

Atık sularda boya giderimi için fonksiyonellenmiş nanoselüloz esaslı adsorbanlar

Functionalized nanocellulose based adsorbents for dye removal from wastewater

Recai ARSLAN¹, Ayhan TOZLUOĞLU², Selva SERTKAYA¹, Hakan FİDAN³, Sibel KÜÇÜK¹

¹Düzce Üniversitesi, Tarımsal Atıkların Endüstriye Geri Kazanımı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Düzce/Türkiye

²Düzce Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Düzce/Türkiye

³İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, İzmir/Türkiye

Eser Bilgisi / Article Info

Derleme makale / Review article

DOI: 10.17474/ artvinofd.830601

Sorumlu yazar / Corresponding author

Recai ARSLAN

e-mail: recaiarslan@duzce.edu.tr

Geliş tarihi / Received

24.11.2020

Düzeltilme tarihi / Received in revised form

17.03.2021

Kabul Tarihi / Accepted

26.03.2020

Elektronik erişim / Online available

12.05.2021

Anahtar kelimeler:

Adsorpsiyon

Atık su

Boya uzaklaştırma

Modifikasyon

Nanoselüloz

Keywords:

Adsorption

Waste water

Dye removal

Modification

Nanocellulose

Özet

Son yıllarda, dünya genelinde artan nüfus ile birlikte tarımsal ve endüstriyel faaliyetler giderek artmıştır. Bu faaliyetler sırasında ortaya çıkan organik maddeler, inorganik anyonlar, toksik ağır metaller, zehirli gazlar vb. birçok kirlenici çevreye salınmakta ve özellikle sularda önemli derecede kirlilik sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle çevre dostu ve uygun maliyetli arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Atık sularda kullanılan adsorpsiyon işlemi çevre dostu arıtma teknolojilerinden biridir. Çeşitli doğal kaynaklardan elde edilebilen selülozik maddeler adsorbanlar olarak kullanılabilir. Atık sularda bulunan organik kirleniciler ve ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri kimyasal işlemlerden etkilenmekte olup, modifiye edilmiş selülozun modifiye edilmemiş selüloza göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediği bilinmektedir. Bu derlemede, literatürde yer alan çeşitli nanoselüloz esaslı adsorbanların, özellikle atık sularda bulunan boyaların uzaklaştırılmasında sergiledikleri adsorpsiyon kapasiteleri ve bu adsorbanların modifikasyonları sonrasında yapılarının karakterizasyonunda kullanılan FTIR ve SEM analizleri incelenmiştir. Nanoselüloz esaslı adsorbanların atık sulardaki boyaların uzaklaştırılmasında iyi bir potansiyel sergilediği görülmektedir. Çevre kirliliğini minimuma indirmek için ucuz ve daha etkili selüloz esaslı adsorbanların modifikasyonlarla geliştirilebileceği düşünülmektedir.

Abstract

In recent years, agricultural and industrial activities have gradually increased with the increasing population worldwide. Many pollutants, such as organic substances, inorganic anions, toxic heavy metals, toxic gases etc., generated during these activities are released into the environment and cause significant pollution problems, especially in water. Therefore, environmentally friendly and cost-effective treatment technologies are needed. The adsorption process used in waste water is one of the environmentally friendly purification technologies. Cellulosic materials obtained from various natural sources can be used as adsorbents. The adsorption capacity of organic pollutants and heavy metal ions in wastewater is affected by chemical processes, and it is known that modified cellulose exhibits higher adsorption capacity than unmodified cellulose. In this review, the adsorption capacities of various nanocellulose-based adsorbents, especially in the removal of dyes in wastewater, and the FTIR and SEM analyzes used in the characterization of the structures of these adsorbents after modifications were examined. Nanocellulose-based adsorbents appear to exhibit good potential in removing dyes in the waste water. It is thought that cheap and more effective cellulose-based adsorbents can be developed with modifications to minimize environmental pollution.

BOYA ENDÜSTRİSİ

Boya, bir bağlayıcı içine katılmış çözücü, pigment, dolgu ve katkı maddelerinin bir araya gelmesiyle oluşan ve aynı zamanda sürüldüğü yüzey üzerine tutunarak çok ince bir tabaka oluşturan akışkan bir malzemedir (Camcıoğlu 2010). Boyalar genellikle anorganik bileşikler olup (Kabay 2002), günümüzde daha çok yapı malzemelerini atmosferik, kimyasal ve dış etkilere karşı korumak ve uygulanan yüzeyin dekoratif özelliklerini artırmak için

kullanılmaktadır. Boyaların yapısında genel olarak bağlayıcılar, çözücüler, pigmentler, dolgu ve katkı maddeleri bulunur. Bunlar boyanın temel bileşenleri olup, teknik özellikleri belirlerler. Yapılarında bulunan çeşitli organik ve anorganik maddeler, boya uygulamaları sonrasında meydana gelen atıklarda kirlilik olarak ortaya çıkmaktadır.

Plastik, tekstil, kâğıt, baskı, halı, gıda, kozmetik, vb. birçok kimya endüstri ürünlerine renk sağlamak için 10.000'den

fazla farklı boya ve pigment kullanıldığı bilinmektedir (Bhattacharyya ve Ray 2015, Yagub ve ark. 2014). Geniş bir kullanım alanına sahip olan boyaların yaklaşık % 15'i endüstriyel atık olarak ortaya çıkar (Kayranli 2011). Boyalar biyolojik olarak parçalanamaz ve ışığa, ısıya ve oksitleyici maddelere karşı dayanıklıdır (Wang ve ark. 2006). Bu özelliklerinden dolayı boyalar, sularda kirliliğe ve oksijenlenme kapasitesinin azalmasına yol açmakta ve hidrosfere verdiği zararlar ciddi çevre sorunları yaratmaktadır (Piccin ve ark. 2012).

BOYALARIN ATIK SULARDAN UZAKLAŞTIRILMA YÖNTEMLERİ

Boyalara atık sulardan uzaklaştırmada elektroliz, elektrodializ, flokülasyon, oksidasyon, adsorpsiyon, membran muamelesi ve iyon değişimi gibi çeşitli birçok yöntem kullanılmaktadır (Swaminathan ve ark. 2003, Pearce ve ark. 2003). Bu işlemlerden biri olan adsorpsiyon maliyeti, kullanım kolaylığı, tasarım esnekliği ve basitliği açısından diğer tekniklerden daha üstün olup, boyaların veya diğer kirlenmelerin uzaklaştırılması için ideal bir yöntem olduğu kabul edilir (Crini 2006, Deng ve ark. 2012, Unuabonah ve Taubert 2014).

Adsorpsiyon, katı fazda olan adsorbanlar ile sıvı veya gaz fazında olan adsorbatlar arasındaki yüzey etkileşimine dayanır. Bu nedenle adsorban yüzeyi üzerindeki fonksiyonel gruplar, adsorban materyalin etkinliğini, kapasitesini, seçiciliğini ve tekrar kullanılabilirliğini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır (Dural ve ark. 2011, Karim ve ark. 2014). Böcek ilaçları, ağır metal iyonları ve çözünmüş organik kirlenmeler gibi çok sayıda kimyasal türün atık sulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Mahfoudhi ve Boufi 2017).

Sudaki boya ve diğer kirlenmelerin uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbanlar arasında aktif karbonlar, zeolitler, killer, silika boncuklar, tarımsal atıklar, biyokütle, endüstriyel yan ürünler, polimerik reçineler vb., bulunmaktadır (Yagub ve ark. 2014, Unuabonah ve Taubert 2014, Murphy ve ark. 2008). Bilinen adsorbanlar genellikle sınırlı yüzey alanı veya aktif bölgeler nedeniyle düşük adsorpsiyon kinetiğine sahip olup, seçicilikleri de sınırlıdır (Qu ve ark. 2013). Adsorpsiyon için genellikle

geniş bir yüzey alanı ve aktif bölgelerin fazla olması esastır (Liu ve ark. 2014). Nanomateryaller de kirlenmelerle etkileşime girebilecek fazla sayıda aktif bölgeye sahip, yüzey alanları geniş ve adsorpsiyon verimlilikleri yüksek malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında daha fazla kullanılmaktadır (Savage ve Diallo 2005).

Düşük maliyetli, daha yeşil ve sürdürülebilir çözümler sağlamak amacıyla tarım, odun ve kabuklu deniz ürünlerinden veya atıklarından adsorbanlar geliştirmek araştırmacıların ve sanayi kuruluşlarının ilgisini çekmektedir (Pei ve ark. 2013). Selülozun dünyada en fazla bulunan organik hammadde oluşu, ucuz, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak uyumlu olmasından dolayı atık sulardan boyaların giderilmesi için kullanılabilir en önemli materyallerden biri olduğu düşünülmektedir (Tavakolian ve ark. 2019, Roy ve ark. 2009). Selülozik materyallerden fiziksel, kimyasal, mekanik veya biyolojik yöntemlerle elde edilen nanoselüloz, yüksek biyoyuymuluğu, yüksek en boy oranı, -OH gruplarının reaktif yüzeyi ve geniş spesifik yüzey alanı gibi avantaj yaratan özellikleri nedeniyle bir çok sektörde farklı alanlardan giderek artan ilgi çekmiştir. Nanoselüloz, sentetik nanoparçacıklara kıyasla güçlü mekanik mukavemete, ucuz üretim maliyetlerine ve güvenli kullanıma sahip hafif bir malzemedir. Spesifik yüzey alanı sayesinde yüzeyde çok daha aktif yer sağlayarak yüksek adsorpsiyon kabiliyeti göstermektedir (Jin ve ark. 2015a). Benzersiz özelliklere sahip olan nanoselüloz ağır metaller, çözünmüş organik kirlenmeler, boyalar, yağ ve istenmeyen atıklar dâhil olmak üzere birçok kirlenme sınıfı için yüksek adsorbe edilebilirlik sağlayabilmektedir (Mahfoudhi ve Boufi 2017, Jin ve ark. 2015b).

NANOSELÜLOZ

Nanoselüloz çevre dostu bir nanomateryal olup, lignoselülozik hammadde kaynaklarından elde edilir. Fiziksel, kimyasal ve morfolojik özellikleri sayesinde endüstri alanında olumlu etkiler kazandıran materyal haline gelmiştir (Poyraz ve ark. 2018). Geniş bir kullanım alanına sahip ve biyokütleden üretilen bir materyal olması her ne kadar araştırmacıların ilgisini çekmekte olsa bile

ülkemizde nanoselüloz üretimi konusunda çalışma sayısı yetersizdir (Yakkan 2015).

Nanoselüloz Çeşitleri

Nanoselüloz, nanofibril selüloz (NFC), nanokristalin selüloz (NCC) ve bakteriyel nanoselüloz (BNC) olmak üzere üç farklı türde bulunmaktadır. NFC, kimyasal veya enzimatik reaksiyonlar öncesi ve/veya sonrasında mekanik bir etki (yüksek basıncı homojenizatörler yardımıyla liflerin birbirinden ayrılması) sonucu hücre çeperi delaminasyonu ile oluşmaktadır. Boyları da birkaç µm, çapları ise 3-60 nm arasında olup, NCC'ye göre daha düşük polimerizasyon derecesine (DP) sahiptir (Poyraz ve ark. 2018). Uygun fiziksel özelliklere ve yüksek en boy oranı ile DP'ne sahip nanoselüloz birçok malzemenin üretiminde yoğun bir şekilde kullanılmakta olsa da, enerji tüketiminin yüksek olması bu yöntemin en büyük sorunu olarak görülmektedir (Lin ve Dufresne 2014).

NCC kuvvetli asidik koşullar altında üretilmekte olup, elde edilen lifler 100-250 nm aralığında değişen boylara ve 5-70 nm çapa sahiptir (Poyraz ve ark. 2018). Bu yöntemde asit liflerin amorf bölgelerine etki ederek DP'ni düşürmektedir. Asit hidrolizini takiben yapılan sonikasyon işlemi sonrasında lifler birbirinden ayrılmakta ve elde edilen ürün nanokristalin selüloz (NCC) olarak isimlendirilmektedir. Nanokristalin selülozün kristallik derecesi yüksek fakat en boy oranı nanofibril selüloza oranla daha düşüktür. Bu yöntemde enerji tüketimi az olmasına karşın, verim düşük olup çevre dostu ve ekonomik değildir.

BNC aşağıdan yukarıya metodu ile belirli bakteri türlerinden glikozun enzimatik polimerizasyonu ile elde edilen (Gama ve ark. 2012), 20-100 nm çapa sahip nanoselüloz türüdür (Klemm ve ark. 2011). BNC hemiselüloz ve lignin içermez (Smrckova ve ark. 2012). Su tutma kapasitesi ve kristallik derecesi yüksektir (Mahfoudhi ve Boufi 2017).

Nanoselülozun Kullanım Alanları

NFC üstün fiziksel ve mekanik özellikleri sayesinde kompozit üretimi, kâğıt, tekstil, gıda, tıp, kozmetik ve ecza sanayi gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Kâğıt

üretiminde kullanılan NFC'nin, kâğıdın fiziksel ve mekanik direnç özelliklerini olumlu yönde etkilediği belirtilmiştir (Tozluoğlu ve Poyraz 2016, Eriksen ve ark. 2008, Siro ve Plackett 2010). NFC'nin küçük boyutta ve geniş yüzey alanına sahip olması, H-bağı yapabilecek çok sayıda OH gruplarını yapısında bulundurması kâğıt üretimlerinde lifler arası bağlantıyı artırarak kâğıdın su tutma ve direnç özelliklerini artırmaktadır (Hubbe ve Heitmann 2007, Ratulainen ve ark. 2002). Kompozit üretimlerinde ise mekanik ve viskozite özelliklerini iyileştirmek için polimer çözeltilerine farklı oranlarda nanoselüloz karıştırıldığı bilinmektedir (Dufresne 2008, Cao ve ark. 2008). Selüloz kaynaklı bir yapıya sahip olmasından dolayı nanoselülozun kompozit materyallerinde biyobozunurluğu da hızlandırdığı belirtilmiştir (Ioelovich ve Leykin 2004). Gıda sektöründe NFC'nin stabilizatör, kıvam artırıcı, katkı maddesi ve diyet lifi gibi çok sayıda amaca yönelik kullanımları mevcuttur (Gómez ve ark. 2016). Ayrıca gıda ambalaj malzemelerinin fiziksel, mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmesinin yanı sıra biyobozunur ve çevre dostu bir polimer olması gıda sektöründe nanoselülozun kullanımını hızlı bir şekilde artırmıştır (Bharimalla ve ark. 2017). BNC'ler doku, bandaj, implant ve diğer bazı materyallerin üretiminde kullanılmaktadırlar (Klemm ve ark. 2006). Toz haline getirilmiş nanoselülozlar eczacılıkta yardımcı materyal olarak kullanılırken, bu nanoselülozdan elde edilen jeller gözenekli yapıları sayesinde pansuman bezi, bebek bezi ve hijyen bez üretimlerinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca kozmetik sanayinde saç, kirpik, kaş ve tırnak boyaalarının üretiminde nanoselülozlardan faydalanılmaktadır (Anonim 2013).

Nanoselülozun Fonksiyonellenmesi

Nanoselülozun, yüzeyinde sahip olduğu çok sayıda hidroksil grupları ve hidrofilik özellikleri nedeniyle organik moleküller nanoselüloz yüzeyine adsorbe edilebilir. Modifikasyon yapılarak selüloz yüzeyinin etkinleştirilmesi ve Van der Waals etkileşimleri sayesinde nanoselülozun adsorpsiyon kapasitesi artırılmaktadır. Nanoselüloz esaslı adsorbanların yüzeyinin fonksiyonellenmesi, belirli bir kirletici sınıfının adsorpsiyonunu teşvik etmek ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için önemli bir adımdır. Nanoselülozu fonksiyonellemek için oksidasyon, esterleştirme, sililleme, karboksilasyon, asetilasyon,

aminasyon, sülfonasyon ve polimer aşılama gibi birçok modifiye yöntem bulunmaktadır (Zaman ve ark. 2012, Missoum ve ark. 2013, Habibi ve ark. 2010, Ifuki ve ark. 2007, Pahimanolis ve ark. 2011). Bu yöntemler araştırmacıların ilgisini çektiği için nanoselülozun modifikasyonu ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Özellikle boya ve diğer kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılan nanoselülozu fonksiyonelleme yöntemleri Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Nanoselülozun modifikasyon yöntemleri (Mahfoudhi ve ark. 2017)

Modifikasyon yöntemi	Modifikasyon ajanı	Fonksiyonel Grup
Oksidasyon Karboksilasyon Asetilasyon	TEMPO, NaClO ₂	-COOH
	PINO, AQ	
	NaIO ₄ , ClO	
	HCl, Sitrik asit	
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	
Aminasyon	Maleik anhidrit	-(COOH) _n
	Süksinik asit	
Sülfonasyon	Galaktoz oksidaz/lakkaz	-CHO
	L-laktid	
Esterifikasyon	Akrilik asit	-OSO ₃
	NaIO ₄ , NaCl	
Polimerizasyon	H ₂ SO ₄	-OCOR
Fosforilasyon	Lipaz/subtilisin	-OCOR
Aminasyon	Lakkaz/peroksidaz	-PO ₄ ³⁻
	ATP, hegzokinaz	-NH ₂
	Epiklorohidrin,	
	dietiltriainin	
(3-aminopropil)		
	trietoksisilan	
	NaIO ₄ , etilendiamin	

Nanoselüloz Esaslı Adsorbanların Performans Özelliklerinin Belirlenmesi

Nanoselüloz esaslı adsorban malzemelerin performans özelliklerini belirlemek için adsorpsiyon çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmaların yanında FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu), ICP-MS (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) ve LC-MS (Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi) gibi analizler sayesinde adsorban malzemelerin karakterizasyonu yapılabilmektedir. Bu araştırma makalesinde ise nanoselüloz esaslı adsorban

malzemelerin adsorpsiyon çalışmaları ile birlikte FTIR ve SEM analizleri üzerinde durulmuştur.

Adsorpsiyon Çalışmaları

Gelişmekte olan alternatif çevre dostu malzeme ve üretim yöntemleri ile birlikte özellikle boya sanayinde meydana çıkan atıkların bertaraf işlemleri giderek önem kazanmaktadır. Bu bağlamda endüstriyel boyaların çevreye salınımının engellenmesi ve toksik etkilerinin azaltılması üzerine membran filtreleme, oksidasyon, flokülasyon, elektroliz, adsorpsiyon vs. çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Adsorpsiyon, uygulama kolaylığı, seçicilik, maliyet ve tekrarlanabilirlik gibi üstün özellikleri sayesinde boya uzaklaştırmada avantaj sağlayacağı düşünülen bir yöntemdir. Adsorpsiyon işleminde aktif karbon, zeolit, polimerik reçine, biyokütle, vs. birçok adsorban kullanılmaktadır. Aktif karbon her ne kadar güçlü bir adsorban olsa da maliyet açısından dezavantajlıdır. Biyokütle kaynağı olan selüloz, düşük maliyetli ve çevre dostu adsorbanların geliştirilmesi için önemli bir materyaldir. Selüloz, yüksek en boy oranı ve geniş yüzey alanı sayesinde adsorpsiyon için gerekli olan özellikleri bünyesinde taşımaktadır. Kimyasal ve mekanik yöntemlerle elde edilen nanoselülozların adsorpsiyon işlemlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Modifikasyon işlemleri sonucunda fonksiyonellenen ve adsorban olarak kullanılabilen nanoselülozun sergilediği özellikler üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu konu üzerine yapılan çalışmalar günümüz teknolojisinde özellikle nanomalzemelere olan ilginin artışıyla birlikte giderek önem kazanmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi, sabit bir sıcaklıktaki adsorban kütle konsantrasyonu ile adsorbatın yüzey konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi tanımlayan adsorpsiyon izotermi ile modellenmektedir (Voisin ve ark. 2017). Adsorpsiyonun "elverişli" veya "elverişsiz" olduğuna karar vermek için herhangi bir ölçü birimi olmayan, ayırma faktörü veya denge parametresi olarak bilinen denklem (1)'deki R_L değeri belirlenir. Eğer $R_L > 1$ ise izoterm elverişsiz, $R_L = 1$ ise izoterm doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise izoterm elverişli, $R_L = 0$ ise izoterm geri döndürülemezdir (Chan ve ark. 2015).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (1)$$

Denklemden C_e (mg.L^{-1}), çözeltideki türlerin (örneğin organik kirletici) denge konsantrasyonu; b (L.mg^{-1}), sistemin adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili Langmuir sabitidir.

Selüloz ve türevleri için en yaygın kullanılan izotermiler Langmuir ve Freundlich izotermi olup, sırasıyla denklem (2) ve (3)'de ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Denklemden q_e (mg.g^{-1}), çözelti konsantrasyonunda 1 g adsorban tarafından adsorbe edilen miktar; C_e (mg.L^{-1}), çözeltideki türlerin (örneğin organik kirletici) denge konsantrasyonu; Q_{max} (mg.g^{-1}), adsorbanın gram başına maksimum adsorpsiyon kapasitesi; ve b (L.mg^{-1}), sistemin adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili Langmuir sabitidir (Langmuir 1918).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Denklemden q_e (mg.g^{-1}), çözelti konsantrasyonunda 1 g adsorban tarafından adsorbe edilen miktar; C_e (mg.L^{-1}), çözeltideki türlerin (örneğin organik kirletici) denge konsantrasyonu; K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabitleridir (Freundlich 1906).

Atıksularda görülen kirleticilerle (örneğin boya ve ağır metaller) farklı türlerdeki adsorbanlar arasında meydana gelen etkileşimleri incelemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri bağlantılı olarak kullanılabilir. Bu derlemede ele alınan ve sunulan verilerin neredeyse tamamında Freundlich veya Langmuir izotermi kullanılmış olup yaygın olarak kullanılan boya uzaklaşma yüzde formülü denklem (4)'te gösterilmiştir (Aravindhan ve ark. 2015).

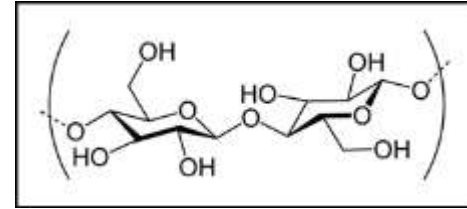
$$\text{Boya giderme \%} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Denklemden C_e (mg.L^{-1}), çözelti içindeki serbest boya moleküllerinin denge konsantrasyonu; C_0 (mg.L^{-1}), başlangıç boya konsantrasyonudur.

FTIR Analizleri

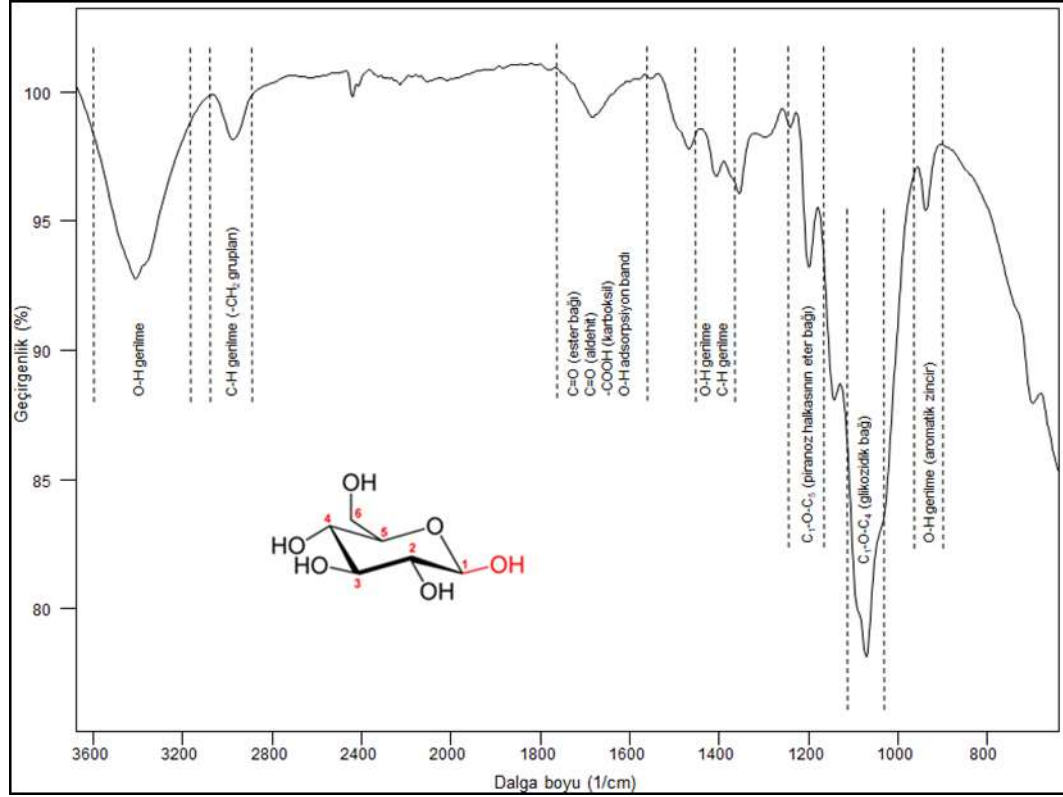
FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) analizleri, selüloza eklenen destek materyalleri ve yapılan modifikasyon işlemlerinin kimyasal yapı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için gerçekleştirilir.

Şekil 1'de gösterilen selüloz molekülünde moleküler bağların karakterizasyonu yapılarak; yapıdaki fonksiyonel gruplar, bağların durumu ve bağlanma yerleri belirlenebilir (Fabio ve ark. 2013).



Şekil 1. Selüloz molekülü

Şekil 2'de $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında selüloz molekülünde bulunan kimyasal grupların karakteristik pik değerleri görülmektedir. $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ 'de hidroksil grupları ($-\text{OH}$) (Chan ve ark. 2015, Qiao ve ark. 2015), $2850-2950 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik alkil gerilme titreşimi ($-\text{CH}_2-$) (Liang ve Marchessault 1959, Zhu ve ark. 2016, Salama ve ark. 2015), $1650-1750 \text{ cm}^{-1}$ 'de aldehid ve ester gruplarının $\text{C}=\text{O}$ titreşimleri (Chan ve ark. 2015, Zhu ve ark. 2016, Salama ve ark. 2015) ile karboksil grupları ($-\text{COOH}$) (Jin ve ark. 2015b, Qiao ve ark. 2015, Yu ve ark. 2016), $1600-1650 \text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{OH}$ gruplarının adsorpsiyon bandı (Pei ve ark. 2013, Jin ve ark. 2015a, Liang ve Marchessault 1959; Zhu ve ark. 2016), $1400-1450 \text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{OH}$ ve $-\text{CH}$ düzlem içi bükülme titreşimleri (Zhu, ve ark. 2016, Yu ve ark. 2016), 1160 cm^{-1} 'de piranoz halkalarındaki eter bağlarının gerilme titreşimi ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) (Qiao ve ark. 2015, Zhu ve ark. 2016, Chan ve ark. 2013) görülmektedir.



Şekil 2. FTIR spektrumunda selülozun karakteristik pikleri (Qiao ve ark. 2015, Liang ve Marchessault 1959, Zhu ve ark. 2016, Yu ve ark. 2016)

SEM Analizleri

Selüloz nanofibrillerinin çap ve uzunluğu uygulanan mekanik ve kimyasal işlemlere göre değişiklik göstermektedir. Kimyasal veya enzimatik ön işlemlerin türü, uygulanan mekanik ön muameleler ve homojenizasyon sırasındaki değişkenlere göre nanoselülozların boyutları 20-50 nm genişlik ve birkaç µm uzunluk olarak değişmektedir (Lavoine ve ark. 2012). Alemdar ve Sain (2008), buğday samanından elde ettikleri mikrofibril selülozun (MFC) lif çaplarının 10-80 nm olduğunu belirtmişlerdir. Iwamoto ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada öğütücüden 15 kez geçirdikleri hamur liflerinden 20-50 nm genişliğinde çapa sahip mikrofibril selülozlar elde etmişlerdir. Diğer bir çalışmada ise benzer şekilde öğütücü yardımıyla 15 nm genişliğe sahip homojen yapıda MFC elde edilmiştir (Abe ve ark. 2007). Başka bir çalışmada ise mekanik karıştırma ile yapılan ön muamele sonrasında 15–20 nm genişliğinde homojen MFC elde edilmiştir (Uetani ve Yano 2011). Aulin ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada ise mikroludizer ile elde ettikleri karboksimetillenmiş MFC'yi ön işleme tabi tutulmamış MFC ile kıyaslamışlar ve lif boyutlarının sırasıyla 10–15 nm ve 10–30 nm çap genişliklerine sahip

olduğunu belirtmişlerdir. Pääkkö ve ark. (2007) ise enzimatik ön işlemin ardından elde ettikleri mikrofibrillenmiş selüloz liflerinin 20-30 nm'lik çap genişliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Literatürde karşılaşılan sonuçlara göre mekanik ve kimyasal ön işlemlerin mikrofibril selüloz morfolojisi üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Farklı hammaddelerden elde edilen mikrofibril selülozların boyutlarını doğru bir şekilde karşılaştırmak zor olsa da, selülozun kaynağına göre liflerin farklı nitelik, çap ve uzunluklara sahip oldukları görülmektedir (Lavoine ve ark. 2012).

NANOSELÜLOZ ESASLI ADSORBANLAR

Nanoselüloz Esaslı Adsorbanların Adsorpsiyon İzotermi

Kimyasal veya enzimatik ön işlemler sonrası yapılan mekanik parçalama ile etkin ve maliyeti düşük nanofibril selülozlar elde edilebilir. Bu da yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve hızlı denge kinetiği sayesinde nanofibril selüloz kaynaklı adsorbanların geliştirilmesini mümkün kılmakta ve araştırmacıları teşvik etmektedir. Bu bağlamda yapılan çalışmalar incelendiğinde,

modifikasyon işlemleri sonucu elde edilen nanoselülozların farklı boya türlerine karşı gösterdikleri adsorpsiyon kapasitelerinin yer aldığı çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Chan ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, asitli klorit ağartma yöntemi ve ardından yapılan mekanik parçalama işlemi ile kenaf çekirdeğinden nanofibril selüloz hazırlamıştır. CNF'nin katyonik bir boya olan metilen mavisine karşı adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde, pH 9'da 1 dakikalık temas süresinden hemen sonra adsorpsiyon hızının dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verileri hem Langmuir hem de Freundlich modellerine göre incelenmiş, Langmuir modelinin adsorpsiyon işlemi açıklamak için daha iyi bir model olduğu tespit edilmiştir. Metilen mavisi için asit ile muamele edilmiş CNF'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) 122.2 mg.g⁻¹ olarak belirlenmiştir. He ve ark. (2013) hazırladıkları kristalin nanoselülozu amonyum persülfat ile reaksiyona sokarak elde ettikleri adsorbanın metilen mavisine karşı olan adsorpsiyon kapasitesini Langmuir izoterm modeline göre incelemişlerdir. Metilen mavisi için pH 7'de 101 mg.g⁻¹ olarak tespit edilen kristal nanoselülozün maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) nanoselüloz yüzeyinin fonksiyonellenmesi ile birlikte 127 mg.g⁻¹'e çıkmıştır. Zhu ve ark. (2016) kimyasal olarak NaIO₄ ile oksitlenmiş selüloz moleküllerine katyonik aşırı dallanmış polietilenimin (hPEI) kimyasalını polimer aşılama yöntemi sayesinde aldehit grupları ile hPEI amino grupları arasında Schiff baz yapısı oluşturarak kovalent bir şekilde bağlamışlar ve işlevselleştirilmiş hPEI-CE elde etmişlerdir. Daha sonra Langmuir izoterm modeline göre hPEI-CE'nin sulu çözeltilerdeki anyonik boya adsorpsiyonunu incelediklerinde, kongo kırmızısı için 2100 mg.g⁻¹ ve katyonik bazik sarı için 1860 mg.g⁻¹

maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) tespit etmişlerdir. Ayrıca hPEI-CE'nin sulu çözeltideki farklı boyalar için seçici bir adsorpsiyona sahip olduğunu ve endüstriyel atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması için umut verici bir aday olabileceğini belirtmişlerdir. Qiao ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada ise, sülfürik asit metodu ile yaptıkları selüloz nanokristallerinin hidrosil grupları üzerine esterifikasyon reaksiyonu ile maleik anhidrit aşılıyarak karboksilatla fonksiyonellenmiş bir adsorban (CNM) sentezlemişlerdir. CNM'nin kristal viyoleye (CV) karşı pH 6'daki Langmuir izoterm modelini incelediklerinde, maksimum adsorpsiyon kapasitesini (Q_{max}) 243.9 mg.g⁻¹ olarak tespit etmişlerdir.

Reaksiyon süresi, konsantrasyon, pH, sıcaklık, adsorban ve adsorbat türü, adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesine doğrudan etki eden parametrelerdir. Bu doğrultuda atık sulardan çeşitli anyonik ve katyonik boyaların uzaklaştırılmasına yönelik yapılan çalışmalar Çizelge 2'de sunulmaktadır.

Çizelge 2 incelendiğinde, genellikle nötral pH ve düşük sıcaklık şartlarında adsorpsiyon kapasitelerinin belirlendiği, boya konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi diğer parametrelerin ise değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Selüloza uygulanan modifikasyon işlemi yüzey etkinliğini artırarak genel anlamda adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Farklı formlarda elde edilebilen nanoselülozlar, özellikle geniş spesifik yüzey alanları sayesinde boya adsorpsiyonu için ideal bir adsorban özelliği taşımaktadır.

Çizelge 2. Kimyasal reaktifler ve bağlayıcı ajanlar ile çeşitli modifikasyon işlemleri sonucu elde edilen nanoselüloz türevlerinin farklı boya türleri için adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Adsorbat	İzoterm modeli	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) (mg.g ⁻¹)	pH	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (min.)	Boya konsantrasyonu	Kaynak
Selüloz nanofibrilleri (CNF)		Langmuir	122.2	3-9	20, 40, 60	1	50-300 (mg/L)	Chan ve ark. (2015)
Nanokristalin selüloz (NCC)		Langmuir	101.0	7	22	0-960	100-1500 (µM)	He ve ark. (2013)
Karboksillenmiş CNCs		-	135.0	7	25	-	500 (mg/L)	Yu ve ark. (2016)
Poliakrilamid/selüloz nanokristali (HPAM/CNC)	Methylene blue (MB)	Langmuir	326.1	6	Oda sıcaklığı	0-700	1-300 (mg/L)	Zhou ve ark. (2014)
Selüloz nanokristal aljinat hidrojel (CNC-ALG)		Langmuir	256.4	7	25	60	600, 1000, 1400, 1800, 2000 (mg/L)	Mohammed ve ark. (2015)
Elektrosterik olarak stabilize edilmiş selüloz (ENCC)		-	1400.0	-	-	-	-	Tavakolian ve ark. (2019)
Oksidize nanofibril selüloz (TEMPO-NFC)		-	769.0	9	25	1	-	Batmaz ve ark. (2014)
CaCO ₃ -selüloz aerojel		-	75.8	-	20, 40, 60	-	10, 50, 100, 200 (mg/L)	Chong ve ark. (2015)
Polimerik iyonik sıvı (Fe ₃ O ₄ -selüloz nanohibrit)		Langmuir	131.0	6	-	11	0.1-40 (mg/L)	Beyki ve ark. (2016)
Katyonik aşırı dallanmış polietilenimin ile oksitlenmiş selüloz (hPEİ -CE)	Congo Red (CR)	Langmuir	2100.0	5-9	25	60	100-1000 (mg/L)	Zhu ve ark. (2016)
Kuaternize selüloz nanofibriller (Q-NFC)		-	664.1	-	-	1	2.5 (mg/L)	Pei ve ark. (2013)
DANC ve PVAm esaslı nanokompozit mikrojel		Langmuir	869.1	-	-	-	-	Jin ve ark. (2015a)
Amino fonksiyonellenmiş nanokristalin selüloz (ANCC)		Langmuir	555.6	4.7	-	-	-	Jin ve ark. (2015b)
DANC ve PVAm esaslı nanokompozit mikrojel	Acid red GR	Langmuir	1469.7	-	-	-	-	Jin ve ark. (2015a)
Oksidize nanofibril selüloz (TEMPO-NFC)	Reactive Red 120	-	-	-	70	30, 60, 90, 100	0.5, 1.0, 1.5, 2.0 (%)	Wang ve ark. (2018)
CMC-g-PDMAEMA hidroجلي	Methyl orange (MO)	Langmuir	1825.0	-	-	-	-	Salama ve ark. (2015)
Karboksillenmiş selüloz (CNM)	Crystal violet (CV)	Langmuir	243.9	3-9	10-50	240	50-600 (mg/L)	Qioa ve ark. (2015)
Selüloz nanolifli MF membranı		Langmuir	-	-	20	120	5-1000 (mg/L)	Chen ve ark. (2015)
Katyonik aşırı dallanmış polietilenimin ile oksitlenmiş selüloz (hPEİ -CE)	Basic yellow 28 (BY28)	Langmuir	1860.0	5-9	25	60	100-1000 (mg/L)	Zhu ve ark. (2016)
Kuaternize selüloz nanofibriller (Q-NFC)	Acid green	-	683.0	-	-	1	2.5 (mg/L)	Pei ve ark. (2013)
DANC ve PVAm esaslı nanokompozit mikrojel	Reactive light yellow K-4G	Langmuir	1250.9	-	-	-	-	Jin ve ark. (2015a)

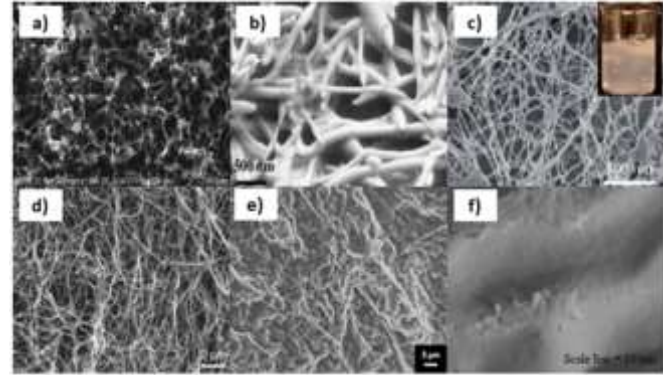
Nanoselüloz Esaslı Adsorbanların FTIR Analizi

Adsorban amaçlı kullanılmak üzere farklı modifikasyon işlemleri uygulanarak elde edilen nanoselülozların yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplardaki değişimler FTIR analizleri ile tespit edilmektedir. Şekil 3'te verilen selülozun FTIR spektroskopisindeki karakteristik pikleri, modifikasyon işlemleri sonucu değişmektedir. Selüloz molekülünde yer alan hidroksil gruplarının (-OH) yükseltgenmesi veya molekül içi ve moleküller arası eter bağlarında (R-O-R) meydana gelen kırılmalar, yapının aydınlatılmasında önem taşımaktadır. Zhu ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, kimyasal olarak NaIO_4 ile oksitledikleri selüloz moleküllerine katyonik aşırı dallanmış polietilenimin (hPEI) kimyasal polimer aşılama yöntemi ile bağlanmış, aldehit grupları ile hPEI amino grupları arasında Schiff bazı yapısı oluşturulmuştur. Yapıda meydana gelen değişim FTIR spektroskopisinde sırasıyla 1560 cm^{-1} ve 1413 cm^{-1} 'de görülen C=N ve C-N titreşimleri ile aydınlatılmıştır. Bir diğer çalışmada ise, iki aşamalı bir yöntemle amfoterik polivinilamin (PVAm) bazlı yeni bir nanokompozit mikrojel üretilmiştir. İlk olarak kraft hamurundan sülfürik asit hidrolizi ile elde edilen nanokristalin selüloz (NCC) sodyum periodat ile oksitlemiş ve dialdehit nanokristal selüloz (DANC) elde edilmiştir. Sonraki aşamada ise DANC, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan PVAm ile reaksiyona sokulmuş ve yüksek yoğunlukta serbest amin gruplarına sahip bir mikrojel elde edilmiştir. FTIR analizinde, 3300 cm^{-1} 'de serbest amin gruplarının (N-H) titreşimi ve 1640 cm^{-1} 'de C=N titreşimi (Schiff bazı) görülmüştür (Jin ve ark. 2015a). Qiao ve ark. (2015) selüloz nanokristallerine esterifikasyon reaksiyonu ile maleik anhidrit aşılama yöntemiyle sentezledikleri adsorbanın

FTIR spektrumunda 1636 cm^{-1} 'de C-C deformasyon, 1731 cm^{-1} 'de C=O ve 1250 cm^{-1} 'de asimetrik S=O titreşimlerini tespit etmişlerdir. Adsorban amaçlı sentezlenen nanoselülozların FTIR incelemeleri detaylı olarak Çizelge 3'te verilmiş olup, nanoselülozun fonksiyonellenmesine yönelik çok sayıda çalışma mevcuttur.

Nanoselüloz Esaslı Adsorbanların Morfolojik (SEM) Özellikleri

Adsorpsiyon amaçlı kullanılmak üzere farklı üretim yöntemleri ve modifikasyon uygulamaları sonucu elde edilen nanoselülozların morfolojik özelliklerinin farklılık gösterdiği görülür. Modifikasyon türü lif boyutunu (uzunluk ve genişlik) etkilemektedir. Boya adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanılmak üzere üretilen farklı nanoselüloz türleri lif boyutları açısından değişkenlik göstermektedir (Şekil 3).



Şekil 3. Farklı yöntemlerle elde edilen nanoselüloz esaslı adsorbanların FE-SEM görüntüleri, a) Hidroliz (He ve ark. 2013), b) Çapraz bağlanma (Ma ve ark. 2011) c) Polimer aşılama (Mohammed ve ark. 2015) d) Oksidasyon (Chen ve ark. 2014). e) İyonotropik jelleşme (Pei ve ark. 2013), f) Aşı kopolimerizasyon (Salama ve ark. 2015)

Çizelge 3. Fonksiyonellenmiş nanoselülozların FTIR pikleri

Adsorban	Dalga boyu (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup	Kaynak
Selüloz nanofibrilleri (CNF)	3340	O-H gerilme (moleküller arası hidrojen bağları)	Chan ve ark. (2015) Qioa ve ark. (2015) Chan ve ark. (2015) Liang ve Marchessault (1959) Chan ve ark. (2013)
	2901	Alifatik alkil gerilmeleri	
	1731	C=O (ester bağı)	
	1640	-OH adsorpsiyon bandı	
	1163	Piranoz halkasının eter bağı	
TEMPO ile okside edilmiş nanofibril selüloz (TEMPO-NFC)	835	Aromatik halkanın O-H gerilmesi	Wang ve ark. (2018)
Katyonik aşırı dallanmış polietilenimin ile oksitlenmiş selüloz (hPEI -CE)	3354	O-H gerilme	Liang ve Marchessault (1959)
	2900	C-H gerilme	
	1639	-OH adsorpsiyon bandı	
	1440	O-H bükülme	
	1300	C-O-C gerilme	
	1162	C-O gerilme	
	892	C-H rocking	
	1740	Aldehit grubunun C=O gerilmesi	
	3460	Oksidize selülozun O-H gerilmesi	
	1560	C=N gerilme	
Nanokompozit mikrojel esaslı DANC ve PVAm	1731	C=O gerilme	Jin ve ark. (2015a)
	883	-OH adsorpsiyon bandı	
	3425 ve 3244	Birincil aminin N-H bandı	
	1593	N-H bükülme titreşimi	
	1673	Simetrik karboksilat gerilmesi	
	1640	Schiff bazının C=N titreşimi	
Karboksilat ile fonksiyonellenmiş selüloz (CNM)	3300	Serbest aminlerin N-H gerilmesi	Qiao ve ark. (2015)
	1731	C=O gerilme	
	3200-3600	O-H gerilme	
	2905	-CH ₂ gruplarının C-H gerilmesi	
	1636	C-C deformasyonu	
Kuaternize selüloz nanofibriller (Q-NFC)	1163	C-O antisimetrik köprü gerilmesi	Pei ve ark. (2013)
	1250	Asimetrik S=O titreşimi	
	1050	C-O-C (Piranoz halkasının eter bağı)	
	1480	Kuaternize amonyumun trimetil grupları	
CMC-g-PDMAEMA hidrojel	1640	-OH adsorpsiyon bandı	Salama ve ark. (2015)
	3441	O-H gerilme	
	2890	Asimetrik C-H gerilme	
	1623	C=O gerilme	
	1727	Ester gruplarının C=O gerilmesi	
Karboksillenmiş CNCs	1149	C-N gerilme	Yu ve ark. (2016)
	2770 ve 2821	CH ₂ grupları	
	3341	O-H gerilme	
	2898	C-H gerilme	
	1429	H-C-H düzlem içi bükülmesi	
Amino fonksiyonellenmiş nanokristalin selüloz (ANCC)	1429	O-C-H düzlem içi bükülmesi	(Jin ve ark. 2015b)
	1376	C-H deformasyonu	
	1735	-COOH gerilme	
Amino fonksiyonellenmiş nanokristalin selüloz (ANCC)	1731 ve 885	Aldehit grubu (C=O) ve hemiasetal bağlarının (O-H) adsorpsiyon bantları	(Jin ve ark. 2015b)
	1583	N-H bükülme titreşimi	
	3300	O-H gerilme	

He ve ark. (2013), hazırladıkları kristalin nanoselülozu amonyum persülfat ile reaksiyona sokarak elde ettikleri adsorbanın morfolojik özelliklerine incelediğinde, NCC'nin lif boyutlarının ortalama 130 nm uzunluğa ve 6-7 nm genişliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ma ve ark. (2011)'nin yaptıkları diğer bir çalışmada ise TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl 1-1-piperidinyloxy) oksidasyonu ile elde edilen nanoselüloz yüzeyine çapraz bağlanma reaksiyonu ile poli(akrilonitril) bağlanarak yüksek yüzey/hacim oranına sahip çapraz bağlı bir kafes yapısı oluşturulmuştur. Nanoselüloz lif boyutlarının 5–10 nm çap ve 200-400 nm uzunluğa sahip olduğu belirtilmiştir. Mohammed ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, selüloz nanokristalleri (CNC) ve üstün adsorpsiyon kapasitesine sahip aljinattan (ALG) geri dönüştürülebilir bir adsorban olan CNC-ALG hidrojeli geliştirilmiştir. CNC'lerin hidrojele dâhil edilmesi yüzeyde daha fazla kıvrım ve dalgalanmalar oluşturarak boya adsorpsiyonu için mevcut yüzey alanını geliştirmiş olup gözenekli yapı sayesinde bağlanma noktaları artmıştır. Başka bir çalışmada, sülfat hamurunun glisidiltrimetilamonyum klorür ile reaksiyonu ve daha sonrasında uygulanan homojenleştirme işlemi sonrasında kuaternize selüloz nanofibriller (Q-NFC) elde etmiştir. Trimetilamonyum klorür içeriği arttığında selüloz nanofibrillerin genişlik ve uzunluğunun azaldığı, optik olarak şeffaf ve jel benzeri bir davranış sergilediği belirtilmiştir. Bu modifikasyon işlemi nanofibril genişliklerinin ortalama 10 nm olduğu belirtilmiştir (Pei ve ark. 2013). Sulu çözeltilerden metil orange (MO) uzaklaştırmak için yapılan çalışmada ise, karboksimetil selüloz (CMC) ile 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) arasında aşırı kopolimerizasyon reaksiyonu sonucu CMC-g-PDMAEMA hidrojeli sentezlenmiştir. Hidrojelin adsorpsiyon öncesi ve sonrası morfolojik yapısına bakılmıştır. CMC-g-PDMAEMA hidrojeli 20 nm civarında gözenek çapına sahip olup MO adsorpsiyonundan sonra gözenekler kaybolmuştur. CMC-g-PDMAEMA hidrojelindeki katyonik üçüncül amino grupları ile MO'daki sülfat anyonik gruplar arasındaki etkileşim, elektrostatik itme kuvvetini azaltarak ağır veya gözeneklerin büzülmesine yol açmaktadır (Salama ve ark. 2015). Bir diğer çalışmada ise TEMPO oksidasyonu (TMP), hidroklorik asit hidrolizi (HCl), sülfürik asit hidrolizi (HSO) ve yüksek yoğunluklu ultrasonikasyon (HIUS) metotları kullanılarak modifiye edilmiş çeşitli nanoselülozlar

sentezlenmiştir. Bu nanoselülozlar %wt 0.1, 0.2 ve 0.5 oranlarında katılarak boya adsorpsiyonunda kullanılmak üzere aerogeller oluşturulmuştur. Morfolojik yapıları incelendiğinde, HIUS-NCF aerogelinde lif çapının 150-900 nm, TMP-NCF aerogelinde ise 50-300 nm arasında değiştiği görülmüştür. HCl-NCF'ler demet şeklinde bir yapı sergilemiş olup, 50-80 nm genişliğinde ve yaklaşık 500-600 nm uzunluğunda lif boyutlarına sahip olduğu belirtilmiştir. HSO-NCF'ler ise suda daha serbest bir şekilde dağıtılabildiğinden, 20-50 nm genişliklere sahip daha ince liflere sahip olduğu görülmüştür (Chen ve ark. 2014).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu derlemede, modifiye edilmiş selüloz esaslı adsorbanların atık sulardaki boya uzaklaştırma kapasiteleri incelenmiştir. Selüloz yüzeyinde yapılan modifikasyon işlemleri sonrasında elde edilen yeni fonksiyonel gruplar sayesinde yüzeyde aktif bağlanma yerlerinin arttığı görülmüştür. Bu da selüloz esaslı adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi ile atık suların arıtılması ucuz ve çevre dostu bir yöntemdir. Hamur liflerinden ve selülozik biyokütleden üretilen selüloz esaslı adsorbanlar, sürdürülebilir ve geri dönüştürülebilir olmasının yanı sıra su sistemlerindeki kirleticileri gidermek için de ideal sistemlerdir. Bunların kullanımı, sera gazı üretimine katkıda bulunan aktif karbon gibi adsorbanlara olan bağımlılığı azaltacaktır. Atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasına yönelik çok sayıda araştırma makalesi bulunmasına rağmen, adsorpsiyon çalışmalarının sınırlı kaldığı ve endüstriyel ölçekte tam olarak gelişmediği görülmektedir. Bu konudaki araştırma sayılarının artırılmasına ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- Abe K, Iwamoto S, Yano H (2007) Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules* 8(10):3276–3278
- Alemdar A, Sain M (2008) Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology* 99(6):1664–1671
- Anonim (2013) NanoHeal. <http://www.pfi.no/New-Biomaterials/Projects/NanoHeal>. Erişim: 15.10.2014.
- Aravindhan R, Fathima NN, Rao JR, Nair BU (2007) Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using

- calcium alginate beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 299:232–238
- Aulin C, Ahola S, Josefsson P, Nishino T, Hirose Y, Österberg M, Wagberg L (2009) Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures—their surface properties and interaction with water. *Langmuir* 25(13):7675–7685
- Batmaz R, Mohammed N, Zaman M, Minhas G, Berry RM, Tam KC (2014) Cellulose nanocrystals as promising adsorbents for the removal of cationic dyes. *Cellulose* 21(3):1655–1665
- Beyki MH, Bayat M, Shemirani F (2016) Fabrication of core–shell structured magnetic nanocellulose base polymeric ionic liquid for effective biosorption of Congo red dye. *Bioresource Technology* 218:326–334
- Bharimalla AK, Deshmukh SP, Vigneshwaran N, Patil PG, Prasad V (2017) Nanocellulose-polymer composites for applications in food packaging: current status, future prospects and challenges. *Polymer-Plastics Technology And Engineering* 56:805–823
- Bhattacharyya R, Ray SK (2015) Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol. *Chemical Engineering Journal* 260:269–283
- Camcıoğlu Ş (2010) Su bazzlı boya üretim tesislerinin atıksularının arıtılmasında genelleştirilmiş minimum değışmeli algoritma ile pH kontrolü. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara
- Cao X, Chen Y, Chang PR, Muir AD, Falk D (2008) Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose Nanocrystals. *XPRESS Polymer Letters* 2(7):502–510
- Chan CH, Chia CH, Zakaria S, Sajab MS, Chin SX (2015) Cellulose nanofibrils: a rapid adsorbent for the removal of methylene blue. *RSC Advances* 5:18204–18212
- Chan HC, Chia CH, Zakaria S, Ahmad I, Dufresne A (2013) Production and characterization of cellulose and nano-crystalline from kenaf core wood. *BioResources* 8:785–794
- Chen W, Li Q, Wang Y, Xin YX, Zeng J, Yu H, Liu Y, Li J (2014) Comparative study of aerogels obtained from differently prepared nanocellulose fibers. *ChemSusChem* 7:154–161
- Chong KY, Chia CH, Zakaria S, Sajab MS, Chook SW, Khiew PS (2015) CaCO₃- decorated cellulose aerogel for removal of Congo Red from aqueous solution. *Cellulose*, 22(4):2683–2691
- Crini G (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology* 97:1061–1085
- Deng C, Liu J, Zhou W, Zhang YK, Du KF, Zhao ZM (2012) Fabrication of spherical cellulose/carbon tubes hybrid adsorbent anchored with welan gum polysaccharide and its potential in adsorbing methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 200–202:452–458
- Dufresne A (2008) Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. *Canadian Journal of Chemistry* 86(6):484–494
- Dural MU, Cavas L, Papageorgiou SK, Katsaros FK (2011) Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal* 168:77–85
- Eriksen Ø, Syverud K, Gregersen Ø (2008) The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in tmp paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 23(3):299–304
- Fabio PG, Nuno HCS, Trovatti E, Serafim LS, Duarte MF, Silvestre AJD, Neto CP, Carmen SRF (2013) Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter sacchari* using dry olive mill residue. *Biomass Bioenergy* 55:205–211
- Freundlich H (1906) Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57:385–470
- Gama M, Gatenholm P, Klemm D (2012) Bacterial nanocellulose: a sophisticated multifunctional material. CRC Press, Boca Raton, p 304
- Gómez CH, Serpa A, Velásquez-Cock J, Gañán P, Castro C, Vélez L, Zuluaga R (2016) Vegetable nanocellulose in food science: a review. *Food Hydrocolloids* 57:178–186
- Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ (2010) Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews* 110:3479–3500
- He X, Male KB, Nesterenko PN, Brabazon D, Paull B, Luong JHT (2013) Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5:8796–8804
- Hubbe MA, Heitmann JA (2007) Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture. *BioResources* 2(3):500–533
- Ifuku S, Nogi M, Abe K, Handa K, Nakatsubo F, Yano H (2007) Surface modification of bacterial cellulose nanofibres for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS. *Biomacromolecules* 8:1973–1978
- Ioelovich M, Leykin A (2004) Nanocellulose and its application. *Scientific Israel – Technological Advantages*, 6(3):17–24
- Iwamoto S, Nakagaito AN, Yano H (2007) Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A* 89(2):461–466
- Jin L, Li W, Xu Q, Sun Q (2015b) Amino-functionalized nanocrystalline cellulose as an adsorbent for anionic dyes. *Cellulose* 22:2443–2456.
- Jin L, Sun Q, Xu Q, Xu Y (2015a) Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using microgel based on nanocellulose and polyvinylamine. *Bioresource Technology* 197:348–355
- Kabay N (2002) Yeni O,O'-dihidroksi azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli
- Karim Z, Mathew AP, Grahn M, Mouzomb J, Oksmana K (2014) Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: removal of dyes from water. *Carbohydrate Polymers* 112:668–676
- Kayranli B (2011) Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution: isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal* 173:782–791
- 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
- Klemm D, Schumann D, Kramer F, Hessler N, Hornung M, Schmauder HP, Marsch S (2006) Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. *Advances in Polymer Science* 205:49–96
- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361–1403
- Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J (2012) Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydrate Polymers* 90:735–764
- Liang CY, Marchessault RH (1959) Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. hydrogen bonds in native celluloses. *Journal of Polymer Science* 37:385–395
- Lin N, Dufresne A (2014) Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect. *European Polymer Journal* 59:302–325
- Liu P, Sehaqui H, Tingaut P, Wichser A, Oksman K, Mathew AP (2014) Biobased nanomaterials for capturing silver ions (Ag⁺) from water via surface adsorption. *Cellulose* 21:449–461

- Ma H, Burger C, Hsiao BS, Chu B (2011) Nanofibrous microfiltration membrane based on cellulose nanowhiskers. *Biomacromolecules* 13(1):180–186
- Mahfoudhi N, Boufi S (2017) Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review. *Cellulose* 24:1171–1197
- Missoum K, Belgacem MN, Bras J (2013) Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. *Materials* 6:1745–1766
- Mohammed N, Grishkewich N, Berry RM, Tam KC (2015) Cellulose nanocrystal–alginate hydrogel beads as novel adsorbents for organic dyes in aqueous solutions. *Cellulose* 22:3725–3738
- Murphy V, Hughes H, McLoughlin P (2008) Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. *Chemosphere* 70:1128–1134
- Pääkko M, Ankerfors M, Kosonen H, Nykänen A, Ahola S, Österberg M, Ruokolainen J, Laine J, Larsson PT, Ikkala O, Lindström T (2007) Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* 8(6):1934–1941
- Pahimanolis N, Hippel U, Johansson LS, Saarinen T, Houbenov N, Ruokolainen J, Seppala J (2011) Surface functionalization of nanofibrillated cellulose using click-chemistry approach in aqueous media. *Cellulose*, 18:1201–1212
- Pearce CI, Lloyd JR, Guthrie JT (2003) The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigment* 58:179–196
- Pei A, Butchosa N, Berglund LA, Zhou Q (2013) Surface quaternized cellulose nanofibrils with high water absorbency and adsorption capacity for anionic dyes. *Soft Matter* 9:2047–2055
- Piccin JS, Gomes CS, Feris LA, Gutterres M (2012) Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. *Chemical Engineering Journal* 183:30–38
- Poyraz B, Arslan R, Akıncı A, Tozluoğlu A (2018) Chemical and morphological analysis of modified nanocellulose. *Artvin Coruh University Journal of Forestry Faculty* 19(1):39–47
- Qiao H, Zhou Y, Yu F, Wang E, Min Y, Huang Q, Pang L, Ma T (2015) Effective removal of cationic dyes using carboxylate-functionalized cellulose nanocrystals. *Chemosphere* 141:297–303
- Qu X, Alvarez PJJ, Li Q (2013) Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research* 47:3931–3946
- Retulainen E, Luukko K, Fagerholm K, Pere J, Laine J, Paulapuro H (2002) Papermaking quality of fines from different pulps—the effect of size, shape and chemical composition. *Appita Journal* 55(6):457–460
- Roy D, Semsarilar M, Guthrie JT, Perrier S (2009) Cellulose modification by polymer grafting: a review. *Chemical Society Reviews* 38:2046–2064
- Salama A, Shukry N, El-Sakhawy M (2015) Carboxymethyl cellulose-g-poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) hydrogel as adsorbent for dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules* 73:72–75
- Savage N, Diallo MS (2005) Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 7:331–342
- Siro I, Plackett D (2010) Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17(3):459–94
- Smrckova D, Michalek J, Karpushkin E, Hobzova R, Miroslava M, Gatenholm P (2012) Methacrylate hydrogels reinforced with bacterial cellulose. *Polymer International* 61:1193–1201
- Swaminathan K, Sandhya S, Carmalin Sophia A, Pachhade KY, Subrahmanyam YV (2003) Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. *Chemosphere* 50:619–625
- Tavakolian M, Wiebe H, Sadeghi MA, Van de Ven TGM (2019) Dye removal using hairy nanocellulose: experimental and theoretical investigations. *ACS Applied Materials & Interfaces* 12(4):5040–5049
- Tozluoğlu A, Poyraz B (2016) Effects of cellulose micro/nanofibers as paper additives in kraft and kraft-NaBH₄ pulps. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 31(4):561–572
- Uetani K, Yano H (2011) Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. *Biomacromolecules* 12(2):348–353
- Unuabonah EI, Taubert A (2014) Clay-polymer nanocomposites (CPNs): adsorbents of the future for water treatment. *Applied Clay Science* 99:83–92
- Voisin H, Bergström L, Liu P, Mathew Aji P (2017) Nanocellulose-based materials for water purification. *Nanomaterials* 7(57)
- Wang W, Fu S, Peng Y, Zheng X, Ratulainen EA (2018) A prediction model for grafting Reactive Red 120 on nanocellulose. *BioResources* 13(4):8814–8822
- Wang Y, Mu Y, Zhao QB, Yu HQ (2006) Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Separation and Purification Technology* 50:1–7
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 209:172–184
- Yakkan E (2015) Nanoselüloz-propilen kompozitler. İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir
- Yu HY, Zhang DZ, Lu FF, Yao J (2016) New approach for single-step extraction of carboxylated cellulose nanocrystals for their use as adsorbents and flocculants. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4:2632–2643
- Zaman M, Xiao HN, Chibante F, Ni YH (2012) Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers* 89:163–170
- Zhou C, Wu Q, Lei T, Negulescu II (2014) Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. *Chemical Engineering Journal* 251:17–24
- Zhu W, Liu L, Liao Q, Chen X, Qian Z, Shen J, Liang J, Yao J (2016) Functionalization of cellulose with hyperbranched polyethylenimine for selective dye adsorption and separation. *Cellulose* 23:3785–3797.