kaynaklar

Lignoselüloz biyokütle, dünyada bulunan en bol yenilenebilir kaynaktır. Bu biyokütle; bitkilerin köklerinden, yapraklarına, saplarına ve meyvelerine kadar tüm canlı bitkilerin iskeletini oluşturur (Cai vd., 2017; Akhtar vd., 2016; Loow vd., 2015).

Lignoselülozik biyokütle (Şekil 2), polisakkaritler (selüloz ve hemiselüloz) ile bir aromatik polimer olan ligninden oluşur. Bu üç doğal polimerin (selüloz, hemiselüloz ve

lignin) her bitkideki oranı; biyokütlenin türüne, yaşına ve yetiştirme koşullarına göre değişmektedir (Ricciardi vd., 2022; Baruah vd., 2022; Menon ve Rao, 2012; Fan vd., 2005).

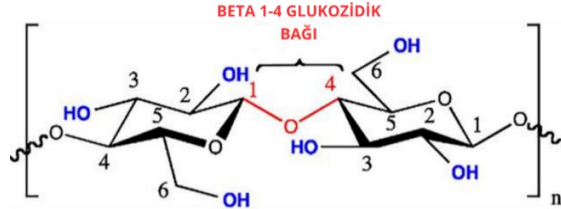


Şekil 2. Lignoselülozik Biyokütlenin Organizasyonu (Potters vd., 2010)

Lignoselülozik kaynaklarından elde edilen selülozik bileşenler, ekolojik, biyolojik olarak parçalanabilir olması ve bol miktarda bulunmaları nedeniyle dikkat çekmektedir (Qasim vd., 2021). Bu kaynaklar, plastik endüstrisinde petrokimyasal malzemelere olan bağımlılığı azaltma potansiyeli taşımaktadır (Rosenboom vd., 2022; Nanda vd., 2022). Lignoselüloz biyokütlenin geleneksel plastıklere alternatif olarak düşünülmesinin başlıca nedenleri, ucuz olmaları ve dünyada bol miktarda bulunan yenilenebilir malzemeler olmalarıdır (Yousuf vd., 2020). Tarımsal artıklar, evsel katı atıklar, ormancılık artıkları vb. lignoselüloz biyokütlelerinin başlıca kaynaklarıdır (Sharma vd., 2022; Abo vd., 2019; Brodin vd., 2017).

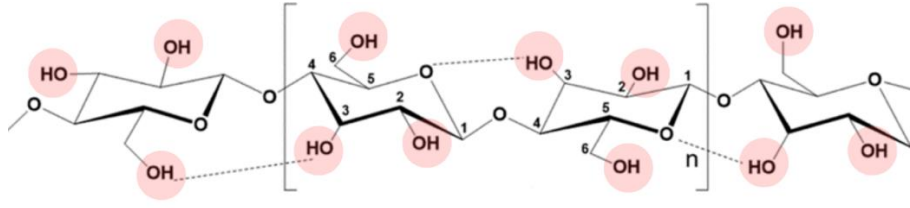
Lignoselüloz malzemeler yapılarında üç temel polimere sahiptir, bunlar hemiselüloz ($(C_5H_8O_4)_n$), selüloz ($(C_6H_{10}O_5)_n$) ve lignin [$C_9H_{10}O_3$] ($(OCH_3)_{0,9-1,7}$]'dir (Şekil 2).

1.1.1. Selüloz



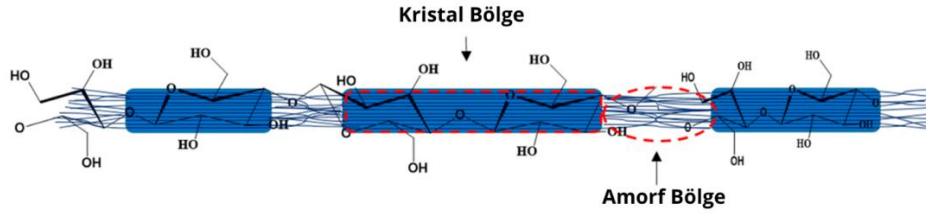
Şekil 3. Beta 1-4 Glukozidik Bağ Gösterimi

Selüloz 1,4-anhidro-D-glukoz birimlerinden oluşan (Şekil 3), her birimin komşularına göre 180'derece büküldüğü yüksek moleküler ağırlıklı doğrusal bir homopolimerdir. (Hidroksil grupları ve bitişik halka moleküllerinin oksijenleri arasındaki zincir içi hidrojen bağı, bağlantıyı stabilize eder ve selüloz zincirinin doğrusal konfigürasyonu ile sonuçlanır). Selülozun tekrar eden birimi, selobiyoz olarak bilinen bir glikoz dimeridir. Monomerler, yoğunlaşma reaksiyonu ile birbirine bağlanır, böylece glikozidik oksijen köprüleri şeker halkalarına katılır. Selüloz, doğal olarak, tek tek zincir oluşturan liflerin kümeleri olarak oluşur; normalde yaklaşık 36 ayrı selüloz molekülü, mikro fibriller adı verilen daha büyük birimler halinde paketlenen temel fibriller halinde bir araya toplanır ve bunlar daha sonra normal selüloz liflerine birleştirilir. Biyosentez sırasında, selüloz zincirleri, biyosentez koşullarının gerektirdiği gibi farklı paketlenme düzenlemelerinde bulundukları için kaynağa bağlı olarak 2-20 nm çap aralığında mikro fibrillerde toplanır (Şekil 2) (Flayyih ve Al-Jawhari, 2020; Moon vd., 2011; Sharma vd., 2019; Trache vd., 2017).



Şekil 4. Selüloz Zincir Yapısı (Tayeb vd., 2018)

Doğada, selüloz zincirleri, ahşap selülozda yaklaşık 10,000 glikoz birimi ve doğal selüloz pamuğunda 15,000 polimerizasyon (DP) derecesine sahiptir. Doğal olarak, bu yapısal malzeme, selüloz lifleri oluşturmak üzere birbirine bağlanan mikro lifler olarak organize edilmiştir. Her monomer üç grup hidroksil taşır (Şekil 4). Bu nedenle, bu hidroksil gruplarının ve bunların hidrojen bağları oluşturma yeteneklerinin, kristal yapının yönlendirilmesinde ve ayrıca selülozun fiziksel özelliklerinin yönetilmesinde önemli bir rol oynadığı açıktır. Selüloz mikro fibrillerinin biyosentezi, selüloz üreten organizmaya oldukça spesifik olan çok aşamalı bir süreci içerir. Bu süreçteki varyasyonlar morfolojiyi, en boy oranını, kristallliği ve sonuçta ortaya çıkan mikro fibril kristal yapısını değiştirebilir. Biyosentez sırasında, Van der Waals ve bitişik moleküllerin oksijenleri arasındaki hidroksil grupları ve oksijenler arasındaki moleküller arası hidrojen bağları, daha büyük mikro fibriller halinde (5-50 nm çapında ve birkaç mikron uzunluğunda) daha da kümelenen temel fibrilleri oluşturan çoklu selüloz zincirlerinin paralel istiflenmesini destekler. Zincir içi ve zincirler arası hidrojen bağlama ağı, selülozu nispeten kararlı bir polimer yapar ve selüloz fibrillerine yüksek eksenel sertlik verir. Bu selüloz fibrilleri içinde selüloz zincirlerinin oldukça düzenli (kristal) bir yapıda düzenlendiği bölgeler ve düzensiz (amorftir) bölgeler bulunur. Selüloz fibrilleri içindeki bu kristalli ve amorf alanların yapısı ve dağılımı henüz düzeltilmemiştir. Bununla birlikte, özütlenen, selüloz nano kristalleri (CNC) ile sonuçlanan selüloz mikro fibrilleri içinde bulunan bu kristalin bölgelerdir (Şekil 5) (Flayyih ve Al-Jawhari, 2020; Sharma vd., 2019; Trache vd., 2017; Moon vd., 2011).



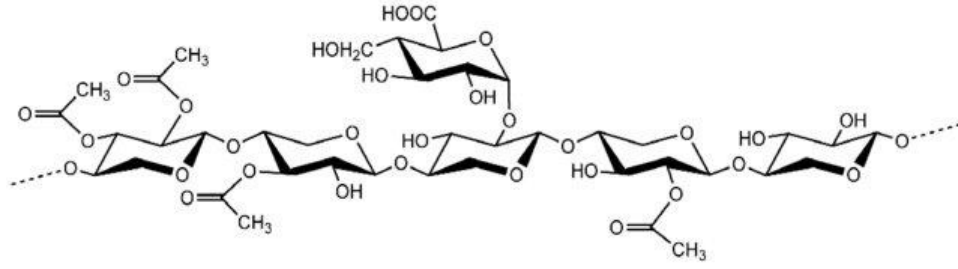
Şekil 5. Selülozun Kristal Yapısı (Tayeb vd., 2018)

1.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, neredeyse tüm karasal bitki hücre duvarlarında selülozla birlikte bulunan arabinoksilanlar gibi bir dizi hetero polimerden (matris polisakkaritleri) biridir. Selüloz kristalimsi, güçlü ve hidrolize karşı dirençli iken, hemiselülozlar rastgele, amorf bir yapıya ve çok az fiziksel güce sahiptir. Kimyasal yapısı Şekil 6’da gösterilmiştir.

Seyreltik asit/baz ve hemiselülaz enzimi tarafından kolayca hidrolize edilirler. Selüloz 7,000–15,000 glikoz molekülü birimi barınırken hemiselülozlar, 500-3,000 glikoz biriminden oluşan daha kısa zincirlerden oluşur. Ek olarak, hemiselüloz dallanmış polimerler olabilirken selüloz dallanmamış olabilir (Geng vd., 2019; Farhat vd., 2017; Wang vd., 2017)

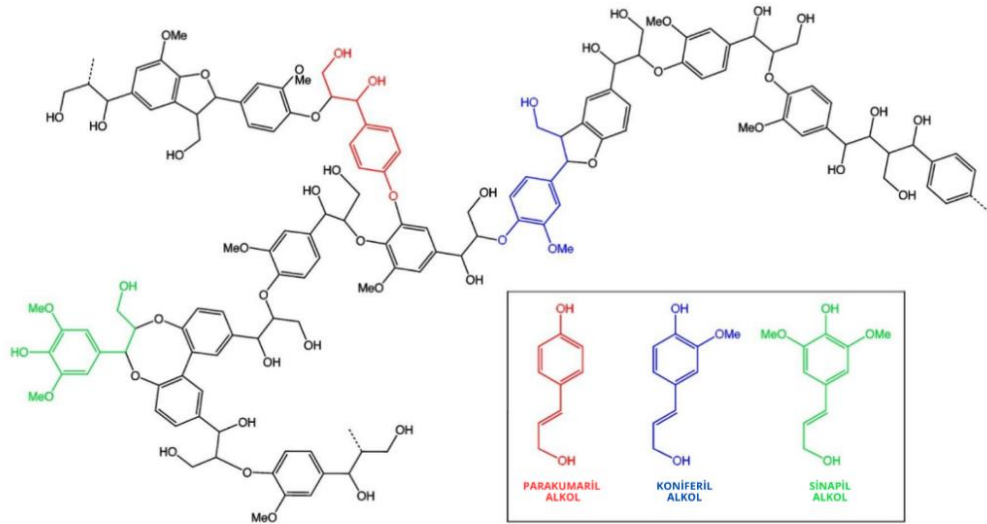
- Bitki hücre duvarlarındaki selüloz ile hemiselüloz hücre duvarını güçlendirmeye yardımcı olur.
- Hemiselüloz bileşiği, selüloz mikro fibrillerinin çapraz bağlanmasını sağlayarak selüloz ile etkileşime girer.
- Hemiselüloz, oluşumu sırasında hücre duvarındaki boşlukları yerleşir ve selüloz fibrillerinin etrafında destek sağlar.
- Hemiselüloz, birincil olarak ikincil katmanlarda bulunan selülozun aksine, bitki hücresinin orta tabakasına hakimdir. Bu, hemiselülozun bitki hücresinin dış katmanlarındaki selüloz için orta zemin desteği sağlamasına izin verir.



Şekil 6. Hemiselüloz Yapısı (Hu vd., 2020)

1.1.3. Lignin

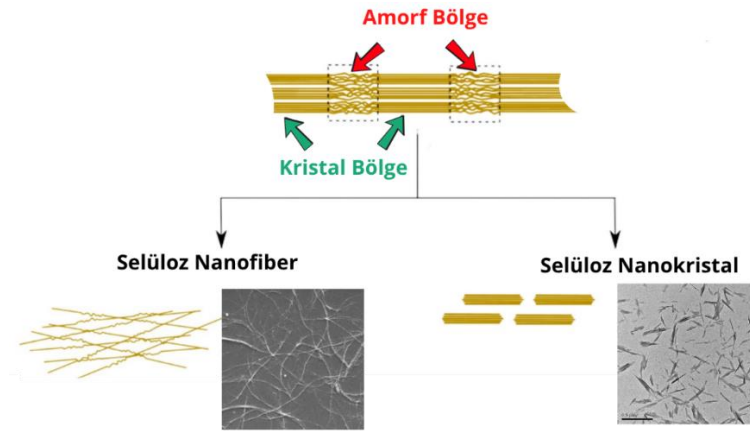
Lignin, hemiselüloz moleküllerinin yan gruplarına kovalent olarak bağlanarak selüloz mikro fibrillerini çevreleyen karmaşık bir matris oluşturur. Çapraz bağlar hücre duvarına mekanik dayanıklılık kazandırır ve bitkinin bir bütün olarak uzamasına olanak tanır. Hücre duvarı güçlü karbon-karbon (C-C) ve eter (C-O-C) bağları oluşturur (Mooney vd., 1998). Lignin, lignollerin bir araya gelmesiyle oluşan heterojen ve amorf yapılardan oluşan karmaşık bir polimerdir. Heterojenliği, çeşitli çapraz bağlantılardan kaynaklanır. Lignoller, Şekil 7'de gösterildiği gibi fenil propandan türetilen üç ana tiptedir: Parakumaril alkol (4-hidroksifenil propan), Koniferil alkol (4-hidroksi-3-metoksifenil propan), Sinapil alkol (3, 5-dimetoksi-4-hidroksifenil propan), Koniferil alkol (G) guaiakol olarak adlandırılır, Sinapil alkol (S) siringil olarak adlandırılır ve Parakumaril alkol (H) 4-hidroksifenildir (Naseem vd., 2016; Li vd., 2015; Pasangulapati vd., 2012; Qu vd., 2011).



Şekil 7. Lignin Yapısı (Duval., 2014)

1.2.Selülozun Sınıflandırılması

Nanoselülozlar; kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde büyük ilgi gören yeni nesil nanomalzemedir. Nanoselüloz, hazırlanma tekniklerine bağlı olarak selüloz nano kristalleri (CNC), selüloz nano fibrilleri (CNF) ve bakteriyel selüloz olmak üzere üç ana gruba ayrılır (Kargarzadeh vd. 2017; Klemm vd., 2011). Selüloz mikro fibrillerin amorf ve kristal bölgelerinin seçici olarak ayrıştırılması prensibine dayalı olarak, amorf bölgelerin kısmen korunmasıyla selüloz nanofiberler (CNF), kristal bölgelerin izole edilmesiyle ise selüloz nanokristaller (CNC) elde edilmektedir (Masilompane vd., 2022).



Şekil 8. Selüloz Mikro fibrillerin Amorf ve Kristal Bölgelerine Dayalı Olarak Selüloz Nanofiber (CNF) ve Selüloz Nano kristal (CNC) Elde Edilme Prensibi (Masilompane vd., 2022)

Nanoselüloz üretimi için birçok farklı yöntem araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında; mekanik yöntem (Lee vd., 2009), TEMPO oksidatif yöntemi (Saito vd., 2009), iyonik sıvı yöntemi (Ma vd., 2011), enzimatik yöntem (Nie vd., 2018), sülfürik asit hidrolizi (Brito vd., 2012, Song vd., 2019), hidroklorik asit hidrolizi (Correa vd., 2010, Oun vd., 2015), fosforik asit hidrolizi (Shen vd., 2013), sülfürik asit/asetik asit karışımı ile yapılan hidroliz (Wang vd., 2020), derin ötektik çözücü (DES) işlemi (Yang vd., 2019) sıralanabilir.

1.2.1.Selüloz Nano Kristal (CNC)

Selüloz nano kristal üretimi iki aşamadan oluşur: ham maddenin ön işlemden geçirilmesi ve ardından selüloz nano kristallerine dönüştürülmesi için hidroliz işleminin uygulanması. Ham madde genellikle mum, esterler, hemiselüloz ve lignin gibi safsızlıklar içerir. Bu safsızlıklar, hidroliz işleminden önce alkali muamele (NaOH ile) veya ağartma teknikleri ile uzaklaştırılır. Temizlenen ham madde daha sonra asidik ortamda lifli selülozun amorf kısımları hidrolize edilir. Bu işlemde hidroklorik, maleik, sülfürik, fosforik, hidrobromik,

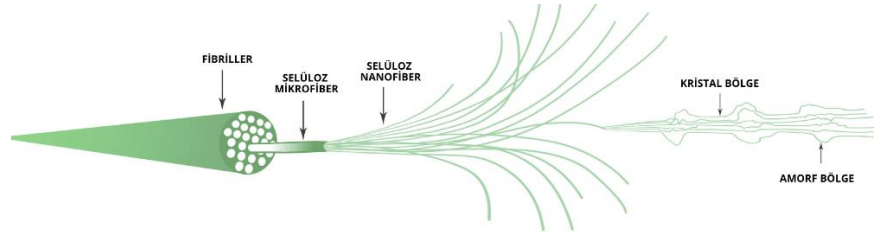
formik ve nitrik gibi çeşitli mineral asitler kullanılabilir (Wang vd., 2023; Kargarzadeh vd., 2012).

Amorf bölgelerdeki selüloz zincirlerinin asit ile hidrolizi, glikozidik oksijenin protonlanması ile başlar ve suyun katılımıyla glikozidik bağların kademeli olarak ayrılmasına neden olur. Hidroliz işlemi için en yaygın kullanılan asit sülfürik asittir; çünkü selülozu verimli şekilde parçalar ve CNC yüzeyinde sülfat yarı esterleri oluşturarak, CNC süspansiyonlarının elektrostatik itme nedeniyle suda kolloidal stabilitesini sağlar (Song vd., 2019; Brito vd., 2012). CNC'ler yaklaşık %54–88 oranında yüksek kristalliliğe sahip kısa çubuk, iğne veya whisker (çubukçuk) şeklindedir. Bu yapılar, çapları yaklaşık 2–20 nm, uzunlukları ise 100–500 nm arasında değişen izole kristallitlerdir (Wang vd., 2023; George ve Sabapathi, 2015; Kargarzadeh vd., 2012,). Özetle CNC'ler, yüksek en boy oranı, büyük özgül yüzey alanı, yüksek özgül mukavemet ve modül, bolluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik, reaktif yüzeyler ve bir yüzey aktif madde kullanıldığında çeşitli düşük polariteli çözücülerde kararlı süspansiyonlar yapma yeteneği gibi olağanüstü özellikler sergiler (Wu vd., 2010; Chang vd., 2009).

1.2.3. Selüloz Nano Fibril (CNF)

CNF üretimi genellikle mekanik parçalama öncesinde kimyasal bir ön işlem gerektirir. Mekanik işlemler arasında homojenizasyon, mikroakışkanlaştırma ve süper öğütme gibi teknikler bulunur. CNC ve CNF'lerin geometrik boyutları ile nihai özellikleri, kullanılan selülozik kaynak, hazırlama ve işleme koşulları ve uygulanan ön veya son işlemlerle doğrudan ilişkilidir. CNC'ler genellikle birkaç nanometre çapında olup uzunlukları 10–500 nm arasında değişirken, CNF'ler 3–50 nm çapında ve birkaç mikrometre uzunluğundadır (Lee 2018, Kargarzadeh vd., 2012). Selüloz lifi, moleküller arası hidrojen bağı yoluyla, daha büyük bir hemiselüloz mikrofiber yapısıyla birleşerek bir nanofiber oluşturmak üzere

iç içe geçen, makromoleküler, polisakkarit, sert bir zincirin beta–1,4 glikozidik bağından oluşan, oldukça kohesif, çok seviyeli bir yapıdır (Yi vd., 2020). Şekil 9’da lignoselülozdan selüloz nano fibrillerine fibrilasyon sürecini ve selüloz nano fibrillerinin içindeki kristal yapıyı göstermektedir.



Şekil 9. Selüloz Fibril Yapı Ayrıntıları (Yi vd., 2020)

1.3.Selüloz Kaynakları ve Bileşenleri

Selüloz, köken kaynağına göre odun bazlı, bitki bazlı (Remie, cotton, jute, hemp, flax, bagasse, biomass vb.) bakteri bazlı (Gram negatif ve Gram Pozitif), alg bazlı (Gri, Kahverengi, Kırmızı ve yeşil) ve Hayvansal (tunicate) olmak üzere beş kategoriye ayrılmaktadır (Seddiqi vd., 2021).

Lignoselülozik biyokütle kaynakları farklı oranlarda selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşimine sahiptir. Farklı lignoselülozik biyokütle kaynaklarına ait bileşim dağılım yüzdeleri Tablo 1’de detaylı olarak ifade edilmiştir (Yang vd., 2019; Moustafa vd., 2019; Miranda vd., 2018; Fortunati vd., 2016; Dungani vd., 2016; Zhou vd., 2016; Nagaraj vd., 2015; Lavoine vd., 2014; Salit, 2014; Shalwan ve Yousif, 2013; Ferrer, 2012; Khalil vd., 2012; Klemm vd., 2011; Jawaaid vd., 2011; Saxena vd., 2011; Xie vd., 2010; Müssig, 2010; Cardona vd., 2010).

Kaynak	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Fıstık Kabuğu	28,8	30,4	42,9
Ceviz Kabuğu	25,6	22,7	52,3
Çay Posası	30,20	19,9	40
Ayçiçeği Kabuğu	48,4	34,6	17
Fındık Kabuğu	25-30	25-30	30-40
Mısır Koçanı	50,5	31	15
Maydanoz Sapı	25-40	35-50	10-30
Ispanak Sapı	25-40	35-50	10-30
Gazete	40-55	25-40	18-30
Ağaç	43-47	25-35	16-24
Şeker Kamışı	55 –57	23-25	24-26
Keten	71	21	2
Kenevir	70	22	6
Kenaf	36	21	18
Sisal	73	14	11
Buğday Samanı	30	50	15

Tablo 1. Farklı Ham Madde Kaynaklarının Kimyasal Bileşim Dağılım Oranları

1.3.1. Kenevir

Kenevir (*Cannabis*), Cannabaceae familyasından Rosales takımı içinde yer alan çift çenekli bir bitkidir (Crini vd., 2020). Asya kökenli olan kenevir, insanlık tarihinin en eski evcilleştirilmiş bitkilerinden biridir (Allegret, 2013). Kenevir, ekolojik, düşük maliyetli, sürdürülebilir ve çok amaçlı bir bitki olarak kabul edilmektedir (Raihan ve Bijoy, 2023; Crini vd., 2020; Andre vd., 2016; Faruk vd., 2012). Kenevir yapısal olarak bol miktarda selüloz (%53-91), hemiselüloz (%4-18), lignin (%1-21) ve pektin (%1-17) içeren bir bitkisel atıktır (Liu vd., 2015). Ancak kenevirin kullanımındaki en büyük engel, tetrahidrokannabinol (THC) oranıdır. %0,2'den fazla THC içeren kenevir türleri "uyuşturucu tipi kenevir" olarak sınıflandırılır ve bu türlerin kullanımı çeşitli yasal kısıtlamalara tabidir. Bu sınır, çoğu Avrupa ülkesinde endüstriyel kenevirin lif ve tohum

üretimi amacıyla yasal olarak yetiştirilebilmesi için tanımlanmış üst limit olarak belirlenmiştir (Frassinetti vd., 2018; Salentijn vd., 2015; Russo vd., 2013).

Birçok ülkenin düşük THC içeriğine sahip kenevir yetiştiriciliğine yeniden başlamasıyla birlikte kenevir tarımında yeniden canlanma yaşanmıştır (Chandra vd., 2019; Cherney vd., 2016). Günümüzde 30'dan fazla ülke, yüksek potansiyelli endüstriyel kenevir üretimi yapmaktadır (FAO, www.fao.org/faostat). En büyük üretici ülkeler sırasıyla Çin, Fransa, Kanada ve ABD'dir (FAO, www.fao.org/faostat).

Kenevir, biyobozunur ve geri dönüştürülebilir özellikleri sayesinde çeşitli mühendislik uygulamalarında büyük ilgi görmektedir. Kenevir lifi, başta otomotiv (Akar vd., 2022; Dehury vd., 2022), havacılık (Asim vd., 2018), denizcilik (Haramina vd., 2023; Alam vd., 2023), savunma sanayi (Zhang vd., 2016) ve uçak sanayinde (Dahal vd., 2022; Arockiam vd., 2018; Asim vd., 2018; Scarponi ve Messano, 2015) olmak üzere sentetik liflerin yerine kullanılan kompozit takviye malzemesi olarak değerlendirilmektedir. Bu alanlarda birçok araştırma yürütülmekte ve aktif girişimler devam etmektedir (Nabels Sneiders vd., 2022).

1.4.Selüloz Türevleri

Selülozun değerini yükseltmek veya çok yönlülüğünü genişletmek ve kimyasal işlem veya işlevselleştirme kullanarak, çeşitli selüloz türevleri geliştirilmiştir. Selüloz türevlerinin özellikleri yalnızca ikame türü ve derecesiyle değil, aynı zamanda polimer zinciri boyunca işlevselleştirme deseniyle de belirlenir. Selüloz türevlerinin bölgesel seçici sentezi, selülozun organik çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü ve sert-hacimli selüloz ana zinciri nedeniyle yüksek sterik engel nedeniyle sınırlıdır. Hidroksil grubu, selüloz zincirindeki en hedeflenen reaktif gruptur. Selüloz hidroksil grupları nispeten zayıf nükleofillerdir ve bu da oldukça sert reaksiyonlar gerektirmesiyle sonuçlanır, böylece 2-, 3- ve 6-OH grupları arasındaki nispeten küçük reaktivite farklılıklarından yararlanmak

zordur (Seddiqi vd., 2021; Zhang vd. 2019). Bu nedenle, regio-seçici ikame, selüloz türevlerinin sentezinde kalan zorluklardan biridir. Selüloz türevlerini ticari amaçlar için daha genel ve pratik koşullar altında sentezlemek için, selüloz türevlerinin regio-kimyasal yapısı ile özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak gerekir (Seddiqi vd., 2021; Zhang vd. 2019).

2.4.1. Karboksimetil Selüloz

Karboksimetil Selüloz (CMC), ticari olarak temin edilebilen ve hidrofilisite, suda çözünürlük ve kararlılık, yüksek kimyasal kararlılık, toksik olmama, biyouyumluluk ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Ayrıca, insan sağlığına bilinen hiçbir yan etkisi yoktur (Sahoo ve Jena 2018). Ancak, etanol gibi bazı organik çözücülerde çözünmez. CMC'nin çözünürlüğü, polimerizasyon derecesine, ikame derecesine ve ikame edicinin dağılımına bağlıdır. CMC, viskozite artırıcı madde, bağlayıcı, stabilizatör ve film oluşturucu olarak kullanılabilir. CMC, selülozun monokloroasetik asitle reaksiyonu ile oluşur; burada hidroksil grupları, her glikoz kalıntısının C2, C3 ve C6'sındaki karboksimetil gruplarıyla ikame edilir, böylece ikame C2 pozisyonunda hafifçe baskındır. Reaksiyon sırasında ikincil OH grupları oluşmaz (Heinze ve Pfeiffer 1999; Xiquan vd., 1990). Bu nedenle, CMC'nin kimyasal yapısı selüloz omurgasının bazı hidroksil gruplarına bağlı karboksimetil gruplarına ($-CH_2-COOH$) dayanır (Swamy ve Yun 2015). CMC özellikleri moleküler ağırlığına, ikame derecesine ve karboksimetil ikamelerinin polimer zincirleri boyunca dağılımına bağlıdır.

1.5. Karakterizasyon Yöntemleri

1.5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi, moleküller/moleküler komplekslerden hücreler/dokulara kadar çeşitli ölçeklerde uygulanabilir. Hedef maddeye ışık saçıldığı

zaman, belirli bir dalga boyu aralığındaki ışık yoğunluğunun iki tür enerji farkına uyum sağladığı durumlarda, bu enerji absorbe edilir ve absorpsiyon tepesinde görünür. FTIR spektroskopisi, iç yapıları sürekli titreşim hareketi içinde olan kimyasal bağlar ve fonksiyonel gruplar nedeniyle moleküllerin iç yapısını algılama kapasitesine sahiptir. Her molekül (veya kimyasal yapı) için titreşim hareketi ve enerjisi farklı olduğundan, ölçümler, örneğinizde ne tür moleküller (veya kimyasal yapılar) olduğunu belirlemenize olanak tanır. ~ 4000 – 400 cm⁻¹ dalga boyu sınırlarındaki titreşimler, FTIR spektroskopisi tarafından tespit edilir (Maniar vd., 2023). Bu yöntemi kullanarak selüloz, hemiselüloz, lignin, monosakkaritler ve proteinler etkili bir şekilde tanımlanmıştır. Spektroskopik yaklaşımlar, selülozik ve rejenerasyonlu doğal liflerin geniş kategorilerini ve sentetik liflerin birçok farklı türünü ayırt etmek için yaygın olarak kullanılmıştır (Duval ve Lawbook, 2014; Barakat ve., 2013; Johar vd., 2012; Huang vd., 2012).

1.5.2. Sinkrotron Kökenli Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Sinkrotron ışık kökenli Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (SR-μFTIR), malzemeleri mikron seviyede veya mikro alanda analiz eden bir spektroskopi analiz cihazıdır. SR-μFTIR spektroskopisinde kullanılan sinkrotron ışığı (radyasyonu), geleneksel FTIR ışık kaynaklarından yaklaşık 100-1000 kat daha parlaktır ve bu da gerekli mekânsal çözünürlüğün elde edilmesini sağlar (Pistorius, 1996). Dolayısıyla, deneylerin yüksek spektral çözünürlük veya zamanla çözülmüş ölçümler gerektirenler gibi kaynak parlaklığıyla kısıtlandığı durumlarda, bir sinkrotron kızılötesi kaynağının kullanımı önemli ölçüde geliştirilmiş veri kalitesi sunar. Bu, iyileştirilmiş sinyal-gürültü oranları daha hızlı, daha hassas ve verimli analizlere yol açar (Puglieri vd., 2019). Kızılötesi kaynaklar, optikler ve dedektörlerdeki atılımlar, FTIR spektroskopisinin ışık mikroskobu ile entegre edilmesine de olanak tanıyarak karmaşık yapılarda spektroskopik mikroskopinin

keşfedilmesini kolaylaştırmıştır. Kızılötesi radyasyonun iyonlaştırıcı olmayan yapısı, milisaniyelerden birkaç saate kadar değişen sürelerdeki kompozisyonel değişikliklerin incelenmesini sağlar. Bu güçlü kombinasyon, araştırmacıların karmaşık malzemelerin dinamik süreçlerini incelemelerine ve zaman içindeki dönüşümleri ve davranışları hakkında değerli bilgiler edinmelerine olanak tanır (Kazancı vd., 2021) Sinkrotron FTIR Mikrospektroskopisi (SR- μ FTIR), farklı kaynaklardan ve farklı çözücüler kullanılarak biyoplastik filmlerin moleküler düzeydeki özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynar. Bu teknikle yapılan detaylı araştırmalar, biyoplastiklerin üretim süreçlerinde kullanılan malzeme özelliklerini ve son ürünlerin performansını optimize etmeye yardımcı olabilir (Aras vd., 2024; Vongsivut vd., 2019).



Şekil 10. Bruker Vertex 70v FTIR Spektrometresi (Hyperion 3000 IR-Görünür Bölge Mikroskobu)

Çalışma prensibi: bir sinkrotron tesisinde, elektrik yüklü parçacık grupları (elektronlar) vakum altındaki bir tüp içinde ışık hızına çok yakın bir hızla saatler boyunca dönerler. Bu tüpü çevreleyen güçlü mıknatıslar elektronların yörüngesini değiştirerek onların yönünü bükükçe, elektronlar kızılötesi ışıktan X-ışımına kadar değişen dalga boylarında 'sinkrotron ışığı' yayarlar. Yayılan sinkrotron ışığı, depo halkasına bağlanan farklı ışın hatları (beamlines) tarafından toplanır. Bu ışın hatları, ışığın belirli dalga boylarını seçip

odaklayan optik elemanları, örneklerin bulunduğu ortam koşullarını kontrol eden sistemleri ve veri toplama düzeneklerini içerir (Aras vd., 2024; Vongsvivut vd., 2019). Her bir ışın hattı, belirli bir araştırma türü için uygun ışık özellikleri üretecek şekilde tasarlanmıştır (BM02- IR (Kızılötesi) spektromikroskopi ışın hattı (Şekil 10), BM08- XAFS/XRF (X-ışını Emilim İnce Yapı/X-ışını Floresansı) spektroskopi ışın hattı, D09- MS/XPD (Malzeme Bilimi/X-ışını Toz Kırınımı) ışın hattı, ID10-BEATS (SESAME'de Tomografi için Beam Hattı, D11L-HESEB (Helmholtz-Sesame Işın Hattı). ID11R-TXPES (Türk yumuşak X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi) ışın hattı – bu ışın hattı bir Türk tarafından inşa ediliyor TENMAK (Türkiye Enerji, Nükleer ve Mineral Araştırma Ajansı) liderliğindeki konsorsiyum; SESAME'nin Üyelerinden birinin (Türkiye) ulusal topluluğu tarafından tasarlanıp inşa edilen SESAME'deki ilk ışın hattıdır). Bu tür altyapılar, ileri düzey araştırmaların yapılabildiği merkezler olarak ifade edilir. SESAME (Orta Doğu'da Deneysel Bilim ve Uygulamalar için Sinkrotron Işığı) bu merkezler arasında gösterilebilir. SESAME Ürdün'ün Allan şehrinde yer alan uluslararası UNESCO ve Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'nın (IAEA) desteğiyle kurulmuş araştırma merkezidir (Einfeld, 2002; SOLEIL, 1999).

1.5.3. Taramalı Akustik Mikroskopi

Taramalı akustik mikroskopi (SAM), farklı yapıdaki malzemelerin iç yapısının görselleştirilmesi için kullanılan güçlü bir karakterizasyon tekniğidir. Morfolojik görselleştirme ile malzemede yer alan kusurlar, katkı maddesi, çapraz bağlanma durumları analiz edilebilir. Özellikle mikrometre altı çözünürlükte iki boyutlu yüzey haritaları ile malzeme karakterizasyonunda umut veren bir karakterizasyondur. Akustik empedanstaki farklılıkları analiz ederek malzemenin mikroyapısı detaylı olarak haritalandırılabilir. Elastik ortamda yayılan ultrasonik stres dalgalarının, tanecikler ve fazlar arası sınır

yüzeylerindeki empedans değişimlerine karşı yüksek hassasiyeti iç yapısal detayların belirlenmesinde kritiktir (Yazıcı vd., 2022; Yu 2020).

Empedans, bir malzemenin akustik dalgalara karşı gösterdiği dirençtir ve yoğunluk ile ses hızının çarpımıyla ifade edilir; ses hızı ise elastik modüllerle doğrudan ilişkili olduğundan empedans, malzemenin mekanik özellikleri hakkında dolaylı bilgi sunar. Yüksek empedans genellikle yüksek elastik modül ve dolayısıyla daha yüksek çekme dayanımı ile ilişkilendirilirken, düşük empedans ise mikro elastik zayıflıkları işaret eder. Özellikle taramalı akustik mikroskopi (SAM) ile yapılan analizlerde empedans değişimleri, enjeksiyonla kalıplanmış parçalar üzerindeki kaynak çizgileri gibi yapısal kusurların tespiti için kullanılır. Bu bölgelerde gözlenen düşük empedans ve ses hızı, elastik modülün ve çekme dayanımının azaldığını göstererek, malzemenin kırılmaya en yatkın noktalarının belirlenmesine olanak tanır. Böylece empedans ölçümleri, çekme dayanımını doğrudan ölçmese de onu etkileyen mikro yapısal farklılıkları ortaya koyarak mekanik dayanım açısından kritik bilgiler sağlar (Yazıcı vd., 2022; Mohamed vd., 2020; Denisov vd., 2004; Yamada vd., 2001).

1.5.4. Çekme Testleri ve Standartlar

Mekanik testler, biyoplastiklerin yapı-mekanik özellik ilişkilerini açıklamak adına oldukça önemlidir. Gerilme, uzama ve esneklik gibi parametreler, malzemenin kullanım performansını belirler (Sadasivuni vd., 2020; Shahzad 2017). Çekme testi, elastiklik modülü, akma noktası, akma gerilimi, nihai çekme dayanımı, kırılma dayanımı, süneklik, elastikiyet ve tokluk gibi malzemelerin mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi için önemli bir testtir. Birçok malzeme özelliği, malzemelerin çekme özellikleriyle ilişkilidir (Boey vd., 2022).

Çekme testi, silindirik köpek kemiği şekli veya levha benzeri bir şekil olabilecek standart bir formda malzemenin sıkıştırılması ve malzemenin uzunluk yönünde uzatılmasıyla gerçekleştirilir. Daha önce, test için basit mekanik yükleme makineleri kullanılıyordu, ancak günümüzde, belirli bir oranda bir uzama uygulayan ve malzeme üzerinde oluşan yükü ölçen bilgisayar destekli modern dijital ekipman kullanılmaktadır. Bilgisayar ölçülen uzamayı dönüştürür ve test numunelerinin boyutlarıyla karşılaştırarak çekme dayanımı (σ , stress) ve kopma uzaması (ϵ , Strain) değerlerini hesaplar. Sonuçlar bir grafik yardımıyla kaydedilir ve yorumlanır (Buddhakala vd., 2023). Çeşitli plastik türleri için birçok farklı çekme test yöntemi ve standarttı vardır. Tablo 2’de hangi malzemeler için hangi standartın geçerli olduğunu ifade edilmiştir. Bu standartlar, testin kapsamını, hangi malzemeler için geçerli olduğunu ve kullanılan ekipmanları belirlediğinden dolayı mekanik testlerin doğruluğu açısından oldukça önemlidir (Boey vd., 2022; Sadasivuni vd., 2020; Shahzad 2017).

Bu çalışmada örnek özellikleri değerlendirilerek D 882 Test Standarttı esas alınmıştır. Çekme özellikleri, numune kalınlığı, hazırlama yöntemi, test hızı, kullanılan kavrama türü ve uzama ölçüm şekline göre değişmektedir. Bu nedenle standartla belirlenen çekme özellikleri mekanik karakterizasyon için oldukça değerlidir (Raj vd., 2021).

Standart Kodu	Açıklama
D229	Elektrik Yalıtımı için Kullanılan Sert Levha ve Plaka Malzemeler için Test Yöntemleri
D412	Vulkanize Kauçuk ve Termoplastik Elastomerlerin Çekme Testi için Test Yöntemleri
D618	Plastiklerin Test için Koşullandırılması Uygulaması
D651	Kalıplanmış Elektrik Yalıtım Malzemelerinin Çekme Dayanımı Test Yöntemi
D882	İnce Plastik Levhaların Çekme Özellikleri için Test Yöntemleri (1,0 mm (0,04 inç))
D883	Plastiklerle İlgili Terminoloji
D1822	Plastik ve Elektrik Yalıtım Malzemelerinin Kırılma için Çekme-Darbe Enerjisi Test Yöntemi
D3039/D 3039M	Polimer Matris Kompozit Malzemelerin Çekme Özellikleri için Test Yöntemi
D4000	Plastik Malzemelerin Belirlenmesi için Sınıflandırma Sistemi
D4066	Naylon Enjeksiyon ve Ekstrüzyon Malzemeleri için Spesifikasyon
D5947	Katı Plastik Numunelerin Fiziksel Boyutlarının Belirlenmesi için Test Yöntemleri
E4	Test Makinelerinin Kuvvet Doğrulaması Uygulamaları
E83	Uzama Ölçerlerin Doğrulama ve Sınıflandırılması Uygulaması
E132	Oda Sıcaklığında Poisson Oranı Test Yöntemi
E691	Bir Test Yönteminin Doğruluğunu Belirlemek için Laboratuvarlar Arası Çalışma Uygulaması
ISO 527-1	Çekme Özelliklerinin Belirlenmesi (Uluslararası Standart)

Tablo 2. Biyoplastik ve Kompozit Malzemelerin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Test Standartları

1.6.Literatür Çalışmaları

Literatür çalışmaları, farklı kaynaklardan çeşitli yöntemler kullanılarak selüloz ve/veya türevlerinin elde edilmesi, bu malzemelerin biyoplastik üretiminde kullanımı ve kapsamlı karakterizasyonları üzerine odaklanmıştır.

Trilokesh vd., jak meyvesi kullanarak selüloz ve selüloz nano kristaller elde etmiş ve üç farklı izolasyon yöntemi (Sodyum klorit, Asetik asit + nitrik asit, Formik asit) kullanmışlardır. En yüksek selüloz verim %20 (w/w) ile sodyum klorit yöntemi ile elde edilmiştir. Sodyum klorit muamelesinden sonra sülfürik asit hidrolizi ile selüloz başarılı bir şekilde izole edilmiştir. İzole edilen holoselüloz miktarı %44 w/w olup, bunu %20'si (w/w) selülozdur. İzole edilen selüloz ile karakterize edilmiştir. Kristanilite derecesi %83,42 olarak belirlenmiş ve çeşitli karakterizasyon teknikleriyle (SEM, FTIR, NMR, XRD, DSC ve TGA) doğrulanmıştır (Trilokesh vd., 2019).

Prasanna ve Mitra, salatalık kabuğundan asit, alkali ve ağartma işlemleri ile kullanarak selüloz izole etmiştir. Elde edilen selüloz, %60 H₂SO₄ ile 45 °C'de 45 dakika hidrolize edilmiş ve sonikasyona tabi tutularak selüloz nano kristal süspansiyonu elde edilmiştir. Elde edilen liflerin mikroyapısal değişiklikleri, termal ve kristal özellikleri, sırasıyla taramalı elektron mikroskobu, termo-gravimetrik analizör ve X-ışını kırınımı kullanılarak analiz edilmiştir. Salatalık kabuklarının %18,22 selüloz içerdiği ve yüksek kristallik (%74,1), mükemmel termal kararlılık (> 200 °C) ve negatif zeta potansiyeli değerleri (< -30 mV) ile çubuk benzeri şekil gösterdiği raporlanmıştır (Prasanna ve Mitra, 2020).

Tibolla vd., muz kabuklarından alkali işlem, ağartma ve ardından %0,1, 1 veya %10 (h/h) H₂SO₄ ile asit hidrolizi ile selüloz nanolifleri (CNF'ler) üretmişlerdir. Mekanik işleme (yüksek basınçlı homojenizasyon) birleştirilen asit hidrolizi, etkili bir şekilde nanometrik selüloz lifleri üretmiştir. TEM ve AFM analizleri, selüloz nanoliflerinin başarılı bir şekilde üretildiğini doğrulamıştır. FTIR spektrumları, izolasyon yönteminin hemiselüloz ve lignin

bileşenlerini etkili bir şekilde ortadan kaldırdığını göstermiştir. CNF'lerin %63,1'den %66,4'e kadar yüksek kristallik değerlerine sahip olduğu ve bu nedenle iyi takviye edici ajanlar olabileceği belirtilmiştir. Sitotoksikite ile ilgili olarak, 1000 mg/ml'nin üzerindeki konsantrasyonlardaki CNF'ler hücre canlılığını önemli ölçüde azaltmıştır. MTT tahlili, 1000 ila 5000 mg/ml arasındaki konsantrasyonlarda test edilen hücre hattı için belirli bir dereceye kadar sitotoksik etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte, selüloz nanoliflerin insan sağlığına olası etkilerinin in-vivo ortamda incelenmesi hala gereklidir. Çünkü nanopartikül göçü ambalaj malzemelerinden gıda ürünlerine geçiş riski taşımaktadır (Tibolla vd., 2014).

Zheng vd., ceviz kabuğundan iki farklı yöntemle iki farklı nano selüloz elde etmiştir. (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikali (TEMPO) oksidasyonu ve sülfürik asit hidrolizi). TEMPO oksidasyonu ve sülfürik asit hidrolizi (sırasıyla TNC ve SNC) yoluyla elde edilen nano selülozun mikro morfolojileri, kristal yapıları, kimyasal fonksiyonel grupları ve termal stabiliteleri kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. TNC düzensiz bir blok yapıda iken SNC 55-82 nm uzunluğunda ve 49-81 nm genişliğinde dikdörtgen şeklinde bir yapı sergilediği gösterilmiştir (Zheng vd., 2019).

Kulandaivel ve Muralikannan güvercin bezelye bitkisinden selüloz lifler elde etmiş ve liflerin özellikleri incelemiştir. Güvercin bezelyesinin selüloz içeriği (%55,03), lignin (%18,32), mum içeriği (%2,38), nem içeriği (%8,13) ve yoğunluk (1,73g/cc) kimyasal bileşenleri belirlenmiştir. Fiberlerde bulunan fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile tespit edilmiş, kristallik İndeksi ise X-ışını kırınım analizi ile %68 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, Güvercin bezelye liflerinin polimer matrisli kompozitlerde takviye olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Kulandaivel ve Muralikannan, 2020).

Dutta ve vd., kahve telvesinden selüloz nano kristal elde etmiş ve yapısal özelliklerini detaylı incelemiştir. Asitle hidrolize edilen selüloz nano kristallerin AFM görüntüleri,

TEM sonuçlarıyla uyum göstermiş ve ortalama uzunluğu ~ 115 nm olan iğne benzeri kristal yapılar gözlemlenmiştir. FTIR analizinde 1700 cm^{-1} pik yoğunluğunda meydana gelen azalma, selülozun başarılı şekilde izole elde edildiğini doğrulamaktadır. 813 cm^{-1} 'de ek bir pikin varlığı, selüloz nano kristalde bir sülfat gruplarının varlığına işaret etmektedir (Dutta vd., 2021).

Gabriel vd., tarımsal-endüstriyel yan ürünler olan teff samanı, enset lifi, şeker kamışı bagası ve kahve kabuğundan selüloz elde edilme potansiyelini değerlendirmiştir. En yüksek selüloz içeriği %60 ile enset lifinden elde edilirken, en düşük içerik %35,5 ile kahve kabuğunda gözlenmiştir. FTIR spektrumları ve ESEM morfolojik analizleri, selülozik yapıların başarıyla izole edildiğini göstermiştir. XRD analizleri, enset lifi selülozun en yüksek kristalinite indeksine (CrI) (%85,56), kristalit boyutuna (5,52 nm) ve 200 düzlem kristalit iç zincir oranına (0,629) sahip olduğunu ortaya koymuştur. Genel olarak, elde edilen selülozların fizikokimyasal özelliklerinin, kullanılan ham maddeye ve uygulanan işlem koşullarına bağlı olduğu vurgulanmıştır (Gabriel vd., 2020).

Lin vd., bambudan dört farklı yöntemle selüloz elde etmişlerdir: hidrotermal ekstraksiyon (HT), standart alkali ekstraksiyon (SA), ortam koşullu ekstraksiyon (AC) ve iki aşamalı ekstraksiyon (TS). İki aşamalı ekstraksiyon yöntemiyle yüksek kristallik derecesine ve bozulmamış tek hücre morfolojisine sahip saf selüloz I elde edilmiştir. Standart alkali ekstraksiyon ile ise hem selüloz I hem de selüloz yapıları izlenmiştir. Hidrotermal ekstraksiyon ile ekstrakt edilen selüloz hemiselüloz kalıntıları içermesine rağmen, mekanik özellikler ve termal kararlılık açısından daha iyi performans göstermiştir. Ortam koşullu ekstraksiyon yöntemi, saf selüloz I'in termal işlem uygulamadan elde edilmesini mümkün kılmıştır. Ancak işlem süresinin nispeten uzun olması, selüloz morfolojisinin bozulmasına neden olmuştur (Lin ve vd., 2021).

Farklı kaynaklar ve ekstraksiyon yöntemlerinin yanı sıra elde edilen selüloz ve türevleri biyopolimer üretimine ve matrislerde takviye edici ajan olarak kullanımı önemli ölçüde ilgi görmüştür. Literatürde, selüloz nano kristaller nişasta (Thipchai vd., 2023; Zhang vd., 2022), karboksimetil selüloz (Li vd., 2020), karboksimetil selüloz/ nişasta (El Miri vd., 2015), carrageenan (Kassab vd., 2019), polilaktik asit (Shi vd., 2024), PVA (Gbadeyan vd., 2022), poliüretan (Redondo vd., 2022), Poly (vinyl acetate) (Ansari vd., 2015), doğal kauçuk (Jiang vd., 2020) gibi ana matrikslere farklı oranlarda eklenerek çekme dayanımı, su buharı geçirgenliği, optik şeffaflık, yapısal homojenlik ve film termal kararlılığı gibi özelliklerde dikkate değer iyileştirmeler sağlandığı raporlanmıştır.

Bununla birlikte, bu çalışmaların çoğunda çok sayıda kimyasal işlem uygulanmış ve ana matrisler genellikle farklı kaynaklardan (Nişasta, karboksimetil selüloz, selüloz, PVA, PLA vb.) türetilmiştir. Bu durum biyoplastik üretiminde maliyeti önemli ölçüde artırmakta ve aynı zamanda üretim süreçlerini karmaşıktırmaktadır. Literatürde, sadece birkaç çalışmada hidroklorik asit (Bilo ve diğerleri, 2018) veya trifloroasetik asit (Perotto ve diğerleri, 2018; Bayer ve diğerleri, 2014) kullanılarak ekstraksiyon olmadan bitki ve tarımsal atıklardan film elde etme olasılığını ele almıştır. Ancak, bu tür yöntemler kimyasal içerik barındırdığı için çevre dostu olarak değerlendirilememektedir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Trifloroasetik asit (TFA), sodyum klorit (NaClO_2), sodyum hidroksit (NaOH), asetik asit (CH_3COOH), sülfürik asit (H_2SO_4), TEMPO (2,2,6,6-Tetrametylpiperidine-1-oxyl), NaBr (Sodyum bromür) ve karboksimetil selüloz (CMC) Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, ABD) firmasından temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Destekleyici kil katkı maddeleri olarak Laponite® RD BYK-Chemie GmbH

(Wesel, Almanya) firmasından, halloysit Eti Maden İşletmeleri'nden (Türkiye) ve kaolin AlfAsol firmasından (Türkiye) tedarik edilmiştir. Lif bazlı biyokütle kaynakları üç farklı lignoselülozik atıktan elde edilmiştir: maydanoz ve ananas sapları yerel pazardan temin edilmiş, ceviz kabukları Türkiye'nin doğusundaki Iğdır ilinden sağlanmış, endüstriyel kenevir atıkları ise Türkiye'de faaliyet gösteren Astab Tobacco Food Machinery Ltd. Şti. firmasından tedarik edilmiştir.

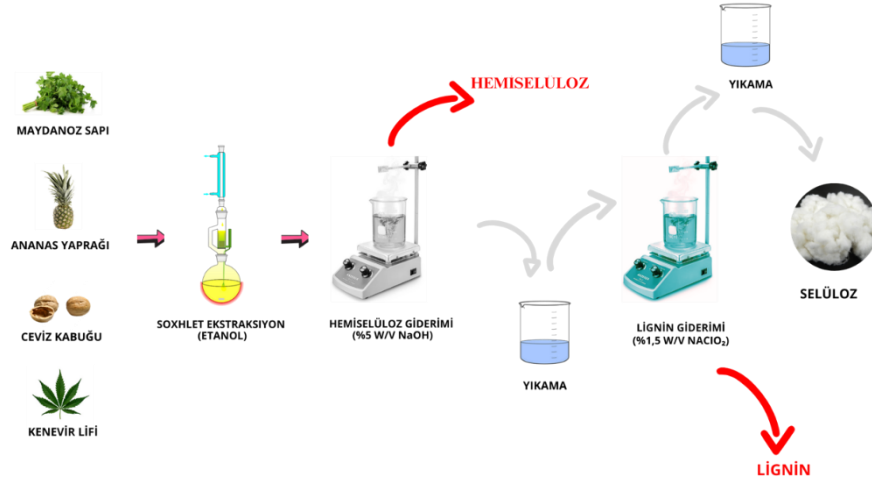
2.2. Ham Maddelerin Hazırlanması

Ham madde olarak maydanoz sapı, ananas yaprağı, ceviz kabuğu ve kenevir lifi kullanılmıştır. Ham maddeler bütün halinde tedarik edilmiştir. İlk aşamada ön yıkama ve temizleme işlemi yapılmıştır. Temizlenen örnekler -80 °C kurutmaya bırakılmıştır. Daha sonra Liyofilizasyon işlemine tabi tutularak fazla suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kurutulan örnekler mekanik bilyalı değirmen yardımıyla toz haline getirilmiştir. (Şekil 11).



Şekil 11. Toz Haline Getirilmiş Lignoselülozik Ham Maddeler

2.3. Selüloz Ekstraksiyonu



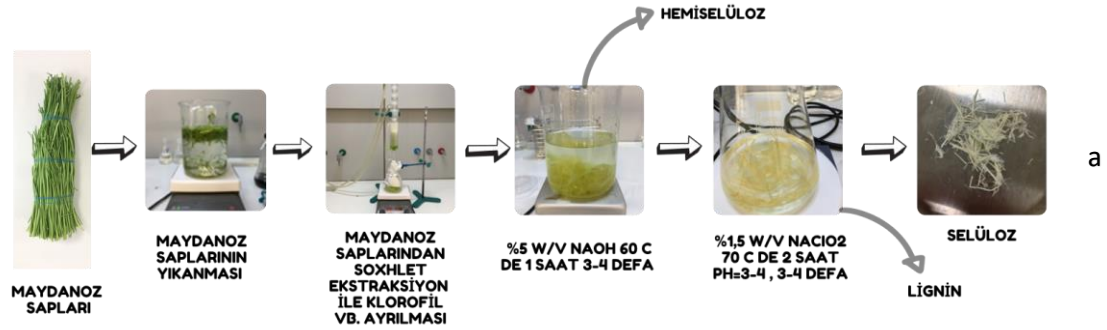
Şekil 12 . Lignoselülozik Biyokütleden Selüloz Ekstraksiyon Aşamaları

Şekil 12’de gösterildiği gibi selülozun lignoselülozik biyokütleden etkili bir şekilde izole edilmesi için Alkali işlem (Hemiselüloz giderimi) ve ağartma (lignin giderimi), iki temel adımdır (Trilokesh ve Uppuluri 2019). Bu temel adımlardan önce, kurutulmuş Lignoselülozik kaynaklar, yağ, klorofil vb. ayırmak için yaklaşık 8-10 saat boyunca Soxhlet işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, elde edilen lifler yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

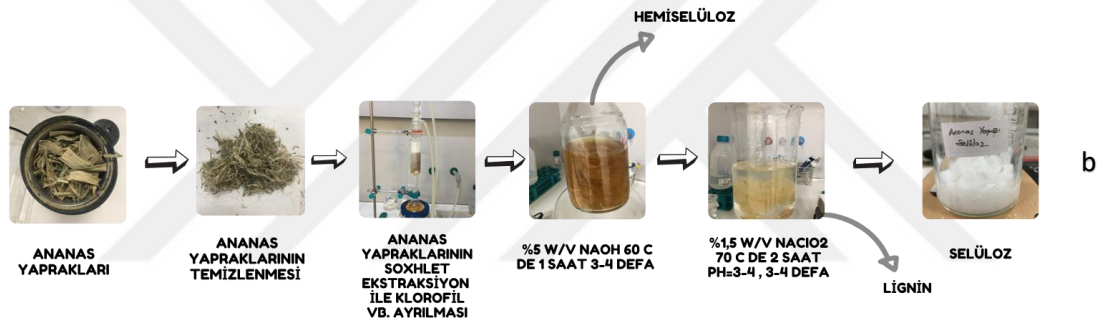
Alkali işlem (hemiselüloz giderme); 70 °C’de %5 w/v NaOH çözeltisi (1:50 lif / NaOH) kullanılarak 30 dakika karıştırılmıştır. Proses 3 defa tekrar edilmiştir. Örnek süzülerek, pH 7’ye ulaşana kadar birkaç kez damıtılmış suyla yıkanmıştır. Hemiselüloz giderilmiş örnek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Ağartma işlemi (lignin giderme); 70°C’de 2 saat boyunca su (1:25 g/ml), %1,5 w/v sodyum klorür (pH 3,5) kullanılarak örneklerden lignin uzaklaştırılmıştır. Ligninin tamamının uzaklaştırılması için proses 3 defa tekrarlanmıştır. Lignin ‘den arındırılmış örnek süzülerek, pH 7’ye ulaşana kadar birkaç kez damıtılmış suyla yıkanmıştır. Elde edilen örnek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

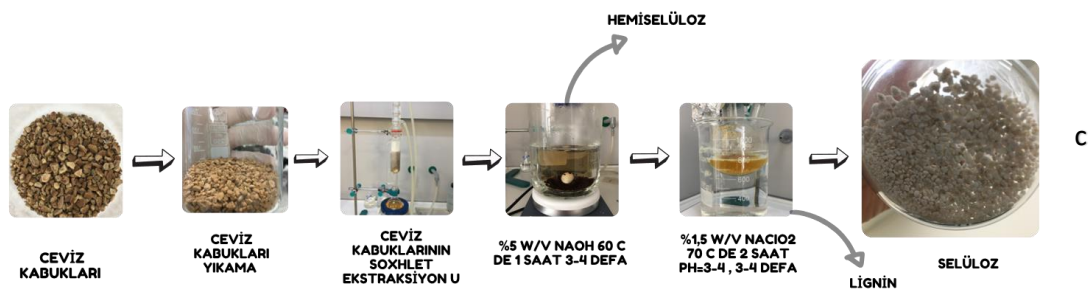
Selüloz ekstraksiyon prosesi tüm örnekler için benzer şekilde tekrarlandı. Ekstraksiyon adımını içeren detaylar sırasıyla Şekil 13, Şekil 14, Şekil 15, ve Şekil 16, detaylı şekilde gösterilmiştir.



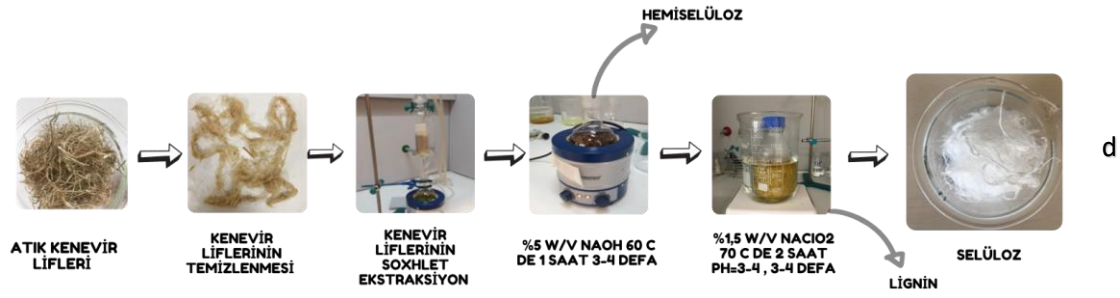
Şekil 13. Maydanoz Sapından Selüloz Ekstraksiyon Aşamaları



Şekil 14. Ananas Yapraklarından Selüloz Ekstraksiyon Aşamaları



Şekil 15. Ceviz Kabuklarından Selüloz Ekstraksiyon Aşamaları



Şekil 16. Kenevir Lifinden Selüloz Ekstraksiyon Aşamaları

2.4. Selüloz Nano Kristal Eldesi

Nano kristal elde edilmesinde selüloz içeriği yüksek olan kenevir lifi tercih edilmiştir. Kenevir liflerinden izole edilen selüloz hem kristal yapı hem de amorf yapı barındırmaktadır. Selüloz liflerinin amorf kısmını çözmek için 37 °C'de 1 saat boyunca 1:9 (g/ml) oranında %65 H₂SO₄ kullanılarak asidik hidroliz uygulanmıştır. Reaksiyonu durdurmak ve asit etkisini sonlandırmak amacıyla süspansiyona 20 ml soğuk distile su ilave edilmiştir. Daha sonra kalan sülfürik asidi uzaklaştırmak için süspansiyon 4000 rpm'de 30 dakika boyunca iki kez santrifüj edilmiştir. Elde edilen çökelti, deiyonize su ile yıkanarak ve her seferinde süpernatantın pH'ı 4,5–6 aralığına ulaşana kadar toplam beş kez santrifüj işlemi tekrarlanmıştır.

Temizlenen lif süspansiyonu, sabit pH 6,5–7 değerine ulaşınca kadar her 12 saatte bir su değişimiyle 7 gün boyunca damıtılmış suya karşı diyalize edilmiştir. Diyaliz işlemi sonu elde edilen selüloz nano kristal süspansiyonu önce -80 °C'de dondurulmuş ve ardından liyofilizasyon işlemi ile fazla su uzaklaştırılarak selüloz nano kristal tozu elde edilmiştir (Raza vd., 2022; Trilokesh ve Uppuluri 2019).

2.5. Aktif Nano Fiber Selüloz Elde Edilmesi

Polisakkaritlerin elde edilmesi için daha önce yapılan çalışmalar modifiye edilerek uygulanmıştır (Lin vd., 2012; Saito vd.,2007). Kenevir sapları 0,1 M NaOH içerisinde 98⁰ C de kaynatılarak karıştırılmış ve yüzeydeki safsızlıkların uzaklaşması sağlanmıştır. Ardından örnekler distile su ile yıkanarak içerisinde normal pH değerlerine ulaşana kadar çalkalanmıştır. Temizlenen kenevir lifleri -80 °C'de dondurulmuş ve daha sonra liyofilizasyon işlemine tabi tutularak fazla su uzaklaştırılmıştır. Kurutulan kenevir lifleri küçük parçacıklar halinde kesilerek sonraki işleme hazırlanmıştır. 0,5 gr. ince kıyılmış kenevir lifi, homojenizatörde 4000 rpm hızda 20 dakika işlenerek fibrillerine ayrıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon, su ile seyreltilerek 1,25 mg/ml'lik bir konsantrasyona ayarlanmıştır. Bu süspansiyona, 0,01 gr. TEMPO ve 0,1 gr. NaBr ilave edilmiştir. Ardından 40 ml (%14) NaClO (sodyum hipoklorit) damla damla karışıma eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon boyunca sistemin pH 0,5 mol/L NaOH kullanarak 10 civarında sabit tutulmuştur. Reaksiyon sisteme 10 ml etanol eklenerek sonlandırılmıştır. 0,1 M HCl çözeltisi (400 ml) eklenerek fiberler asit ile muamelesi uygulanmıştır. Elde edilen selüloz nano fibril yapılar, deiyonize su ile bolca yıkanmış ve filtrasyon işleminden geçirilmiştir. Nihai ürün, sonraki kullanıma kadar 4 °C'de saklanmıştır.

2.6. Karboksi Metil Selüloz Eldesi

2.7. Kimyasal İçeriklerin Belirlenmesi

Ham maddelerin kimyasal bileşimleri, Kâğıt ve Hamur Endüstrisi Teknik Birliği (TAPPI) standardına göre belirlenmiştir.

Lignin İçeriği: Lignin içeriği, TAPPI normu T222 om-88'e göre belirlenmiştir (Song vd., 2019, Huang vd., 2019). 15 ml H₂SO₄ çözeltisine (ağırlıkça %72) 1 gr. ham madde eklenmiş ve karışım oda sıcaklığında 2 saat bekletilmiştir. 2 saat sonunda, reaksiyonun durdurulması amacıyla 560 ml distile su ilave edilmiştir. Ardından, çözünmeyen lignini ayrıştırmak amacıyla 4 saat boyunca kaynatılmış ve santrifüj işlemi uygulanarak lignin ayrıştırılmıştır. Elde edilen lignin fırında kurutulmuş ve tartılmıştır. Lignin miktarı, Denklem (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Lignin (\%)} = \frac{M_1}{M} \times 100 \quad (1)$$

Burada M1 elde edilen lignin kütlesi, M ise ilk numune kütlesidir.

Hemiselüloz içeriği TAPPI T257 om-09'a göre belirlenmiştir (dos Santos vd., 2013). Hemiselüloz içeriği sodyum klorit işlemiyle belirlenmiştir. Bu amaçla 0,25 ml asetik asit, 0,3 g sodyum klorit içeren 30 ml'lik çözelti hazırlanmış ve içerisine 1 g örnek eklenmiştir. Karışım 1 saat boyunca 75 °C'de 300 rpm'de karıştırılmıştır. 1 saatlik işlemde sonra, karışım soğutulmuş, kalıntılar filtrelenmiştir ve distile su ile iyice yıkanmıştır. Temizlenen kalıntı kurutulmuş ve tartılmıştır. Hemiselüloz miktarı aşağıda verilen denklem (2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Hemiselüloz (\%)} = \frac{M_2}{M} \times 100 \quad (2)$$

M2 elde edilen kalıntı kütlesi, M ise başlangıç numune kütlesidir.

Selüloz içeriği, hemiselülozun sodyum hidroksit (%17,5) muamelesiyle belirlenmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında 5 saat boyunca gerçekleştirilmiş ve buz ile sonlandırılmıştır. Elde edilen beyaz toz, filtrasyon ile ayrılmış ve filtrat nötr hale gelene kadar bol miktarda suyla yıkanmıştır. Ayrıştırılan kalıntı tartılarak selüloz içeriği Denklem (3) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Selüloz (\%)} = \frac{M_3}{M} \times 100 \quad (3)$$

Burada M3 elde edilen beyaz toz kütlesi, M ise ilk numune kütlesidir.

2.8. Filmlerin Elde Edilmesi

2.8.1. TFA Bazlı Filmlerin Üretilmesi

2.8.1.1. Saf Filmlerin Elde Edilmesi

Toz formunda Kenevir, Maydanoz Sapı, Ceviz Kabuğu ve Ananas Yaprığı ham maddeleri 6 ml toplam hacme sahip TFA (%100) içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Ham madde oranları ağırlıkça %3 olarak belirlenmiştir ($= 6\text{ml} \times 3 / 100 = 0,18 \text{ gram}$). Hazırlanan çözeltiler homojen hale gelinceye kadar oda sıcaklığında 300 rpm de 48 saat boyunca karıştırılmıştır. 48 saatlik karışımdan sonra çözeltideki baloncuk oluşumunu gidermek amacıyla 10 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. Elde edilen çözeltiler T-Kenevir, T-Maydanoz, T-Ceviz ve T- Ananas olarak isimlendirilmiştir (Tablo 3). Daha sonra petri kapına dökülerek, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler çekme testi için ASTM D 882-2018 standardına göre boyutlandırılmıştır (Manian vd., 2021; Perotto vd., 2020; Kargarzadeh vd., 2017; Bayer vd., 2014).

Film	Kenevir (gr.)	Maydanoz Sapı (gr.)	Ananas Lifi (gr.)	Ceviz Kabuğu (gr.)
T-Kenevir	0,24		-	-
T-Maydanoz		0,24	-	-
T-Ananas			0,24	
T-Ceviz				0,24
Çözelti: TFA				
Toplam hacim: 8 ml				

Tablo 3. TFA Bazlı Saf Filmlerin Kompozisyonları

2.8.1.2. Gliserol Katkılı Filmlerin Elde Edilmesi

%3 Kenevir çözeltisi hazırlamak için 8 ml TFA çözeltisi içerisinde 0,24 gram kenevir lifi çözünmüştür. Daha sonra kenevir lifi ağırlığınca (%15) $0,24 \times 15 / 100 = 0,036$ gram, (%30) $0,24 \times 30 / 100 = 0,072$ gram, (%50) $0,24 \times 50 / 100 = 0,12$ gram ve (%100) $0,24 \times 100 / 100 = 0,24$ gram gliserol eklenerek 4 farklı çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözeltiler, T-Kenevir-Gly1, T-Kenevir-Gly2, T-Kenevir-Gly3, T-Kenevir-Gly4 olarak isimlendirilmiştir (Tablo 4). Aynı zamanda %3 maydanoz sapı, ananas yaprağı ve ceviz kabuğu çözeltisi hazırlamak için 8 ml TFA çözeltisi içerisinde 0,24 gram ham madde çözünmüştür. Daha sonra ham madde ağırlığında (%100) $0,24 \times 100 / 100 = 0,24$ gram gliserol eklenmiştir. Elde edilen çözeltiler T-Maydanoz-Gly, T-Ananas-Gly ve T-Ceviz-Gly olarak isimlendirilmiştir (Tablo 4). Hazırlanan çözeltiler homojen hale gelinceye kadar oda sıcaklığında 300 rpm de 48 saat boyunca karıştırılmıştır. 48 saatlik karışımdan sonra çözeltilerdeki oluşumunu gidermek amacıyla 10 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra petri kapına dökülerek, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler çekme testi için ASTM D 882-2018 standardına göre boyutlandırılmıştır (Tarique vd.,2021; Jouki vd., 2013).

Film	Kenevir (gr.)	Maydanoz Sapı (gr.)	Ananas Lifi (gr.)	Ceviz Kabuğu (gr.)	Gliserol (gr.)
T- Kenevir-Gly1	0,24		-	-	0,036
T- Kenevir-Gly2	0,24				0,072
T- Kenevir-Gly3	0,24				0,12
T- Kenevir-Gly4	0,24				0,24
T- Maydanoz-Gly		0,24			0,24
T- Ananas-Gly			0,24		0,24
T- Ceviz-Gly				0,24	0,24
Çözelti: TFA					
Toplam hacim: 8 ml					

Tablo 4. TFA Bazlı Gliserol Katkılı Filmlerin Kompozisyonları

2.8.1.3. Selüloz Nano kristal Katkılı Filmlerin Elde Edilmesi

%3 Kenevir çözeltisi hazırlamak için 8 ml TFA çözeltisi içerisinde 0,24 gram kenevir lifi çözünmüştür. Farklı selüloz nano kristal oranında film hazırlamak amacıyla kenevir çözelti içerisinde kenevir lifi ağırlığınca (%100) $0,24 \times 100 / 100 = 0,24$, (%75) $0,24 \times 75 / 100 = 0,18$ gram, (%50) $0,24 \times 50 / 100 = 0,12$ gram ve (%25) $0,24 \times 25 / 100 = 0,06$ gram selüloz nano kristal eklenerek 4 farklı çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözeltiler, T-Kenevir-CNC1, T-Kenevir-CNC2, T-Kenevir-CNC3, T-Kenevir-CNC4 olarak isimlendirilmiştir (Tablo 5). Aynı zamanda %3 maydanoz sapı, ananas yaprağı ve ceviz kabuğu çözeltisi hazırlamak için 8 ml TFA çözeltisi içerisinde 0,24 gram ham madde çözünmüştür. Daha sonra ham madde ağırlığında (%100) $0,24 \times 100 / 100 = 0,24$ gram gliserol eklenmiştir. Elde edilen çözeltiler T-Maydanoz-CNC1, T-Ananas-CNC1 ve T-Ceviz-CNC1 olarak isimlendirilmiştir (Tablo 5). Hazırlanan çözeltiler homojen hale gelinceye kadar oda sıcaklığında 300 rpm de 48 saat boyunca karıştırılmıştır. 48 saatlik karışımdan sonra çözeltilerdeki oluşumunu gidermek amacıyla 10 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra petri kapına dökülerek, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler çekme testi için ASTM D 882-2018 standardına göre boyutlandırılmıştır (Bigi vd., 2023, Bangar vd., 2022, Van Nguyen ve Lee 2022, Shojaeiarani vd., 2021, Kazharskay vd., 2019)

Film	Kenevir (gr.)	Maydanoz Sapı (gr.)	Ananas Lifi (gr.)	Ceviz Kabuğu (gr.)	CNC (gr.)
T- Kenevir- CNC1	0,24		-	-	0,024
T- Kenevir- CNC2	0,24				0,18
T- Kenevir- CNC3	0,24				0,12
T- Kenevir- CNC4	0,24				0,06
T- Maydanoz-CNC1		0,24			0,024
T- Ananas-CNC1			0,24		0,024
T- Ceviz- CNC1				0,24	0,024
Çözelti: TFA					
Toplam hacim: 8 ml					

Tablo 5. TFA Bazlı CNC Katkılı Filmlerin Kompozisyonları

2.8.1.4. PVA Katkılı Filmlerin Hazırlanması

Toz halinde olan atıklar TFA bazlı %3 lük kenevir çözeltisi hazırlamak için, 8 ml TFA çözeltisi içerisinde 0,24-gram kenevir lifi çözünmüştür. Daha sonra kenevir lifi ağırlığınca (%5) $0,24 \times 5 / 100 = 0,012$ gram, (%10) $0,24 \times 10 / 100 = 0,024$ gram ve (%15) $0,24 \times 15 / 100 = 0,036$ gram PVA eklenerek 3 farklı çözelti elde edilmiştir. T- Kenevir- PVA1, T- Kenevir- PVA2, T- Kenevir- PVA3 olarak isimlendirilmiştir (Tablo 6). Hazırlanan çözeltiler homojen hale gelinceye kadar oda sıcaklığında 300 rpm de 48 saat boyunca karıştırılmıştır. 48 saatlik karışımdan sonra çözeltilerdeki oluşumunu gidermek amacıyla 10 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra petri kapına dökülerek, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler çekme testi için ASTM D 882-2018 standardına göre boyutlandırılmıştır (Noor Mohamed vd., 2017; Abral vd., 2022; Van Nguyen ve Lee 2022,2023).

Film	Kenevir (gr.)	PVA (gr.)	Yaşlanma Süresi Saat
T- Kenevir- PVA5	0,24	0,012	24
T- Kenevir- PVA10	0,24	0,024	24
T- Kenevir- PVA15	0,24	0,036	24
Çözelti: TFA			
Toplam hacim: 8 ml			

Tablo 6. TFA Bazlı PVA Katkılı Filmlerin Kompozisyonları

2.8.2. Su Bazlı Filmlerin Hazırlanması

2.8.2.1. Saf Filmlerin Elde Edilmesi

Toz formunda kenevir, maydanoz sapı, ceviz kabuğu ve ananas yaprağı ham maddeleri 20 ml toplam hacme sahip %100 distile su içerisinde homojen bir süspansiyon oluşturacak şekilde dağıtılmıştır. Ham madde oranları ağırlıkça %1 olarak belirlenmiştir (= 20 ml x 1/100 = 0,2 gram). Hazırlanan çözeltiler homojen hale gelinceye kadar oda sıcaklığında 300 rpm’de 96 saat boyunca karıştırılmıştır. 96 saatlik karışımdan sonra çözeltideki baloncuk oluşumunu gidermek amacıyla 10 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. Elde edilen çözeltiler, W-kenevir, W-maydanoz, W-ceviz ve W- ananas olarak isimlendirilmiştir (Tablo 7). Daha sonra petri kapına dökülerek, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler çekme testi için ASTM D 882-2018 standardına göre boyutlandırılmıştır (Manian vd., 2021; Perotto vd., 2020; Kargarzadeh vd., 2017; Bayer vd., 2014).

Film	Kenevir (gr.)	Maydanoz Sapı (gr.)	Ananas Lifi (gr.)	Ceviz Kabuğu (gr.)	Yaşlanma Süresi Saat
W-Kenevir	0,2		-	-	96
W-Maydanoz		0,2	-	-	96
W-Ananas			0,2		96
W-Ceviz				0,2	96
Çözelti: Distile Su					
Toplam hacim: 20 ml					

Tablo 7. Su Bazlı Saf Filmlerin Hazırlama Şartları

2.8.2.2. Selüloz Nano Kristal Katkılı Filmlerin Hazırlanması

Toz halinde kenevir lifinden su bazlı %1’lik kenevir çözeltisi hazırlamak için, 20 ml su içerisinde 0,2 gram kenevir lifi oda sıcaklığında 300 rpm de homojen bir süspansiyon oluşturacak şekilde dağıtılmıştır. 24 saat sonra çözelti içerisine kenevir lifi ağırlığınca %1-%3-%5-%10-%15 oranlarında selüloz nano kristal katkısı eklenmiş ve 5 farklı çözelti elde edilmiştir. Tablo 8’de detayları gösterilmiştir. Hazırlanan çözeltiler 96 saat boyunca oda sıcaklığında 300 rpm’de karıştırılmış ve homojenliği sağlanan çözeltiler petri kabına dökülmeden önce baloncuk oluşumunu gidermek amacıyla 10 dk. ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra petri kapına dökülerek, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler çekme testi için ASTM D 882-2018 standardına göre boyutlandırılmıştır (Bigi vd., 2023; Bangar vd., 2022; Van Nguyen ve Lee 2022; Shojaeiarani vd., 2021; Kazharskay vd., 2019)

Film	Kenevir (gr.)	Selüloz kristal (gr.)	Nano	Yaşlanma Süresi Saat
W-Kenevir-CNC1	0,2	0,002		96
W-Kenevir-CNC3	0,2	0,006		96
W-Kenevir-CNC5	0,2	0,01		96
W-Kenevir-CNC10	0,2	0,02		96
W-Kenevir-CNC15	0,2	0,03		96
Çözelti: Distile Su				
Toplam hacim: 20 ml				

Tablo 8. Su Bazlı Selüloz Nano Kristal Katkılı Filmlerin Hazırlama Şartları

2.8.2.3. PVA Katkılı Filmlerin Hazırlanması

Toz haline getirilen kenevir lifinden su bazlı %1 lik kenevir çözeltisi hazırlamak için, 20 ml su içerisinde 0,2 gram kenevir lifi oda sıcaklığında 300 rpm de homojen bir süspansiyon oluşturacak şekilde dağıtılmıştır. 24 saat sonra çözelti içerisine kenevir lifi ağırlığınca (%5) $0,2 \times 5 / 100 = 0,01$ gram, (%10) $0,2 \times 10 / 100 = 0,02$ gram, (%15) $0,2 \times 15 / 100 = 0,03$ gram katı PVA eklenerek 3 farklı çözelti elde edilmiştir (Tablo 9). PVA katkılarının çözelti içerisinde tam çözünmesini sağlamak amacıyla 90°C de 300 rpm’de 3 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler 96 saat boyunca oda sıcaklığında 300 rpm de karıştırılmış ve homojenliği sağlanan çözeltiler petri kabına dökülmeden önce baloncuk oluşumunu gidermek amacıyla 10 dk. ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra petri kapına dökülerek, oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuruyan filmler çekme testi için ASTM D 882-2018 standardına göre boyutlandırılmıştır (Van Nguyen ve Lee 2022,2023; Abrial vd., 2022; Noor Mohamed vd., 2017).

Film	Kenevir (gr.)	PVA (gr.)	Yaşlanma Süresi Saat
W-Kenevir-PVA5	0,2	0,01	96
W-Kenevir-PVA10	0,2	0,02	96
W-Kenevir-PVA15	0,2	0,03	96
Çözelti: Distile Su Toplam hacim: 20 ml			

Tablo 9. Su Bazlı PVA Katkılı Filmlerin Hazırlama Şartları

2.9. Aerojel Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi

2.9.1. Selüloz Aerojeller Hazırlanması

Kenevirden elde edilen selüloz kullanılarak aerojel üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 0,4-gram (%2 w/v) selüloz tartılarak 20 ml distile su içinde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler tam homojenlik sağlanması için 12 saat boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Homojen karışımların içindeki hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için 5 dakika boyunca ultrasonik işlem uygulanmıştır. Elde edilen hidrojel, liyofilizasyon öncesinde istenilen formu elde etmek için well plate kalıplara dökülmüştür. Kalıplanan örnekler 2 gece boyunca -80 °C’de bekletilerek dondurulmuştur. Dondurulan örnekler liyofilizasyona işlemiyle fazla sudan arındırılmış ve aerojeller elde edilmiştir (Stark vd., 2025; Kayra ve Aytekin 2018; Zheng vd., 2017).

2.9.2. Karboksi Metil Selüloz Bazlı Aerojellerin Hazırlanması

Karboksimetil selülozdan 0,16-gram (%0,8 wt) alınarak 20 ml distile su içinde bir süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler homojenlik sağlaması için 12 saat boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Homojen karışımların içindeki hava

kabarcıklarını uzaklaştırmak için 5 dakika boyunca ultrasonik işlem uygulanmıştır. Elde edilen hidrojeller, liyofilizasyon öncesinde istenilen formu elde etmek için well plate kalıplara dökülmüştür. Kalıplanan örnekler 2 gece boyunca -80°C 'de bekletilerek dondurulmuştur. Dondurulan örnekler liyofilizasyona işlemiyle fazla sudan arındırılmış ve aerojeller elde edilmiştir (Ge vd., 2018, Long vd., 2018).

2.9.3. Karboksi Metil Selüloz Hibrit Aerojellerin Hazırlanması

Karboksi metil selüloz (CMC) biyopolimeri ile farklı oranlarda Laponit, Halloysit ve Kaolin nano killeri kullanılarak kompozit yapılar elde edilmiştir. Öncelikle optimum viskozite ve film oluşturma kapasitesi göz önünde bulundurularak, %0,8 (w/v) konsantrasyonunda 20 ml CMC çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti, 60°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda tam çözünme sağlanana kadar karıştırılmıştır. Kil çözeltileri %0,4; %0,8; %1,2; %1,6 ve %2 ağırlık/hacim oranı ile ayrı ayrı 5'er ml'lik hazırlanmıştır. Daha sonra, 5 ml nano kil çözeltisi ile 5 ml %0,8 oranında hazırlanmış CMC çözeltisi birleştirilerek beş farklı kil oranında çözeltiler hazırlanmıştır (Tablo 10). Elde edilen karışımlar 24 saat boyunca oda sıcaklığında 300 rpm'de karıştırılarak homojen dispersiyon sağlanmıştır. Sonuç olarak, farklı oranlarda nano kil içeren CMC bazlı hibrit hidrojeller elde edilmiştir. Homojen karışımların içindeki hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için 5 dakika boyunca ultrasonik işlem uygulanmıştır. Elde edilen hidrojeller, liyofilizasyon öncesinde istenilen formu elde etmek için well plate kalıplara dökülmüştür. Kalıplanan örnekler 2 gece boyunca -80°C de bekletilerek dondurulmuştur. Dondurulan örnekler liyofilizasyona işlemiyle fazla sudan arındırılmış ve aerojeller elde edilmiştir (Yang vd., 2025; Yu ve Budtova 2024; Abu-Jdayil vd., 2024; Rahmanian vd., 2021; Xu vd., 2018).

	CMC (gr.)	Laponit (gr.)	Halloysit (gr.)	Kaolin (gr.)
CMC	0,8			
CMC-L1	0,8	0,4		
CMC-L2	0,8	0,8		
CMC-L3	0,8	1,2		
CMC-L4	0,8	1,6		
CMC-L5	0,8	2,0		
CMC-H1	0,8		0,4	
CMC-H2	0,8		0,8	
CMC-H3	0,8		1,2	
CMC-H4	0,8		1,6	
CMC-H5	0,8		2,0	
CMC-K1	0,8			0,4
CMC-K2	0,8			0,8
CMC-K3	0,8			1,2
CMC-K4	0,8			1,6
CMC-K5	0,8			2,0
Çözelti: Distile Su				
Toplam Hacim: 8 ml				

Tablo 10. Farklı Kıl Bileşimleri İçeren Karboksimetil Selüloz Aerojellerin Kompozisyonları

3. KARAKTERİZASYONLAR

3.1. Selüloz Nano Kristal Karakterizasyonu

3.1.1. X-Ray Difraksiyonu (XRD)

Selüloz nano kristalin yapısal karakterizasyonu, Rigaku Ultima IV tipi X-ışını difraktometresi (Rigaku Corp., Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınlarını üretmek için Cu K α radyasyonu (dalga boyu, 1,54 Å; filament akımı, 30 mA; voltaj, 40 kV) ve selülozun kristalinitesi, 40 kV ve 100 mA'da Cu K α radyasyonu olan bir toz X-ışını difraktometresi (D8 Advance, Bruker, Almanya) kullanılarak belirlenmiştir. Saçılan radyasyon, 0,2°/dakika tarama hızında 5–40°'lik 2 θ aralığında tespit edilmiştir. Elde edilen difraktogram verileri OriginLab yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. Kristalinite

derecesini hesaplamak için X-ışını difraktogramları, kristalin bölgeler için karışık Gauss-Lorentz uyumları ve amorf arka plan için Voigt profilleri ile dekonvolüsyon uygulanmıştır. Dekonvolüsyondan sonra, kristalinite derecesi aşağıdaki denklem (4) kullanılarak hesaplanmıştır (Salem vd., 2023).

$$\text{Kristalinite \%} = (A_c / A_t) * 100 \quad (4)$$

Burada Kristalinite, % kristalinite endeksidir, A_c kristalin bölgenin alanını temsil eder ve A_t toplam alanı temsil eder.

3.1.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu (hpAF, Yüksek Performanslı Atomik Kuvvet Mikroskobu), CNC'lerin yüzey morfolojisini incelemek ve karşılaştırmak amacıyla kontak olmayan modPark System XE-100 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çok seyreltilmiş bir süspansiyon (%0.001 ağırlık) 10 genlikte 5 dakika, Ultrasonik UCD Serisi UCD-650 sonikatör ile sonikasyona tabi tutulmuş ve silikon wafer üzerine damlatılmıştır. Silikon wafer ortam koşullarında bir gece boyunca kurumaya bırakılmış, ardından veriler alınarak incelenmiştir.

3.1.3. Dinamik Işık Saçılımı (DLS)

Dinamik ışık saçılımı (DLS), mikronlardan nanometrelere kadar olan parçacıkların boyutunu ve boyut dağılımını (z-ortalama boyut) ölçmek için kullanılan invazif olmayan bir tekniktir. PH değeri yaklaşık 7 olan distile suda %0.001 ağırlığında CNC kolloidal süspansiyonu hazırlanmıştır. DLS analizleri, Brookhaven Instruments Corp. (ABD) tarafından üretilen NanoBrook 90 Plus PALS modeli cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CNC örneğinin ortalama parçacık boyutu dağılımı ve polidispersite indeks değerleri raporlanmıştır.

3.1.4. Zeta Potansiyeli

CNC süspansiyonlarının zeta potansiyeli ve parçacık boyut dağılımı, dinamik ışık saçılımı ile çok açılı parçacık boyutu analizi ve elektroforetik ışık saçılımı ile düşük açılı zeta potansiyeli analizi sağlayan Zetasizer Pro (Malvern Panalytica, UK) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler 25 °C'de üç kez gerçekleştirilmiş ve ortalama ile standart sapma raporlanmıştır.

3.1.5. Kondüktometrik Titrasyon

CNC'lerin yüzey yük yoğunluğu, kondüktometrik titrasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. CNC süspansiyonları (%0,5 ağırlıkça) bir sonikatör ile %10 genlikte 5 dakika boyunca sonikasyona tabi tutulmuştur. CNC'lerdeki Na⁺ iyonları, güçlü asidik bir iyon değişim reçinesi kullanılarak değiştirilmiştir. Bunun için, 2 g reçine saf suyla yıkanmış ve çıkan çözeltinin pH 'si sabitlenene kadar (~pH 5) dengeye bırakılmıştır. Reçine, CNC süspansiyonuna eklenmiş ve karışım manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Reçine daha sonra süzülerek çözeltiden ayrılmış ve CNC'ler (10 ml) 0.05 M NaOH ile titrasyon yapılmıştır. Tüm deneyler üç tekrar halinde gerçekleştirilmiştir. CNC'lerin yüzey yükü, titrasyon için gereken 0,05 M NaOH miktarının örnek ağırlığına göre normalize edilmesiyle hesaplanmıştır (Reid vd., 2017, Beck vd., 2015, Abitbol vd., 2013).

3.1.6. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi, Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) Sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistem, tamamen bütünleşmiş, monokromatize edilmiş ve küçük nokta analizine uygun bir XPS cihazıdır; 180° çift odaklamalı hemisferik analizör ve 128 kanallı dedektör ile donatılmıştır.

Analizlerde Al K α X-ışını kaynağı kullanılmış ve nokta boyutu 400 μ m olarak ayarlanmıştır. Survey (genel tarama) spektrumları, 150,0 eV geçiş enerjisi (CAE) ile, 2 dakika 16,1 saniyelik toplam toplama süresinde, 1,000 eV enerji adımı ve 1361 enerji adımı kullanılarak elde edilmiştir. Yüksek çözünürlüklü S2p spektrumları ise 100,0 eV geçiş enerjisi ile, 3 dakika 27,9 saniyede, 0,100 eV enerji adımı ve 231 enerji adımı kullanılarak kaydedilmiştir. Tüm ölçümler standart lens modunda gerçekleştirilmiştir (Missale vd., 2023).

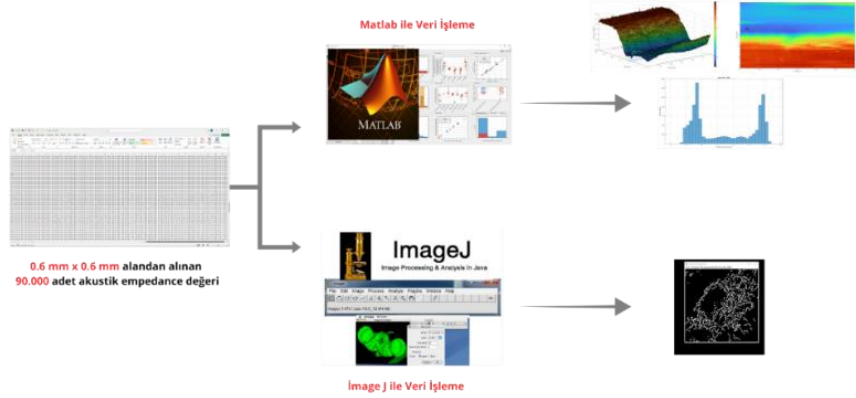
3.2. Filmlerin Karakterizasyonu

3.2.1. Taramalı Akustik Mikroskop (SAM)

Honda Electronics (Toyohashi, Japonya) tarafından geliştirilen bir taramalı akustik mikroskop (AMS-50SI), vulkanize edilmiş EPDM bileşiklerinin akustik empedans modunda analiz edilmesinde kullanılmıştır. SAM sistemi temel olarak; ultrasonik lensli bir dönüştürücü, bir darbe üretici/alıcı, bir osiloskop ve görüntü ekranına sahip bir bilgisayardan oluşmaktadır. 80 MHz'lik dönüştürücü, yüksek frekansta (10 kHz) nano saniyelik (yaklaşık 5 ns) darbeler üretir ve yansıyan akustik dalgaları toplar; bu nedenle hem darbe üretici hem de alıcı olarak işlev görür. Odaklama için, dönüştürücüye bir akustik mercek bağlanmıştır. Bu sistemin nokta boyutu 17 μ m, odak uzunluğu ise 1,5 mm'dir. Akustik mercek ile numune arasındaki bağlayıcı ortam olarak saf su tercih edilmiştir (Yazıcı vd., 2022).

3.2.1.1. Akustik Elektron Mikroskobu Verilerin Anlamlandırılması

Akustik empedans değerleri 300 x 300 noktadan (0,6 mm x 0,6 mm alanda) alınmıştır. .csv formatında cihazdan alınan veriler Matlab ve ImageJ kullanılarak görüntüleri işlenmiştir. Görüntü işleme adımları Şekil 17'de gösterilmiştir.



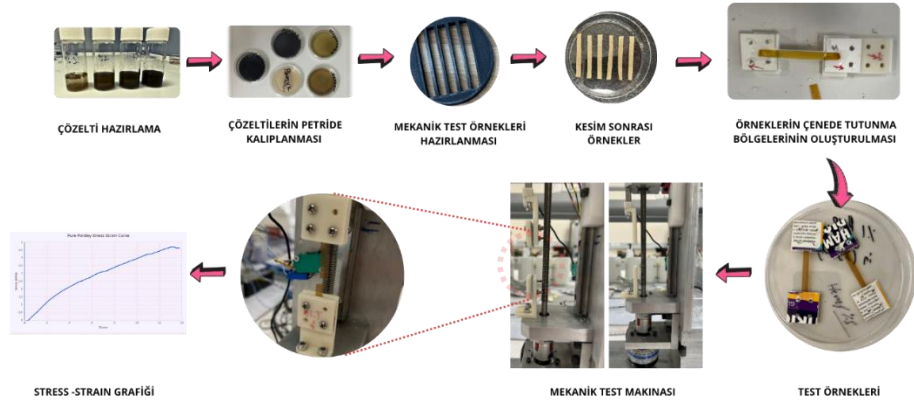
Şekil 17. 300 x 300 Noktadan (0,6 mm X 0,6 mm alanda) Alınmış Akustik Empedans Değerlerinin Matlab ile Görselleştirme Aşamaları

3.2.2. Çekme Testi

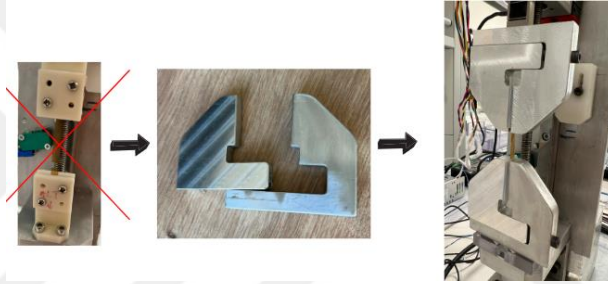
Filmlerim mekanik özellikleri, 5 kN kapasite ve 2,33 mm/dakika hıza sahip laboratuvar yapımı bir masaüstü çekme test makinesi kullanılarak ölçülmüştür. Çekme testleri 23 ± 2 °C'de ve 62 ± 2 bağıl nemde faaliyetlerinde bulunmaktadır. Numuneler (30 mm uzunluğunda $\times$ 5 mm olabilir) ASTM D882-10'a göre kesildi. Verilerin hassasiyeti için en az 10 örnek üzerinden test gerçekleştirilmiştir. Test sonucu elde edilen gerilim-şekil değiştirme eğrilerine göre çekme dayanımı (σ , stres) ve kopma uzaması (ϵ , strain) belirlenmiştir.

3.2.2.1. Çekme Testi Çene Optimizasyonu

İlk aşamada cihazın çene bağlantıları üç boyutlu yazıcı ile üretilmiş (Şekil 19) ve örnekler bu çeneler arasında iki aşamalı olarak yerleştirilmiştir. Ancak her bir örnek için önceden hazırlık gerektirmesi, süreci oldukça zaman ve emek gerektiren bir hale getirmiştir; tek bir numunenin hazırlanması yaklaşık 2 saat sürmektedir. Bu durum, çene yapısında optimizasyon ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Bu doğrultuda çeneler alüminyumdan üretilmiş (Şekil 18-19) ve böylece örnek hazırlık süreci tamamen ortadan kaldırılmıştır.



Şekil 18. Filmlerin Mekanik Test Süreç Adımları



Şekil 19. Çekme Testi Çene Optimizasyonu

3.2.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektrumları, Bruker Vertex spektrometresi (Massachusetts, ABD) kullanılarak $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, doğrudan katı film örneği kullanılarak ve IR-solution yazılımı ile veri toplama yapılarak kaydedilmiştir. Elde edilen spektrumlar, selüloz filmlerinin karakterize edilmesinde kullanılmıştır.

3.2.4. Sinkrotron Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (SR-μFTIR)

3.2.4.1. Sinkrotron FTIR Mikrospektroskopik (SR-μFTIR) Veri Edinimi

SR-FTIR emilim spektroskopik verileri SESAME Sinkrotron radyasyon tesisinin (Orta Doğu'da Deneysel Bilim ve Uygulamalar için Sinkrotron Işığı, Ürdün) BM02-Kızılötesi ışın hattında edinildi (Kamel vd., 2021, 2017). Ana ışın hattı uç istasyonu, sıvı azot soğutmalı MCT (Civa Kadmiyum Tellür) tek nokta dedektörüyle donatılmış ve Vertex 70v FTIR spektrometresine (Bruker Optik GmbH, Ettingen, Almanya) bağlanmış Bruker Hyperion 3000 vis-IR mikroskobundan oluşur. Örnekler Prior© tarama motorlu aşamaya yerleştirildi. OPUS© v. 8.5. Veri edinimi için SP1 Bruker yazılım paketi kullanıldı. Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR) modu, 30x30μm²'lik bir açıklık boyutuyla 20x ATR (Ge) objektifle veri toplama için uygulandı. Orta IR bölgesinde (4000–650 cm⁻¹) yapılan ölçümler, örnek başına 25 spektrum, 4 cm⁻¹ spektral çözünürlük, 256 eş-eklenmiş tarama, 2 seviyeli sıfır doldurma (zero filling) ve Blackman-Harris 3-terimli apodizasyon penceresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spektral katkıların değerlendirilmesi amacıyla her örnek ölçümünden önce, 128 eş-eklenmiş taramadan oluşan bir arka plan spektrumu toplanmıştır (Kamel vd., 2021; 2017).

3.2.4.2. FTIR Veri İşleme ve İstatistiksel Analiz

Toplanan ham spektrumlar, Spectragryph optik spektroskopi yazılımı, Sürüm 1.2.16.1 kullanılarak FTIR spektral ön işlem uygulanmıştır. Spektrumlar, Savitzky-Golay düzeltme algoritması kullanılarak 9 nokta ve 2 polinom sırası ile temel çizgiye göre düzenlenmiştir. Ardından, ikinci türevleri PeakFit v4.12 yazılımı (Telif Hakkı© Systat Software Inc.) kullanılarak hesaplanmıştır. CO₂ katkısıyla ilgili 2300 cm⁻¹ ile 2400 cm⁻¹ arasındaki bant, tüm spektrumlarda çıkarılmıştır (Menges vd., 2024).

3.2.4.3. Çok Değişkenli İstatistiksel Analiz

Çok değişkenli istatistiksel analiz (MVA), The Unscrambler© X v.10.4 yazılımı (CAMO Analytics, Oslo, Norveç) ile kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Temel Bileşen Analizi yöntemi (TBA), önceden tanımlanmış spektral bölgede uygulanmıştır. İkinci türevler, Savitzky-Golay algoritması kullanılarak 3. polinom mertebesinde 7 düzeltme noktası kullanılarak hesaplanmış; ardından aralık normalizasyonu yapılmıştır (Aras vd., 2024).

3.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Film örneklerinin termal kararlılıkları, Mettler Toledo termogravimetrik (TGA) analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler, 8–10 mg örneklerin alüminyum bir panda içerisinde, 10 °C/dakika ısıtma hızında, 25 ila 500 °C'lik bir nitrojen atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Khalili vd., 2023, Mathiot vd., 2019).

3.2.6. Fiziksel Test

Filmler öncelikle boyutlandırılmış ve başlangıç ağırlıkları ölçülmüştür. Daha sonra, boyutlandırılan filmler saf suya daldırılmıştır. Şişen filmler oda sıcaklığında kurutulmuş ve her örneğin ağırlık kaybı yüzdesi Denklem (5) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Ağırlık kaybı (\%)} = ((W_b - W_d) / W_b) \times 100 \quad (4)$$

W_b , daldırma öncesindeki filmin kuru ağırlığını, W_d , şişmiş filmin kuru ağırlığını ifade etmektedir. Tüm deneyler üç tekrar halinde gerçekleştirilmiş ve hesaplamalarda ortalama değerler kullanılmıştır (Perotto vd., 2020).

3.2.7. Polarimetrik Analiz

Malzemelerin optik özellikleri, 633 nm dalga boyuna sahip bir He-Ne lazer ışık kaynağı (HNL050LB, Thorlabs Co.) ve bir Stokes polarimetresi (PAX1000VIS, Thorlabs Co.) kullanılarak karakterize edilmiştir.

Stokes Parametreleri

- S_0 , ışık demetinin toplam yoğunluğunu temsil eder.
- S_1 , yatay veya dikey doğrusal polarizasyon miktarını tanımlar.
- S_2 , $+45^\circ$ veya -45° doğrusal polarizasyon miktarını temsil eder.
- S_3 , ışık demetinde bulunan sağ veya sol dairesel polarizasyon miktarını tanımlar (Thorlabs, 2022).

Polarizasyon Açıları

- **Azimut (θ)**: Polarizasyon açısını yatay eksen den ölçülen açı olarak ifade eder (Thorlabs, 2022).

Güç ve Güç Dağılımı

- **Güç (mW)**: Işık demetinin toplam gücüdür.

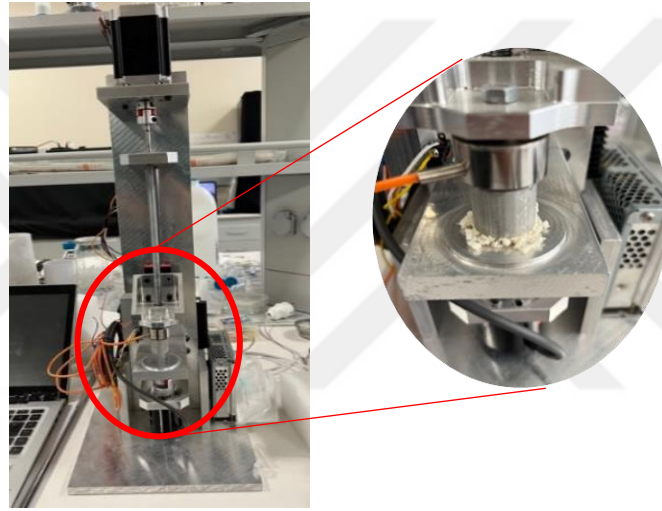
3.2.8. İstatistiksel Analiz

Tüm deneyler üçlü tekrarlarla yapılmıştır. Sonuçlar ortalama $\pm$ standart hata şeklinde sunulmuştur. Tek yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanmış ve örnekler arasındaki anlamlı farklar Tukey testi ile analiz edilmiştir. $p < 0.05$ değeri istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir.

3.3. Aerojellerin Karakterizasyonu

3.3.1. Basma Testi

Aerogellerin fiziksel dayanıklılığı, laboratuvar yapımı test cihazı (Şekil 21) kullanılarak değerlendirilmiştir. Silindirik örnekler ($13 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$), 50 kg yük hücresi kullanılarak 1 mm/dakika hızıyla sıkıştırılmıştır. Her iskelet türü için en az beş örnek ve $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve $\%62 \pm 2$ bağıl nemde test edilmiştir. Kullanılan yük hücresi, yüksek doğruluk ve hassasiyet gerektiren mekanik uygulamalar için uygun teknik özelliklere sahiptir. Maksimum 50 kg'a kadar ölçüm kapasitesine sahip olan sensör, $\pm 0,3 \text{ FS}$ seviyesinde doğruluk sunarak güvenilir veri elde edilmesini sağlamaktadır. Duyarlılık değeri 1,0–1,5 mV/V aralığındadır.



Şekil 20. Basma Test Düzenegi

3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektrumları, Bruker Vertex spektrometresi (Massachusetts, ABD) kullanılarak $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, doğrudan aerogel örneği kullanılarak ve IR-solution yazılımı ile veri toplama yapılarak kaydedilmiştir. Elde edilen spektrumlar, saf ve hibrit aerogellerin karakterize edilmesinde kullanılmıştır.

3.3.3. İzolasyon Testi

Tüm aerojeller 12 saat boyunca 80 °C'de bir fırına yerleştirilmiş ve aerojellerin homojen bir sıcaklık dağılıma sahip olması sağlanmıştır. Daha sonra örnekler önceden 200°C'ye ısıtılmış plaka üzerine yerleştirilerek yüzey sıcaklık değişimleri termal kamera ile takip edilmiştir. (Lou vd., 2023; Sen vd., 2022; Sun vd., 2021).



Şekil 21. Termal Kamera (Unit Uti730E)

Kızılötesi termal görüntüleyici özellikleri; Uni-T UTi730E, 320×240 çözünürlük ve ≤ 65 mK termal hassasiyetle küçük sıcaklık farklarını algılayabilen, -40°C ila 400°C aralığında $\pm 2^\circ\text{C}$ veya $\pm 2\%$ hassasiyetle ölçüm yapan, ayarlanabilir emissivite (0,01–1,00) desteğiyle farklı yüzeylere uyum sağlayan gelişmiş bir termal kameradır. 3,5” IPS ekranı, termal, görsel ve füzyon modlarını desteklerken; sıcak/soğuk nokta takibi, izoterm analizi ve çoklu ölçüm araçları ile izolasyon performansı analizleri için uygundur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ham Madde Analizleri

4.1.1 Kimyasal Bileşenlerin Belirlenmesi

Lignoselülozik kaynakların kimyasal bileşimlerinin, biyoplastik üretiminde birçok özelliği belirlediği bilinmektedir. O sebeple bileşen dağılımlarının analizi oldukça kritiktir. TAPPI standartına göre analiz yapılmış olup detaylar Tablo 11’de gösterilmiştir. Şekil 22’de işaretlenerek gösterildiği gibi; kenevir lifi, daha yüksek selüloz içeriğine (%66,38 ağırlıkça) ve diğer doğal liflere göre daha düşük lignin içeriğine (%3,15 ağırlıkça) sahiptir. Bu durum kenevir lifinin selüloz nano kristal üretimi için uygun bir kaynak olduğunu açıkça göstermektedir. Ananas yaprağı %38,54 selüloz içeriği sahipken, Maydanoz sapı ise %24 selüloz oranı içermektedir. Fakat bileşenlerinde bulunan yüksek ekstraktif madde ve lignin içeriği onları selüloz kaynağı olarak değerlendirilmesi sınırlandıran önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır.

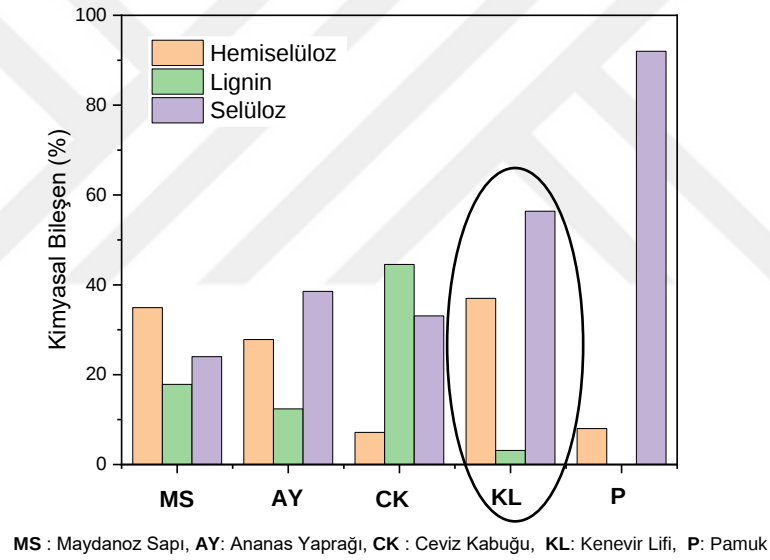
Ceviz kabuğu ise %44,53 gibi yüksek bir lignin içeriğine sahiptir ancak daha düşük selüloz oranı ve yoğun kimyasal ön işleme ihtiyacı nedeniyle selüloz kaynağı olarak dezavantajlıdır.

Sonuç olarak, holoselüloz/lignin oranı, kenevir lifi için oldukça yüksektir (≈ 34), bu da işleme kolaylığını ve selülozun saflığını açısından büyük avantaj sağlar. Bu nedenle hem CNC hem de biyoplastiklerin üretimi için kenevir lifi en umut verici lignoselülozik kaynaktır.

İçerik Türü	Standardı	Maydanoz Sap (%)	Ananas Yaprağı (%)	Ceviz Kabuğu (%)	Kenevir Lifi (%)	*Pamuk (%)
Ekstraktif Madde	TAPPI	23,23	21,23	15,23	4,46	-
Hemiselüloz	TAPPI	34,92	27,84	7,15	27	8
Lignin	TAPPI	17,85	12,38	44,53	3,15	-
Selüloz	TAPPI	24	38,54	33,08	66,38	92
Holonselüloz	TAPPI	58,92	66,38	40,23	93,38	100

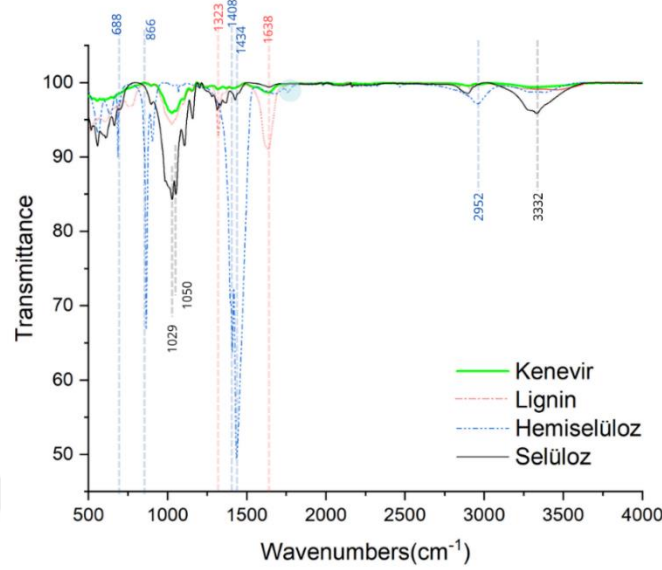
*Pamuk referans numune olarak eklenmiştir.

Tablo 11. Kimyasal Bileşenlerin Oranları



Şekil 22. Farklı Lignoselülozik Biyokütle Kaynaklarının Hemiselüloz, Lignin ve Selüloz İçeriklerinin Karşılaştırılması

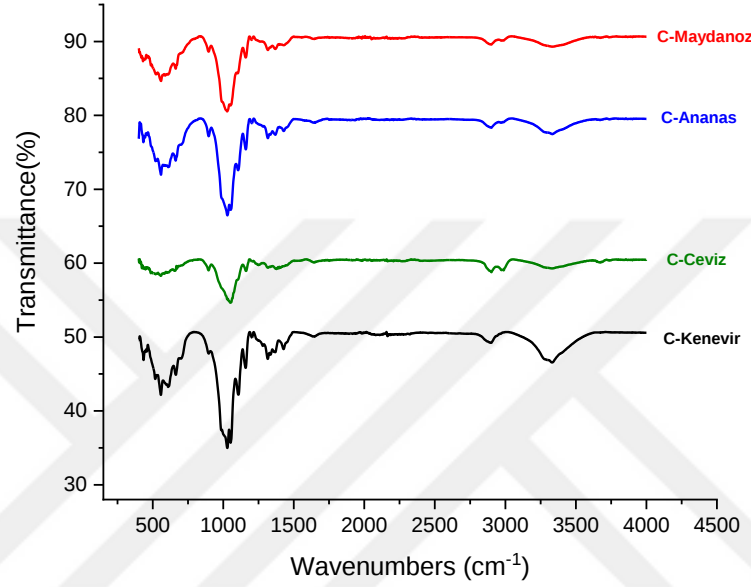
4.1.2 Ham Maddelerin FTIR Analizi



Şekil 23. Kenevir Lif Ham Madde, Selüloz, Lignin, Hemiselüloz FTIR Sonuçları

FTIR analizinde kenevir lifi ham maddesi, kenevir lifinden elde edilen lignin, hemiselüloz ve selüloz sonuçları değerlendirilmiş ve Şekil 23'te gösterilmiştir. 1638 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ gerilme) ve 1323 cm^{-1} (guaiaçil ünitesi) pikler hem ligninde hem de ham kenevir lifinde gözlemlenmiştir. 1434 cm^{-1} (C-H/C-O bükülme), 1077 cm^{-1} (arabinosil zincirleri) ve 866 cm^{-1} (β -(1 $\rightarrow$ 4)-glikozidik bağları) gibi pikler kenevir ve hemiselüloz örneklerinde gözlemlenmiştir. Fakat selüloz spektrumunda bu pikler kaybolmuştur. Selüloz yapısına özgü 1430 cm^{-1} (CH_2 bükülmesi, kristalinlik göstergesi) ve 897 cm^{-1} (β -glikozidik bağlar) piklerinin izolasyon sonrası daha belirgin hale gelmesi, selüloz yapısının başarıyla korunmuş olduğunu göstermektedir (Aras vd. 2024, Kostryukov vd. 2023; Pancholi vd.,2023). Ayrıca, 3332 cm^{-1} bölgesinde yer alan geniş bant, selülozun yapısındaki bol miktarda hidroksil grubuna ve aralarındaki hidrojen bağlarına işaret etmektedir. 1160 cm^{-1} civarındaki C-O-C gerilmesi ve $1050\text{--}1029\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki C-O gerilmeleri ise selülozik yapının karakteristik özelliklerini desteklemektedir. Genel olarak FTIR

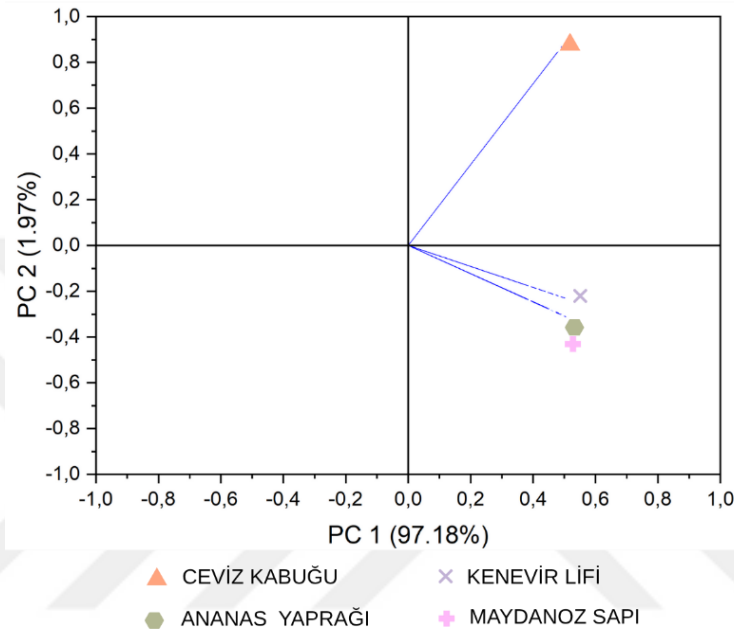
spektrumu, lignin ve hemiselülozun karakteristik bantlarının büyük oranda yok olması, buna karşılık selüloza özgü piklerin güçlenmesiyle, ekstraksiyon sürecinin yüksek verimlilikle çalıştığını ve elde edilen ürünün yüksek saflıkta selüloz içerdiğini açıkça doğrulamaktadır (Aras vd., 2024, Kostyukov vd., 2023; Pancholi vd.,2023).



Şekil 24. Maydanoz Sapı, Ananas Yaprağı, Ceviz Kabuğu ve Kenevir Lifinden Ekstrakt Edilen Selüloz Örneklerine Ait FTIR Spektrumları

Farklı kaynaklardan ekstraksiyon sonrası elde edilen selülozların spektrum kıyaslaması yapılmış olup Şekil 24'te gösterilmiştir. 3300 cm^{-1} civarındaki pikler, selüloz matrisinde tekrarlayan birimler arasındaki hidrojen bağlarıyla bir arada bulunan O-H gruplarına aittir ve selülozun fazla sayıda -OH grupları ihtiva ettiğini göstermektedir. 2800 cm^{-1} civarı karakteristik C-H gerilmesi, 1160 cm^{-1} C-O-C, $1035\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ civarında C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 880 cm^{-1} Selüloz molekülündeki β -glikozidik bağların varlığına işaret etmektedir. Tüm kaynaklarda yukarıda ifade edilen spesifik piklerin olması selüloz yapısına işaret etmekte olup ekstraksiyonun başarılı olduğunu göstermektedir (Aras vd., 2024; Liu vd., 2023; Pancholi vd., 2023; Vârban vd., 2021; Chandra vd., 2016). Fakat ceviz kabuğu selülozu $1025\text{--}1031\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında diğer selüloz kaynaklarından

belirgin şekilde ayrılmıştır. Bu bölgede gözlenen daha düşük transmittans değerleri, yüksek absorpsiyon karakteri ile C–O–C gerilme titreşimleri ve polisakarid zincirlerinin deformasyon hareketlerine işaret etmektedir (Silverstein vd., 2014; Pandey ve Pitman, 2003). Aynı zamanda, bu spektral bölge lignin ve hemiselüloz kalıntıları ile de ilişkilendirilmektedir.



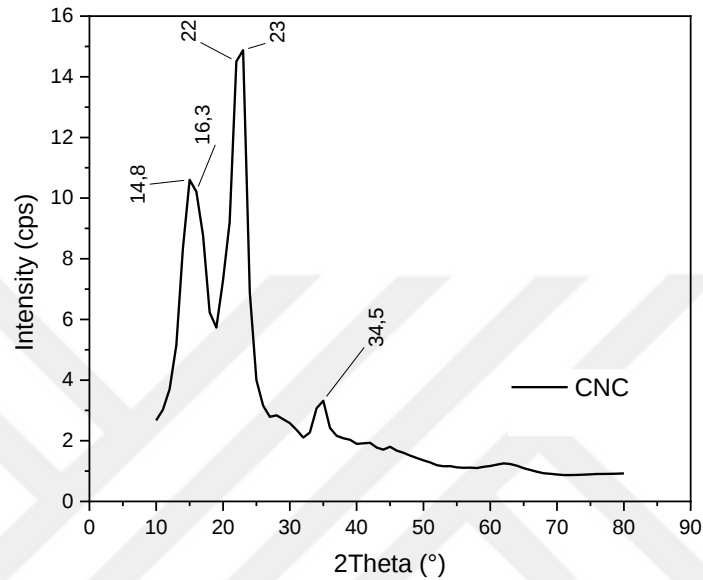
Şekil 25. Farklı Selüloz Kaynaklarının FTIR Karakterizasyon Verilerine Göre Yapılan Temel Bileşenler Analizi (TBA) Sonuçları

Temel Bileşenler Analizi (TBA) sonuçları, örnekler arasında yüksek korelasyon ilişkilerini ortaya koymuştur. PC1 bileşeni, toplam varyansın %97,18'ini açıklayarak örneklerin kimyasal yapılarında ortak varyasyonları güçlü biçimde temsil etmiştir. Maydanoz, Ananas ve Kenevir örnekleri TBA uzayında oldukça benzer konumlanırken, Ceviz örneği PC2 eksenine boyunca ayrışma göstermiştir. Ceviz örneğinin PC2 yönünde gösterdiği farklılaşma, doğrudan bu dalga boyu aralığındaki yüksek varyans katkısından kaynaklanmakta olup, FTIR verileri ile tutarlıdır. TAPPI kimyasal analiz sonuçlarına göre Ceviz örneğinde lignin içeriğinin %44,53 ile oldukça yüksek olduğu dikkate alındığında, TBA ile elde edilen bu ayrışma, selüloz izolasyonunun tam anlamıyla gerçekleşmediğini

ve yapıda lignin temelli organik kalıntıların bulunduğunu göstermektedir (Silverstein vd., 2014; Pandey ve Pitman 2003).

4.2. Selüloz Nano Kristal Karakterizasyonu

4.2.2. X-Işını Kırınımı Difraktogramı (XRD)



Şekil 26. Selülozun Nano Kristalin X-Işını Kırınımı Difraktogramı (XRD)

CNC'lerin kristalin yapısını değerlendirmek amacıyla karakteristik kristal düzlemlerine karşılık gelen kırınım açıları tanımlanmıştır: $(\bar{1}10) \approx 14,8^\circ$, $(110) \approx 16,3^\circ$, $(200) \approx 22^\circ$, $(002) \approx 23^\circ$ ve $(004) \approx 34,5^\circ$ (Şekil 26). Bu kırınım düzlemleri, selülozun kristalin doğasına işaret eder ve tipik olarak selüloz Iβ faz desenini yansıtır. Özellikle $2\theta \approx 22^\circ$ ve 23° civarında gözlemlenen (200) ve (002) kırınımları, düzenli bir kristal örgü yapısını gösterir ve literatürde daha önce raporlanan verilerle büyük ölçüde uyumludur (Van Nguyen ve Lee 2023; Luiz vd., 2014). Bu verilere dayanarak, Bragg Yasası ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) kullanılarak düzlemler arası uzaklıklar (d-spacing) hesaplanmış ve ortorombik bir kristal sistem varsayımı altında örgü parametreleri a, b ve c belirlenmiştir. Hesaplama detayları Tablo 12'de sunulmuştur.

Düzlem (hkl)	2 θ (°)	θ (°)	θ (rad)	sin(θ)	d (Å)
($\bar{1}10$)	14,800000	7,400000	0,129154	0,128796	5,980795
(110)	16,300000	8,150000	0,142244	0,141765	5,433635
(200)	22,000000	11,000000	0,191986	0,190809	4,037021
(002)	23,000000	11,500000	0,200713	0,199368	3,863711
(004)	34,500000	17,250000	0,301069	0,296542	2,597612

Tablo 12. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizinden Elde Edilen Veriler

Farklı kristal düzlemlerine ait kırınım açısı (2 θ), yarım açısı (θ), θ açısının radyan cinsinden değeri, sin(θ) ve Bragg yasasına göre hesaplanan düzlem aralığı (d) değerleri

Özellikle, (002) düzlemi için hesaplanan d-spacing değeri 3,86 Å olup, selüloz I β yapısı için literatürde bildirilen değerlere oldukça yakındır. Bu mesafe, kristal lamellerde hidrojen bağlarıyla bir arada tutulan moleküler katmanlar arasındaki uzaklığa karşılık gelir ve kristal çekirdeğin yapısal bütünlüğünü yansıtır (Newman, 2004).

Yapısal analiz sonucunda elde edilen örgü parametreleri sırasıyla a = 11,96 Å, b = 10,86 Å ve c = 7,72 Å olarak belirlenmiş ve CNC'lerin ortorombik bir birim hücre yapısına sahip olduğu doğrulanmıştır (Nishiyama vd., 2002). Bu parametrelere dayanarak hesaplanan birim hücre hacmi 1003,24 Å³ olup, yoğun şekilde paketlenmiş ancak yapısal olarak erişilebilir bir kristal yapı çerçevesini temsil etmektedir. Ayrıca, (002) kırınım pikinin yarı maksimum genişliği (FWHM) 3,77° olarak ölçülmüş ve Scherrer denklemi kullanılarak ortalama kristalit boyutu 21,47 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer, CNC'ler için literatürde yaygın olarak bildirilen 5–30 nm aralığı içinde yer almakta olup, sülfürik asit hidrolizi ile amorf fraksiyonların uzaklaştırılmasından sonra kristalin bölgelerin korunduğunu doğrulamaktadır (Moon vd., 2011; Habibi vd., 2010). X-ışını kırınımı (XRD)

analizi, selüloz nano kristallerinin (CNC'ler) kristallik oranının %82,83 olduğunu ortaya koymuştur (Reid vd., 2017).

4.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

CNC'lerin yüzey morfolojisi, parçacık boyutları ve dağılım özellikleri, yüksek çözünürlüklü Atomic Force Mikroskobu (AFM) ile detaylı biçimde incelenmiştir. Ölçümler kontak olmayan modda gerçekleştirilmiş olup, hem iki boyutlu (2D) hem de üç boyutlu (3D) yüzey topografyaları elde edilmiştir. AFM analizi, CNC süspansiyonunun taze hazırlanarak silikon substrat üzerine mikrolitre ölçeğinde damlatılması ve oda sıcaklığında çözücü buharlaştırılarak kurutulması sonrası gerçekleştirilmiştir.

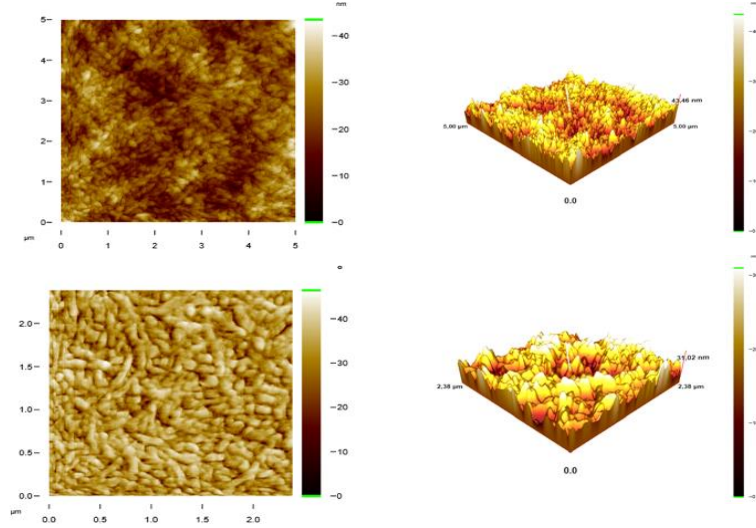
AFM analizinde elde edilen CNC görüntüleri, partiküllerin yüzeye yatay olarak yerleştiğini ve çubuk benzeri kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Görsel incelemelere göre saf CNC'lerin yaklaşık $191,14 \pm 52$ nm uzunluğa ve $10,12 \pm 2.06$ nm çapa sahip olduğunu (Tablo 13, Tablo 14), dolayısıyla literatürle uyumludur (Perumal vd., 2022; Shahmiri vd., 2021) uyumludur.

Ölçüm No	Uzunluk (nm)	Çap (nm)	Aspect Ratio
1	211,50	9,30	22,74
2	293,40	13,50	21,73
3	162,10	8,10	20,01
4	114,60	10,30	11,13
5	183,70	12,40	14,81
6	234,90	11,90	19,74
7	145,20	7,80	18,62
8	198,60	9,60	20,69
9	176,30	8,20	21,50

Tablo 13. Selüloz Nano Kristallerinin (CNC) Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Belirlenen Boyutsal Özellikleri: Uzunluk, Çap ve Boy/En (Aspect Ratio) Oranları

Parametre	Ortalama (nm)	Standart Sapma (nm)	Alt Sınır (Ortalama-Std)	Üst Sınır (Ortalama + Std)
Uzunluk	191,14	52,36	138,79	243,50
Çap	10,12	2,06	8,06	12,18

Tablo 14. AFM Analiziyle Belirlenen Selüloz Nano Kristallerinin (CNC) Boyut Parametreleri



Şekil 27. Selüloz Nano Kristallerinin (CNC) Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Elde Edilen Topografik Yüzey Görüntüsü (Ölçek Çubuğu: 500 nm)

4.2.4. Dinamik Işık Saçılımı

Dinamik Işık Saçılımı (DLS) analizine göre, CNC süspansiyonunun Z-ortalama partikül boyutu $125,8 \pm 2,27$ nm olup, düşük standart sapma ve %1,805 RSD değeri ile oldukça tutarlı ve kararlı bir dağılım göstermektedir. Polidispersite İndeksi (PDI) değeri $0,3574 \pm 0,02$ olup, sistemin orta düzeyde polidispers (yarı homojen) yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Yoğunluk dağılımında, 182,8 nm ortalamaya sahip birinci tepe %94,02 oranında baskın iken, 34,76 nm ortalama boyutlu ikinci bir tepe %8.007 oranında tespit edilmiştir (Tablo 15). Küçük partiküller sayıca fazla olmasına rağmen, ışık saçılımına etkileri sınırlıdır (Raza vd., 2022).

Bu boyut dağılımındaki farklılıklar, DLS analizinin küresel partikül varsayımı ile çalışması nedeniyle oluşmaktadır. Ancak CNC'ler çubuk şeklinde ve uzunlamasına yapılar olduğundan, bu geometrik farklılık ölçümde sapmalara neden olabilmektedir. Bu nedenle, DLS sonuçları CNC'lerin gerçek boyutlarını tam olarak yansıtmayabilir (Antoniw vd., 2024, Tarrés vd., 2022).

Ad (Ölçüt)	Ortalama	Standart Sapma	RSD (%)	Min.	Maks.
Z-Ortalama (nm)	125,8	2,27	1,805	123,5	128
Polidispersite İndeksi (PI)	0,3574	0,01683	4,711	0,3403	0,374
Tepe 1 Ortalama Yoğunluk (nm)	182,8	13,53	7,4	169,3	196,4
Tepe 1 Yoğunluk Alanı (%)	94,02	6,482	6,895	87,13	100
Tepe 2 Ortalama Yoğunluk (nm)	34,76	13,07	37,6	25,52	44
Tepe 2 Yoğunluk Alanı (%)	8,007	6,877	85,89	3,144	12,87

Tablo 15. Selüloz Nano Kristallerinin (CNC) Sulu Süspansiyonuna ait DLS Analiz Sonuçları

4.2.5. Zeta Potansiyeli

Ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde, sistemin genel olarak iyi derecede stabil olduğu görülmektedir; ortalama zeta potansiyeli -31,03 mV olup bu değer, kolloidal stabilitenin yeterli düzeyde olduğunu göstermektedir. Düşük standart sapma ve %RSD (Bağıl Standart Sapma), ölçümlerin tutarlılığını ortaya koyarken, iletkenlik değeri 0,03939 ms/cm olarak sabit ve oldukça düşüktür; bu da süspansiyonun iyonlardan arındırıldığını ve saf bir ortamda bulunduğunu gösterir. Duvar zeta potansiyeli -36,09 mV ile daha negatif olup, yüzeyin güçlü elektrostatik etkileşimlere sahip olabileceğini düşündürmektedir.

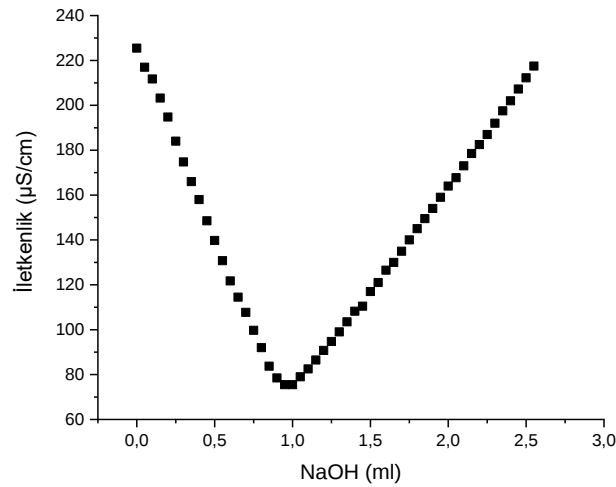
Zeta potansiyel dağılımında birinci tepe -32,02 mV ile baskın ve homojen bir popülasyonu yansıtırken, ikinci tepe -8,409 mV ile daha az negatif yüke sahip, heterojen ve yüksek değişkenlik gösteren (%RSD 55,18) bir grup partiküle işaret etmektedir; bu da olası agregasyon veya ikincil partikül varlığına işaret eder. Genel olarak sistem saf, stabil ve güvenilir bir ölçüm kalitesine sahiptir (Zeng vd., 2022; Jia ve Liu 2019).

Ad (Ölçüt)	Ortalama	Standart Sapma	RSD (%)	Min.	Maks.
Zeta Potansiyeli (mV)	-31,03	1,412	4,553	-32,16	-29,44
İletkenlik (mS/cm)	0,03939	0	0	0,03939	0,03939
Duvar Zeta Potansiyeli (mV)	-36,09	2,334	6,467	-38,78	-34,53
Kalite Faktörü	3,271	0,8826	26,98	2,669	4,284
Zeta Tepe 1 Ortalaması (mV)	-32,02	0,5318	1,66	-32,63	-31,63
Zeta Tepe 2 Ortalaması (mV)	-8,409	4,64	55,18	-11,69	-5,128

Tablo 16. Selüloz Nano Kristallerinin (CNC) Sulu Süspansiyonuna ait Zeta Potansiyeli, İletkenlik, Ölçüm Kalitesi ve Elektroforetik Dağılıma İlişkin İstatistiksel Veriler

Ayrıca, CNC'lerin -31,03 mV zeta potansiyel değeri, sistemin yüksek kolloidal stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu negatif yük, partiküllerin birbirini itmesini sağlayarak süspansiyonun uzun süre stabil kalmasına katkı sunmaktadır (Zeng vd., 2022; Jia ve Liu, 2019). Sonuç olarak, CNC'ler genel olarak kararlı, orta düzeyde homojen ve güvenilir bir dağılıma sahip yapılar olarak değerlendirilmiştir. Bu özellikler, selülozdaki β -1,4-glikozidik bağların hidroliziyle uzun zincirli yapıların kısa zincirli kristal yapıya dönüşümünü yansıtmaktadır (Perumal vd., 2022; Jia ve Liu, 2019).

4.2.6. Kondüktometrik Titrasyon



Şekil 28. CNC Süspansiyonunun Yüzey Sülfat Grubu Miktarının Belirlenmesine Yönelik İletkenlik Titrasyonu Eğrisi

15 mL hacminde %0,5 (w/w) oranında CNC içeren bir süspansiyon kullanılarak gerçekleştirilen kondümetrik titrasyonda, 10 mM derişimindeki NaOH çözeltisinden 0.95 mL harcanmıştır (Şekil 30). Bu miktar, CNC yüzeyindeki sülfat gruplarını nötrale eden hidroksit iyonlarının karşılığı olarak yaklaşık 0,0095 mmol NaOH'ye denk gelmektedir ($n_{\text{NaOH}} = M \times V = 0,01 \text{ mol/L} \times 0,00095 \text{ L} = 9,5 \times 10^{-6} \text{ mol} = 0,0095 \text{ mmol}$) %0,5 w/w oranı dikkate alındığında süspansiyonda 0,5 g CNC / 100 mL, 15 ml'de 0,075 g (0,000075 kg) CNC bulunmaktadır. Eklenen NaOH miktarına göre yüzey yük yoğunluğu (σ), aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = n / m_{\text{(CNC)}}$$

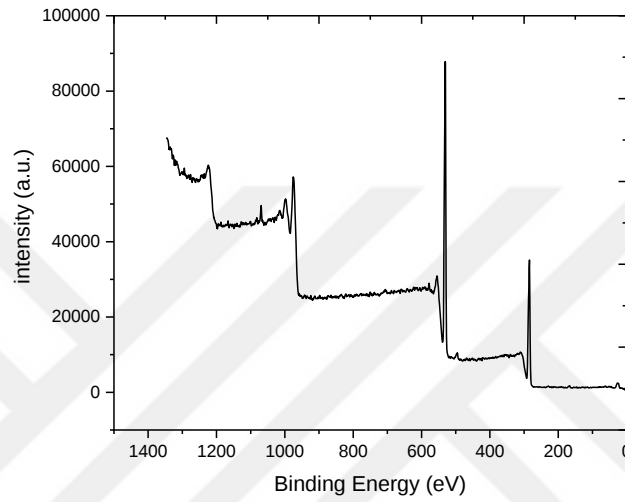
$$\sigma = 0,0095 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{(CNC)}} = 0,000075 \text{ kg}$$

$$\sigma = 0,0095 \text{ mmol} / 0,000075 \text{ kg} = 126,7 \text{ mmol kg}^{-1}$$

4.2.8. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

CNC'ler üzerindeki negatif yüzey yükünün varlığı, öncelikle sülfürik asit hidrolizi sırasında yüzey hidroksil gruplarının sülfat ester gruplarına dönüşümü ile ilişkilidir. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi, bu sülfat fonksiyonel gruplarının varlığını ve kimyasal ortamını doğrulamıştır.

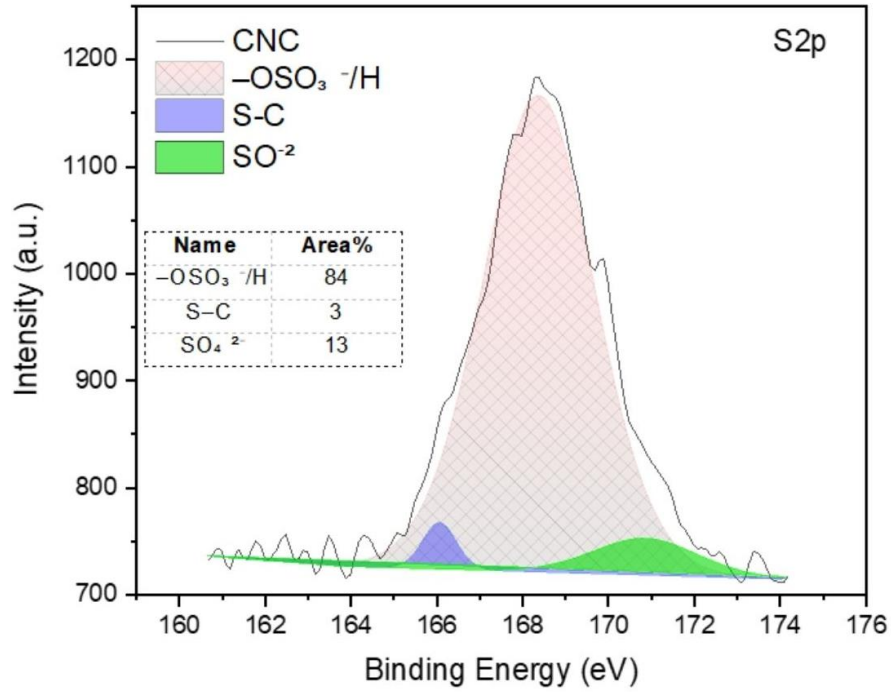


Şekil 29. Selüloz Nano Kristalin X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Sonuçları

Geniş tarama (Şekil 28) yalnızca C 1s, O 1s ve iz miktarda Na 1s pikleri içerir; N 1s, Si 2p ve Cl 2p'nin yokluğu lignin-protein kalıntısının ve inorganik iyonların neredeyse tamamen uzaklaştırıldığını gösterir. RSF düzeltmeli atomik yüzdelere $C/O \approx 1,15$ olarak hesaplanmıştır (Jin vd., 2025; Kaboorani ve Riedl, 2015, De Menezes vd., 2009).

Element	Bağlanma Enerjisi (BE, eV)	Atomik %	Atanmış Grup
O1s	530,97	45,98	C–O, C=O (selüloz halkası + ester)
C1s	284,80	52,75	C–C / C–H (selülozun ana omurgası)
Na1s	1069,35	1,27	Na ⁺ iyonu (yüzeye tutunmuş iyonik form)

Tablo 17. Yüksek Çözünürlüklü XPS Analizi ile Belirlenen Selüloz Nano Kristal Yüzey Element Dağılımı ve Kimyasal Bağ Atamaları



Şekil 30. Selüloz Nano Kristallerine (CNC) ait S2p Bölgesinin Yüksek Çözünürlüklü XPS Spektrumu

İsim	Alan %	Bağlanma Enerjisi (eV)	Pik Yüksekliği (cps)	Pik Alanı
-OSO ₃ ⁻ /H	84	168,41	446,41	1487,28
S-C	3	166,1	166,1	43,71
SO ₄ ²⁻	13	170,9	34,5	108,2

Tablo 18. CNC Örneğinin S2p Dar Bant XPS Spektrumunun Pik Ayırıştırma Sonuçları

Yüzeye bağlı sülfat yarı-esteri (-OSO₃⁻/H), kükürt-karbon bağı (S-C) ve serbest sülfat iyonu (SO₄²⁻) türlerinin bağlanma enerjileri, tepe yükseklikleri ve pik alanları.

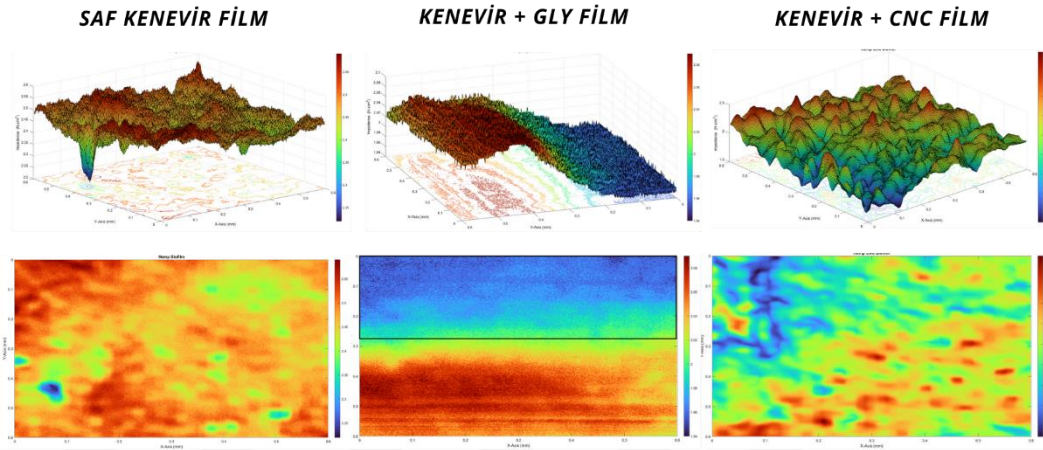
4.3. Filmlerin Karakterizasyonu

4.3.1. Taramalı Akustik Mikroskopisi

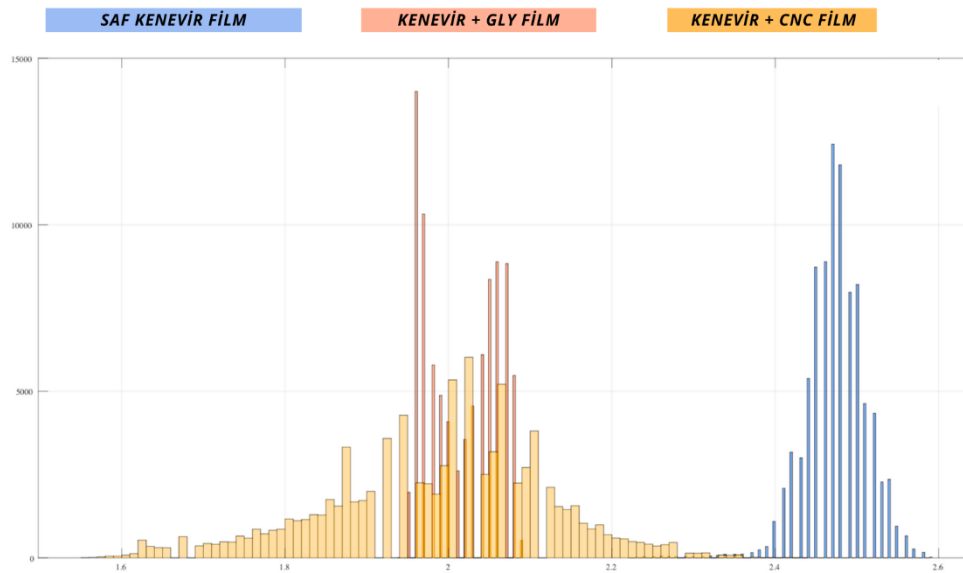
İlk aşamada, kenevir lifi, ananas yaprağı, maydanoz sapı ve ceviz kabuğu atıklarından, trifloroasetik asit (TFA) çözeltisi kullanılarak hazırlanan biyoplastik filmlerin yüzey morfolojisindeki değişimler SAM (Scanning Acoustic Microscopy) ile karakterize edilmiştir. İkinci aşamada ise, film matrisine plastikleştirici olarak gliserol ve takviye edici madde olarak selüloz nano kristal (CNC) eklenmiş; bu katkı maddelerinin morfolojik yapıya etkileri incelenmiştir. Üçüncü aşamada ana matriks kenevir seçilerek farklı oranlarda Gliserol ve CNC etkisi eklenmiştir. Artan CNC ve Gliserol içeriğine bağlı morfoloji değişimleri takip edilmiştir.

Bu çalışmada, kenevir lifi, maydanoz sapı, ananas yaprağı, ceviz kabuğu ve ekstrakt edilmiş selüloz kullanılarak TFA (trifloroasetik asit) bazlı biyoplastik filmler hazırlanmıştır. Her bir kaynak için 0,24 gram malzeme, 8 ml TFA çözeltisi içerisinde çözülerek saf filmler elde edilmiştir. Gliserol ve CNC katkılı filmler hazırlamak amacıyla

ise, benzer şekilde saf çözeltiler hazırlanmış ve bunlara sırasıyla 0,24 gram gliserol ile 0.024 gram CNC ilave edilerek farklı formülasyonlar oluşturulmuştur.



Şekil 31. Kenevir Film (%3), Kenevir (%3) + Gliserol (%3) Film ve Kenevir (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Morfolojisi



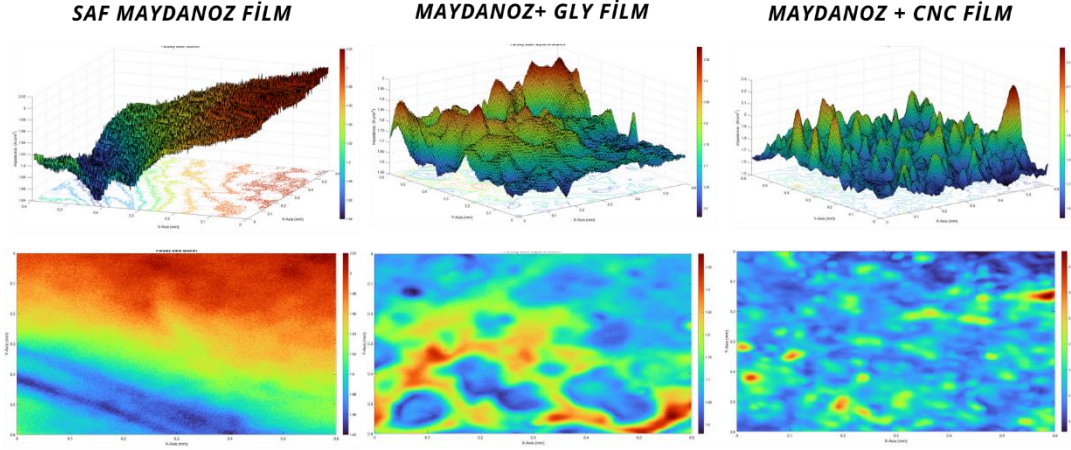
Şekil 32. Kenevir Film (%3), Kenevir (%3) + Gliserol (%3) Film ve Kenevir (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Empedans Filigran Kıyaslamaları

Yapılan SAM (Scanning Acoustic Microscopy) analizi sonrasında elde edilen akustik empedans verileri MATLAB yazılımı ile görselleştirilmiş ve filmlere ait morfolojik yapılar Şekil 30’de sunulmuştur. Üç farklı film birlikte değerlendirildiğinde özellikle gliserol katkılı kenevir filminde 3 boyutlu olarak görselleştirilen yüzey topografisinde belirgin bir faz ayrımı görülmektedir. Bu film üretimi sırasında kurutma aşamasında gliserolün ayrışarak ayrı bir noktada gruplandığını göstermektedir. Bu durum fiziksel özelliklerinde belirsiz davranışlara sebep olmaktadır.

Film	Kenevir (Gr.)	Gliserol (gr.)	CNC (gr.)	Empedance MRayl
Saf Kenevir Film	0,24			2,4302
Kenevir + Gly Film	0,24	0,24		2,0578
Kenevir + CNC Film	0,24		0,024	1,9020

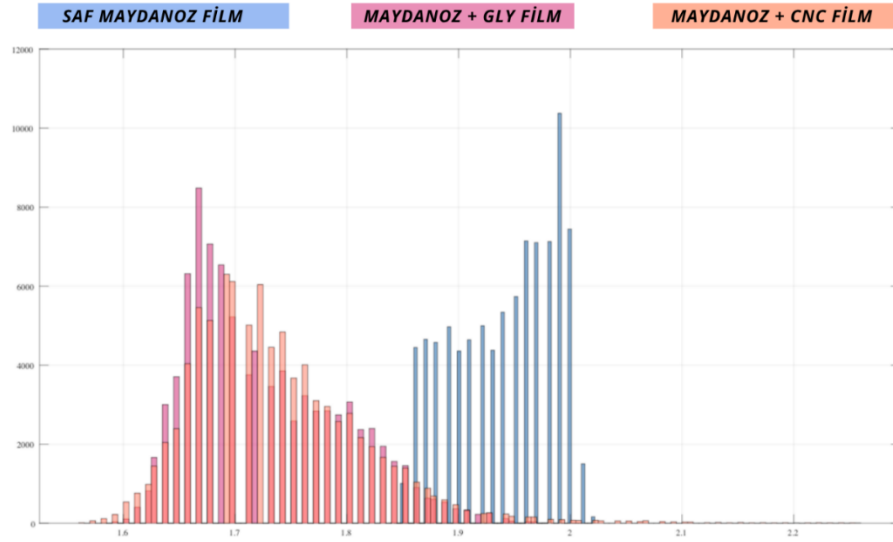
Tablo 19. Kenevir ve Katkılı Filmlerin Formülasyonları ve Akustik Empedans (MRayl) Değerleri

Saf kenevir film örnekleri ise en yüksek empedans değeri (2,4302 MRayl) sergilemiş olup, üç boyutlu morfolojileri de büyük oranda homojen dağılım göstermiştir (Tablo 19). Ayrışan kısımlar büyük olasılıkla TFA’nın hemiselülozu hidrolize etmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Selüloz nano kristal katkılandırma ile homojen bir yapı sergilemiş olmasına rağmen empedans değerlerinde düşüş (1,9020 MRayl) meydana gelmiştir. Şekil 31 ‘de dağılım histogramına bakıldığında geniş bir aralıkta yayıldığı görülmüştür. Bu kısmı aglomerasyon bölgelerine işaret etmektedir (Ojha vd., 2024; Mariano vd., 2014; Habibi vd., 2010).



Şekil 33. Maydanoz (%3), Maydanoz (%3) +Gliserol (%3) ve Maydanoz (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Morfolojisi

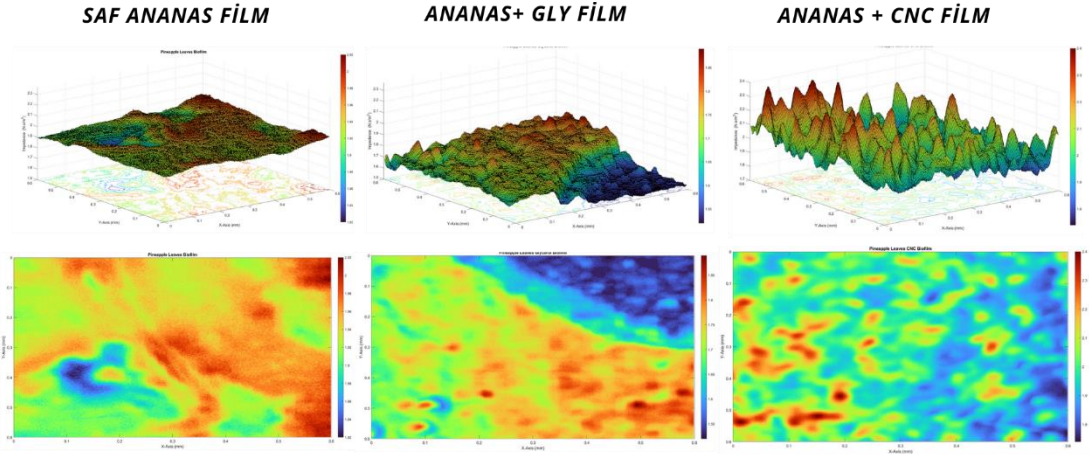
Saf maydanoz filmi yüksek akustik empedans değeri (1,9607 MRayl) ve dar histogram dağılımı ile kısmen homojen yapı sergilese de TFA etkisi ile bazı bölgelerde ayrışmaya neden olmuş bu durum empedans değeri dağılımı değiştirmiştir (Tablo 20). Gliserol katkısı eklenmesi ile faz ayrışma bölgeleri oluşmuş gliserol belirli bölgelerde daha yoğunlaşmıştır. Bu durumu histogramın daha geniş skala (1,6-1,95 MRayl) yer alması doğrular niteliktedir (Şekil 33). Gliserolün matriks içindeki plastikleştirici etkisi empedans değerini düşürmüş olabilir (Müller vd., 2012; Avérous ve Boquillon, 2004). Selüloz nano kristal katkısının ise Şekil 32'da dağılım histogramına bakıldığında geniş bir aralıkta yayıldığı görülmüştür. Bu kısmı aglomerasyon bölgelerine işaret etmektedir (Kargarzadeh vd., 2017; Camarero Espinosa vd., 2013).



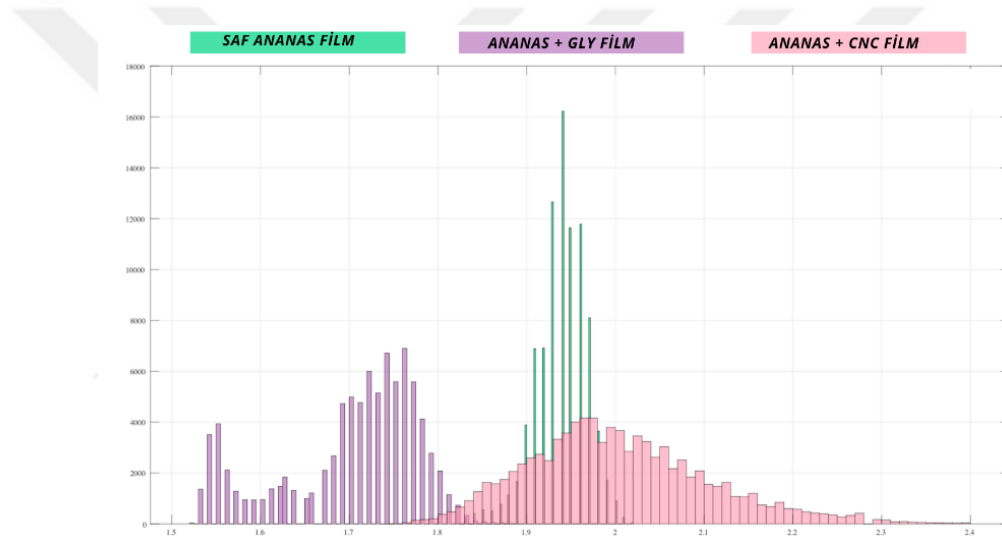
Şekil 34. Maydanoz Film (%3), Maydanoz (%3) + Maydanoz (%3) Film ve Maydanoz (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Empedans Filigran Kıyaslamaları

Film	Maydanoz sapı (gr.)	Gliserol (gr.)	CNC (gr.)	Empedance MRayl
Saf Maydanoz Film	0,24			1,9607
Maydanoz + Gly Film	0,24	0,24		1,7348
Maydanoz + CNC Film	0,24		0,024	1,7039

Tablo 20. Maydanoz ve Katkılı Filmlerin Formülasyonları ve Akustik Empedans (MRayl) Değerleri



Şekil 35. Ananas Yapağı (%3), Ananas Yapağı (%3) + Gliserol (%3) ve Ananas Yapağı (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Morfolojisi



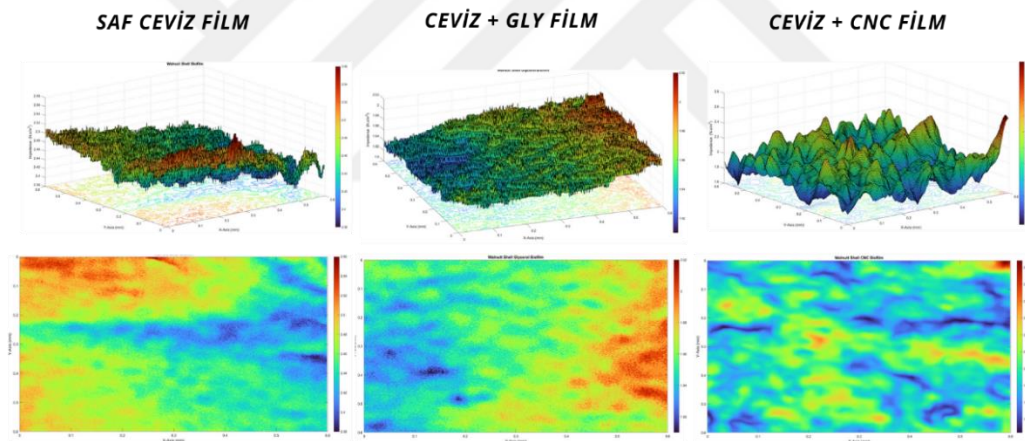
Şekil 36. Ananas Film (%3), Ananas (%3) + Gliserol (%3) ve Ananas (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Empedans Filigran Kıyaslamaları

Film	Ananas Yapağı (gr.)	Gliserol (gr.)	CNC (gr.)	Empedance MRayl
Saf Ananas Film	0,24			1,9138
Ananas + Gly Film	0,24	0,24		1,6785
Ananas + CNC Film	0,24		0,024	1,8818

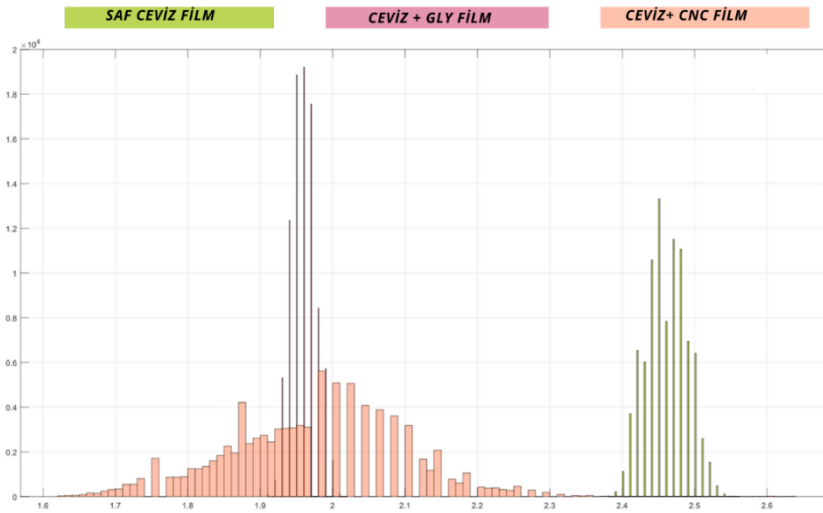
Tablo 21. Ananas ve Katkılı Filmlerin Formülasyonları ve Akustik Empedans (MRayl) Değerleri

Şekil 35'te görüldüğü üzere gliserol katkısı eklenmesi ile faz ayrışma bölgesi oluşmuştur. Bu durum gliserolün belirli bölgelerde daha fazla yoğunlaştığını göstermektedir. Bu durum ise empedans değerinin düşmesine (1,6785 MRayl) ve daha geniş dağılımda empedans değeri sergilemesine neden olmaktadır (Tablo 21).

Ananas ana matrisine selüloz nano kristal eklenmesi ile empedans ortalama değeri 1,8818 MRayl olarak hesaplanmış olup saf ananas ortalama empedans değeriyle (1,9138 MRayl) oldukça yakındır. Fakat, Şekil 36'da görüldüğü gibi, CNC katkısı 1,8- 2,4 MRayl geniş dağılımına sahipken saf ananas film 1,8- 2,0 MRayl dağılımına sahiptir. Bu durum bazı bölgelerde daha baskın olduğunu kısmi aglomerasyon riskini ortaya koymaktadır (Kassie vd., 2024; Kargarzadeh vd., 2017; Camarero Espinosa vd., 2013).



Şekil 37. Ceviz Kabuğu (%3), Ceviz Kabuğu (%3) + Gliserol (%3) ve Ceviz Kabuğu (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Morfolojisi



Şekil 38. Ceviz Kabuğu (%3), Ceviz Kabuğu (%3) + Gliserol (%3) ve Ceviz Kabuğu (%3) + Selüloz Nano Kristal (%0,3) Filmlerin Empedans Filigran Kıyaslamaları

Saf ceviz kabuğu esaslı film ortalama 2,4338 MRayl akustik empedansa sahiptir. Gliserol ilavesi, bu değeri 1,9728 MRayl'a düşürmüştür. CNC takviyesi ise empedansı 1,9667 MRayl'a indirerek gliserole benzer, ancak biraz daha sınırlı bir azalma sağlamıştır. Şekil 38'de görüldüğü üzere CNC takviyeli film 1,70–2,30 MRayl aralığında daha geniş bir dağılım sergilemektedir; bu durum, makro ölçekte homojen bir yapı korunurken mikroskobik ölçekte kısmi aglomerasyonların varlığına işaret etmektedir (Kassie vd., 2024; Kargarzadeh vd., 2017; Camarero Espinosa vd., 2013).

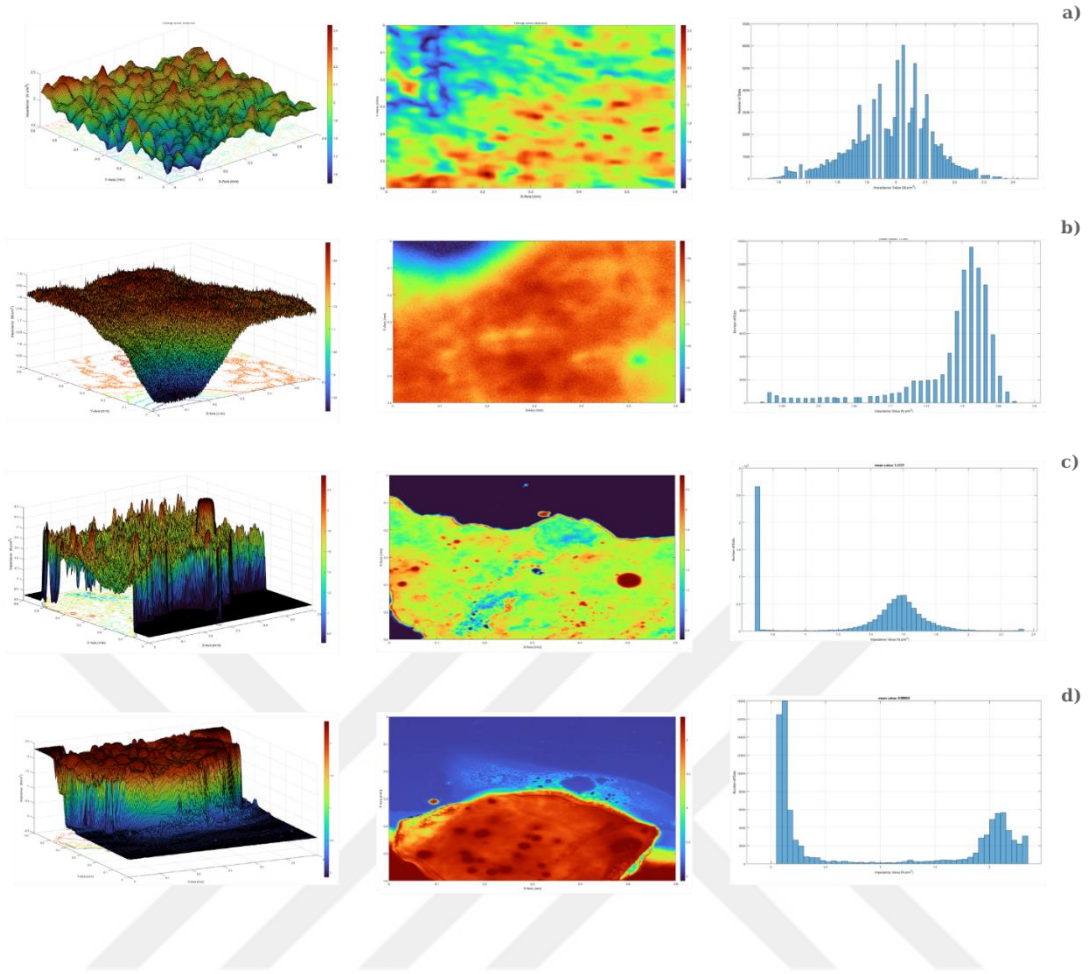
Film	Ceviz Kabuğu (gr.)	Gliserol (gr.)	CNC (gr.)	Empedance MRayl
Saf Ceviz Film	0,24			2,4338
Ceviz + Gly Film	0,24	0,24		1,9728
Ceviz + CNC Film	0,24		0,024	1,9667

Tablo 22. Ceviz Kabuğu ve Katkılı Filmlerin Formülasyonları ve Empedans Değerleri

Özetle Saf filmler matriste ceviz yüksek lignin içeriği, kenevir yüksek selüloz içeriği sayesinde en yüksek ortalama empedans değeri sergilemiştir. Saf Ceviz Film (2,434 MRayl) $\approx$ Saf Kenevir Film (2,430 MRayl) > Saf Maydanoz Film (1,961 MRayl) $\approx$ PL 1,914 (MRayl). Gliserol ilavesi tüm sistemlerde empedans değerini düşürmüştür. Bu düşüş plastifiyan moleküllerinin zincirler arası ikincil bağları zayıflatması ve amorf fazda hareketliliği arttırmasıyla ilişkilendirilmiştir (Wang vd., 2014). CNC katkısı ise matrise bağlı olarak değişken davranış sergilemiş olsa da empedans değerlerde genel anlamda düşüşe sebebiyet vermiştir. Bu farklılıklar, CNC'nin dispersiyon kalitesi, matriks-takviye ara yüzey etkileşimi ve olası aglomerasyon davranışının malzeme içi homojenlik üzerindeki etkilerine işaret etmektedir (Camarero Espinosa et al., 2013). Bu mekanizmayı daha net anlamak adına kenevir ana matrise farklı oranlarda selüloz nano kristal takviyesi eklenerek aglomerasyon takibi yapılmıştır (Tablo 23).

Film	Kenevir Lifi Miktarı (gr.)	Selüloz Nano Kristal (gr.)	Çözücü	Çözücü Hacmi (ml)	Empedans Değeri (MRayl)	Stress (MPa)
1	0,24	-	TFA	8	2,4302	51,09
2	0,24	0,024	TFA	8	1,9020	42,05
3	0,24	0,06	TFA	8	1,7286	37,92
4	0,24	0,12	TFA	8	1,4882	30,03
5	0,24	0,18	TFA	8	0,9996	15,16

Tablo 23. Biyoplastik Filmlerin Formülasyonları ve Akustik Empedans (MRayl) Değerleri



Şekil 39. Farklı Oranlarda CNC İçeren Kenevir Biyoplastik Filmlerin Akustik Empedans Topografyası ve Histogramları

Selüloz nano kristal ve gliserol sabit oranlarda matrise eklense de ana hem morfoloji olarak hem de empedans değerleri olarak ana matriksten farklılaşmıştır. Bu farklılaşmanın daha net anlaşılması için farklı oranlarda selüloz nano kristal bazlı filmler oluşturularak değişimler takip edilmiştir. Bu çalışma ana matriks olarak kenevir üzerinden ilerlemiştir. İlk aşamada 0,024, 0,06, 0,12 ve 0,18-gram selüloz nano kristal ana matrikse eklenmiştir. Elde edilen filmler hem akustik mikroskop (Şekil 39) ile eş zamanlı çekme testi yapılarak çekme dayanımı değerleri ölçülerek bütünlük değerlendirme yapılmıştır. Çekme dayanımı değerine bakıldığında ise selüloz nano kristal artışı ile mekanik özelliklerde düşüş meydana gelmiştir. Selüloz nano kristallerin yüksek yüzey alanı ve kristalin yapıları

nedeniyle solvent buharlaşması sırasında aglomerasyon eğilimi göstermektedir. Artan CNC miktarıyla bu daha belirgin hale gelmektedir.

4.3.2. Çekme Test Sonuçları

4.3.2.1. TFA Bazlı Filmlerin Mekanik Davranışları

Film	Kalınlık (mm)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yüzde Uzama (%)
T-Kenevir	0,056±0,005	51,09 ± 1,28	11,34 ± 1,01
T-Ananas Yaprığı	0,054±0,012	4,15 ±1,34	11,56 ±2,67
T-Maydanoz Yaprığı	0,057±0,009	4,69 ±1,08	13,51 ±2,67
*T-Ceviz Kabuğu	-	-	-

*Film oluşumu gözlemlenmiştir. Fakat, aşırı kırılkan olduğundan test edilememiştir.

Tablo 24. TFA Bazlı Saf Biyoplastik Filmlerin Kalınlık, Çekme Dayanımı ve Kopma Uzaması Değerleri

TFA kullanarak hazırlanan saf filmlerin mekanik özellikleri kıyaslandığında kenevir 51,09 ± 1,28 MPa stres değeri ile ön plana çıkmaktadır. Bu kenevir yapısında yüksek oranda selüloz bulunmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü selüloz büyük oranda kristal yapı taşır bu liflerin matris yük taşıyıcı matris olarak davranmasına yol açar (Zhang et al., 2020). Maydanoz ve Ananas yaprağından elde edilen filmlerin düşük stres sahip olmaları sahip oldukları düşük selüloz içeriklerinden dolayıdır. Yüksek oranda, lignin, hemiselüloz ve pektin içerikleri daha fazla amorf bölge anlamına gelir ve filmin mekanik özelliklerini sınırlandırır. Bu etkileşimler lif-matris arası etkileşimi azaltır (Ganapathy vd., 2023; Bayer vd.,2014).

4.3.2.2. Su Bazlı Filmlerin Mekanik Davranışları

4.3.2.2.1. Selüloz ve Fonksiyonel Selüloz Filmlerin Mekanik Davranışları

Kenevirden elde edilen selüloz ve fonksiyonel selüloz (Tempo oksidasyonu) kullanılarak, hazırlanan su bazlı filmlerin mekanik özellikleri Tablo 25’te ifade edilmiştir. Saflaştırılmış saf selülozla hazırlanan film, W-Selüloz, $13,39 \pm 2,18$ MPa çekme dayanımı sağlarken fonksiyonlaştırılmış selüloz filmi, W-F-Selüloz, $86,73 \pm 3,86$ MPa gibi önemli ölçüde daha yüksek bir çekme mukavemeti göstermiştir. Bu yaklaşık olarak hazırlanan W-F-Selüloz filminin yaklaşık 6,5 kat daha yüksek çekme dayanımına sahip olduğunu göstermektedir. Bu fark, liflerin film matrisinde oluşturduğu taşıyıcı ağ yapısı sayesinde yük transferinin daha etkin gerçekleşmesine bağlanabilir. Fonksiyonel burada daha düzenli ve yük transferinin düzenli ilerlemesini sağlamaktadır. Her iki filmde de uzama değerleri benzer düzeyde kalmış, sırasıyla $5,68 \pm 0,84$ ve $4,96 \pm 0,81$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, lif katkısının filme sadece mukavemet değil, aynı zamanda süneklik açısından da olumlu katkılar sunduğunu göstermektedir. Genel olarak, lif katkısı ile geliştirilen filmler daha dayanıklı, kalın ve mekanik olarak dengeli bir yapı sunarken; saf selüloz filmler daha ince fakat daha düşük mekanik performans sergilemiştir.

Örnekler	Kalınlık (mm)	Çekme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)
W-Selüloz	$0,022 \pm 0,009$	$13,39 \pm 2,18$	$4,96 \pm 0,81$
W-F-Selüloz	$0,04 \pm 0,005$	$86,73 \pm 3,86$	$5,68 \pm 0,84$

Tablo 25. Su Bazlı Tempo Okside Selüloz (W-F-Selüloz), Kenevir selüloz (W- Selüloz) Biyoplastik Filmler ile Kalınlık, Çekme Dayanımı ve Kopma Uzaması Değerleri

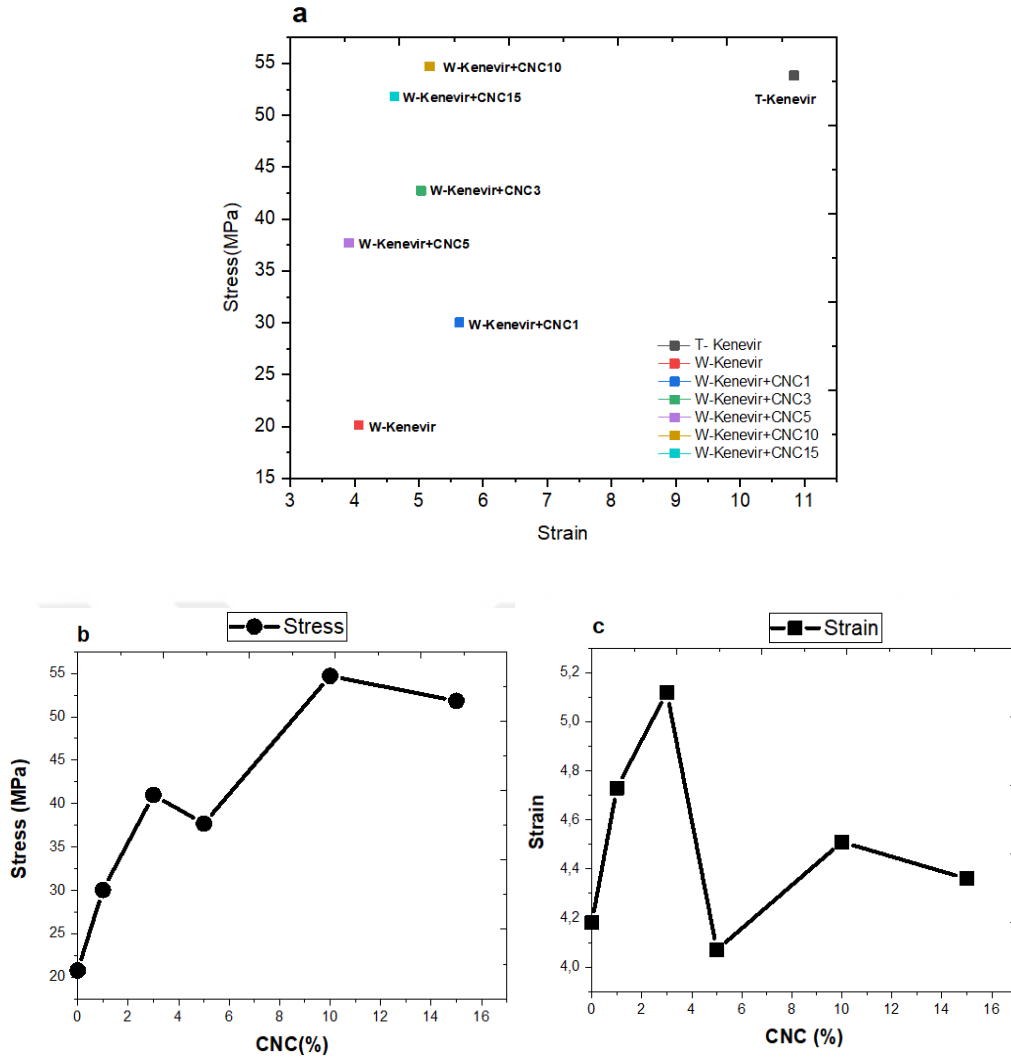
4.2.2.2.2. Selüloz Nano Kristal Katkılı Filmlerin Mekanik Davranışları

Nanokompozit filmlerin farklı CNC konsantrasyonlarında (1%, 3%, 5%, 10% ve 15%) elde edilen kalınlıkları Tablo 26'da sunulmuştur. Film hazırlanması sırasında petri kaplarına dökülen nanokompozit süspansiyonlarının hacmi tüm numuneler için sabit tutulmuştur. TFA çözeltisi kullanılarak hazırlanan filmlerin kalınlığı 0,056 mm olarak ölçülmüştür (Tablo 26). Bu kalınlık farkı, su bazlı filmlerle karşılaştırıldığında, iki çözücüdeki kenevir lifi konsantrasyonlarının farklı olmasına bağlanmıştır: TFA' da %3 ağırlıkça, su bazlı sistemde ise %1 ağırlıkça. Düşük konsantrasyonlarda TFA çözeltisiyle film oluşum sorunlu olduğundan %3 olarak optimize edilmiştir. Su bazlı filmlerin kalınlığı 0,021 mm ile 0,028 mm arasında değişmiştir. Artan CNC içeriğiyle birlikte film kalınlığında küçük değişiklikler gözlemlenmiştir. Kalınlıklara ait detaylar Tablo 26'da ifade edilmiştir.

Örnekler	Kalınlık (mm)	Çekme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)
W-Kenevir	0,021±0,002	20,77 ± 1,02 MPa	4,18 ± 0,35%
W-Kenevir+CNC1	0,026±0,003	30,29 ± 0,90 MPa	4,73 ± 1,26%
W-Kenevir+CNC3	0,027±0,002	41,18 ± 1,24 MPa	5,12 ± 0,49%
W-Kenevir+CNC5	0,027±0,004	37,97 ± 1,14 MPa	4,07 ± 0,64%
W-Kenevir+CNC10	0,028±0,006	54,15 ± 1,05 MPa	4,51 ± 0,73%
W-Kenevir+CNC15	0,028±0,004	51,87 ± 1,26 MPa	4,36 ± 0,40%

Tablo 26. Su Bazlı Saf Biyoplastik Filmler ile Selüloz Nanokristal Katkılı Biyoplastik Filmler ile Kalınlık, Çekme Dayanımı ve Kopma Uzaması Değerleri

Su bazlı keneyir filmlerin CNC ilavesiyle birlikte mekanik özelliklerde meydana gelen değişimlerin kıyaslanması Şekil 41'a da gösterilmiştir. Tablo 28'de gösterildiği gibi TFA bazlı saf keneyir filmlerinin çekme dayanımı $51,09 \pm 1,28$ MPa olarak ölçülürken, su bazlı keneyir filmler $20,77 \pm 1,02$ MPa çekme dayanımı sergilemiştir. %10 (w/w) CNC katkısı kullanıldığında (W-Keneyir+CNC10) biyoplastik filmlerde, 54,15 MPa çekme dayanımı elde edilmiştir. Bu değer, katkısız örneklerle göre %161 oranında bir artışı ifade etmektedir. CNC'nin katkılanmasıyla mekanik dayanımda gözlenen bu artış, CNC'lerin yüksek özgül yüzeyi, kristallik derecesi ve matrisle oluşturduğu hidrojen bağları sayesinde yük transferini kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır (Fortunati et al., 2012; Siqueira et al., 2010). CNC içeriği %10 (w/w) 'un üzerine çıktığında çekme dayanımı değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir (Şekil 4'a, Şekil 4b). Bu durum, optimum CNC konsantrasyonunun %10 (w/w) olduğunu göstermektedir. %3 (w/w) CNC içeriğinden %5 (w/w)'e geçişte çekme dayanımında 41,18 MPa'dan 37,97 MPa 'la belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir (Tablo 26, Şekil 41. a ve b).



Şekil 41. a) T-Kenevir, W-Kenevir, W-Kenevir+CNC1, W-HEMP Kenevir+CNC3, W-Kenevir+CNC5, W-Kenevir+CNC10 ve W-Kenevir+CNC15 Filmlerine Ait Çekme Gerilimi-Gerinim Sonuçlarının Karşılaştırılması, b) CNC Konsantrasyonuna Göre Çekme Gerilimi Sonuçları, c) CNC Konsantrasyonuna Göre Gerinim Sonuçları

Bu durum matris içinde CNC'lerin kritik bir yoğunlukta birbirleriyle temas ederek üç boyutlu bir ağ oluşturduğu perkolasyon mekanizmasına dayanmaktadır. Bu nedenle, CNC içeriği %1–15 wt. aralığında değişen su bazlı kenevir biyoplastik filmlerin perkolasyon eşiği hesaplanmıştır. Perkolasyon eşiği, çubuk benzeri (rigid rod) partiküller için yaygın olarak kullanılan klasik model ile tahmin edilebilir. Bu model, hariç tutulan hacim teorisi (excluded volume theory) temel alınarak, perkolasyon eşiğini CNC'lerin boy/en oranına

(aspect ratio, AR) bağılı şekilde aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmıştır. Bu modele göre, perkolasyon eşiği hacimsel olarak $\phi_p=0,7/AR$ şeklindedir. Bu model, literatürde CNF ve CNC içeren kompozit sistemler için yaygın olarak kullanılmış ve deneysel verilerle uyumlu bulunmuştur (da Costa vd.,2025; Moon et al., 2011).

$$\phi_p=0,7 / AR \quad (\phi_p: \text{Perkolasyon eşiği (hacimce)}, AR: \text{Aspect ratio (uzunluk / \text{çap}}) = L/D)$$

$$\text{Ortalama Uzunluk: } L = 191,14 \text{ nm, Ortalama \text{Çap}} = 10,12 \text{ nm}$$

$$\text{Aspect ratio} = L/D = 191,14/10,12 = 18,89$$

$$\phi_p=0,7 / AR = 0,7/18,89 = 0,038 = \%3,8$$

CNC'lerin perkolasyon eşiği (hacimce) %3,8 hesaplanmıştır.

CNC içeriği %3,8 wt. seviyesine ulaştığında sistemde belirgin bir ağ yapısı oluşmaya başlamış ve bu nokta perkolasyon eşiği olarak tanımlanmıştır. Bu eşik, CNC'lerin matris içinde birbiriyle temas ederek sürekli bağlantı yolları kurduğu kritik konsantrasyonu temsil etmektedir (Wang vd., 2024; Moon vd., 2011). Ancak CNC katkısı %3'ten %5'e çıkarıldığında, çekme dayanımında bir düşüş meydana gelmiştir. Bu durum literatürde de ifade edildiği gibi, perkolasyon eşiğinin hemen ardından sistemin henüz tam anlamıyla homojen bir bağlantı ağı oluşturamadığı ve ilk agregasyon fazına girdiğini göstermektedir. Bu fazda CNC'lerin yoğun temas kurarak kontrolsüz şekilde yığınlaşma eğilimi gösterdiği bilinmektedir. (Lin ve Dufresne, 2014; Siqueira vd.,2009; Azizi Samir vd.,2005).

Lin vd., (2014) ve Siqueira vd., (2009) tarafından yapılan çalışmalar, perkolasyon eşiğinin hemen sonrasında sistemin kararsız bir faza geçtiğini; CNC'lerin yoğun temasla agregalar oluşturduğunu ve bu yapıların homojen ağ oluşumunu geçici olarak engellediğini ortaya koymuştur (Lin ve Dufresne, 2014; Siqueira vd., 2009).

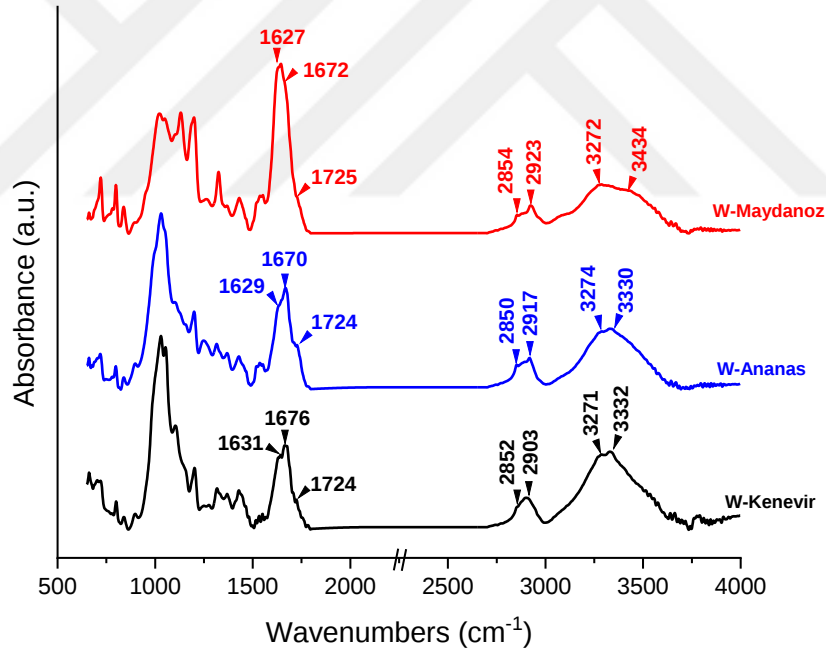
İkincil ve daha kararlı bir ağ yapısının oluşumu ise, daha yüksek katkı seviyelerinde dolgu maddelerinin yeniden oryantasyonuyla birlikte gerçekleşmektedir. Bu bağlamda, %10 wt

CNC katkısıyla elde edilen filmlerde, CNC'lerin daha düzenli bir şekilde dağılması sonucu daha kararlı bir ağ yapısının oluştuğu ve mekanik özelliklerde iyileşmeye neden olduğu görülmüştür (Wang vd.,2024; Hubbe vd., 2017).

CNC ilavesi aynı zamanda gerinim (kopma uzaması) değerlerinde azalmaya neden olmuştur. TFA ile hazırlanan kenevir filminde gerinim değeri $11,34 \pm 1,01\%$ iken, su bazlı filmde bu değer $4,18 \pm 0,35\%$ olarak ölçülmüş ve yaklaşık %63,2 oranında bir azalma görülmüştür. Bu sonuçlar Şekil 4b ve Şekil 4c'de gösterilmiştir. (Sharma vd., 2024; Salim vd., 2022; Kang vd., 2021).

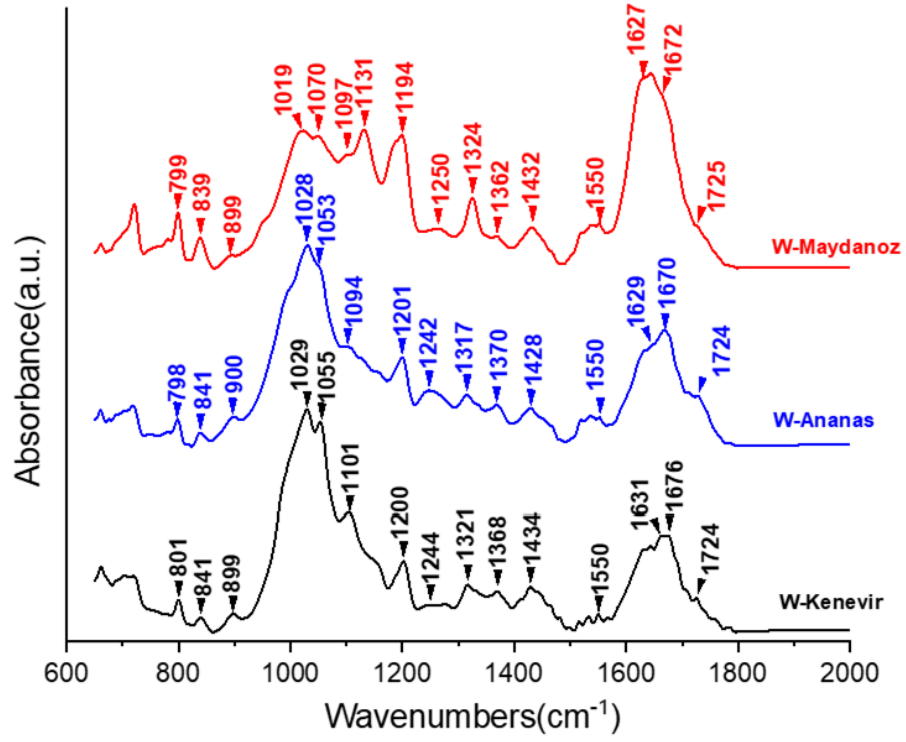
4.3.3. Sinkrotron Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (SR- μ FTIR) Spektroskopisi Ölçümleri

4.3.3.1. Su Bazlı Saf Filmlerin Yapısal Özellikleri



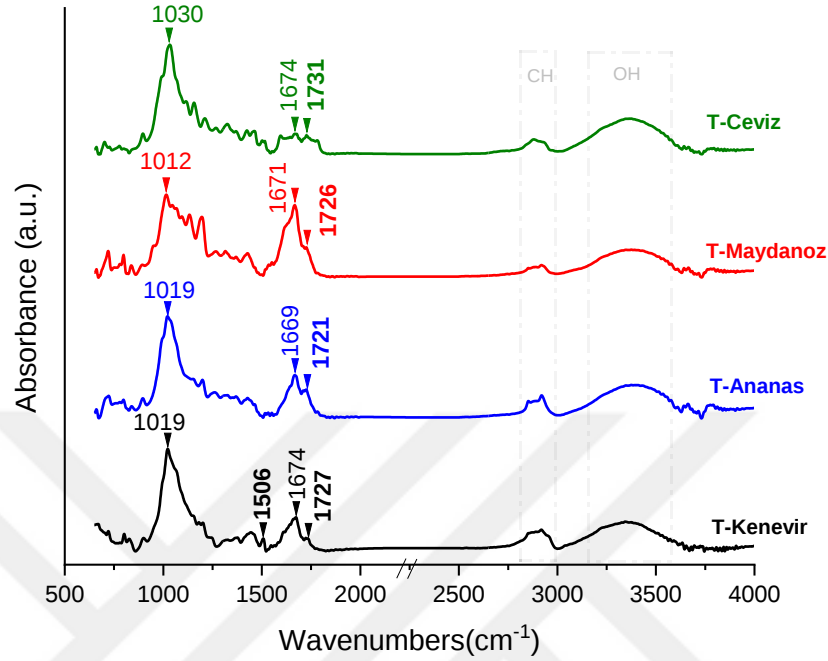
Şekil 40. Suda Elde Edilen Kenevir Lifi, Ananas Yaprakları ve Maydanoz Sapı Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Spektralar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd., 2024)

Şekil 40, ham maddelerden doğrudan elde edilen saf filmlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. FTIR spektrumları literatürle uyumlu olarak selüloz, lignin ve hemiselüloz bileşenlerinden gelen karakteristik pikleri ortaya koymaktadır. Kenevir filmi için 3271 cm^{-1} 'de, ananas yaprağı filmi için 3274 cm^{-1} 'de ve maydanoz sapı için 3267 cm^{-1} 'de titreşim bantları, (-OH) fonksiyonel gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Borchani vd., 2015; Popescu vd., 2012). Su bazlı kenevir lifi, maydanoz sapı ve ananas yaprağı örnekleri için sırasıyla 2852 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} 'de gözlenmekte olup selüloz ve hemiselüloz CH titreşim bantlarına atfedilmiştir. Tüm örneklerde benzer şekilde bulunan 1724 cm^{-1} , 1724 cm^{-1} ve 1725 cm^{-1} 'deki zayıf pikler, hemiselülozdan elde edilen ksilandaki karbonil C=O bağlarının gerilme titreşimiyle ilişkilidir. Bu, yapıda hemiselüloz ve pektinin varlığını göstermektedir (Vârban vd., 2021; Li vd., 2018; Céline vd., 2014). Şekil 41'de gösterildiği gibi, 1676 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} ve 1672 cm^{-1} 'deki tepeler hemiselüloz ve lignin arasındaki hidrojen bağlarını göstermektedir (Geminiani vd., 2022; Tedeschi vd., 2020; Lopattananon vd., 2006). Filmlerde 1631 cm^{-1} , 1629 cm^{-1} , 1627 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C=O gerilme titreşimi ve flavonoid bileşiklerinin aromatik iskeleti olarak tanımlanmıştır (Javier-Astete vd., 2023; Zhang vd., 2016).



Şekil 41. Suda Elde Edilen Kenevir Lifi, Ananas Yaprakları ve Maydanoz Sapı Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (600 cm^{-1} -2000 cm^{-1}) (Spektralar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd.,2024)

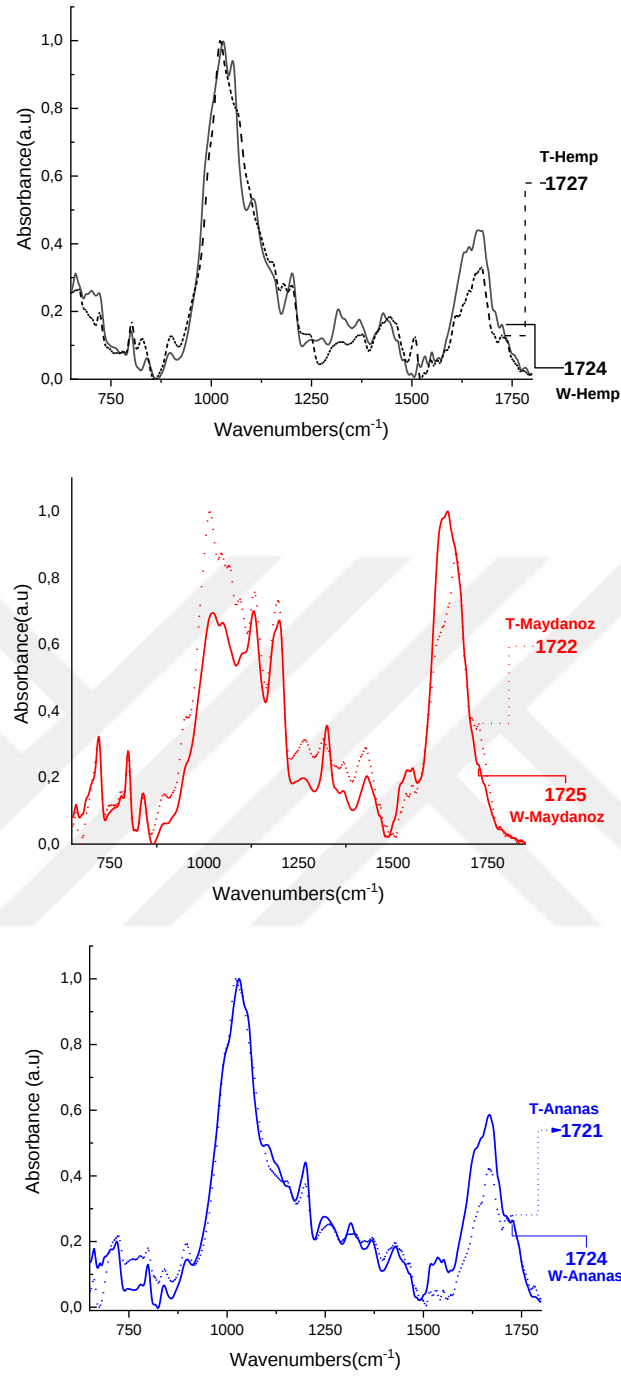
4.3.3.2 TFA Bazlı Saf Filmlerin Yapısal Özellikleri



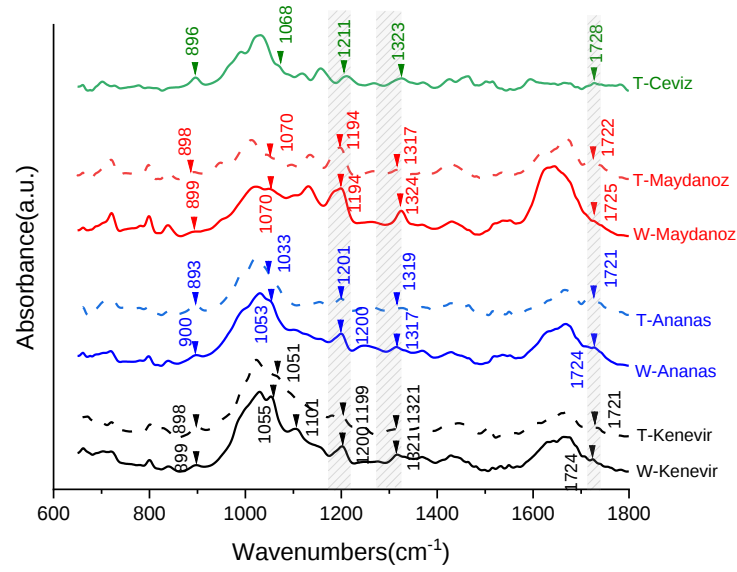
Şekil 42. TFA'da Elde Edilen Kenevir Lifi, Ananas Yaprakları, Maydanoz Sapı ve Ceviz Kabuğu Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Spektralar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd.,2024)

Trifloroasetik asitte (TFA) elde edilen biyofilmlerin FTIR spektrumları Şekil 42'de gösterilmiştir. Filmler, suda elde edilen filmlerle karşılaştırıldığında spektrumlarında ayırt edici noktalar görülmüştür. 1727 cm^{-1} , 1721 cm^{-1} ve 1722 cm^{-1} dalga boyları hemiselülozun ester (C=O) titreşim bağlarına karşılık gelmektedir. Hemiselülozda bulunan ester grupları asidik etkisi ile hidrolize olur ve ester bağları kırılır, karboksilik asitlere dönüşür (Şekil 43). 1721 cm^{-1} - 1731 cm^{-1} arasındaki bant karboksilik dönüşümlerini göstermektedir.

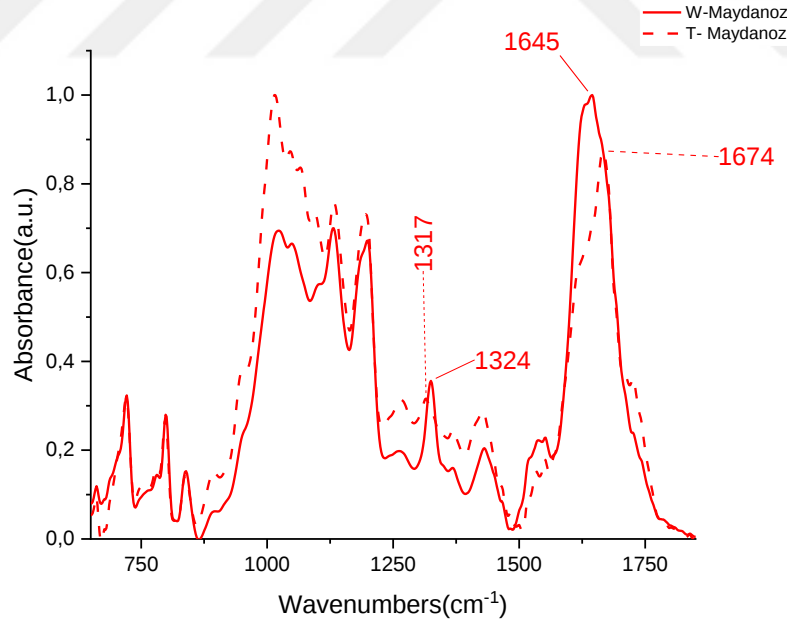
4.3.3.3 Su ve TFA Bazlı Saf Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Kıyaslanması



Şekil 43. TFA ve Suda (650 cm⁻¹ -1800 cm⁻¹) Elde Edilen Kenevir Lifi, Ananas Yaprakları, Maydanoz Sapı ve Ceviz Kabuğu Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Aras vd., 2024)



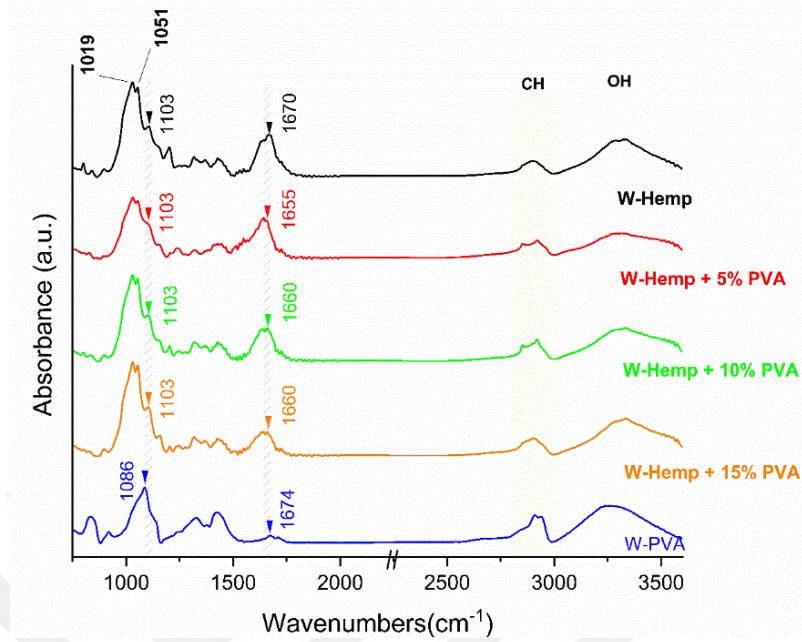
Şekil 44. TFA ve Suda (1900 cm^{-1} - 1600 cm^{-1}) Elde Edilen Kenevir Lifi, Ananas Yaprakları, Maydanoz Sapı ve Ceviz Kabuğu Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Spektralar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd., 2024)



Şekil 45. TFA ve Suda (650 cm^{-1} - 1800 cm^{-1}) Elde Edilen Maydanoz Sapı Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Aras vd., 2024)

Şekil 45'te suda çözünerek elde edilen maydanoz sapı filmleri için 1645 cm^{-1} 'deki pik, TFA ile çözüldükten sonra 1674 cm^{-1} 'e kaymıştır (Geminiani vd., 2022; Borchani vd.,2015; Ritcey vd.,1988). 1317 cm^{-1} ile 1324 cm^{-1} arasındaki spektrumlar selüloz ve hemiselülozun CH_2 titreşimini temsil eder. Bu kayma maydanoz sapı biyoplastik filmleri için daha belirgindir. Pik noktalarının yoğunlukları TFA'da çözüldükten sonra azalmıştır. Bunun nedeni, TFA'nın hemiselüloz yapısındaki ester bağlarını hidrolize etmesidir (Perotto vd.,2018; Bayer vd., 2014; Celino vd., 2014). Şekil 44'te gösterildiği gibi, 1200 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} ve 1194 cm^{-1} civarındaki bantlar sırasıyla suda çözülmüş kenevir, ananas yaprakları ve maydanoz sapı filmlerindeki selüloz ve hemiselülozun C-O-C simetrik gerilmesiyle ilişkilidir (Geminiani vd., 2022; Dai ve Fan 2010). Kenevir lifi ve ananas yapraklarının TFA'da çözünmesinden sonra, tepe yoğunluklarında önemli bir azalma olmuştur (1200 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} ve 1194 cm^{-1}) (Bayer vd., 2014, Le Troedec vd., 2008; Morrison ve Stewart 1998). Ancak, Şekil 44'te gösterildiği gibi, 1194 cm^{-1} 'deki pik, suda çözülmüş maydanoz sapı filmi örnekleriyle karşılaştırıldığında maydanoz spektrumlarında değişim gözlenmemiştir. Bu durum, TFA'daki çözünme süresinin, maydanoz lignininin hidrolizi için yeterli olmadığını göstermektedir (Bayer vd., 2014, Le Troedec vd., 2008; Morrison ve Stewart 1998).

4.3.3.4 Su Bazlı Kenevir Lif -PVA Kompozit Filmlerin Yapısal Özellikleri

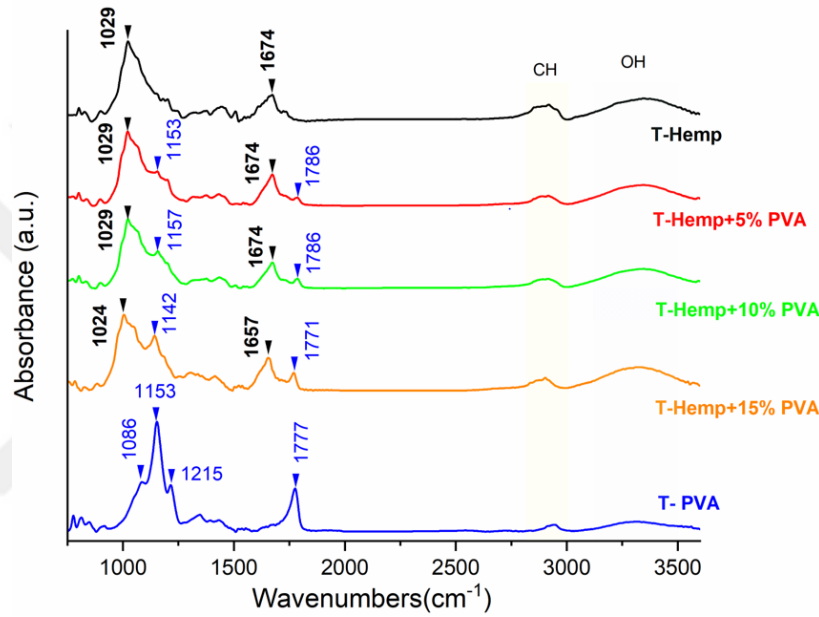


Şekil 46. Suda Elde Edilen Kenevir Lifi-PVA Kompozit Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Spektrumlar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd., 2024)

Selüloz açısından zengin olan kenevir lifinin PVA ile kompozit film oluşumu ve yapılarında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Kenevir-PVA kompozit filmlerinin Sinkrotron ATR-FTIR spektrumları Şekil 46'da sunulmuştur. Büyük emilim bandı 3550 cm⁻¹ ile 3216 cm⁻¹ arasında gözlemlenmiştir. Bu, esas olarak molekül içi ve moleküller arası hidrojen titreşimlerinden sorumlu olan PVA'daki O-H gruplarının gerilme titreşimine atfedilmiştir (Chandrakala ve Ramaraj 2014). PVA örneği için, 3216 cm⁻¹'de merkezlenen karakteristik tepeler ve 2908 cm⁻¹'den 2941 cm⁻¹'e uzanan bir diğeri sırasıyla -OH grupları ve -CH₂'nin gerilme titreşimlerine atanmıştır. 3216 cm⁻¹'deki tepe, artan PVA miktarıyla birlikte 3334 cm⁻¹'lik daha yüksek bir dalga sayısına kaymıştır. Bu, kenevir ve PVA molekülleri arasında daha fazla hidrojen bağı oluşumunu göstermektedir. 1086 cm⁻¹'deki keskin bant, C-O-H gruplarındaki C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır ve PVA'nın amorf formunun varlığını göstermektedir (Chandrakala ve Ramaraj vd., 2014; Liu

vd.,2013). Kompozit yapının baskın bileşeni kenevir olduğundan (PVA, kenevirin ağırlığının maksimum %15'idir), kenevir molekülleri pik noktalarının çoğundan sorumludur. 1655-1674 cm^{-1} , 1724 cm^{-1} ve 1019 cm^{-1} 'deki tepe noktaları sırasıyla su moleküllerine, hemiselülozdaki ksilanın -C=O bağlarına ve selülozdaki C-O-C gerilmesine atfedilmektedir (Tedeschi vd., 2020; Boukir vd., 2019; Lopattananon vd., 2006).

4.3.3.5 TFA' Bazlı Kenevir-PVA Kompozit Filmlerin Yapısal Özellikleri



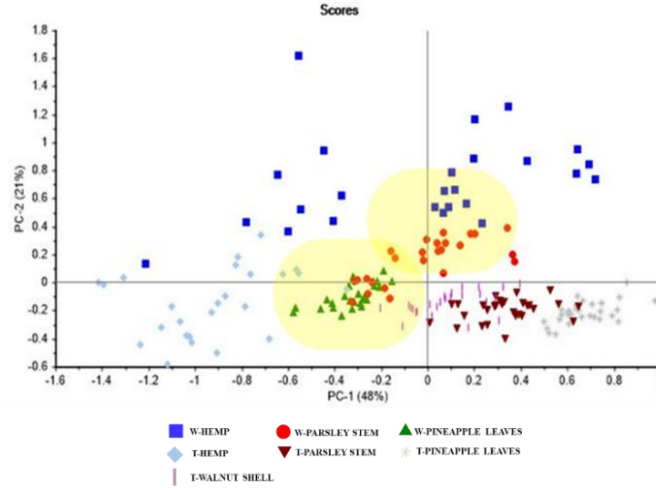
Şekil 47.TFA'da Elde Edilen Kenevir Lifi-PVA Kompozit Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumları (Spektrumlar netlik sağlamak için yığın modunda görüntülenmiştir) (Aras vd.,2024)

Şekil 47'de, TFA bazlı kenevir-PVA kompozit filmlerinin ATR-FTIR sonuçlarını göstermektedir. Saf kenevir filmleri 3330 cm^{-1} 'de OH titreşimlerine, 2854 cm^{-1} 'de CH titreşimlerine, 1670 cm^{-1} 'de su titreşimlerine ve 1029 cm^{-1} 'de C-O-C β -1,4 glikozit titreşimlerine sahiptir. Bu pikler lignoselülozun varlığını doğrulamaktadır (Perotto vd., 2018; Bayer vd., 2014). TFA ile ilişkili titreşimler 1777 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1215 cm^{-1} ve 1153 cm^{-1} 'de asimetrik ve simetrik CF₃ gerilme modlarıdır (Guzman-Puyol vd., 2015). TFA çözücüsünün emilim bantları PVA film örneklerinde gözlemlenmiştir. Saf PVA

filmlerinde 1777 cm^{-1} 'deki ana bant, TFA moleküllerinin hidrojen bağları (proton donörleri olarak) aracılığıyla PVA'nın hidroksil gruplarıyla etkileşim halindedir (Guzman-Puyol vd., 2015; Ritcey vd., 1988). PVA molekülleri 1771 cm^{-1} , 1786 cm^{-1} ve 1786 cm^{-1} bantlarından sorumludur (Perotto vd., 2018; Bayer vd., 2014; Hasegawa vd., 1992; Geddes 1956). Bu titreşim bantları saf kenevir film spektrumlarında mevcut değildir.

4.3.3.6. Su ve TFA Bazlı Saf Filmlerin Temel Bileşen Analiz Sonuçları

İncelenen örneklerin spektroskopik değişimlerini daha hassas belirlemek için Çok Değişkenli Analiz uygulanmıştır (Wold vd., 1987). Bu analizde, N adet orijinal değişken, Temel Bileşenler (PC'ler) olarak adlandırılan yeni ve azaltılmış değişken kümesine dönüştürülmüştür. Her temel bileşen, orijinal spektral değişkenlerin doğrusal bir kombinasyonudur ve her bir örnek için "puanlar" adı verilen değerler üretir (Lasalvia vd., 2021). Bu puanlar, her bir örneğe özgü spektral özellikleri ifade eder. Orijinal spektral özelliklere dayanarak, puan çizelgesi tüm M adet ölçülen örnek için iki farklı PC'nin puan değerlerini bildirir, bu da incelenen örnekler arasındaki farklılıkları (veya benzerlikleri) öngörmeyi kolaylaştırır. Bu bağlamda, TFA ve suda elde edilen Kenevir lifi, Ananas Yaprakları, Maydanoz sapı ve Ceviz kabuğu filmleri ile TFA ve suda elde edilen Kenevir-PVA Kompozit Filmleri arasındaki ayrımı daha etkin şekilde analiz edebilmek için Temel Bileşenler Analizi (TBA) kullanılmıştır.

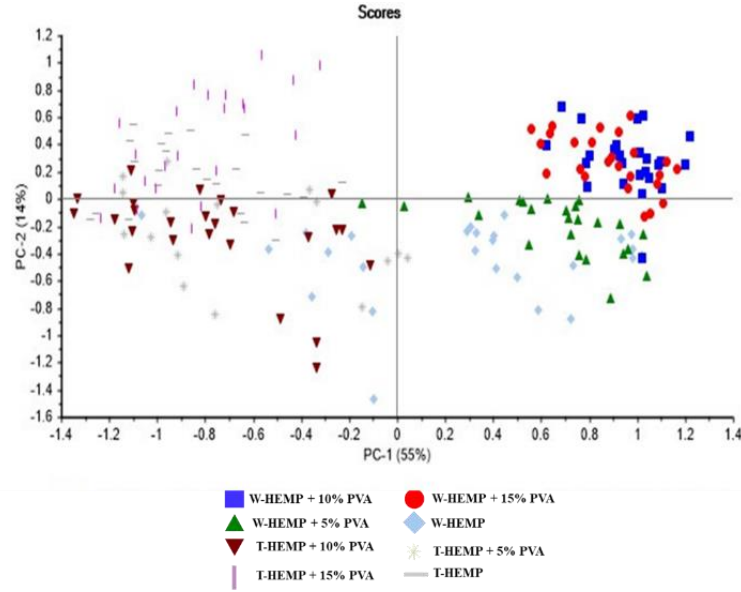


Şekil 48. Su ve TFA Bazlı Kenevir Lifi, Ananas Yaprığı, Maydanoz Sapı ve Ceviz Kabuğu Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumlarına Ait TBA Sonuçları (Aras et al., 2024)

Su ve TFA'da elde edilen Kenevir lifi, Ananas yaprakları ve Maydanoz sapı filmlerinin ikinci türevlerinin TBA puanları grafikleri Şekil 48 'de gösterilmiştir. TBA kümesi değerlendirildiğinde, bu ayrımın ilk bileşen eksenini boyunca spektral ayırmadan (PC-1'in %48 varyansı) kaynaklandığı ve ikinci bileşen PC-2'nin %21 varyans ve toplam varyansın %79 olduğu gösterilmiştir. Bu, TFA'da hazırlanan film örneklerinin farklı spektral özelliklere sahip olduğu yönündeki önceki spektral analizi doğrulamaktadır. Dahası, T-Kenevir, geri kalan TFA bazlı biyofilm spektrumlarıyla karşılaştırıldığında da belirgin bir şekilde ayrılmış konumdadır.

4.3.3.7. Su ve TFA Bazlı Kenevir Lifi -PVA kompozit filmlerinin Temel Bileşen Analiz Sonuçları

Şekil 49'da TBA modeli PC-1 ve PC-2'nin sırasıyla %55 ve %14 varyans göstermesiyle toplam %69 varyans göstermiştir. 2 boyutlu TBA kümeleme analizi, PVA'nın kompozit yapıya katkısını doğrulamaktadır. W-Kenevir-PVA kompozit filmleri ve T-Kenevir-PVA kompozit filmleri farklı bölgelerde konumlandırılmıştır. Bu, çözücü etkisinden dolayı net ayrışmayı göstermektedir.



Şekil 49. Kenevir- PVA Kompozit Filmlerinin ATR-FTIR Spektrumlarına Ait TBA Sonuçları (Aras et al., 2024)

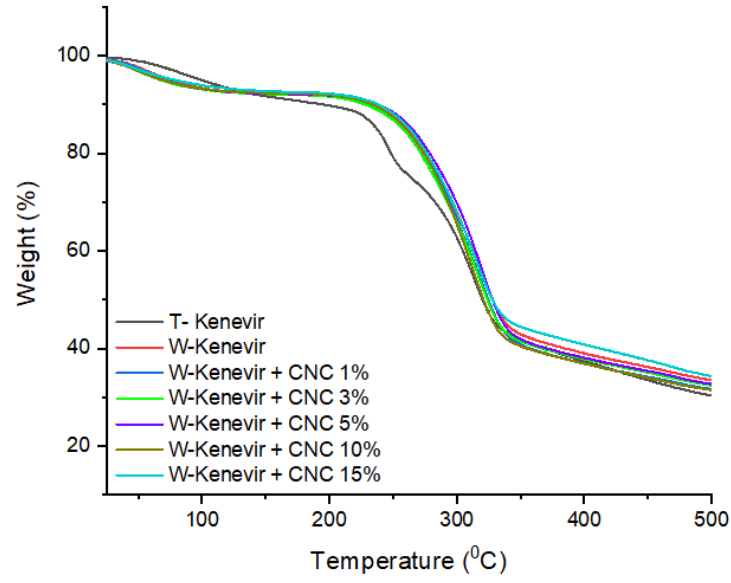
4.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kenevir kompozit filmleri selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerden oluşur. Bu bileşenlerin her biri farklı termal kararlılıklara sahiptir ve farklı sıcaklıklarda bozulmaya başlar. Hemiselüloz 180-250°C'de, selüloz 250-350°C'de ve lignin 200-500°C'de bozulmaya başlar. Genel olarak, lignoselülozik malzemeler 200°C'nin üzerinde bozulmaya başlar, ancak termal bozulma 250°C'den sonra daha belirgin hale gelir. TGA termogramları ve türev termogravimetrik (DTG) eğrileri Şekil 50 ve 51 'de gösterilmiştir. Şekil 50'de TGA termogramları 25 °C ile 500 °C arasındaki ağırlık kaybını gösterirken, Şekil 51'de DTG eğrileri maksimum ağırlık kaybının sıcaklığını gösterir. Tüm filmler için, ilk ağırlık kaybı 30 °C- 60 °C'de meydana gelmiştir. Bu ağırlık kaybı su moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda lignoselülozik yapısı bozulmaya başlar, ancak bu süreç 250°C'den sonra daha belirgin hale gelir.

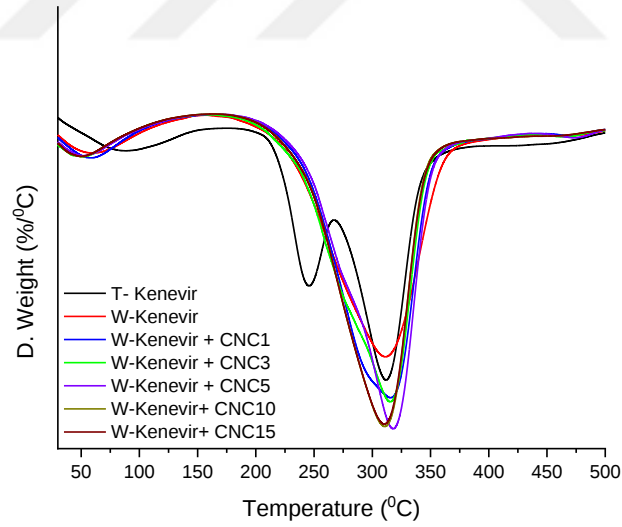
TGA termogram eğrilerinde, T-Kenevir ve W-Kenevir saf filmleri için maksimum ağırlık kaybı sırasıyla %69,91 ve %66,44 olarak hesaplanmıştır. Su bazlı W-Kenevir filmine ağırlıkça %1, %3, %5, %10 ve %15 CNC eklendiğinde, kompozit filmlerin maksimum ağırlık kaybı sırasıyla %68,31, %67,52, %67,26, %68,45 ve %65,71 olarak hesaplanmıştır (Şekil 50).

DTG eğrileri incelendiğinde, saf W-Kenevir filmi için maksimum ağırlık kaybı sıcaklığı 312 °C iken, CNC filmleri için bu değer 210 °C'dir. Ana kenevir elyaf matrisine ağırlıkça %1, %3, %5, %10 ve %15 (w/w) oranında CNC eklendiğinde, kompozit filmlerin maksimum ağırlık kaybı sıcaklıkları sırasıyla 317 °C, 317 °C, 318 °C, 310 °C ve 310 °C olarak belirlenmiştir.

Şekil 51 'de görülen ağırlık kaybı, glikozidik bağların dehidratasyonuna, depolimerizasyonuna ve kopmasına atfedilebilir. Kısacası, bu sıcaklıklarda moleküler zincirler kırılabilir ve kristalin yapılar bozulabilir. Belirli miktarda CNC eklenmesinin kompozit filmlerin termal kararlılığını kısmen artırdığı gösterilmiştir. Bunun nedenleri, Kenevir ve CNC molekülleri arasındaki hidrojen bağı oluşumu ve CNC'nin kristal formda bulunmasıdır. Ancak, eklenen CNC miktarı az olduğundan, filmlerin termal kararlılığındaki iyileşme sınırlı düzeyde kalmıştır.



Şekil 50 . T-Kenevir, W-Kenevir, W-Kenevir+CNC1, W-Kenevir+CNC3, W-Kenevir +CNC5, W-Kenevir+CNC10, W-Kenevir+CNC15 Filmlerinin Termogramları



Şekil 51. T-Kenevir, W-Kenevir, W-Kenevir+CNC1, W-Kenevir+CNC3, W-Kenevir+ CNC5, W-Kenevir+CNC10, W-Kenevir+CNC15 Filmlerinin Termogravimetrik (DTG) Eğrileri

4.3.5. Fiziksel Testler

Filmlerin su emilimi, dayanıklılıklarını belirlemede önemli bir faktördür. Saf ve CNC takviyeli filmlerin suda çözünürlük sonuçları değerlendirilmiş ve Tablo 27'de gösterilmiştir. W-kenevir filmi en yüksek çözünürlük değerine sahipken, T-kenevir en düşük çözünürlük değerine sahiptir. Filmdeki CNC miktarı arttığında, filmin çözünürlüğü önemli ölçüde azalmış ve sırasıyla $28,61 \pm 2,68$ 'den $17,7 \pm 6,15$ 'e düşmüştür. CNC eklenmesi, selüloz omurga zincirinin hareket özgürlüğünü sınırlar, film matrisindeki serbest hidroksil gruplarının sayısını azaltır ve suyun moleküler yapıya nüfuz etmesini önler. Su molekülleri hidrojen bağlarını kıramadığı için filmin çözünürlüğü azalır (Gurunathan vd., 2025).

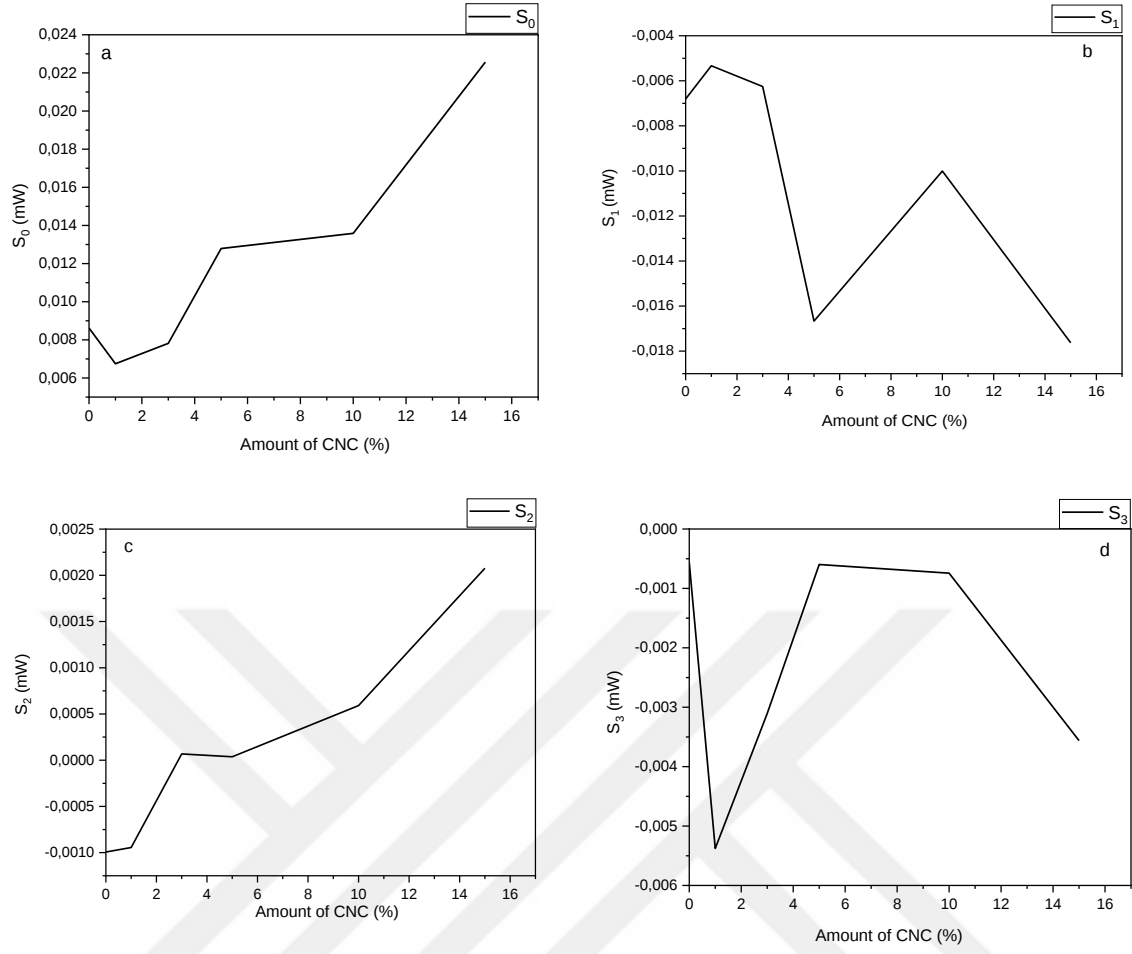
Film Grubu	Çözünürlük (%)
T- Kenevir	$1,20\% \pm 0,72$
W- Kenevir	$29,27\% \pm 5,23$
W- Kenevir +CNC1	$28,61\% \pm 2,68$
W- Kenevir +CNC3	$26,20\% \pm 0,95$
W- Kenevir +CNC5	$22\% \pm 3,43$
W- Kenevir +CNC10	$17,7\% \pm 6,15$
W- Kenevir +CNC15	$18,6\% \pm 2,15$

Tablo 27. Elde Edilen Filmlerin Su Çözünürlüğü Değerleri

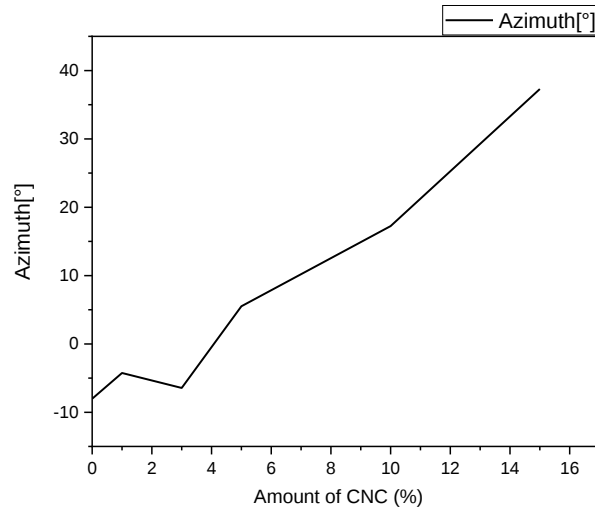
4.3.6. Optik Ölçümler

Farklı miktarlarda CNC katkı maddeleri içeren kompozit filmlerden geçen ışığın polarizasyon durumları Stokes vektörleri kullanılarak değerlendirilmiştir (Bhandari vd., 2012; Firdous ve İkrâm, 2012). S_0 parametresi, iletilen ışığın toplam yoğunluğunu temsil etmektedir (Gao, 2021). Şekil 52-a, S_0 değerinin artan CNC oranıyla arttığını, bunun da

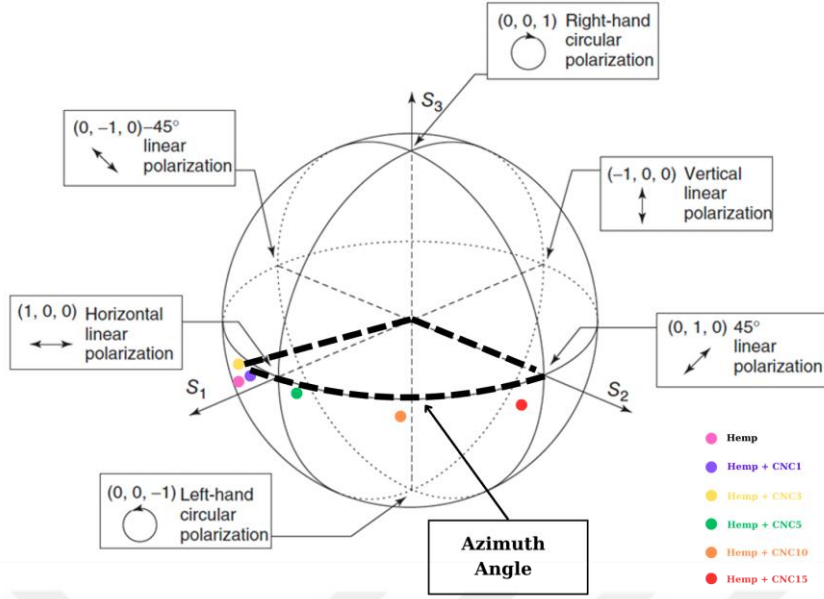
daha yüksek CNC konsantrasyonlarında iyileştirilmiş ışık iletimi sağlandığını göstermektedir (Habibi vd., 2010; Guler ve Turan, 2010). S_1 parametresi, doğrusal yatay veya dikey polarizasyon derecesini gösterir (Li vd., 2023). Şekil 52-b, doğrusal yatay polarizasyondan sapmayı göstermekte olup ve bu durum S_1 'de kısmi azalmaya neden olmaktadır. S_2 , doğrusal $+45^\circ$ veya -45° polarizasyonun derecesini temsil eder. S_2 parametresi -1 ile +1 arasında değişmekte olup, ışığın 45° veya 135° doğrultularında doğrusal olması durumunda maksimum değerlere ulaşmaktadır (Thorlabs, 2022). Şekil 52-c'de görüldüğü gibi, artan CNC oranı, doğrusal polarizasyonda $+45^\circ$ 'ye doğru bir kaymaya neden olmaktadır. Bu eğilim S_2 'de yansıtılmakta ve daha yüksek CNC oranlarıyla artan S_2 yoğunluğu ile sonuçlanmaktadır (Frka-Petesic vd., 2023; Guler ve Turan, 2010;). S_3 parametresi dairesel polarizasyonun sağ elli ve sol elli bileşenleri arasındaki farkı temsil etmektedir (Şekil 52-d). CNC parçacıkları dairesel polarizasyon sergilemediğinden, S_3 değeri değişen CNC oranlarına rağmen sabit kalmaktadır (Schmidt, 2022; Goldstein, 2003; De Boer ve Miller, 2002).



Şekil 52. Farklı CNC Oranlarına Göre Stokes Parametre Değişimleri (a) S_0 , b) S_1 , c) S_2 ve d) S_3



Şekil 53. Azimut Açısı Değişimi



Şekil 54. Poincare Küresi Üzerinde Farklı CNC Oranlarına Sahip Filmlerin Polarizasyon Durumunun Gösterimi

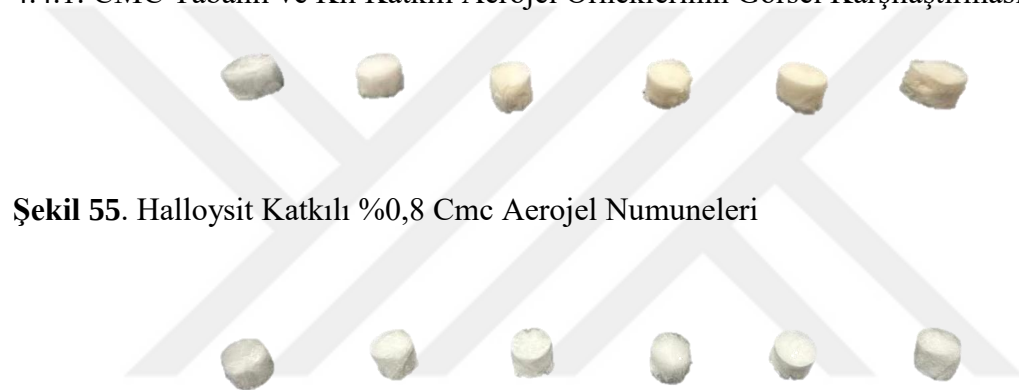
Azimut açısı, filmlerden geçen veya filmlerden yansıyan ışığın polarizasyon durumu hakkında bilgi sağlar. Azimut açısındaki (polarizasyon yönü) artış, Şekil 53 'te gösterildiği gibi, ışığın polarizasyon yönündeki değişiklikleri ifade eder. CNC oranı arttıkça, azimut açısı yatay doğrusal polarizasyondan 45° doğrusal polarizasyona kaymıştır (Şekil 54). Bu kayma, kompozit kenevir filmlerine selüloz nano kristallerinin eklenmesinin optik özellikleri üzerinde değişim yarattığını göstermektedir (Lee, 2020).

Şekil 54'te Poincaré küresi üzerinde yapılan polarimetrik analiz, kenevir bazlı CNC katkılı filmlerin polarizasyon karakteristiklerini değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, saf kenevir filmi doğrusal polarizasyon gösterirken, CNC katkısı ile bu polarizasyon yönünde belirgin değişimler gözlemlenmiştir. Özellikle CNC oranı arttıkça (%1–10 w/w) numunelerin küre üzerindeki konumlarının azimut açısı yönünde kaydığı görülmektedir. Bu durum, CNC'lerin film matrisi içinde yönlü hizalanma veya optik anizotropi oluşturduğunu ve böylece ışığın polarizasyon yönünü değiştirdiğini

göstermektedir. Tüm örneklerin ekvator düzlemine yakın konumlanması, dairesel yerine doğrusal polarizasyon özelliğinin korunduğunu, ancak yönelime bağlı farklılıkların CNC içeriğine göre arttığını ortaya koymaktadır. Özellikle kenevir + CNC10 örneğinde gözlenen belirgin sapma, yüksek CNC içeriğinin film yapısında yönlenmeye bağlı yapısal değişimlere neden olduğunu düşündürmektedir. Bu sonuçlar, CNC katkısının sadece mekanik değil, aynı zamanda optik özelliklerde de değişim sağladığını göstermektedir.

4.4 Aerojellerin Karakterizasyonu

4.4.1. CMC Tabanlı ve Kil Katkılı Aerojel Örneklerinin Görsel Karşılaştırması



Şekil 55. Halloysit Katkılı %0,8 Cmc Aerojel Numuneleri

Şekil 56. Kaolin Katkılı %0,8 CMC Aerojel Numuneleri

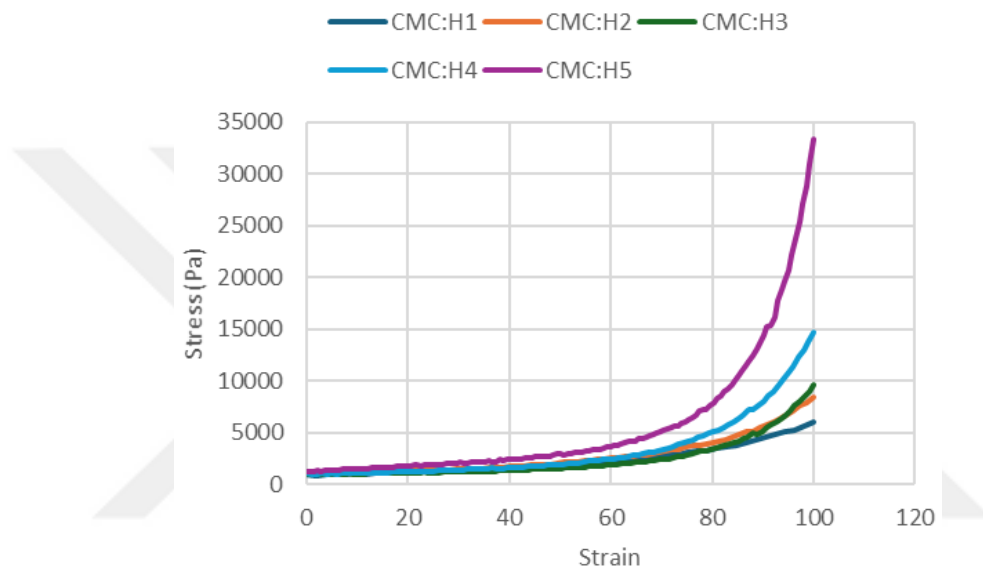


Şekil 57. Laponit Katkılı %0,8 CMC Aerojel Numuneleri

Farklı kil katkıları içeren %0,8 CMC (karboksimetil selüloz) bazlı aerojel numuneleri görsel olarak sunulmuştur. Tüm aerojeller örnekleri aynı ölçülere sahip well platede üretilmiştir. Şekil 55'te halloysit nanotüp katkılı aerojeller yer almakta olup, numunelerin daha opak ve yoğun görünümlü olduğu görülmektedir. Şekil 56 ve Şekil 57'de ise laponit katkılı aerojeller yer almaktadır. Her iki görselde de laponit katkısı ile elde edilen

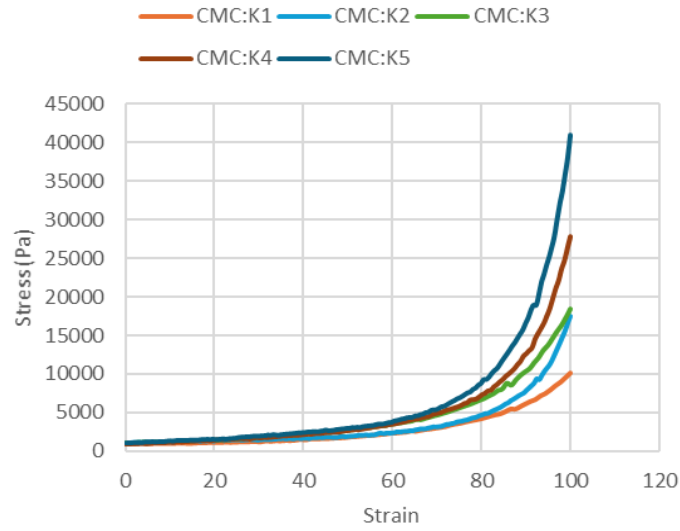
aerojellerin daha açık renkli olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 57’deki laponit örneklerde şekil bütünlüğünün daha iyi korunmuş olması, üretim sırasında daha iyi jelleşme ve yapısal stabilite sağlandığını göstermektedir.

4.4.2. CMC Tabanlı ve Kil Katkılı Aerojel Örneklerin Basma Testi Sonuçları



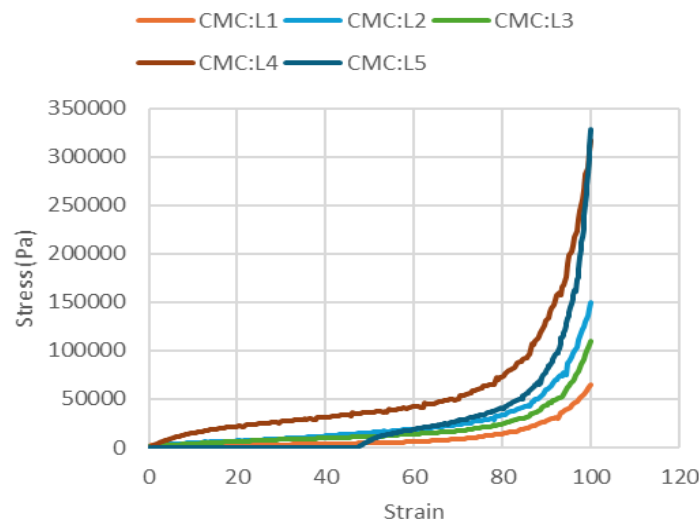
Şekil 58. CMC ve Halloysit Aerojel Örneklerinin Gerilme–Şekil Değiştirme (Stress–Strain) Eğrileri

Şekil 58. Gerilme–Şekil Değiştirme (Stress–Strain) eğrilerine eğrilerine bakıldığında halloysit miktarına bağlı olarak mekanik dayanımda belirgin bir iyileşme görülmüştür. Aerojel örnekleri sırasıyla 5964, 8999, 9585, 14640, 33323 Pa gerilme değerine sahiptir. CMC: H1 5964 Pa ile en düşük gerilme değerine sahipken, CMC: H5 33323 Pa ile en yüksek gerilme değerine sahiptir.



Şekil 59. CMC ve Kaolin Aerojel Örneklerinin Gerilme–Şekil Değiştirme (Stress–Strain) Eğrileri

Şekil 59. Gerilme–Şekil Değiştirme (Stress–Strain) eğrilerine bakıldığında kaolin miktarına bağlı olarak mekanik dayanımda belirgin bir iyileşme görülmüştür. Aerojel örnekleri sırasıyla, 10161, 17301, 18427, 27886, 40891 Pa gerilme değerine sahiptir. CMC: K1 10161 Pa ile en düşük gerilme değerine sahipken, CMC: K5 40891 Pa ile en yüksek gerilme değerine sahiptir.

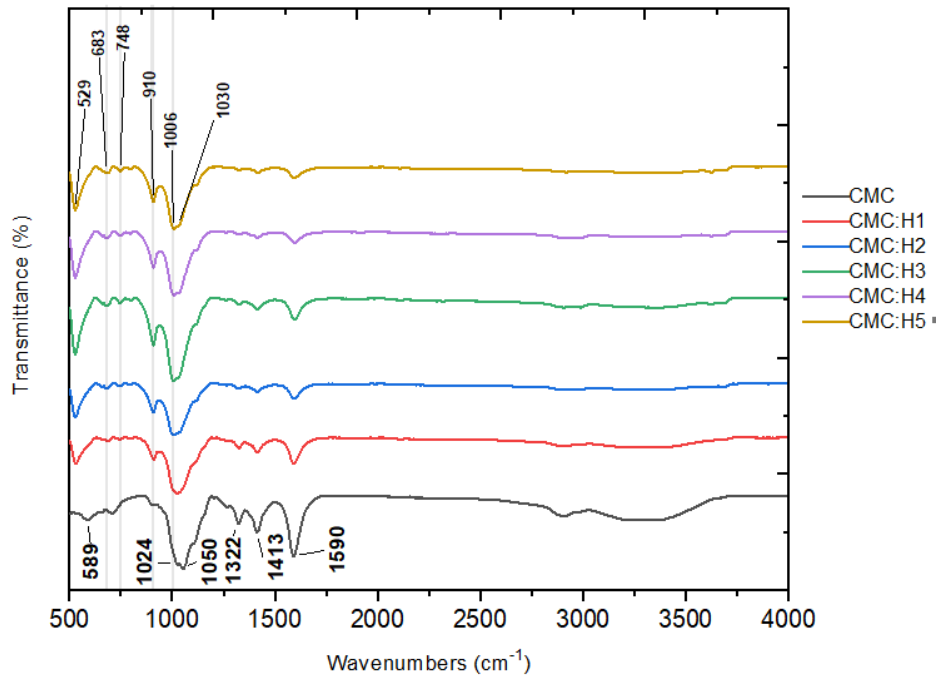


Şekil 60. CMC ve Laponite Aerojel Örneklerinin Gerilme–Şekil Değiştirme (Stress–Strain) Eğrileri

Şekil 60. Gerilme-Şekil Değiştirme (Stress-Strain) eğrilerine bakıldığında laponit miktarına bağlı olarak mekanik dayanımda büyük bir iyileşme görülmüştür. Aerojel örnekleri sırasıyla 64481, 109592, 149661, 310051, 328245 Pa gerilme değerine sahiptir. CMC: L1 64481 Pa ile en düşük gerilme değerine sahipken, CMC: L5 328245 Pa ile en yüksek gerilme değerine sahiptir.

Özetle en yüksek stress değerleri en fazla katkılandırma oranına (%2 ağırlık/hacim) sahip olan CMC: L5 (328245 Pa), CMC: K5 (40891 Pa) ve CMC: H5 (33323 Pa) aerojellerinde elde edilmiştir.

4.4.3. CMC Tabanlı ve Kil Katkılı Aerojel Örneklerin Yapısal Özelliklerinin Tanımlanması

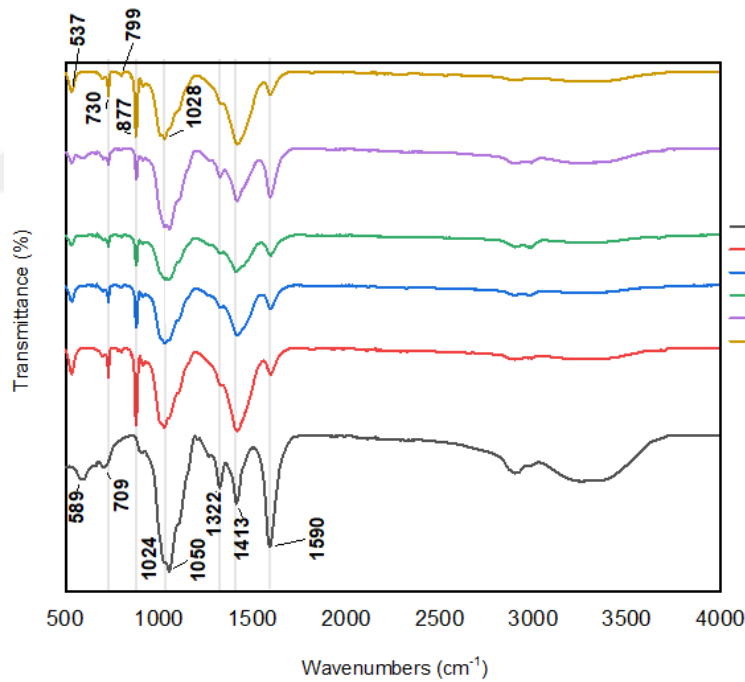


Şekil 61. CMC Matrisli ve Halloysit İçerikli Aerojellerin FTIR Analizi

FTIR analizi, saf CMC ve farklı oranlarda Halloysit katkılı aerojel numuneleri arasındaki kimyasal etkileşimleri değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiş ve Şekil 61’de gösterilmiştir. Saf CMC spektrumunda 1590 cm^{-1} ’de COO^- gruplarına ait asimetrik

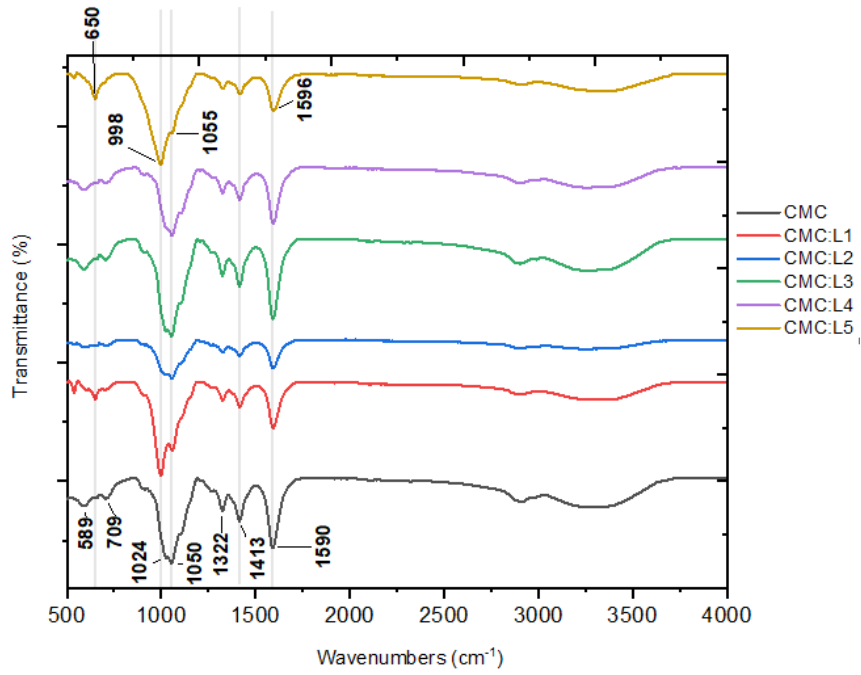
gerilme titreşimi, 1413–1322 cm^{-1} aralığında simetrik COO^- gerilmesi ve C–H bükülme titreşimleri, 1050–1024 cm^{-1} 'de ise C–O–C ve C–O gerilmeleri belirgin şekilde gözlemlenmiştir (Yang vd., 2025; Jha vd., 2024)

Halloysit katkısının artmasıyla birlikte, özellikle 529, 683 ve 748 cm^{-1} bölgelerinde Halloysit'e özgü Al–O–Si ve Si–O titreşim bantlarının yoğunluğu artmıştır. Ayrıca 910, 1006 ve 1030 cm^{-1} civarındaki bantlar silikat yapıya işaret etmekte olup, katkının CMC matrisi içerisinde etkili bir şekilde dağıldığını ve yapıya entegre olduğunu göstermektedir (Jha vd., 2024, Bhagyaraj ve Krupa 2020). Bu sonuçlar, CMC-Halloysit kompozit aerojellerin kimyasal yapısının katkı miktarına duyarlı olduğunu ve fonksiyonel gruplar arasında etkileşimlerin meydana geldiğini doğrulamaktadır.



Şekil 62. CMC Matrisli ve Kaolin İçerikli Aerojellerin FTIR Analizi

Şekil 62’de verilen FTIR spektrumları, CMC matrisi ile hazırlanmış ve farklı oranlarda kaolin katkısı içeren aerojellerin yapısal bileşimini ortaya koymaktadır. 537 cm^{-1} bandı, kaolinin karakteristik Al–O–Si bükülme titreşimlerine karşılık gelmekte olup katkı miktarı arttıkça belirginleşmiştir. 730, 799 ve 877 cm^{-1} bantları ise kaolinin Al–O–H ve iç hidroksil gruplarına ait titreşimleri yansıtarak katkının başarılı şekilde matrise entegre olduğunu göstermektedir (Madejová 2003; Saikia vd., 2003).



Şekil 63. CMC Matrisli ve Laponit İçerikli Aerojellerin FTIR Analizi

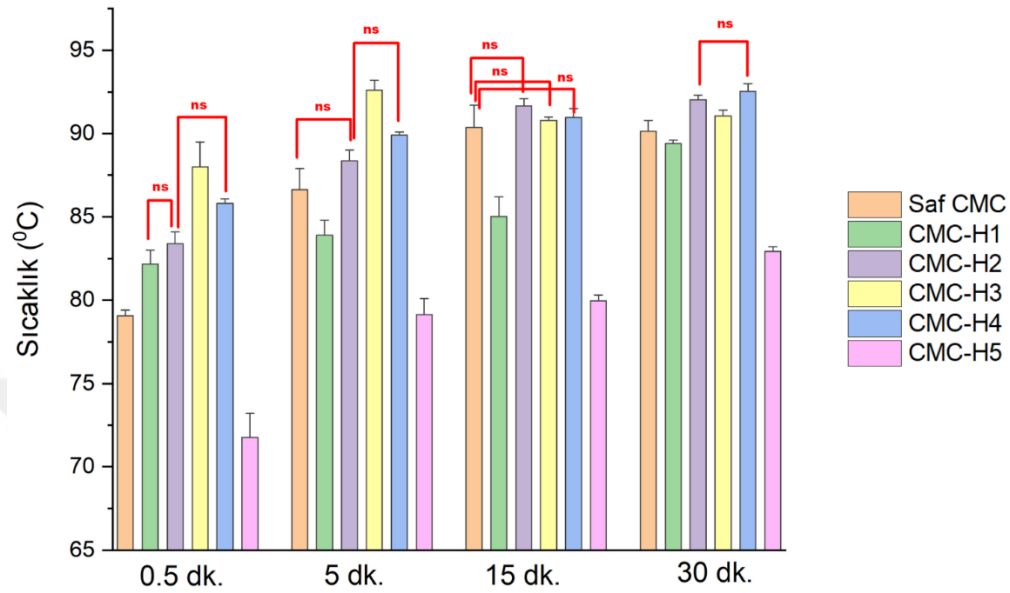
Şekil 63’te verilen FTIR analizinde, 650 cm^{-1} aralığında belirginleşen bant, laponit kilinin yapısında bulunan O–Si–O ve Si–O–Mg bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca 998–1055 cm^{-1} aralığındaki bantlar, Si–O–Si gerilme titreşimlerine işaret eder ve laponit yapısına özgü inorganik silikat iskeletinin FTIR parmak izi olarak kabul edilir. Bu bantların şiddetindeki artış, katkı oranının yükselmesiyle laponitin spektral etkisinin belirginleştiğini göstermektedir (Palkova vd., 2010).

CMC matrikse Laponit katkısıyla birlikte 650–709 cm^{-1} bölgelerinde yeni bantların ortaya çıktığı ve bu bölgelerdeki sinyallerin yoğunlaştığı görülmektedir. Bu bantlar, laponite özgü O–Si–O ve Si–O–Si bükülme titreşimlerine karşılık gelmekte olup, katkı oranı arttıkça spektrumda daha baskın hale gelmektedir (Palkova vd., 2010). Ayrıca 1055 cm^{-1} aralığında genişleyen ve kayma gösteren bantlar, CMC'nin C–O grupları ile laponit tabakalarındaki Si–O gruplarının üst üste bindiğini ve potansiyel etkileşim oluşturduğunu göstermektedir 1590 cm^{-1} 'deki COO^- bandının laponit katkısıyla 1596 cm^{-1} 'e doğru hafif kayma göstermesi ve şiddetinin azalması, CMC ile laponit yüzeyindeki metal iyonları (Mg^{2+} , Li^+) arasında iyonik veya koordinatif bağların oluştuğunu düşündürmektedir. Bu değişimler, laponitin sadece fiziksel dolgu görevi görmediğini, aynı zamanda CMC matrisiyle kimyasal etkileşime girerek hibrit bir yapı oluşumunu desteklediğini ortaya koymaktadır (Li vd., 2024; Pálková vd., 2010).

4.4.4. CMC Tabanlı ve Kil Katkılı Aerojel Örneklerin İzolasyon Test Sonuçları

Isı dağılımı yeteneğini karakterize etmek için tüm aerogeller 8 saat boyunca 80 °C'de bir fırına yerleştirilmiş ve ardından oda sıcaklığındaki 200°C stabilize edilmiş plate yerleştirilmiştir. Daha sonra termal kamera yardımıyla 0.5, 5, 15, 30 dk aralıklarında yüzey sıcaklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzey sıcaklığı verileri arasındaki farklılıkların anlaşılabilmesi amacıyla tek yönlü varyans analizi (One-way ANOVA) kullanılmıştır. Her seri kendi içerisinde saf CMC kontrol grubu ile karşılaştırılmıştır. ANOVA sonrası, hangi gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar olduğunu, Tukey HSD (Honestly Significant Difference) post-hoc testi ile belirlenmiştir. İstatistiksel anlamlılık düzeyi $p < 0,05$ olarak kabul edilmiştir. Grafiklerde, farklılıkların daha net anlaşılması için istatistiksel olarak anlamlı farklılık ifade etmeyen örnekler kırmızı çizgilerle

gösterilmiştir. Çizgi üzerinde yer alan “ns” ibaresi ise farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığını göstermektedir.

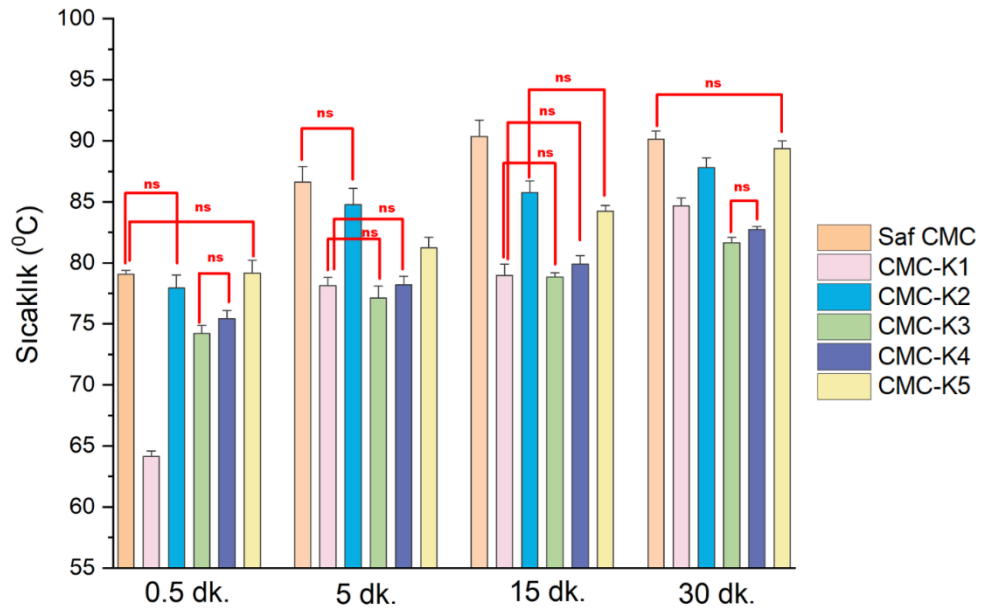


Şekil 64. CMC Matrisli ve Halloysit Katkılı Aerojellerin Isıtma Süresine Bağlı Yüzey Sıcaklık Değişimlerinin Karşılaştırılması

Dakika	Saf CMC	CMC-H1	CMC-H2	CMC-H3	CMC-H4	CMC-H5
0,5	79,1± 0,49 °C	82,2± 0,85 °C	83,4± 0,66 °C	88,0± 1,32 °C	85,8± 0,44 °C	71,8± 1,45 °C
5	86,6± 1,10 °C	83,9± 0,79 °C	88,4 ± 0,65 °C	91,6± 0,79 °C	89,9± 0,20 °C	79,1± 0,91 °C
15	90,4± 1,22 °C	85,0± 1,11 °C	91,7± 0,45 °C	90,8± 0,20 °C	91,0± 0,55 °C	80,0± 0,49 °C
30	90,1± 0,61 °C	89,4± 0,20 °C	92,0± 0,25 °C	91,1± 0,58 °C	92,5± 0,42 °C	82,9± 0,31 °C

Tablo 28. CMC Matrisli ve Halloysit Katkılı Aerojellerin Zamana Bağlı Yüzey Sıcaklık Değişimleri (Termal Kamera Ölçümleri, °C)

Şekil 64 ve Tablo 28, CMC matrisiyle hazırlanan ve farklı oranlarda halloysit katkısı içeren aerojellerin ısıtma süresine bağlı yüzey sıcaklığı değişimlerini ortaya koymaktadır. Termal kamera ile yapılan ölçümlerde, 30. dakikada en yüksek sıcaklığa ulaşan CMC-H4 numunesi ($92,5 \pm 0,42$ °C), halloysit katkısının belirli oranlarda ısı iletkenliği artırdığını göstermektedir. Bu numune, en yüksek sıcaklığa ulaşarak ısıyı en fazla ileten ve dolayısıyla en düşük yalıtım özelliğine sahip formülasyon olarak değerlendirilmiştir. Öte yandan CMC-H5 numunesi, başlangıçta en düşük sıcaklıkla ($71,8 \pm 1,45$ °C) dikkat çekmiş, 30. dakikada ise yalnızca $82,9 \pm 0,31$ °C'ye ulaşarak en düşük sıcaklık artışı sergilemiştir. Bu durum, CMC-H5'in en iyi ısı yalıtımı sağlayan aerjel formülasyonu olduğunu göstermektedir. CMC-H1 ve CMC-H3 numuneleri ise 30. dakikada $89,4 \pm 0,20$ °C – $91,1 \pm 0,58$ °C düzeyine ulaşarak orta derecede ısı iletimi göstermiştir. CMC-H2 değerlendirildiğinde ise Şekil 64'te gösterildiği gibi CMC-H4 arasında istatistiksel olarak anlamlı fark görülmemiştir. Bu bulgular, halloysit katkısının sadece yapıyı güçlendirmekle kalmayıp aynı zamanda aerjelin ısı yalıtımı özelliklerini de önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymaktadır.



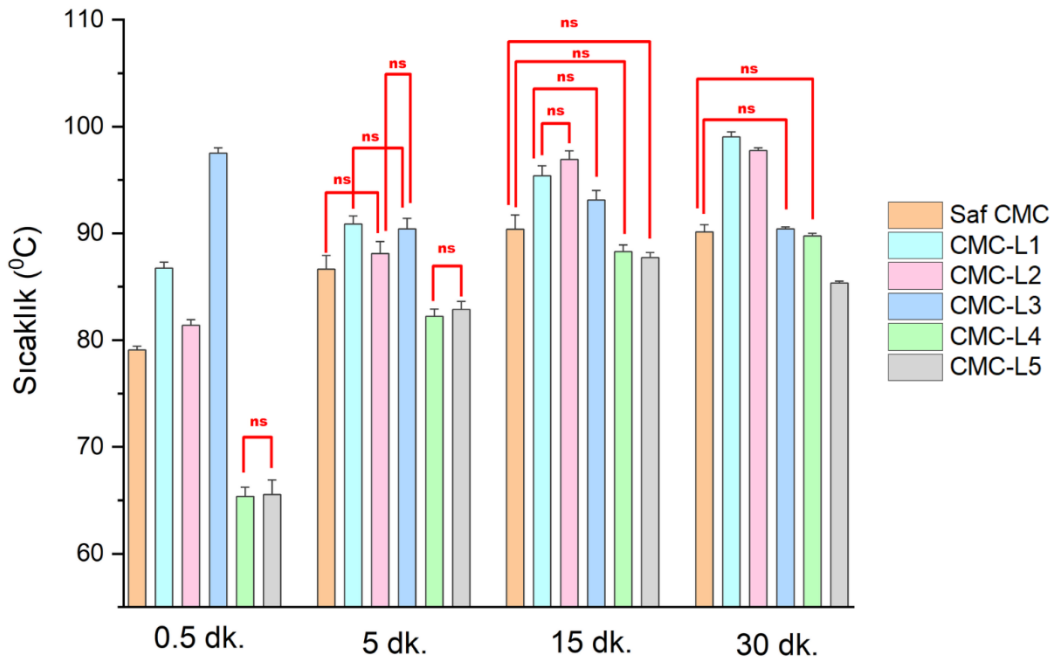
Şekil 65. CMC Matrisli ve Kaoline Katkılı Aerojellerin Isıtma Süresine Bağlı Yüzey Sıcaklık Değişimlerinin Karşılaştırılması

Dakika	Saf CMC	CMC-K1	CMC-K2	CMC-K3	CMC-K4	CMC-K5
0,5	79,1±0,49 °C	64,1±0,42 °C	78,4±1,10 °C	74,2±0,70 °C	65,3±0,83 °C	79,2±1,05 °C
5	86,6±1,10 °C	78,1±0,83 °C	84,8±1,19 °C	77,1±0,91 °C	78,2±0,62 °C	81,2±0,90 °C
15	90,4±1,22 °C	80,2±0,81 °C	85,8±1,21 °C	79,0±0,40 °C	79,9±0,75 °C	84,2±0,42 °C
30	90,1±0,61 °C	84,7±0,57 °C	87,8±0,92 °C	81,6±0,57 °C	82,7±0,38 °C	89,4±0,65 °C

Tablo 29. CMC Matrisli ve Kaolin Katkılı Aerojellerin Aerojellerin Zamana Bağlı Yüzey Sıcaklık Değişimleri (Termal Kamera Ölçümleri, °C)

Şekil 65 ve Tablo 29’da sunulan veriler, farklı oranlarda kaolin katkısı içeren CMC bazlı aerojellerin ısıtma süresine bağlı yüzey sıcaklıklarındaki değişimi göstermektedir. Termal kamera ölçümleri sonucunda, 30. dakikada en yüksek yüzey sıcaklığına ulaşan numune

CMC-K5 olmuş ($89,4 \pm 0,65$ °C), bu da söz konusu formülasyonun ısıyı daha fazla iletmediğini ve yalıtım özelliğinin zayıf olduğunu ortaya koymuştur. Aynı zamanda saf CMC ile CMC-K5 arasında istatistiksel açıdan anlamlı fark görülmemiştir. Buna karşılık, CMC-K1 numunesi tüm zaman dilimlerinde en düşük yüzey sıcaklıklarına sahip olmuş, 0,5 dakikada $64,1$ °C, 30. dakikada ise $84,7$ °C ile en düşük sıcaklık artışını göstermiştir. Bu durum, CMC-K1'in ısı yalıtımı performansına sahip formülasyon olduğunu göstermektedir. Diğer örneklerle karşılaştırıldığında, CMC-K2, CMC-K3 ve CMC-K4 numuneleri 30. dakika sonunda sırasıyla $87,8 \pm 0,92$ °C, $81,6 \pm 0,57$ °C ve $82,7 \pm 0,38$ °C yüzey sıcaklığı sergilemişlerdir. Isı yalıtım özellikleri açısından değerlendirildiğinde CMC-K2 ve CMC-K4 aerjelleri diğer aerjelere kıyasla istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde ayrılmaktadır. Fakat kendi içlerinde anlamlı bir farklılık görülmemiştir. Bu durum kaolin katkısının CMC aerjel yapısında ısı iletimini yavaşlatıcı bir etki oluşturabildiğini, ancak bu etkinin katkı oranı ve dağılımına bağlı olarak farklılaştığını ortaya koymaktadır. En başarılı yalıtım performansı, daha düşük kaolin içeriğiyle formüle edilen CMC-K3/ CMC-K4 numunesinde elde edilmiştir.



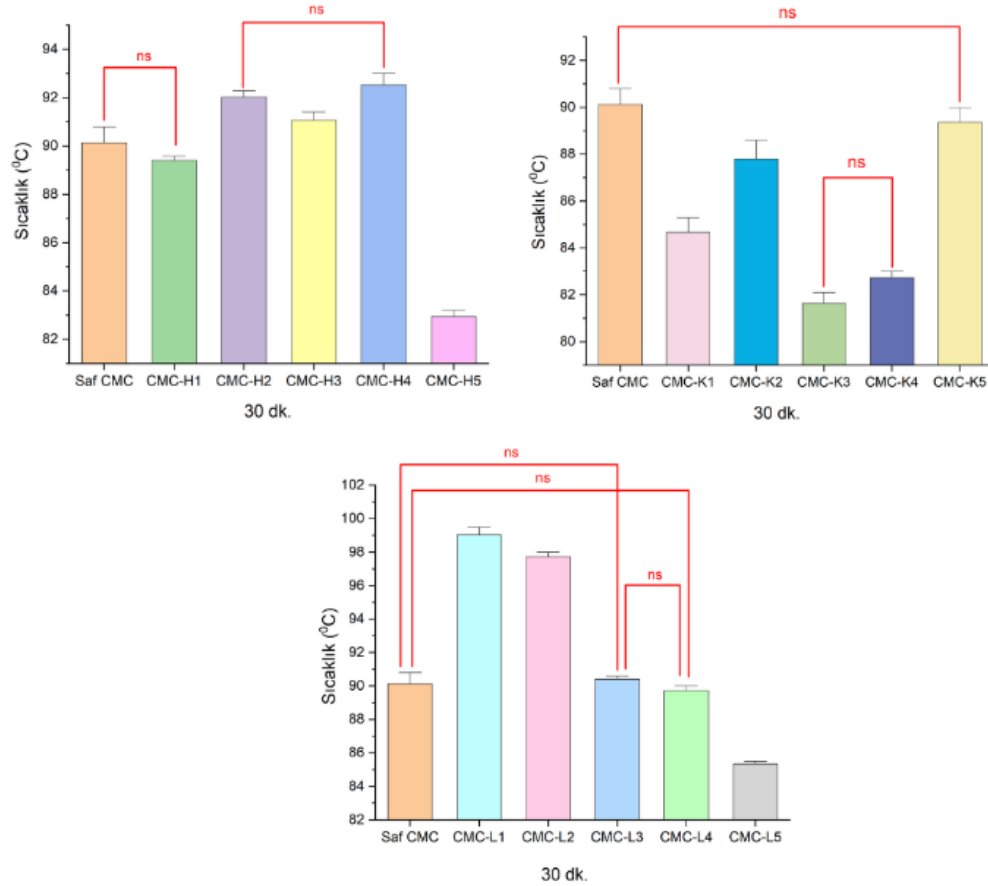
Şekil 66. CMC Matrisli ve Laponit Katkılı Aerojellerin Isıtma Süresine Bağlı Yüzey Sıcaklık Değişimlerinin Karşılaştırılması

Dakika	Saf CMC	CMC-L1	CMC-L2	CMC-L3	CMC-L4	CMC-L5
0,5	79,1 ± 0,49 °C	86,7 ± 0,55 °C	81,4 ± 0,76 °C	97,5 ± 0,46 °C	65,3 ± 0,78 °C	65,5 ± 1,27 °C
5	86,6 ± 1,10 °C	90,9 ± 0,95 °C	88,0 ± 1,05 °C	90,4 ± 0,92 °C	82,2 ± 0,62 °C	82,9 ± 0,95 °C
15	90,4 ± 1,22 °C	96,4 ± 0,81 °C	96,9 ± 0,98 °C	93,1 ± 0,79 °C	88,3 ± 0,57 °C	88,0 ± 0,57 °C
30	90,1 ± 0,61 °C	99,0 ± 0,45 °C	97,7 ± 0,31 °C	90,4 ± 0,20 °C	89,3 ± 0,23 °C	85,3 ± 0,21 °C

Tablo 30 : CMC Matrisli ve Laponit Katkılı Aerojellerin Zaman Bazlı Yüzey Sıcaklık Değişimleri (Termal Kamera Ölçümleri, °C)

Şekil 66 ve Tablo 30’de sunulan veriler, CMC matrisi ile farklı oranlarda laponit katkısı içeren arojellerin ısıtma süresine bağlı yüzey sıcaklığı değişimlerini ortaya koymaktadır. Termal kamera ölçümlerine göre, 30. dakikada en yüksek sıcaklığa ulaşan CMC-L1 numunesi ($99,0 \pm 0,45$ °C), en düşük yalıtım performansını göstermiştir. Bu durum, laponit katkısının belirli oranlarda mikroyapıyı sıkılaştırarak ısı iletkenliği artırdığını göstermektedir. Buna karşın CMC-L5 numunesi, 30. dakikada ulaştığı $85,3 \pm 0,21$ °C ile en düşük yüzey sıcaklığına sahip olmuş ve en iyi ısı yalıtımı performansını sergilemiştir. İstatiksel olarak diğer örneklerden anlamlı bir şekilde ayrılmaktadır. CMC-L4 numunesi ise başlangıçta en düşük sıcaklığa ($65,3 \pm 0,78$ °C) sahip olmasına rağmen zamanla ısının daha fazla iletildiği gözlemlenmiştir. CMC-L3 örneği 0,5 dakikada oldukça yüksek bir sıcaklığa ulaşmış ($97,5 \pm 0,46$ °C) ancak zaman içinde sınırlı bir sıcaklık artışı göstermiştir. Fakat 30 dakika sonunda saf CMC arojel ile CMC-L3/CMC-L4 yüzey sıcaklıkları

arasında anlamlı bir fark görülmemiştir. Bu noktada ise CMC-L5 belirgin şekilde ayrılmaktadır. Bu sonuçlar, laponit katkı oranının aerojel yapısında sıcaklık iletim davranışını önemli ölçüde etkilediğini, belirli katkı oranlarının ise ısı yalıtımını iyileştirici etkiler gösterdiğini ortaya koymuştur.



Şekil 67. CMC Matrisli ve Farklı Kil Katkıları (H Serisi: Halloysit, K Serisi: Kaolin, L Serisi: Laponit) İçeren Aerojellerin 30 Dakikalık Isıtma Süresi Sonunda Ölçülen Yüzey Sıcaklıklarının Karşılaştırılması

Dakika	Saf CMC	CMC-L5	CMC-H5	CMC-K3	CMC-K4
0,5	79,1 ± 0,49 °C	65,5 ± 1,27 °C	71,8± 1.45 °C	74,2± 0,70 °C	65,3± 0,83 °C
5	86,6 ± 1,10 °C	82,9 ± 0,95 °C	79,1± 0,91 °C	77,1± 0,91 °C	78,2± 0,62 °C
15	90,4 ± 1,22 °C	88,0 ± 0,57 °C	80,0± 0.49 °C	79,0± 0,40 °C	79,9± 0,75 °C
30	90,1 ± 0,61 °C	85,3 ± 0,21°C	82,9± 0,31 °C	81,6± 0,57 °C	82,7 ± 0,38 °C

Tablo 31. CMC Matrisli ve Farklı Kil Katkıları İçeren Aerojellerin Isıtma Süresine Bağlı Yüzey Sıcaklıkları (°C)

Şekil 67 ve Tablo 31’ de görüldüğü gibi, Saf CMC ile karşılaştırıldığında, laponit (CMC-L5), halloysit (CMC-H5) ve kaolin (CMC-K3/ CMC-K4) katkıları aerojellerin ısı yalıtım performansını önemli ölçüde artırmıştır. En düşük yüzey sıcaklığına ulaşan CMC-K3 /CMC-K4), en iyi yalıtım özelliğini gösterirken, CMC-L5 ve CMC-H5 numuneleri de ısı geçişine karşı yüksek direnç sergilemiştir. Aynı zamanda Şekil 67’de görüldüğü gibi saf CMC ile istatistiksel anlamlılık açısından ayrılmaktadırlar. Bu sonuçlar, kil katkılarının CMC bazlı aerojellerde etkili birer ısı bariyer işlevi gördüğünü ve katkı türüne göre yalıtım performansının optimize edilebileceğini göstermektedir.

Bu çalışmada geliştirilen özellikle kil katkısı ile katkılanmış aerojeller termal yalıtım potansiyeli sunmaktadır. Literatürde, CMC/kil bazlı aerojellerin bina izolasyonu (Guo et al., 2020), gıda ambalajı (Mao et al., 2021) ve tıbbi doku mühendisliği (Xue et al., 2023) gibi birçok alanda kullanılabildiği bildirilmektedir. Bu yönüyle çalışmamız, çevre dostu atıkların yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesine yönelik bir örnek teşkil etmektedir.

5. SONUÇLAR VE GELECEK

Çalışma sonucunda tarımsal atık bazlı biyokütlelerin hem doğrudan film üretiminde hem de biyoplastik malzeme (film ve aerojel) üretiminde önemli bir potansiyele sahip olduğu ortaya konmuştur.

TFA kullanılarak üretilen biyoplastik filmlerin yüzey morfolojisinin, gliserol ve selüloz nano kristal (CNC) katkılarıyla nasıl değiştiğini incelemiştir. SAM analizleri, gliserol ve selüloz nano kristal (CNC) katkılarının morfoloji ve homojenlik üzerinde önemli etkiler yarattığını göstermiştir. Gliserol katkısı film örneklerinde faz ayrımına yol açmış ve filmde heterojenlik oluşturmuştur. Bu sebeple akustik empedans değerlerinde düşüş gözlenmiştir. CNC katkısı eklenmesi benzer şekilde akustik empedans değerlerinde düşüşe neden olmuştur. Bu artan CNC miktarıyla oluşan aglomerasyonu göstermektedir.

Kenevir esaslı filmler, yüksek selüloz içeriği sayesinde en yüksek akustik empedans (2,4302 Mrayl) ve çekme dayanımı (51,09 MPa) sergilemiş; bu da onu yapısal bütünlüğü en iyi biyoplastik adayı haline getirmiştir. Buna karşılık, düşük selüloz ve yüksek amorf içerik taşıyan ananas ve maydanoz bazlı filmler düşük empedans ve mekanik performans göstermiştir.

Artan CNC oranı ise hem akustik empedans değerlerinde hem de çekme dayanımında düşüşe neden olmuştur. Bu durum, CNC'nin yüksek yüzey enerjisi nedeniyle çözücü buharlaşması sırasında aglomerasyon eğilimi göstermesine bağlanmıştır. SAM sonuçları, mekanik özellik ile akustik empedans arasındaki ilişki ortaya koymuştur. CNC için optimum eşik değerin 0,024 w/w olduğu belirlenmiştir.

Morfolojik analizlerin ardından, lignoselülozik yapıdaki değişimleri anlamak amacıyla Sinkrotron ışık kaynağına bağlı Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (SR-μFTIR) kullanılmıştır. Bu yöntemin tercih edilmesinde, sinkrotron ışığının (radyasyonu), geleneksel FTIR ışık kaynaklarından yaklaşık 100-1000 kat daha parlak olması ve yüksek

çözünürlük sağlayabilmesi etkili olmuştur (Pistorius, 1996). Bu özellikleri sayesinde, biyoplastik filmlerin moleküler düzeydeki yapısal özelliklerini ayrıntılı şekilde analiz edilebilmiştir (Aras vd., 2024).

SR- μ FTIR sonuçları, doğrudan çözülerek hazırlanan TFA ve su bazlı filmlerde, su bazlı üretimin biyoplastik yapısını daha az bozduğunu; TFA çözücüsünün ise özellikle hemiselüloz yapısında belirgin bozulmalar oluşturduğunu ortaya koymuştur. SR- μ FTIR spektrum sonuçlarına göre, karbonil (C=O) ve C–O gerilme bölgelerinde TFA kullanımıyla daha belirgin pik yoğunluğu gözlemlenmiştir. TBA analizi ile FTIR verileri değerlendirilmiş; PC1 eksen çözücü bazlı farkları, PC2 eksen ise katkı maddesi etkilerini temsil etmektedir. %90'ın üzerinde açıklanan varyans, gruplar arasındaki ayrışmanın anlamlı olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, su bazlı filmlerde ham madde özelliklerinin daha iyi korunarak filme taşınabildiği göstermektedir.

Kenevir çözeltilisine PVA (polivinil alkol) ilavesinin yapı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. PVA ve keneviri temsil eden belirgin titreşim bantları, tüm su bazlı numunelerde gözlemlenmiştir. PVA oranı arttıkça, 3216 cm^{-1} 'deki pik 3334 cm^{-1} 'e kayması, kenevir ve PVA molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluştuğunu göstermektedir. Saf kenevir filmleri, 3330 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 2854 cm^{-1} 'de CH gerilmesi, 1674 cm^{-1} 'de su bandı ve 1029 cm^{-1} 'de C–O–C β -1,4 glikozit bağlarına ait özgün selüloz absorpsiyon piklerine sahiptir. Aynı pikler, TFA bazlı tüm kompozit numunelerde de gözlemlenmiştir. Kenevir filmlerinin aksine, saf PVA ve kompozit filmleri TFA'ya özgü titreşim bantlarını sergilemiştir. TFA ile ilişkili titreşim bantları; 1777 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi ile 1153 cm^{-1} 'de simetrik ve asimetrik CF_3 gerilme modlarıdır. Bu bulgu, TFA'nın PVA'nın hidroksil gruplarıyla etkileşime girdiğini doğrulamıştır.

SAM ve SR- μ FTIR analizleri birlikte değerlendirildiğinde, SAM sonuçları CNC katkısı için optimum seviyenin 0,024 w/w olduğunu, SR- μ FTIR ise su bazlı film üretim yönteminin biyopolimer yapıyı daha iyi koruduğunu göstermiştir.

Su bazlı film üretiminde önce, farklı kaynaklardan elde edilen selülozların içerik ve verim açısından karşılaştırılmış; selüloz açısından en zengin olan kenevir lifinin biyoplastik ve CNC üretimi için en uygun ham madde olduğu tespit edilmiştir. CNC'ler (selüloz nano kristalleri), sülfürik asit hidrolizi yöntemiyle elde edilmiş olup; %82,83 kristallik derecesi, ortalama $191,14 \pm 52$ nm uzunluk ve $10,12 \pm 2,06$ nm çapa sahip çubuk benzeri morfolojisi, $0,3574 \pm 0,02$ Polidispersite indeksi (PDI) değeri, $-31,03$ mV zeta potansiyeli ve $126,7$ mmol/kg yüzey yük yoğunluğu ile karakterize edilmiştir. Bu özellikleriyle, CNC'lerin biyoplastik film matrislerde takviye malzemesi olarak kullanılmaya uygun olduğu doğrulanmıştır.

CNC'lerin kenevir lifi karışımına dahil edilmesi, biyoplastik filmlerin özelliklerini olumlu yönde etkilenmiştir. Kenevir lifi çözeltisine %10 oranına kadar CNC ilave edilmesi, biyoplastik filmlerin çekme dayanımını $54,15 \pm 1,05$ MPa 'ya yükseltmiştir. Ancak CNC oranının %15'e çıkarılmasıyla çekme dayanımı $51,87 \pm 1,26$ MPa 'ya gerilemiştir. Bu sonuçlar, %10 CNC oranının mekanik performans açısından en uygun takviye seviyesi olduğunu göstermektedir. %3 CNC içeriğinden %5'e geçişte çekme dayanımında 41.18 MPa'dan 37,97 MPa 'la belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum matris içinde CNC'lerin kritik bir yoğunlukta birbirleriyle temas ederek üç boyutlu bir ağ oluşturduğu perkolasyon mekanizmasına dayanmaktadır (Lin vd., 2015; Siqueira vd., 2010). Yapılan hesaplamalara göre, 18,89 boy/en oranına sahip CNC'ler için teorik perkolasyon eşiği %3.8 hacimsel konsantrasyon olarak bulunmuştur. Bu eşik aşıldığında CNC'ler arasında temas artmakta, ancak bu durum aynı zamanda agregasyon (yığınlaşma) eğilimini de beraberinde getirmekte ve ağ yapısının homojenliğini geçici olarak engellemektedir. Literatürde de

belirtildiği üzere (Lin vd., 2015; Siqueira vd., 2010), perkolasyon eşiğinin hemen ardından kararsız bir faz ortaya çıkmakta ve ikincil yapı oluşumu daha yüksek katkı seviyelerinde gerçekleşmektedir. %5 CNC oranında oluşan ikinci faz çekme dayanımında (37,97 MPa) düşüşe sebep olmakta daha sonra oluşan ağsı yapıda çekme dayanım değeri ($54,15 \pm 1,05$ MPa) tekrar yükselmektedir.

CNC'nin matris yapısına dahil edilmesi, gerilim değerlerinde azalmaya neden olmuştur. TFA ile hazırlanan saf kenavir filmi $11,34 \pm 1,01$ 'lik bir gerinim sergilerken, su bazlı filmde bu değeri $4,18 \pm 0,35$ 'e düşmüş ve yaklaşık %63,2 oranında bir azalma anlamına gelmektedir. CNC içeriği arttıkça filmlerin gerinim değerlerinde belirgin bir değişim olmamakla birlikte genel olarak düşük değerler korunmuştur; sırasıyla $4,73 \pm 1,26$, $5,12 \pm 0,49$, $4,07 \pm 0,64$, $4,51 \pm 0,73$ ve $4,36 \pm 0,40$ olarak ölçülmüştür. Bu durum, CNC'lerin rijit yapısı nedeniyle matrisin esnekliğini sınırladığını ve deformasyon kabiliyetini azalttığını göstermektedir (Sharma vd., 2024; Salim vd., 2022).

FTIR analizleri, kenavir lifleri ile CNC'ler arasında güçlü hidrojen bağları oluştuğunu ortaya koymuştur. Bu bağlar, kompozit filmlerin termal kararlılığını kısmen artırsa da bu etki, düşük CNC içeriğiyle sınırlı kalmıştır. CNC içeriği %1'den %10'a yükseldiğinde, film çözünürlüğü $28,61 \pm 2,68$ 'den $17,7 \pm 6,15$ 'e anlamlı şekilde azalmıştır. CNC ilavesi, hidrojen bağı etkileşimlerini artırarak selüloz omurga zincirinin hareketliliğini kısıtlamış, film matrisindeki serbest hidroksil gruplarını azaltmış ve su moleküllerinin yapıya girişini engellemiştir. Su molekülleri bu güçlü hidrojen bağlarını kıramadığından dolayı, film çözünürlüğü düşmüştür (Bahsaine vd., 2023). Optik analizlerde, CNC katkısı toplam ışık yoğunluğu (S_0) ve doğrusal polarizasyon farkını (S_2) artırarak polarizasyon davranışlarını önemli ölçüde etkilemiştir. Bu değişimler FTIR analizi ile OH grubu üzerindeki etkileşimler ile doğrulanmıştır. Sonuç olarak, CNC katkılı kenavir bazlı filmler, su bazlı

formülasyonların toksik kimyasal kullanımını en aza indirmesiyle plastıklere umut verici bir alternatifi temsil etmektedir.

Aerojel üretiminde ana matriks olarak karboksimetil selüloz kullanılmıştır. Ana matrikse özelliklerinin iyileştirilmesi için laponit, halloysit ve kaolin killeri ile katkılandırılmıştır. FTIR analizleri, kil katkılarının matriksle olan etkileşimlerini doğrulamıştır. Mekanik olarak değerlendirildiğinde ise en yüksek mekanik dayanım, en fazla katkılandırma oranına (%5 ağırlık/hacim) sahip olan CMC: L5 (328245 Pa), CMC: K5 (40891 Pa) ve CMC: H5 (33323 Pa) aerojellerinde elde edilmiştir. Isı yalıtımı açısından, katkısız Saf CMC en yüksek yüzey sıcaklığına ulaşarak en zayıf izolasyon performansı göstermiştir. Buna karşılık en düşük yüzey sıcaklığına ulaşan CMC-K3, en iyi yalıtım özelliğini gösterirken, CMC-L5 ve CMC-H5 numuneleri de ısı geçişine karşı yüksek direnç sergilemiştir. Bu sonuçlar, kil katkılarının CMC bazlı aerojellerde etkili birer ısıl bariyer işlevi gördüğünü ve katkı türüne göre yalıtım performansının optimize edilebileceğini göstermiştir.

Bu tez çalışması, kenevir lifinden biyoplastik (film ve aerojel) üretim potansiyelini ortaya koymaktadır. Selüloz nano kristal katkısı (özellikle %10 w/w CNC) ile biyoplastik filmlerin mekanik, sıcaklık dayanım ve optik özelliklerinin geliştirilebildiği gösterilmiştir. SR- μ FTIR ve SAM analizleri ile yapısal ve fonksiyonel değişimler detaylıca ortaya konmuştur. Aerojel üretiminde ise killeri katkılandırılmış CMC yapılar hem mekanik dayanım hem de ısı yalıtımı açısından optimize edilebilir çözümler sunmuştur.

6. KAYNAKLAR

- Abe, M. M., Martins, J. R., Sanvezzo, P. B., Macedo, J. V., Branciforti, M. C., Halley, P., ... & Brienzo, M. (2021). Advantages and disadvantages of bioplastics production from starch and lignocellulosic components. *Polymers*, 13(15), 2484.
- Abitbol, T., Kloser, E., & Gray, D. G. (2013). Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. *Cellulose*, 20, 785-794.
- Abo, B. O., Gao, M., Wang, Y., Wu, C., Ma, H., & Wang, Q. (2019). Lignocellulosic biomass for bioethanol: an overview on pretreatment, hydrolysis, and fermentation processes. *Reviews on environmental health*, 34(1), 57-68.
- Abra, H., Ikhsan, M., Rahmadiawan, D., Handayani, D., Sandrawati, N., Sugiarti, E., & Muslimin, A. N. (2022). Anti-UV, antibacterial, strong, and high thermal resistant polyvinyl alcohol/Uncaria gambir extract biocomposite film. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 2193-2202.
- Abu-Jdayil, B., Ajiwokewu, B., Ahmed, S., & Busura, S. (2024). Clay-Based Aerogel Composites. *Aerogels for Energy Saving and Storage*, 407-429.
- Akar, M. A., Tosun, A. T., Yel, F., & Kumlu, U. (2022). The usage of natural fibers for automotive applications. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 404, No. 1, p. 2100414).
- Akhtar, N., Gupta, K., Goyal, D., & Goyal, A. (2016). Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(2), 489-511.
- Alam, M. A., Ya, H. H., Azeem, M., Masood, F., Ahmad, T., Sapuan, S. M., ... & Yusuf, M. (2023). Investigation of Natural/Synthetic Hybrid Composite for Marine Application. In *Green Hybrid Composite in Engineering and Non-Engineering Applications* (pp. 197-210). Singapore: Springer Nature Singapore.

- Ali, S. S., Elsamahy, T., Koutra, E., Kornaros, M., El-Sheekh, M., Abdelkarim, E. A., ... & Sun, J. (2021). Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal. *Science of The Total Environment*, 771, 144719.
- Allegret, S. (2013). The history of hemp. In *Hemp: industrial production and uses* (pp. 4-26). Wallingford UK: CABI.
- Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1977-1984.
- Andre, C. M., Hausman, J. F., & Guerriero, G. (2016). *Cannabis sativa*: the plant of the thousand and one molecules. *Frontiers in plant science*, 7, 19.
- Ansari, F., Salajková, M., Zhou, Q., & Berglund, L. A. (2015). Strong surface treatment effects on reinforcement efficiency in biocomposites based on cellulose nanocrystals in poly (vinyl acetate) matrix. *Biomacromolecules*, 16(12), 3916-3924.
- Antoniw, J. M., Gabriel, V. A., Kiriakou, M. V., Dubé, M. A., Cunningham, M. F., & Cranston, E. D. (2024). Influence of cellulose nanocrystal surface chemistry and dispersion quality on latex nanocomposite stability, film formation and adhesive properties. *RSC Applied Polymers*, 2(2), 262-274.
- Aras, O., Kamel, G., & Kazanci, M. (2024). Green plastics: Direct production from grocery wastes to bioplastics and structural characterization by using synchrotron FTIR. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 323, 124919.
- Arockiam, N. J., Jawaid, M., & Saba, N. (2018). Sustainable bio composites for aircraft components. In *Sustainable composites for aerospace applications* (pp. 109-123). Woodhead Publishing.

- Asim, M., Saba, N., Jawaid, M., & Nasir, M. (2018). Potential of natural fiber/biomass filler-reinforced polymer composites in aerospace applications. In *Sustainable composites for aerospace applications* (pp. 253-268). Woodhead Publishing.
- Avérous, L., & Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 111-122.
- Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., & Dufresne, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2), 612-626.
- Bahsaine, K., El Allaoui, B., Benzeid, H., El Achaby, M., Zari, N., & Bouhfid, R. (2023). Hemp cellulose nanocrystals for functional chitosan/polyvinyl alcohol-based films for food packaging applications. *RSC advances*, 13(47), 33294-33304.
- Bangar, S. P., Whiteside, W. S., Dunno, K. D., Cavender, G. A., Dawson, P., & Love, R. (2022). Starch-based bio-nanocomposites films reinforced with cellulosic nanocrystals extracted from Kudzu (*Pueraria montana*) vine. *International Journal of Biological Macromolecules*, 203, 350-360.
- Barakat, A., de Vries, H., & Rouau, X. (2013). Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. *Bioresource Technology*, 134, 362-373.
- Baruah, J., Nath, B. K., Sharma, R., Kumar, S., Deka, R. C., Baruah, D. C., & Kalita, E. (2018). Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. *Frontiers in Energy Research*, 6, 141.
- Bayer, I. S., Guzman-Puyol, S., Heredia-Guerrero, J. A., Ceseracciu, L., Pignatelli, F., Ruffilli, R., & Athanassiou, A. (2014). Direct transformation of edible vegetable waste into bioplastics. *Macromolecules*, 47(15), 5135-5143.

- Beck, S., Méthot, M., & Bouchard, J. (2015). General procedure for determining cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration. *Cellulose*, 22, 101-116.2.6.1.8.
- Bhagyaraj, S., & Krupa, I. (2020). Alginate-halloysite nanocomposite aerogel: preparation, structure, and oil/water separation applications. *Biomolecules*, 10(12), 1632.
- Bhandari, A., Stamnes, S., Hamre, B., Frette, Ø., Stamnes, A. S. P. L. B. J. Y. K., & Stamnes, J. J. (2012). Stokes scattering matrix for human skin. *Applied optics*, 51(31), 7487-7498.
- Bigi, F., Maurizzi, E., Haghighi, H., Siesler, H. W., Licciardello, F., & Pulvirenti, A. (2023). Waste orange peels as a source of cellulose nanocrystals and their use for the development of nanocomposite films. *Foods*, 12(5), 960.
- Bilo, F., Pandini, S., Sartore, L., Depero, L. E., Gargiulo, G., Bonassi, A., ... & Bontempi, E. (2018). A sustainable bioplastic obtained from rice straw. *Journal of cleaner production*, 200, 357-368.
- Boey, J. Y., Lee, C. K., & Tay, G. S. (2022). Factors affecting mechanical properties of reinforced bioplastics: a review. *Polymers*, 14(18), 3737.
- Borchani, K. E., Carrot, C., & Jaziri, M. (2015). Untreated and alkali treated fibers from Alfa stem: effect of alkali treatment on structural, morphological and thermal features. *Cellulose*, 22, 1577-1589.
- Boukir, A., Fellak, S., & Doumenq, P. (2019). Structural characterization of *Argania spinosa* Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD). *Heliyon*, 5(9).
- Briggs, A. (2010). Scanning acoustic microscopy for material evaluation. *Reports on Progress in Physics*, 73(11), 116601.
- Brito, B. S., Pereira, F. V., Putaux, J. L., & Jean, B. (2012). Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. *Cellulose*, 19, 1527-1536.

- Brodin, M., Vallejos, M., Opedal, M. T., Area, M. C., & Chinga-Carrasco, G. (2017). Lignocellulosic as sustainable resources for the production of bioplastics - A review. *Journal of Cleaner Production*, 162, 646-664.
- Buddhakala, M., & Buddhakala, N. (2023). Physical, mechanical and antibacterial properties of biodegradable bioplastics from polylactic acid and corncob fibers with added nano titanium dioxide. *Trends in Sciences*, 20(4), 6473-6473.
- Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S. W., Yang, Y., Zhang, X., ... & Bridgwater, A. V. (2017). Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 76, 309-322.
- Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E. J., & Weder, C. (2013). Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, 14(4), 1223-1230.
- Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., & Uricchio, V. F. (2020). A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health. *International journal of environmental research and public health*, 17(4), 1212.
- Cardona, C. A., Sanchez, O. J., & Gutierrez, L. F. (2010). *Process synthesis for fuel ethanol production*. CRC Press.
- Cazón, P., Velazquez, G., & Vázquez, M. (2020). UV-protecting films based on bacterial cellulose, glycerol and polyvinyl alcohol: Effect of water activity on barrier, mechanical and optical properties. *Cellulose*, 27, 9917-9933.
- Célino, A., Fréour, S., Jacquemin, F., & Casari, P. (2014). The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. *Frontiers in chemistry*, 1, 43.
- Chandra, J., George, N., & Narayanankutty, S. K. (2016). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. *Carbohydrate polymers*, 142, 158-166.

- Chandra, S., Radwan, M. M., Majumdar, C. G., Church, J. C., Freeman, T. P., & ElSohly, M. A. (2019). New trends in cannabis potency in USA and Europe during the last decade (2008–2017). *European archives of psychiatry and clinical neuroscience*, 269, 5-15.
- Chandrakala, H. N., & Ramaraj, B. (2014). Optical properties and structural characteristics of zinc oxide/cerium oxide doped polyvinyl alcohol films. *Journal of alloys and compounds*, 586, 333-342.
- Cherney, J. H., & Small, E. (2016). Industrial hemp in North America: Production, politics and potential. *Agronomy*, 6(4), 58.
- Chislock, M. F., Doster, E., Zitomer, R. A., & Wilson, A. E. (2013). Eutrophication: causes, consequences, and controls in aquatic ecosystems. *Nature Education Knowledge*, 4(4), 10.
- Coppola, G., Gaudio, M. T., Lopresto, C. G., Calabro, V., Curcio, S., & Chakraborty, S. (2021). Bioplastic from renewable biomass: a facile solution for a greener environment. *Earth systems and environment*, 5, 231-251.
- Corrêa, A. C., de Moraes Teixeira, E., Pessan, L. A., & Mattoso, L. H. C. (2010). Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose*, 17(6), 1183-1192.
- Crini, G., Lichtfouse, E., Chanut, G., & Morin-Crini, N. (2020). Traditional and new applications of hemp. *Sustainable agriculture reviews 42: Hemp production and applications*, 37-87.
- da Costa, F. M., Melo, P. T. S., Nishimoto, P. H. K., Lorevice, M. V., Aouada, F. A., & de Moura, M. R. (2025). Percolation Threshold of Bacterial Nanocrystals in Biopolymeric Matrices to Build Up Strengthened Biobased Food Packaging. *Foods*, 14(7), 1123.
- Dahal, R. K., Acharya, B., & Dutta, A. (2022). Mechanical, Thermal, and Acoustic Properties of Hemp and Biocomposite Materials: A Review. *Journal of Composites Science*, 6(12), 373.
- Dai, D., & Fan, M. (2010). Characteristic and performance of elementary hemp fibre. *Materials Sciences and Applications*, 1(06), 336.

- Danh, N. T., & Hoi, H. T. (2019, October). Effects of plastic waste to sea environment in Vietnam. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 351, No. 1, p. 012023). IOP Publishing
- Dassanayake, R. S., Dissanayake, N., Fierro, J. S., Abidi, N., Quitevis, E. L., Boggavarappu, K., & Thalangamaarachchige, V. D. (2023). Characterization of cellulose nanocrystals by current spectroscopic techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 58(3), 180-205.
- De Boer, J. F., & Milner, T. E. (2002). Review of polarization sensitive optical coherence tomography and Stokes vector determination. *Journal of biomedical optics*, 7(3), 359-371
- De Menezes, A. J., Siqueira, G., Curvelo, A. A., & Dufresne, A. (2009). Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 50(19), 4552-4563.
- Dehury, J., Mohanty, J. R., Nayak, S., & Dehury, S. (2022). Development of natural fiber reinforced polymer composites with enhanced mechanical and thermal properties for automotive industry application. *Polymer Composites*, 43(7), 4756-4765.
- Denisov, A. F., Maev, R. G., Denisova, L. A., Bakulin, E. Y., Livanova, N. M., & Popov, A. A. (2004). Evaluation of Rubber-PVC Blends Structure and Properties Using Scanning Acoustic Microscope. In *Acoustical Imaging* (pp. 215-220). Dordrecht: Springer Netherlands
- Doney, S. C., Busch, D. S., Cooley, S. R., & Kroeker, K. J. (2020). The impacts of ocean acidification on marine ecosystems and reliant human communities. *Annual Review of Environment and Resources*, 45, 83-112.
- Dungani, R., Karina, M., Sulaeman, A., Subyakto, & Hermawan, D. (2016). Agricultural waste fibers towards sustainability and advanced utilization: A review. *Asian Journal of Plant Sciences*, 15(2-3), 42-55.

- Dutta, S. D., Patel, D. K., Ganguly, K., & Lim, K. T. (2021). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from coffee grounds for tissue engineering. *Materials Letters*, 287, 129311.
- Duval, A., & Lawoko, M. (2014). A review on lignin-based polymeric, micro-and nanostructured materials. *Reactive and Functional Polymers*, 85, 78-96.
- Einfeld, D. (2002, March). SESAME: First draft of conceptual design (Version 8). SESAME.
- El Miri, N., Abdelouahdi, K., Barakat, A., Zahouily, M., Fihri, A., Solhy, A., & El Achaby, M. (2015). Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. *Carbohydrate Polymers*, 129, 156-167.
- El Miri, N., Abdelouahdi, K., Barakat, A., Zahouily, M., Fihri, A., Solhy, A., & El Achaby, M. (2015). Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. *Carbohydrate Polymers*, 129, 156-167.
- Ellen MacArthur Foundation. (2021). Upstream Innovation: A Guide to Packaging Solutions. Retrieved from https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/_upstream_innovation.
- Fan, L. T., Lee, Y. H., & Gharpuray, M. M. (2005). The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. In *Microbial reactions* (pp. 157-187). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- FAOSTAT. (2019). Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Database.
- Farhat, W., Venditti, R., Quick, A., Taha, M., Mignard, N., Becquart, F., & Ayoub, A. (2017). Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. *Industrial Crops and Products*, 107, 370-377.

- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in polymer science*, 37(11), 1552-1596.
- Ferreira, F. V., Mariano, M., Rabelo, S. C., Gouveia, R. F., & Lona, L. M. F. (2018). Isolation and surface modification of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse waste: From a micro-to a nano-scale view. *Applied Surface Science*, 436, 1113-1122.
- Ferrer, A., et al. (2012). Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. *Cellulose*, 19(6), 2179-2193.
- Firdous, S., & Ikram, M. (2007, June). Stokes polarimetry for the characterization of bio-materials using liquid crystal variable retarders. In *European Conference on Biomedical Optics* (p. 6632_14). Optica Publishing Group.
- Flayyih, I., & Al-Jawhari, H. (2020). Nanocellulose for sustainable future applications. In A. K. Mishra, J. K. Pandey, & N. K. Labhsetwar (Eds.), *Handbook of nanomaterials and nanocomposites for energy and environmental applications* (pp. 1-12). Springer.
- Ford, H. V., Jones, N. H., Davies, A. J., Godley, B. J., Jambeck, J. R., Napper, I. E., ... & Koldewey, H. J. (2022). The fundamental links between climate change and marine plastic pollution. *Science of the Total Environment*, 806, 150392.
- Fortunati, E., Puglia, D., Luzi, F., Santulli, C., Kenny, J. M., & Torre, L. (2016). Lignocellulosic nanostructures as reinforcement in extruded and solvent casted polymeric nanocomposites: An overview. *European Polymer Journal*, 80, 295-316.
- Frassinetti, S., Moccia, E., Caltavuturo, L., Gabriele, M., Longo, V., Bellani, L., ... & Giorgetti, L. (2018). Nutraceutical potential of hemp (*Cannabis sativa* L.) seeds and sprouts. *Food chemistry*, 262, 56-66.
- Frka-Petesic, B., Parton, T. G., Honorato-Rios, C., Narkevicius, A., Ballu, K., Shen, Q., ... & Vignolini, S. (2023). Structural color from cellulose nanocrystals or chitin nanocrystals: self-assembly, optics, and applications. *Chemical Reviews*, 123(23), 12595-12756.

- Gabriel, T., Belete, A., Syrowatka, F., Neubert, R. H., & Gebre-Mariam, T. (2020). Extraction and characterization of celluloses from various plant byproducts. *International journal of biological macromolecules*, 158, 1248-1258.
- Ganapathy, V., Muthukumaran, G., Sudhagar, P. E., Rashedi, A., Norrrahim, M. N. F., Ilyas, R. A., ... & Naveen, J. (2023). Mechanical properties of cellulose-based multiscale composites: a review. *Polymer Composites*, 44(2), 734-756.
- Gao, W. (2021). Mueller matrix decomposition methods for tissue polarization tomography. *Optics and Lasers in Engineering*, 147, 106735.
- Gbadeyan, O. J., Fagbemi, O. D., Andrew, J., Adali, S., Glen, B., & Sithole, B. (2022). Cellulose nanocrystals and snail shell-reinforced polyvinyl alcohol bioplastic films: Additive concentration optimization and mechanical properties assessment. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(36), e52839.
- Ge, X., Shan, Y., Wu, L., Mu, X., Peng, H., & Jiang, Y. (2018). High-strength and morphology-controlled aerogel based on carboxymethyl cellulose and graphene oxide. *Carbohydrate polymers*, 197, 277-283.
- Geddes, A. L. (1956). Interaction of trifluoroacetic acid with cellulose and related compounds. *Journal of Polymer Science*, 22(100), 31-39.
- Geminiani, L., Campione, F. P., Corti, C., Luraschi, M., Motella, S., Recchia, S., & Rampazzi, L. (2022). Differentiating between natural and modified cellulosic fibres using ATR-FTIR spectroscopy. *Heritage*, 5(4).
- Geng, W., Narron, R., Jiang, X., Pawlak, J. J., Chang, H. M., Park, S., ... & Venditti, R. A. (2019). The influence of lignin content and structure on hemicellulose alkaline extraction for non-wood and hardwood lignocellulosic biomass. *Cellulose*, 26, 3219-3230.
- George, J., & Sabapathi, S. N. (2015). Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. *Nanotechnology, science and applications*, 45-54.

- Ghaffar, I., Rashid, M., Akmal, M., & Hussain, A. (2022). Plastics in the environment as potential threat to life: an overview. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(38), 56928-56947.
- Goldstein, D., & Goldstein, D. H. (2003). *Polarized Light*, revised and expanded (Vol. 83). CRC press.
- Guler, U., & Turan, R. (2010). Effect of particle properties and light polarization on the plasmonic resonances in metallic nanoparticles. *Optics express*, 18(16), 17322-17338
- Gurunathan, M. K., Navasingh, R. J. H., Selvam, J. D. R., & Čep, R. (2025). Development and characterization of starch bioplastics as a sustainable alternative for packaging. *Scientific Reports*, 15(1), 15264.
- Guzman-Puyol, S., Ceseracciu, L., Heredia-Guerrero, J. A., Anyfantis, G. C., Cingolani, R., Athanassiou, A., & Bayer, I. S. (2015). Effect of trifluoroacetic acid on the properties of polyvinyl alcohol and polyvinyl alcohol-cellulose composites. *Chemical Engineering Journal*, 277, 242-251.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479-3500.
- Haramina, T., Hadžić, N., & Keran, Z. (2023). Epoxy Resin Biocomposites Reinforced with Flax and Hemp Fibers for Marine Applications. *Journal of Marine Science and Engineering*, 11(2), 382.
- Hasegawa, M., Isogai, A., Onabe, F., & Usuda, M. (1992). Dissolving states of cellulose and chitosan in trifluoroacetic acid. *Journal of applied polymer science*, 45(10), 1857-1863.
- Heinze, T., & Pfeiffer, K. (1999). Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 266(1), 37-45.

- Hernández-Beltrán, J. U., Hernández-De Lira, I. O., Cruz-Santos, M. M., Saucedo-Luevanos, A., Hernández-Terán, F., & Balagurusamy, N. (2019). Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: current state, challenges, and opportunities. *Applied sciences*, 9(18), 3721.
- Hu, L., Fang, X., Du, M., Luo, F., & Guo, S. (2020). Hemicellulose-based polymers processing and application. *American journal of plant sciences*, 11(12), 2066-2079.
- Huang, J., & Yu, C. (2019). Determination of cellulose, hemicellulose and lignin content using near-infrared spectroscopy in flax fiber. *Textile Research Journal*, 89(23-24), 4875-4883.
- Huang, J., Dufresne, A., & Lin, N. (Eds.). (2019). *Nanocellulose: from fundamentals to advanced materials*. John Wiley & Sons.
- Huang, Y., Wang, L., Chao, Y., Nawawi, D. S., Akiyama, T., Yokoyama, T., & Matsumoto, Y. (2012). Analysis of lignin aromatic structure in wood based on the IR spectrum. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 32(4), 294-303.
- Hubbe, M. A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., and Rojas, O. J. (2017). "Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review," *BioRes.* 12(1), 2143-2233.
- Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., & Sain, M. (2008). Cellulosic nanocomposites: A review. *BioResources*, 3(3), 929-980.
- Ibrahim, N. I., Shahr, F. S., Sultan, M. T. H., Shah, A. U. M., Safri, S. N. A., & Mat Yazik, M. H. (2021). Overview of Bioplastic Introduction and Its Applications in Product Packaging. *Coatings* 2021, 11, 1423.
- Jabri, M., Dehmani, Y., Loulidi, I., Kali, A., Amar, A., Lgaz, H., ... & Boukhelifi, F. (2023). Valorization of Lignocellulosic Wastes Material for Efficient Adsorption of a Cationic Azo Dye and Sludge Recycling as a Reinforcement of Thermoplastic Composite. *Fluids*, 8(2), 37.

- Javier-Astete, R., Melo, J., Jimenez-Davalos, J., & Zolla, G. (2023). Classification of Amazonian fast-growing tree species and wood chemical determination by FTIR and multivariate analysis (PLS-DA, PLS). *Scientific Reports*, 13(1), 7827.
- Jawaid, M., & Abdul Khalil, H. P. S. (2011). Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 1-18.
- Jha, K., Yahya, E. B., Bairwan, R. D., Sabri, M., Khalil, H. A., Ahmad, M. I., & Surya, I. (2024). Eco-friendly approach for carboxymethyl cellulose isolation from durian peel waste and aerogel scaffold preparation. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 40, 101345.
- Jia, W., & Liu, Y. (2019). Two characteristic cellulose nanocrystals (CNCs) obtained from oxalic acid and sulfuric acid processing. *Cellulose*, 26, 8351-8365.
- Jiang, W., Shen, P., Yi, J., Li, L., Wu, C., & Gu, J. (2020). Surface modification of nanocrystalline cellulose and its application in natural rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(39), 49163.
- Jin, H., Sun, G., Tang, Q., Wang, S., Liu, S., Cheng, Q., ... & Li, Y. (2025). Tunable-color chiral liquid crystal film of cellulose nanocrystal with outstanding antibacterial and UV shielding capabilities for multifunction coating applications. *Carbohydrate Polymers*, 123306.
- 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.
- Jouki, M., Khazaei, N., Ghasemlou, M., & HadiNezhad, M. (2013). Effect of glycerol concentration on edible film production from cress seed carbohydrate gum. *Carbohydrate Polymers*, 96(1), 39-46.
- Kaboorani, A., & Riedl, B. (2015). Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant. *Industrial Crops and Products*, 65, 45-55.

- Kamel, G., Lefrancois, S., Moreno, T., Al-Najdawi, ... Dumas, P. (2021). The first infrared beamline at the Middle East SESAME synchrotron facility. *Journal of Synchrotron Radiation*, 28, 1927-1934.
- Kamel, G., Lefrançois, S., Al-Najdawi, M., Abu-Hanieh, T., Saleh, I., Momani, Y., & Dumas, P. (2017). EMIRA: The Infrared Synchrotron Radiation Beamline at SESAME. *Synchrotron Radiation News*, 30(4), 8-10.
- Kang, S., Xiao, Y., Guo, X., Huang, A., & Xu, H. (2021). Development of gum arabic-based nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals for strawberry preservation. *Food Chemistry*, 350, 129199
- 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., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y., & Sheltami, R. M. (2017). Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*, 24, 417-432.
- Kassab, Z., Aziz, F., Hannache, H., Youcef, H. B., & El Achaby, M. (2019). Improved mechanical properties of k-carrageenan-based nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 1248-1256.
- Kassie, B. B., Daget, T. M., & Tassew, D. F. (2024). Synthesis, functionalization, and commercial application of cellulose-based nanomaterials: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134990.
- Kayra, N., Aytekin, A.Ö. (2018). Synthesis of Cellulose-Based Hydrogels: Preparation, Formation, Mixture, and Modification. In: Mondal, M. (eds) *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Springer, Cham.

- Kazanci, M., Haciosmanoglu, S. K., & Kamel, G. (2021). Synchrotron Fourier transform infrared microspectroscopy (sFTIRM) analysis of unfolding behavior of electrospun collagen nanofibers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 251, 119420.
- Kazharskay, M., Ding, Y., Arif, M., Jiang, F., Cong, Y., Wang, H., & Liu, C. (2019). Cellulose nanocrystals derived from *Enteromorpha prolifera* and their use in developing bionanocomposite films with water-soluble polysaccharides extracted from *E. prolifera*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134, 390-396.
- Khalil, H. P. S. A., Bhat, A. H., & Ireana Yusra, A. F. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 963-979.
- Khalili, H., Bahloul, A., Ablouh, E. H., Sehaqui, H., Kassab, Z., Hassani, F. Z. S. A., & El Achaby, M. (2023). Starch biocomposites based on cellulose microfibers and nanocrystals extracted from alfa fibers (*Stipa tenacissima*). *International Journal of Biological Macromolecules*, 226, 345-356.
- Kim, K. S., & Yoon, S. (2018). Scanning acoustic microscopy imaging of cellular structural and mechanical alterations from external stimuli. *Ultrasound in Medicine & Biology*, 44(6), 1224-1231.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466.
- Kostryukov, S. G., Matyakubov, H. B., Masterova, Y. Y., Kozlov, A. S., Pryanichnikova, M. K., Pynenkov, A. A., & Khluchina, N. A. (2023). Determination of lignin, cellulose, and hemicellulose in plant materials by FTIR spectroscopy. *Journal of Analytical Chemistry*, 78(6), 718-727.

- Koyama, T., & Fujii, Y. (2016). Scanning acoustic microscopy investigation of weld lines in injection-molded parts manufactured from industrial thermoplastic polymer. *Polymer Testing*, 50, 143-150.
- Kulandaivel, N., & Muralikannan, R. (2020). Extraction and characterization of novel natural cellulosic fibers from pigeon pea plant. *Journal of Natural Fibers*.
- Kumar, P. (2018). Role of plastics on human health. *The Indian Journal of Pediatrics*, 85(5), 384-389.
- Lasalvia, M., Capozzi, V., & Perna, G. (2021). Discrimination of different breast cell lines on glass substrate by means of Fourier transform infrared spectroscopy. *Sensors*, 21(21), 6992.
- Lavoine, N., Desloges, I., & Bras, J. (2014). Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging. *Carbohydrate Polymers*, 103, 528-537.
- Le Troedec, M., Sedan, D., Peyratout, C., Bonnet, J. P., Smith, A., Guinebretiere, R., ... & Krausz, P. (2008). Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 39(3), 514-522.
- Lee, H. R. (2020). Studies of scattering and anisotropic media with Mueller polarimetry: towards digital histology and optical biopsy of tissue (Doctoral dissertation, Institut Polytechnique de Paris).
- Lee, K. Y. (Ed.). (2018). *Nanocellulose and sustainability: production, properties, applications, and case studies*. CRC Press.
- Lee, S. Y., Chun, S. J., Kang, I. A., & Park, J. Y. (2009). Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(1), 50-55.
- Li, B., Xu, W., Kronlund, D., Määttänen, A., Liu, J., Smått, J. H., ... & Xu, C. (2015). Cellulose nanocrystals prepared via formic acid hydrolysis followed by TEMPO-mediated oxidation. *Carbohydrate polymers*, 133, 605-612.

- Li, H., Shi, H., He, Y., Fei, X., & Peng, L. (2020). Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose-based composite films reinforced by cellulose nanocrystals derived from pea hull waste for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4104-4112.
- Li, L. W., Rubin, N. A., Juhl, M., Park, J. S., & Capasso, F. (2023). Evaluation and characterization of imaging polarimetry through metasurface polarization gratings. *Applied Optics*, 62(7), 1704-1722.
- Li, X., Sun, C., Zhou, B., & He, Y. (2015). Determination of hemicellulose, cellulose and lignin in moso bamboo by near infrared spectroscopy. *Scientific reports*, 5(1), 17210.
- Li, X., Wei, Y., Xu, J., Xu, N., & He, Y. (2018). Quantitative visualization of lignocellulose components in transverse sections of moso bamboo based on FTIR macro-and micro-spectroscopy coupled with chemometrics. *Biotechnology for Biofuels*, 11, 1-16.
- Li, Z., Lin, L., Luo, Y., Fang, S., Luo, P., Ao, H., & Wang, M. (2024). Carboxymethylcellulose-laponite nanocomposites as a temperature-resistant rheological modifier. *Journal of Materials Science*, 59(40), 19057-19074.
- Lin, N., & Dufresne, A. (2014). Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *European Polymer Journal*, 59, 302-325.
- Lin, N., Bruzzese, C., & Dufresne, A. (2012). TEMPO-Oxidized Nanocellulose Participating as Crosslinking Aid for Alginate-Based Sponges. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(9), 4948-4959.
- Lin, N., Huang, J., Chang, P. R., Feng, J., & Yu, J. (2011). Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly (lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1834-1842.
- Lin, Q., Huang, Y., & Yu, W. (2021). Effects of extraction methods on morphology, structure and properties of bamboo cellulose. *Industrial Crops and Products*, 169, 113640.

- Liu, D., Sun, X., Tian, H., Maiti, S., & Ma, Z. (2013). Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites. *Cellulose*, 20, 2981-2989.
- Liu, G., Shi, K., & Sun, H. (2023). Research Progress in Hemicellulose-Based Nanocomposite Film as Food Packaging. *Polymers*, 15(4), 979.
- Liu, M., Fernando, D., Meyer, A. S., Madsen, B., Daniel, G., & Thygesen, A. (2015). Characterization and biological depectinization of hemp fibers originating from different stem sections. *Industrial Crops and Products*, 76, 880-891.
- Long, L. Y., Weng, Y. X., & Wang, Y. Z. (2018). Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects. *Polymers*, 10(6), 623.
- Loow, Y. L., Wu, T. Y., Tan, K. A., Lim, Y. S., Siow, L. F., Md. Jahim, J., ... & Teoh, W. H. (2015). Recent advances in the application of inorganic salt pretreatment for transforming lignocellulosic biomass into reducing sugars. *Journal of agricultural and food chemistry*, 63(38), 8349-8363.
- Lopattananon, N., Panawarangkul, K., Sahakaro, K., & Ellis, B. (2006). Performance of pineapple leaf fiber-natural rubber composites: The effect of fiber surface treatments. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(2), 1974-1984.
- Lou, F., Dong, S., Zhu, K., Chen, X., & Ma, Y. (2023). Thermal insulation performance of aerogel nano-porous materials: characterization and test methods. *Gels*, 9(3), 220.
- Ma, H., Zhou, B., Li, H. S., Li, Y. Q., & Ou, S. Y. (2011). Green composite films composed of nanocrystalline cellulose and a cellulose matrix regenerated from functionalized ionic liquid solution. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 383-389.
- Madejová, J. J. V. S. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, 31(1), 1-10.
- Manian, A. P., Cordin, M., & Pham, T. (2021). Extraction of cellulose fibers from flax and hemp: A review. *Cellulose*, 28(13), 8275-8299.

- Maniar, V., Kalsara, K., & Upadhyay, U. (2023). A review of FTIR: An useful instrument. *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*, 8, 2486-2490.
- Mariano, M., El Kissi, N., & Dufresne, A. (2014). Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 52(12), 791-806.
- Masilompane, T. M., Tutu, H., & Etale, A. (2022). Cellulose-Based Nanomaterials for Treatment of Acid Mine Drainage-Contaminated Waters. *Application of Nanotechnology in Mining Processes: Beneficiation and Sustainability*, 33-66.
- Mathiot, C., Ponge, P., Gallard, B., Sassi, J. F., Delrue, F., & Le Moigne, N. (2019). Microalgae starch-based bioplastics: Screening of ten strains and plasticization of unfractionated microalgae by extrusion. *Carbohydrate polymers*, 208, 142-151.
- Menges, F. (2024). Spectragryph—Optical Spectroscopy Software, Version 1.2. 16.1. 2022.
- Menon, V., & Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in energy and combustion science*, 38(4), 522-550.
- Millican, J. M., & Agarwal, S. (2021). Plastic pollution: a material problem?. *Macromolecules*, 54(10), 4455-4469.
- Miranda, M. T., Arranz, J. I., Sepúlveda, F. J., Montero, I., & Rojas, C. V. (2018). Analysis of pelletizing from corn cob waste. *Journal of Environmental Management*, 228, 303-311
- Missale, E., Maniglio, D., Speranza, G., Frasconi, M., & Pantano, M. F. (2023). Cellulose nanocrystal composites with enhanced mechanical properties for robust transparent thin films. *ACS Applied Nano Materials*, 7(16), 18167-18176.

- Mohamed, E. T. A., Zhai, M., Schneider, G., Kalmar, R., Fendler, M., Locquet, A., ... & Declercq, N. F. (2020). Scanning acoustic microscopy investigation of weld lines in injection-molded parts manufactured from industrial thermoplastic polymer. *Micron*, 138, 102925.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994.
- Mooney, C. A., Mansfield, S. D., Touhy, M. G., & Saddler, J. N. (1998). The effect of initial pore volume and lignin content on the enzymatic hydrolysis of softwoods. *Bioresource technology*, 64(2), 113-119.
- Morales-Méndez, J. D., & Silva-Rodríguez, R. (2018). Environmental assessment of ozone layer depletion due to the manufacture of plastic bags. *Heliyon*, 4(12), e01020.
- Morrison, I. M., & Stewart, D. (1998). Plant cell wall fragments released on solubilisation in trifluoroacetic acid. *Phytochemistry*, 49(6), 1555-1563.
- Moustafa, H., et al. (2019). Eco-friendly polymer composites for green packaging: Future vision and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 172, 16-25.
- Müller, C. M. O., Laurindo, J. B., & Yamashita, F. (2012). Effect of glycerol on the moisture barrier and mechanical properties of cassava starch films. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 199-204.
- Müssig, J. (2010). *Industrial applications of natural fibres: Structure, properties and technical applications*. Wiley.
- Nabels-Sneiders, M., Platnieks, O., Grase, L., & Gaidukovs, S. (2022). Lamination of cast hemp paper with bio-based plastics for sustainable packaging: Structure-thermomechanical properties relationship and biodegradation studies. *Journal of Composites Science*, 6(9), 246.

- Nagaraj, K., Bharath, D., & Basavarajappa, S. (2015). Applications of biocomposite materials based on natural fibers from renewable resources: A review. *Science and Engineering of Composite Materials*, 23, 123.
- Nanda, S., Patra, B. R., Patel, R., Bakos, J., & Dalai, A. K. (2022). Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(1), 379-395.
- Naseem, A., Tabasum, S., Zia, K. M., Zuber, M., Ali, M., & Noreen, A. (2016). Lignin derivatives-based polymers, blends and composites: A review. *International journal of biological macromolecules*, 93, 296-313.
- Newman, R. H. (2004). Carbon-13 NMR evidence for aggregation of cellulose crystallites in wood, pulp, and isolated celluloses. *Cellulose*, 11(1), 45-52.
- Nie, S., Zhang, C., Zhang, Q., Zhang, K., Zhang, Y., Tao, P., & Wang, S. (2018). Enzymatic and cold alkaline pretreatments of sugarcane bagasse pulp to produce cellulose nanofibrils using a mechanical method. *Industrial Crops and Products*, 124, 435.
- Nishiyama, Y., Langan, P., & Chanzy, H. (2002). Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β . *JACS*, 124(31), 9074-9082.
- Noor Mohamed, N. H., Takagi, H., & Nakagaito, A. N. (2017). Mechanical properties of heat-treated cellulose nanofiber-reinforced polyvinyl alcohol nanocomposite. *Journal of Composite Materials*, 51(14), 1971-1977.
- Ojha, S., Agarwal, K., Shelke, A., & Habib, A. (2024). Quantification of impedance and mechanical properties of Zeonor using scanning acoustic microscopy. *Applied Acoustics*, 221, 109981.
- Othman, N. A., Adam, F., & Yasin, N. H. M. (2021). Reinforced bioplastic film at different microcrystalline cellulose concentration. *Materials today: proceedings*, 41, 77-82.

- Oun, A. A., & Rhim, J. W. (2015). Effect of post-treatments and concentration of cotton linter cellulose nanocrystals on the properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 134, 20-29.
- Pálková, H., Madejová, J., Zimowska, M., & Serwicka, E. M. (2010). Laponite-derived porous clay heterostructures: II. FTIR study of the structure evolution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(3), 237-244.
- Pancholi, M. J., Khristi, A., & Bagchi, D. (2023). Comparative analysis of lignocellulose agricultural waste and pre-treatment conditions with FTIR and machine learning modeling. *BioEnergy Research*, 16(1), 123-137.
- Pandey, K. K., & Pitman, A. J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52(3), 151-160.
- Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L., and Huhnke, R. L. (2012). Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass, ” *Bioresource Technology* 114, 663-669.
- Perotto, G., Simonutti, R., Ceseracciu, L., Mauri, M., Besghini, D., & Athanassiou, A. (2020). Water-induced plasticization in vegetable-based bioplastic films: A structural and thermo-mechanical study. *Polymer*, 210, 122598.
- Perumal, Anand Babu, Reshma B. Nambiar, Periyar Selvam Sellamuthu, Emmanuel Rotimi Sadiku, Xiaoli Li, and Yong He. "Extraction of cellulose nanocrystals from areca waste and its application in eco-friendly biocomposite film." *Chemosphere* 287 (2022): 132084.
- Pistorius, A. M. A. (1996). Biochemical applications of FT-IR spectroscopy. [Sl: sn].
- Plastics Europe. (2024). Plastics - the fast facts 2024: 2023 world plastics production data [Infographic]. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2024/>

- Popescu, C. M., Larsson, P. T., Olaru, N., & Vasile, C. (2012). Spectroscopic study of acetylated kraft pulp fibers. *Carbohydrate polymers*, 88(2), 530-536
- Potters, G., Van Goethem, D., & Schutte, F. (2010). Promising biofuel resources: lignocellulose and algae. *Nature education*, 3(9), 14.
- Prasanna, N. S., & Mitra, J. (2020). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Cucumis sativus* peels. *Carbohydrate Polymers*, 247, 116706.
- Puglieri, T. S., Freitas, R. D. O., Maia, F. C., & de Faria, D. L. (2019). Synchrotron infrared Nano-spectroscopy for nano-speciation of metal corrosion products. *Química Nova*, 42, 1050-1055.
- Qasim, U., Osman, A. I., Al-Muhtaseb, A. A. H., Farrell, C., Al-Abri, M., Ali, M., ... & Rooney, D. W. (2021). Renewable cellulosic nanocomposites for food packaging to avoid fossil fuel plastic pollution: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), 613-641.
- Qu, T., Guo, W., Shen, L., Xiao, J., & Zhao, K. (2011). Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(18), 10424-10433.
- Rahmanian, V., Pirzada, T., Wang, S., & Khan, S. A. (2021). Cellulose-based hybrid aerogels: strategies toward design and functionality. *Advanced Materials*, 33(51), 2102892.
- Raihan, A., & Bijoy, T. R. (2023). A review of the industrial use and global sustainability of *Cannabis sativa*. *Global Sustainability Research*, 2(4), 1-29.
- Raj, S. S., Kuzmin, A. M., Subramanian, K., Sathiamoorthy, S., & Kandasamy, K. T. (2021). Philosophy of selecting ASTM standards for mechanical characterization of polymers and polymer composites. *Materiale Plastice*, 58(3), 247-256.
- Ramesh Oraon CMH, Rawtani D, Singh P. *Nanocellulose Materials Applications, Fabrication and Industrial*. Elsevier; 2022.

- Raza, M., Abu-Jdayil, B., Banat, F., & Al-Marzouqi, A. H. (2022). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from date palm waste. *ACS omega*, 7(29), 25366-25379.
- Redondo, A., Mortensen, N., Djeghdi, K., Jang, D., Ortuso, R. D., Weder, C., ... & Gunkel, I. (2022). Comparing percolation and alignment of cellulose nanocrystals for the reinforcement of polyurethane nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(5), 7270-7282.
- Reid, M. S., Villalobos, M., & Cranston, E. D. (2017). Benchmarking cellulose nanocrystals: from the laboratory to industrial production. *Langmuir*, 33(7), 1583-1598.
- Ricciardi, L., Verboom, W., Lange, J. P., & Huskens, J. (2022). Production of furans from C 5 and C 6 sugars in the presence of polar organic solvents. *Sustainable Energy & Fuels*, 6(1), 11-28.
- Ritcey, A. M., Holme, K. R., & Gray, D. G. (1988). Cholesteric properties of cellulose acetate and triacetate in trifluoroacetic acid. *Macromolecules*, 21(10), 2914-2917.
- Rodríguez, T., Represas, D., & Carral, E. V. (2023). Ecotoxicity of Single-Use Plastics to Earthworms. *Environments*, 10(3), 41.
- Romera-Castillo, C., Lucas, A., Mallenco-Fornies, R., Briones-Rizo, M., Calvo, E., & Pelejero, C. (2023). Abiotic plastic leaching contributes to ocean acidification. *Science of The Total Environment*, 854, 158683
- Rosenboom, J. G., Langer, R., & Traverso, G. (2022). Bioplastics for a circular economy. *Nature Reviews Materials*, 7(2), 117-137.
- Russo, R., & Reggiani, R. (2013). Variability in antinutritional compounds in hempseed meal of Italian and French varieties. *Plant*, 1(2), 25-29.
- Sadasivuni, K. K., Saha, P., Adhikari, J., Deshmukh, K., Ahamed, M. B., & Cabibihan, J. J. (2020). Recent advances in mechanical properties of biopolymer composites: a review. *Polymer Composites*, 41(1), 32-59

- Sahoo, P. K., & Jena, D. K. (2018). Synthesis and study of mechanical and fire retardant properties of (carboxymethyl cellulose-g-polyacrylonitrile)/montmorillonite biodegradable nanocomposite. *Journal of Polymer Research*, 25(12), 260.
- Saikia, N. J., Bharali, D. J., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R. L., Saikia, P. C., & Borthakur, P. C. (2003). Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Applied clay science*, 24(1-2), 93-103.
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., & Isogai, A. (2009). Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*, 10(7), 1992-1996.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO- Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485-2491.
- Salem, K. S., Kasera, N. K., Rahman, M. A., Jameel, H., Habibi, Y., Eichhorn, S. J., ... & Lucia, L. A. (2023). Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination. *Chemical Society Reviews*, 52(18), 6417-6446.
- Salentijn, E. M., Zhang, Q., Amaducci, S., Yang, M., & Trindade, L. M. (2015). New developments in fiber hemp (*Cannabis sativa* L.) breeding. *Industrial crops and products*, 68, 32-41.
- Salim, M. H., Abdellaoui, Y., Ait Benhamou, A., Ablouh, E. H., El Achaby, M., & Kassab, Z. (2022). Influence of cellulose nanocrystals from pea pod waste on mechanical, thermal, biodegradability, and barrier properties of chitosan-based films. *Cellulose*, 29(9), 5117-5135.
- Salit, M. S. (2014). Tropical natural fibre composites. *Tropical Natural fibers and their properties*, 15.
- Sapuan, S. M., Norrahim, M. N. F., & Ilyas, R. A. (Eds.). (2022). *Industrial applications of nanocellulose and its nanocomposites*. Woodhead Publishing.

- Saxena, M., Pappu, A., Sharma, A., Haque, R., & Wani, M. (2011). Composite materials from natural resources: Recent trends and future potentials. In *Proceedings of the International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies*.
- Scarponi, C., & Messano, M. (2015). Comparative evaluation between E-Glass and hemp fiber composites application in rotorcraft interiors. *Composites Part B: Engineering*, 69, 542-549.
- Schmidt, N. (2022). Stokes-Mueller Formalism and the Poincaré Sphere for Wave Polarization State.
- Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L. C., Bacabac, R. G., & Klein-Nulend, J. (2021). Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose*, 28(4), 1893-1931.
- Sen, S., Singh, A., Bera, C., Roy, S., & Kailasam, K. (2022). Recent developments in biomass derived cellulose aerogel materials for thermal insulation application: a review. *Cellulose*, 29(9), 4805-4833.
- Shahmiri, N., Hassanzadeh Nemati, N., Ramazani Saadatabadi, A., & Seifi, M. (2021). Cellulose nanocrystal (CNC) synthesis: an AFM study. *Journal of Nanostructures*, 11(4), 684-697.
- Shahzad, A. (2017). Mechanical properties of lignocellulosic fiber composites. In *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials* (pp. 193-223). Woodhead Publishing.
- Shalwan, A., & Yousif, B. F. (2013). In state of art: Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, 48, 14-24.
- Sharma, A., Tiwari, M., Bhowmick, M., Maity, T., & Ghosh, S. (2019). Commercial application of cellulose nano-composites - A review. *Biotechnology Reports*, 29, e00582.
- Sharma, S., Tsai, M. L., Sharma, V., Sun, P. P., Nargotra, P., Bajaj, B. K., ... & Dong, C. D. (2022). Environment friendly pretreatment approaches for the bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value-added products. *Environments*, 10(1), 6.

- Sharma, T., Bawa, S., Kumar, S., Manik, G., & Negi, Y. S. (2024). Bioactive enhancement of PVA films through CNC reinforcement and *Ficus auriculata* fruit extract: A novel synthesis for sustainable applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133338.
- Shen, F., Xiao, W., Lin, L., Yang, G., Zhang, Y., & Deng, S. (2013). Enzymatic saccharification coupling with polyester recovery from cotton-based waste textiles by phosphoric acid pretreatment. *Bioresource technology*, 130, 248-255.
- Shi, H., Jiang, X., Liu, G., Ma, B., Lv, Y., Xu, P., ... & Liu, T. (2024). Enhancement of PLA crystallization, transparency, and strength by adding the long aliphatic chains grafted CNC. *International Journal of Biological Macromolecules*, 270, 132223.
- Shi, X., Chen, Z., Liu, X., Wei, W., & Ni, B. J. (2022). The photochemical behaviors of microplastics through the lens of reactive oxygen species: Photolysis mechanisms and enhancing photo-transformation of pollutants. *Science of The Total Environment*, 157498.
- Shojaeiarani, J., Bajwa, D. S., & Chanda, S. (2021). Cellulose nanocrystal based composites: A review. *Composites Part C: Open Access*, 5, 100164.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons.
- Siqueira, G., Bras, J., & Dufresne, A. (2009). Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, 10(2), 425-432.
- Siqueira, G., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2(4), 728-765.
- SOLEIL. (1999, June). Rapport d'avant-projet détaillé. SOLEIL Synchrotron.
- Song, K., Zhu, X., Zhu, W., & Li, X. (2019). Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from *Calotropis procera* biomass. *Bioresources and Bioprocessing*, 6(1), 1-8.

- Stark, F. W., Thue, P. S., Missio, A. L., Machado, F. M., Delucis, R. d. A., & Andreazza, R. (2025). Cellulose-Based Aerogels for Environmentally Sustainable Applications: A Review of the Production, Modification, and Sorption of Environmental Contaminants. *Polymers*, 17(2), 236.
- Sun, J., Wu, Z., An, B., Ma, C., Xu, L., Zhang, Z., ... & Liu, S. (2021). Thermal-insulating, flame-retardant and mechanically resistant aerogel based on bio-inspired tubular cellulose. *Composites Part B: Engineering*, 220, 108997.
- Sun, M., & Schiraldi, D. A. (2023). Clay-Based Aerogels. In *Springer Handbook of Aerogels* (pp. 883-917). Cham: Springer International Publishing.
- Swamy, B. Y., & Yun, Y. S. (2015). In vitro release of metformin from iron (III) cross-linked alginate–carboxymethyl cellulose hydrogel beads. *International journal of biological macromolecules*, 77, 114-119.
- Tarique, J., Sapuan, S. M., & Khalina, A. (2021). Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. *Scientific Reports*, 11(1), Article 13900.
- Tarrés, Q., Aguado, R., Zoppe, J. O., Mutjé, P., Fiol, N., & Delgado-Aguilar, M. (2022). Dynamic Light Scattering Plus Scanning Electron Microscopy: Usefulness and Limitations of a Simplified Estimation of Nanocellulose Dimensions. *Nanomaterials*, 12(23), 4288.
- Tayeb, A. H., Amini, E., Ghasemi, S., & Tajvidi, M. (2018). Cellulose Nanomaterials—Binding Properties and Applications: A Review. *Molecules*, 23(10), 2684.
- Tedeschi, G., Guzman-Puyol, S., Ceseracciu, L., Paul, U. C., Picone, P., Di Carlo, M., ... & Heredia-Guerrero, J. A. (2020). Multifunctional bioplastics inspired by wood composition: effect of hydrolyzed lignin addition to xylan-cellulose matrices. *Biomacromolecules*, 21(2), 910-920.

- The Ocean Cleanup. (2024, September 6). The Great Pacific Garbage Patch. Retrieved June 30, 2025, from <https://theoceancleanup.com/great-pacific-garbage-patch> Johar.
- Thipchai, P., Punyodom, W., Jantanasakulwong, K., Thanakkasaranee, S., Hinmo, S., Pratinthong, K., ... & Rachtanapun, P. (2023). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from bamboos and their application in cassava starch-based film. *Polymers*, 15(12), 2622.
- Thorlabs. Operation Manual for Model PAX1000. Thorlabs GmbH, 2022.
- Thunman, H., Vilches, T. B., Seemann, M., Maric, J., Vela, I. C., Pissot, S., & Nguyen, H. N. (2019). Circular use of plastics-transformation of existing petrochemical clusters into thermochemical recycling plants with 100% plastics recovery. *Sustainable Materials and Technologies*, 22, e00124.
- Tibolla, H., Pelissari, F. M., & Menegalli, F. C. (2014). Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. *LWT - Food Science and Technology*, 59, 1311-1318.
- Trache, D., Hussin, M. H., Haafiz, M. K. M., & Thakur, V. K. (2017). Recent progress in cellulose nanocrystals: Sources and production. *Nanoscale*, 9(5), 1763-1786.
- Trilokesh, C., & Uppuluri, K. B. (2019). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. *Scientific Reports*, 9(1), 16709.
- UNESCO. "Plastic Pollution in the Ocean." *Ocean Literacy for All*, UNESCO, 2023, <https://oceanliteracy.unesco.org/plastic-pollution-ocean/>.
- Van Nguyen, S., & Lee, B. K. (2022). Polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystals/alkyl ketene dimer nanocomposite as a novel biodegradable food packing material. *International Journal of Biological Macromolecules*, 207, 31-39.
- Van Nguyen, S., & Lee, B. K. (2023). Multifunctional nanocomposite based on polyvinyl alcohol, cellulose nanocrystals, titanium dioxide, and apple peel extract for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 227, 551-563.

- Vârban, R., Crișan, I., Vârban, D., Ona, A., Olar, L., Stoie, A., & Ștefan, R. (2021). Comparative FT-IR prospecting for cellulose in stems of some fiber plants: Flax, velvet leaf, hemp and jute. *Applied Sciences*, 11(18), 8570.
- Vongsvivut, J., Pérez-Guaita, D., Wood, B. R., Heraud, P., Khambatta, K., Hartnell, D., ... & Tobin, M. J. (2019). Synchrotron macro ATR-FTIR microspectroscopy for high resolution chemical mapping of single cells. *Analyst*, 144(10), 3226-3238.
- Wang, H., Xie, H., Du, H., Wang, X., Liu, W., Duan, Y., ... & Si, C. (2020). Highly efficient preparation of functional and thermostable cellulose nanocrystals via H₂SO₄ intensified acetic acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 239, 116233.
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33-86.
- Wang, X., Wang, P., Liu, S., Zhan, K., Via, B., Gallagher, T., ... & Peng, Y. (2024). Identification of percolation threshold of spray-dried cellulose nanocrystals in homopolymer polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 141(28), e55627.
- Wang, Y., Liu, H., Wang, Q., An, X., Ji, X., Tian, Z., ... & Yang, G. (2023). Recent advances in sustainable preparation of cellulose nanocrystals via solid acid hydrolysis: A mini-review. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 253, 127353.
- Wang, Y., Liu, S., Wang, Q., Fu, X., & Fatehi, P. (2020). Performance of polyvinyl alcohol hydrogel reinforced with lignin-containing cellulose nanocrystals. *Cellulose*, 27, 8725-8743.
- Wold, S., Esbensen, K., & Geladi, P. (1987). Principal component analysis. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 2(1-3), 37-52.
- Xie, Y., et al. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806-819.

- Xiquan, L., Tingzhu, Q., & Shaoqui, Q. (1990). Kinetics of the carboxymethylation of cellulose in the isopropyl alcohol system. *Acta Polymerica*, 41(4), 220-222.
- Xu, P., Erdem, T., & Eiser, E. (2018). A Facile Approach to Prepare Self-Assembled, Nacre-Inspired Clay/Polymer Nano-Composites. *arXiv preprint arXiv:1808.03972*.
- Yamada, G., Koda, S., Matsuoka, T., & Nomura, H. (2001). Morphology and sound velocity of plasticized polyvinylchloride studied using scanning acoustic microscope. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(5S), 3593.
- Yamaguchi, T., & Yamanaka, K. (2019). Quantification of impedance and mechanical properties of Zeonor using scanning acoustic microscopy. *Ultrasonics*, 95, 48-53.
- Yang, J., Ching, Y. C., & Chuah, C. H. (2019). Applications of lignocellulosic fibers and lignin in bioplastics: A review. *Polymers (Basel)*, 11(5), 751.
- Yang, X., Xie, H., Du, H., Zhang, X., Zou, Z., Zou, Y., ... & Si, C. (2019). Facile Extraction of Thermally Stable and Dispersible Cellulose Nanocrystals with High Yield via a Green and Recyclable FeCl₃-Catalyzed Deep Eutectic Solvent System.
- Yang, Y., Sui, S., Lu, Y., Wang, J., Sheng, Y., Zhang, Y., & Sun, Z. (2025). Nanoporous carboxymethyl cellulose aerogels with enhanced thermal insulation and mechanical toughness. *Carbohydrate Polymers*, 123634.
- Yazıcı, N., Opar, E., Kodal, M., Tanören, B., Sezen, M., & Özkoç, G. (2022). A novel practical approach for monitoring the crosslink density of an ethylene propylene diene monomer compound: Complementary scanning acoustic microscopy and FIB-SEM-EDS analyses. *Polymers and Polymer Composites*, 30, 09673911221074193.
- Yi, T., Zhao, H., Mo, Q., Pan, D., Liu, Y., Huang, L., ... & Song, H. (2020). From cellulose to cellulose nanofibrils—a comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils. *Materials*, 13(22), 5062.

- Yousuf, A., Pirozzi, D., & Sannino, F. (2020). Fundamentals of lignocellulosic biomass. In *Lignocellulosic biomass to liquid biofuels* (pp. 1-15). Academic Press.
- Yu, H. (2020). Scanning acoustic microscopy for material evaluation. *Applied Microscopy*, 50(1), 25.
- Yu, S., & Budtova, T. (2024). Creating and exploring carboxymethyl cellulose aerogels as drug delivery devices. *Carbohydrate Polymers*, 332, 121925.
- Zeng, J., Ren, X., Zhu, S., & Gao, Y. (2022). Cellulose nanocrystals from pomegranate peel: isolation, characterization, and its reinforcement for chitosan film. *Journal of Materials Science*, 57(24), 11062- 11076.
- Zhang, F. D., Xu, C. H., Li, M. Y., Chen, X. D., Zhou, Q., & Huang, A. M. (2016). Identification of *Dalbergia cochinchinensis* (CITES Appendix II) from other three *Dalbergia* species using FT-IR and 2D correlation IR spectroscopy. *Wood Science and Technology*, 50, 693-704.
- Zhang, H., & Wang, Y. (2020). Polymer material characterization by acoustic force microscopy. *Micron*, 131, 102836.
- Zhang, H., Zhong, Z., & Feng, L. (2016). Advances in the performance and application of hemp fiber. *Int. J. Simul. Syst. Sci. Technol*, 17, 1-18.
- Zhang, K., Peschel, D., Brendler, E., Groth, T., & Fischer, S. (2009, June). Synthesis and bioactivity of cellulose derivatives. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 280, No. 1, pp. 28-35). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- Zhang, K., Zhou, M., Cheng, F., Lin, Y., Zhu, P., Li, J., & Tang, K. (2022). Preparation and characterization of starch-based nanocomposites reinforced by graphene oxide self-assembled on the surface of silane coupling agent modified cellulose nanocrystals. *International Journal of Biological Macromolecules*, 198, 187-193.

- Zhang, X., Yang, W., & Blasiak, W. (2011). Modeling study of woody biomass: interactions of cellulose, hemicellulose, and lignin. *Energy & Fuels*, 25(10), 4786-4795.
- Zhang, Y., Liang, J., Zeng, G., Tang, W., Lu, Y., Luo, Y., ... & Huang, W. (2020). How climate change and eutrophication interact with microplastic pollution and sediment resuspension in shallow lakes: A review. *Science of the Total Environment*, 705, 135979
- Zhao, X., Wang, Y., Chen, X., Yu, X., Li, W., Zhang, S., ... & Zhu, H. (2023). Sustainable bioplastics derived from renewable natural resources for food packaging. *Matter*, 6(1), 97-127.
- Zheng, D., Zhang, Y., Guo, Y., & Yue, J. (2019). Isolation and Characterization of Nanocellulose with a Novel Shape from Walnut (*Juglans Regia* L.) Shell Agricultural Waste. *Polymers*, 11(7), 1130.
- Zheng, T., Li, A., Li, Z., Hu, W., Shao, L., Lu, L., ... & Chen, Y. (2017). Mechanical reinforcement of a cellulose aerogel with nanocrystalline cellulose as reinforcer. *RSC advances*, 7(55), 34461-34465.
- Zhou, X., Broadbelt, L. J., & Vinu, R. (2016). Mechanistic understanding of thermochemical conversion of polymers and lignocellulosic biomass. In K. M. Van Geem (Ed.), *Advances in Chemical Engineering* (Vol. 49, pp. 95-198). Academic Press.