

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**SELÜLOZ BAZLI BİYOPLASTİK MALZEME ÜRETİMİ VE
KAREKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ ONUR TAŞDEMİR

DENİZLİ, OCAK - 2024

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI



SELÜLOZ BAZLI BİYOPLASTİK MALZEME ÜRETİMİ VE
KAREKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ ONUR TAŞDEMİR

DENİZLİ, OCAK - 2024

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Ali Onur Taşdemir

ÖZET

**SELÜLOZ BAZLI BİYOPLASTİK MALZEME ÜRETİMİ VE
KAREKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ALİ ONUR TAŞDEMİR
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. CEM GÖK)
DENİZLİ, OCAK - 2024**

Petrol bazlı polimerler, neredeyse bir asırdır sürdürülemez oranlarda üretilmekte ve tüketilmektedir. Bu durum, çeşitli enerji krizlerinin yanı sıra insanlığa ve çevreye ciddi zararlar vermektedir. Plastikler, pek çok avantaja sahip olmalarına rağmen, doğada yıllarca çözünmeden kalabilmeleri nedeniyle büyük ölçüde çevre kirliliğine yol açmaktadır. Ayrıca, plastiklerin temel hammaddesi olan petrol kaynakları gün geçtikçe azalmaktadır. Son yıllarda, geleneksel plastiklerin neden olduğu sorunlar sebebiyle biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin üretimi ve petrol kökenli plastiklerin yerini almalarına yönelik çalışmalar büyük önem kazanmıştır. Avrupa birliğinin öncülüğünde biyoplastiklerin siyasi olarak öne açılmakta, projeler desteklenmektedir. Ayrıca Puma, Lego, IKEA, Danone, Heinz ve Toyota gibi firmaların biyoplastik bazlı ürünlerini tanıtmaları sektörün geleceği hakkında sinyal vermektedir. Ancak, biyoplastiklerin yaygın kullanımını engelleyen yüksek üretim maliyetleri, zayıf işlenebilirlik, sınırlı uzun vadeli termal stabilite ve düşük mekanik özellikler gibi sınırlamaları bulunmaktadır. Selüloz, bitkilerin hücre duvarlarında bulunan doğal bir polisakkarittir ve dünyadaki en yaygın biyopolimerdir. Yaygın olması nedeniyle ucuzdur. Selüloz yapısı gereği mekanik ve kimyasal özelliklerde diğer doğal karbon kaynaklarına göre üstün özellikler sergiler. Toksik olmayan, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir. Kompozit yapısına mükemmel cevaplar verir. Biyokütlesinden elde edilirken proseslerdeki küçük iyileştirmelere yüksek performans artışıyla cevap veren mükemmel bir doğal hammaddedir. Bu çalışmada matris malzeme olarak kullanılacaktır. Bu tez hem biyokütle bazlı hemde biyobozunur olan selüloz bazlı biyoplastik malzeme üretimi amacıyla yürütülmektedir. Temel amacı, selüloz kaynaklı biyoplastik malzemenin üretim sürecini araştırmak ve elde edilen malzemenin kimyasal ve yapısal özelliklerini analiz etmektir.

ANAHTAR KELİMELEER: Selüloz, Biyoplastik, Biyobozunur, Biyokütle

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE BASED BIOPLASTIC MATERIALS

MSC THESIS

ALI ONUR TASDEMIR

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

METALLURGY AND MATERIAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:PROF. DR. CEM GOK)

DENİZLİ, JANUARY 2024

Petroleum-based polymers have been produced and consumed at unsustainable rates for almost a century. This is causing serious damage to humanity and the environment, as well as various energy crises. Although plastics have many advantages, they can remain undissolved in nature for years, leading to significant environmental pollution. In addition, petroleum resources, the main raw material of plastics, are decreasing day by day. In recent years, due to the problems caused by traditional plastics, studies on the production of biodegradable plastics and their replacement of petroleum-based plastics have gained great importance. Under the leadership of the European Union, bioplastics are paved the way politically and projects are supported. In addition, the introduction of bioplastic-based products by companies such as Puma, Lego, IKEA, Danone, Heinz and Toyota signals the future of the sector. However, bioplastics have limitations such as high production costs, poor processability, limited long-term thermal stability and low mechanical properties, which hinder their widespread use. Cellulose is a natural polysaccharide found in the cell walls of plants and is the most common biopolymer in the world. Due to its widespread availability, it is cheap. Due to its structure, cellulose exhibits superior mechanical and chemical properties compared to other natural carbon sources. It is non-toxic, renewable, biodegradable. It responds perfectly to composite structure. It is an excellent natural raw material that responds to small improvements in processes with high performance increase when obtained from biomass. It will be used as a matrix material in this study. This thesis aims to produce cellulose-based bioplastic materials that are both biomass-based and biodegradable. Its main objective is to investigate the production process of cellulose-based bioplastic material and to analyze the chemical and structural properties of the obtained material.

KEYWORDS: Cellulose, Bioplastics, Biodegradable, Biomass

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Biyoplastik Nedir?.....	2
1.2 Biyoplastiğin Avantajları- Dezavantajları.....	6
1.3 Biyoplastiğin Geçmiş ve Geleceği	9
1.4 Biyobozunurluk	17
1.5 Selüloz	22
2. LİTERATÜR TARAMASI	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1 Materyal ve Karakterizasyon Yöntemleri	34
3.1.1 XRD (X-Işınları Difraktometresi)	34
3.1.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	34
3.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu.....	35
3.1.4 Simultane Termal Analiz (STA).....	36
3.1.5 Sodyum Hidroksit	36
3.1.6 Sülfürik Asit.....	36
3.1.7 Karboksimetil Selüloz (CMC).....	37
3.2 Yöntem	37
3.2.1 Selüloz Eldesi	37
3.2.2 Biyoplastik Üretimi.....	41
4. BULGULAR	44
4.1 XRD Analizi.....	44
4.2 FT-IR Analizi	46
4.3 FESEM Analizi	49
4.4 STA (TGA- DSC) Analizi.....	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
6. KAYNAKLAR.....	59
7. ÖZGEÇMİŞ.....	63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Biyoplastiklerin yaşam döngüsü (Beşergil).....	4
Şekil 1.2: Biyoplastikleri kökenlerine göre sınıflandırma (Beşergil)	6
Şekil 1.3: Biyoplastiklerin küresel üretim kapasiteleri 2022 (European Bioplastics).....	10
Şekil 1.4: Biyoplastiklerin arazi kullanım tahmini 2022 ve 2027.....	11
Şekil 1.5: 2022 küresel biyoplastik üretim kapasiteleri (European Bioplastics).....	12
Şekil 1.6: Sektörlerin plastik kullanımındaki dağılımı (Matthews ve diğ. 2021)	14
Şekil 1.7: Yaygın biyoplastiklerin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin sınıflandırılması (Matthews ve diğ. 2021)	18
Şekil 1.8: Fiber hücre duvarında selüloz, hemiselüloz ve lignin (Beşergil)	24
Şekil 1.9: Selülozun molekül yapısı (Beşergil).....	24
Şekil 1.10: Selüloz, hemiselüloz, lignin eldesi örneği (Beşergil)	26
Şekil 3.11: Selülozun alkali selüloza dönüşümü (Beşergil).....	38
Şekil 3.12: Selüloz hidrolizi(Akmaz 2001).....	38
Şekil 3.13: a) Sülfürik asit hidroliz işlemleri sonucu elde edilen süspansiyon b) Süzülen selüloz süspansiyonu	39
Şekil 3.14: Santrifüj sonrasında 3 katman olarak ayrılan süspansiyon	40
Şekil 3.15: Selüloz süspansiyon içerisindeki Mikrokristalin Selüloz	41
Şekil 3.16: a) İlk aşamadaki jel yapısı b) Kurumaya bırakılmış A5	42
Şekil 3.17: Sol tarafta kurumuş A10 sağ tarafta kurumuş A5 numuneleri	43
Şekil 4.18: A5 kodlu numunenin XRD sonucu.....	45
Şekil 4.19: A10 kodlu numunenin XRD sonucu.....	45
Şekil 4.20: A10 kodlu numunenin FTIR sonucu	48
Şekil 4.21: A5 kodlu numunenin FTIR sonucu	48
Şekil 4.22: FESEM- A5 kodlu numunede 10 000X büyütmede görülen nanoparçacıklar	50
Şekil 4.23: FESEM- A5 kodlu numunede 10 000X büyütmede ölçülen nanoparçacıklar	50
Şekil 4.24: A5 kodlu numunenin 2500X büyütmedeki FESEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.25: A5 kodlu numunenin 2500X büyütmedeki FESEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.26: A10 kodlu numunenin 5000X büyütmedeki FESEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.27: A10 kodlu numunenin 5000X büyütmedeki FESEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.28: A10 kodlu numunenin 1000X büyütmedeki FESEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.29: A10 kodlu numunenin 250X büyütmedeki FESEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.30: A5 kodlu numunenin STA analiz sonucu	56
Şekil 4.31: A10 kodlu numunenin STA analiz sonucu	56

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Lignoselülozik (LC) biyokütle kaynakları ve bileşimleri (% kuru ağı.).....	24
----------------------------------------------------------------------------------------------	----

SEMBOL LİSTESİ

NaOH	:	Sodyum hidroksit
DP	:	Polimerizasyon derecesi
LC	:	Lignoselülozikler
PLA	:	Poli(laktik asit)
CNC	:	Nanokristalin selüloz
TPS	:	Termoplastik nişasta
PHB	:	Polihidroksibutirat
CMC	:	Karboksi Metil Selüloz

ÖNSÖZ

Bu çalışmamda desteğini hiç esirgemeyen, neşesini hiç kaybetmeyen ve zorlandığım zamanlarda bana destek veren hocam Sayın Prof. Dr. Cem GÖK'e çok teşekkür ederim. Yine tecrübelerini esirgemeyen yardımına hep koşan değerli ve samimi hocam Sayın Arş. Gör. Hasan TÜRKMEN'e çok teşekkür ederim. Laboratuvar işlerimde yükümü hafifleten yol gösteren değerli arkadaşım Buğra'ya çok teşekkür ederim. Yine laboratuvarında bana destek olan her zaman sorularıma cevap bulabildiğim değerli arkadaşım Rüçhan'a teşekkür ederim. Ne kadar uzata olursa olsun her koşulda hep yanımda olan meslektaşım ve sınıf arkadaşım Burak'a çok teşekkür ederim. En önemlisi bugünkü insan olmama vesile olan aileme teşekkür ederim. Bu çalışmamı aileme ithafen yazıyorum.

1. GİRİŞ

Petrokimya endüstrisinin ürettiği plastikler, günlük yaşamı kolaylaştıran önemli teknolojik çözümler arasında yer almaktadır. Plastikler, 1868 yılında J. Hyatt tarafından selüloit adı altında keşfedilen ilk polimer malzeme ile başlayan süreçte gelişmiştir. Selüloit, pamuk selülozundan elde edilen yarı sentetik bir polimerdir. Fakat modern plastik endüstrisi, L. Baekeland'ın çabalarıyla 1909'da bakalitin endüstriyel boyutta üretimi ile başlamıştır. Bu tarihten günümüze kadar plastik endüstrisi, kimyasal yapıları bakımından birbirinden tamamen farklı 40 polimer ana grubu, yüzlerce bileşik ve binlerce ürünün geliştirilmesini sağlamıştır (Güngörmedi 2012).

Plastikler, ekonomik, dayanıklı, uzun ömürlü ve kullanışlı polimerlerdir. Bu özelliklere ek olarak, termal ve elektrik yalıtım özellikleri, plastikleri birçok sektör için tercih edilir kılmaktadır. Plastikler, ulaşım, inşaat, giyim, ambalaj ve diğer pek çok alanda kullanımlarıyla günlük hayatta geniş bir ilgi görmektedir. Bu nedenle, dayanıklı özellikleri ve çeşitli sektörlere uygunluğu sayesinde 1950'lerden bu yana geleneksel plastiklerin üretiminde önemli bir artış yaşanmıştır (Ülger 2015). Plastik üretimi, 2022 yılında dünya genelinde yılda 390 milyon ton seviyesine ulaşmıştır. Ancak, geleneksel plastikler aslında doğada çözünemez özelliktedir ve ayrıca çoğunlukla geri dönüşüm veya yeniden kullanım konusunda karmaşık yapıları nedeniyle bazı zorluklar yaşarlar. Özellikle ambalaj uygulamalarında kullanılan plastiklerin büyük bir kısmı, çöp alanlarında son bulur. Plastik atıklarının birikimi, dayanıklılıkları nedeniyle depolama kapasitesinin azalması gibi engeller yaratabilir. Geleneksel plastiklerin ömrü yüzlerce ila binlerce yıl arasında türüne göre değişmektedir. Çevresel koşullar altında bozunmaları oldukça zor olduğundan, uzun yıllar boyunca çevrede kalırlar. Bu dayanıklılık, çevre üzerinde önemli etkilere yol açar (Ülger 2015).

Günümüzde ise plastik atıkların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, çevre kirliliğinin artmasına ve doğal yaşam alanlarının bozulmasına yol açarak küresel bir sorun haline gelmiştir. Bu sorunla mücadele etmek ve çevre dostu alternatifler sunmak için sürdürülebilir malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi büyük önem

taşımaktadır. Bu bağlamda, plastik endüstrisinde geleneksel olarak kullanılan petrokimyasalların yerine biyolojik kökenli malzemelerin kullanımı, çevresel açıdan daha sürdürülebilir ve ekolojik olarak uygun bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır.

Khanna ve Srivastava'ya (2005) göre, bozunamayan plastik atıkların neden olduğu çevre kirliliği sorununa karşı çeşitli çözüm yolları bulunmaktadır. Bu çözümler arasında plastikleri yakarak bertaraf etme, geri dönüşüm uygulamaları ve biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin üretimi ve kullanımı yer almaktadır. Plastikleri yakarak bertaraf etme, hızlı bir çözüm gibi dursa da bu işlem sırasında hidrojen siyanid ve hidroklorik asit gibi zararlı gazların açığa çıkması, çevre ve insan sağlığı için ciddi riskler oluşturur. Bu nedenle, çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilmez. Geri dönüşüm uygulaması da çevre açısından olumlu bir adım olmakla birlikte, ekonomik açıdan bazı dezavantajlar içermektedir ve insan gücüne olan ihtiyacı nedeniyle pratikte zorluklar yaşanabilmektedir. Bununla birlikte, umut vaat eden bir alternatif olarak, biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin üretimi ve kullanımı göze çarpmaktadır. Bu tür plastikler doğada çözünebilir ve parçalanabilir özelliktedir, bu da çevre dostu bir yaklaşım sağlamaktadır. Bu malzemeler, çevreye verilen zararı azaltma potansiyeline sahiptir ve gelecekte plastik atıkların yönetiminde önemli bir rol oynaması beklenmektedir. Ek olarak, atık plastiklerin geri dönüştürülmesi sırasında içerdikleri pigment, kaplama, dolgu maddesi gibi çeşitli katkı maddeleri, yeniden kullanılabilirliklerini sınırlayabilir. Bu nedenle, plastiklerin üretim aşamasında daha çevreci ve katkısız yöntemlerin benimsenmesi, gelecekteki plastik atık sorununu doğrudan etkiler (Güngörmedi 2012).

1.1 Biyoplastik Nedir?

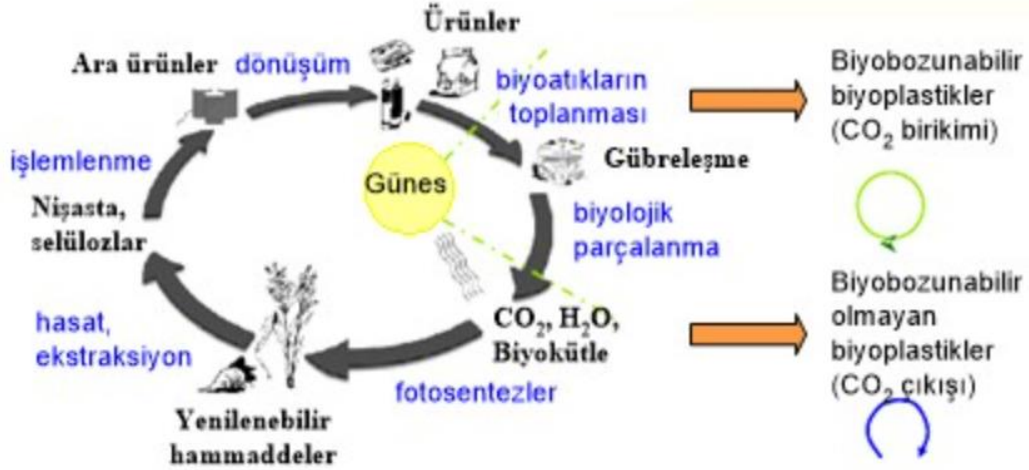
Plastiklere alternatif olarak ön plana çıkan konulardan biri biyoplastiklerdir. Biyoplastikler, doğada kolayca çözünebilir ve biyolojik kaynaklardan elde edilen doğal polimerlerdir. Özellikle sürdürülebilirlik çalışmaları kapsamında bitki artıkları gibi materyallerin biyoplastik üretiminde hammadde olarak kullanılabilmesi, bu malzemelerin "çevre dostu" olarak adlandırılmasına ve büyük ilgi görmesine sebep olmuştur. Biyoplastikler, plastik kirliliğini önleyebilecek olmaları nedeniyle günümüzde yenilikçi bir yaklaşım olarak araştırmacıların yoğunlaştığı bir malzeme

haline gelmiştir. Bu yöndeki çalışmaların artması, çevre bilincinin gelişmesi ve sürdürülebilir çözümlere yönelme eğilimi, biyoplastiklerin gelecekte plastik endüstrisinde önemli bir rol oynamasını sağlayabilir. Ek olarak, biyoplastiklerin biyolojik kökenli olmaları, fosil yakıtlardan elde edilen geleneksel plastiklerin kullanımının azaltılmasına ve doğal kaynakların daha verimli bir şekilde kullanılmasına katkıda bulunabilir (Sağdıç 2023).

Geleneksel olarak kullanılan plastikler, fosil kaynaklardan elde edilen hammaddelerin işlenmesiyle üretilmektedir. Bu da doğal gaz, petrol ve kömür gibi fosil kaynakların kullanılmasına bağlıdır. Ancak biyoplastikler, genellikle bitkisel tabanlı hammaddelerden üretilir. Nişasta ve selüloz gibi karbonhidratlar, biyoplastiklerin önemli hammadde kaynakları arasında bulunmaktadır. Biyo-bozunur plastikler, mikroorganizmaların etkisiyle belirli koşullar altında doğada çözünebilen plastik türleridir. Bu plastikler, mikroorganizmaların yardımıyla zamanla parçalanarak suya, karbondioksite (veya anaerobik koşullarda metana) ve biyokütleyle dönüşürler (Pagev 2021). Polimerlerin yapısında yapılabilecek çok küçük değişiklikler, biyolojik parçalanmayı sağlayabilmektedir. Bu malzemeler, doğada toksik madde bırakmadan biyolojik olarak parçalanabilirler (Sağdıç 2023).

"Biyobazlı" ve "Biyobozunur" terimleri aynı şeyi ifade etmezler. Bir malzemenin biyobozunurluk özelliği, onun kökenine bağlı değildir, bunun yerine kimyasal yapısına bağlıdır. Bir malzeme, fosil yakıtlardan elde edilmiş olsa bile biyobozunur olabilirken, tamamen biyolojik kaynaklardan elde edilmiş bir malzeme bile biyolojik olarak parçalanamaz olabilir (Pagev 2021). Biyoplastiklerin tanımı net ve evrensel değildir. Bunun nedeni tanım üzerinde henüz hemfikir olunmamasıdır (Pagev 2021). Daha tanımı bile tam oturmamış bir konuda farklı fikirlerin her biri inandırıcı olabilir. Örneğin petrol bazlı plastik biyolojik olarak bozunsun bile ekosisteme fayda sağlayan bir yapıda bozunacağı tamamen kimyasal içeriğine bağlı olduğundan zararlı bozunur ve bunun en iyi örneği yakın zamanda yasaklanan ve oxo-biyobozunur plastiklerdir. Biyobozunur özelliğe sahip biyoplastikler bozduğunda ekosisteme tekrar biyokütle ve besin kaynağı olarak dönebilmektedir. Bu konu altta ‘‘Biyobozunurluk’’ başlığı altında işlenmiştir. Bu tezin amacında kimyasal içeriği temiz aynı zamanda biyobozunur bir malzeme üretmektir.

Şekil 1.1'de biyokütleden başlayarak tekrar biyokütleyle dönen biyobazlı plastiklerin yaşam çevrimi aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.1: Biyoplastiklerin yaşam döngüsü (Beşergil)

Biyokompozitlerin üretiminde tamamen geri dönüşümlü kaynaklardan elde edilen matrisler tercih edilse de, biyokimyasal teknoloji, sentetik termoset ve termoplastik malzemelerin de kullanılabilirliğini sağlayacak bazı çalışmaları içermektedir. Örneğin, polietilen ve polipropilen gibi ticari polimerler, biyokompozit üretiminde de kullanılabilir (Beşergil).

Şu anda, biyoplastikler genellikle gıda bitkileri olarak bilinen veya mısır, şeker kamışı gibi yüksek karbonhidrat içeren bitkilerden elde edilen birinci nesil hammadde kullanılarak üretilmektedir. Bu tür bitkiler, biyoplastik üretimi için en verimli seçenek olarak kabul edilir çünkü az miktarda arazi kullanarak büyüyebilirler ve en yüksek verimi sağlarlar. Bu nedenle, birinci nesil hammadde temel olarak biyoplastik endüstrisinde tercih edilen kaynaktır. Ancak, biyoplastik endüstrisi gelecekte daha sürdürülebilir alternatifler arayışındadır. Bu sebeple, selüloz ve algler gibi gıda dışı ürünler (ikinci ve üçüncü nesil hammadde) kullanımı için araştırmalar yapılmaktadır. İkinci ve üçüncü nesil hammadde, gıda bitkilerine odaklanmaktan daha az rekabetçi ve daha sürdürülebilir bir potansiyele sahiptir. Bu tür alternatifler, biyoplastik üretiminde daha az gıda kaynağı kullanılmasına katkı sağlar. Yenilikçi teknolojiler, toprak karbon havuzunun yeniden oluşturulmasına yönelik olarak, büyük miktarda selülozik yan ürünleri üreten gıda bitkilerinin yetiştirilmesine odaklanmıştır. Bu

şekilde, yenilebilir olmayan yan ürünlerin biyoplastik üretimi için kullanımı ile sürdürülebilir bir yaklaşım elde edilmeye çalışılır (Pagev 2021).

Biyopolimerler doğal olarak meydana gelen, uzun zincir benzeri yapıya sahip büyük ve ağır moleküllerdir. Bu biyopolimerler arasında selüloz, kitin ve lignin gibi önemli bileşikler bulunmaktadır: Selüloz ($C_6H_{10}O_5$)_n, bitkilerin hücre duvarlarının önemli bir bileşenidir. Kitin ($C_8H_{13}O_5N$)_n ise böceklerin ve kabukluların dış iskeletinde bulunurken, Lignin ($C_{31}H_{34}O_{11}$)_n bitkilerin hücre duvarlarına dayanıklılık ve su geçirmezlik sağlayan bir diğer önemli bileşendir.

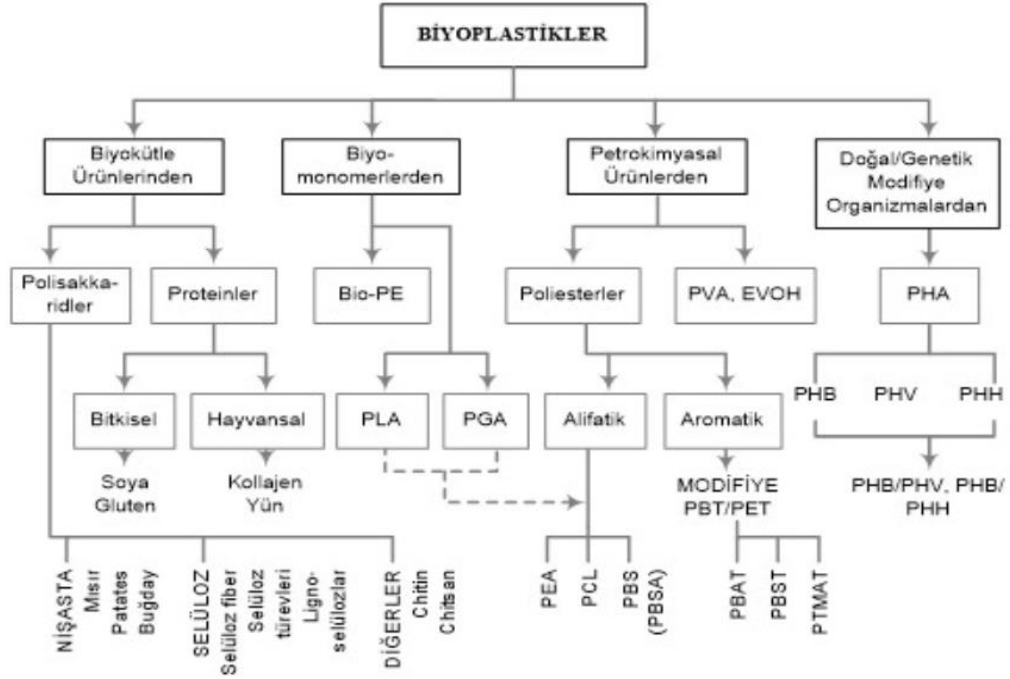
Selüloz: Selüloz bitkilerin hücre duvarlarının ana bileşenlerinden biridir. Selüloz, şeker birimlerinin uzun zincirlerini oluşturan $C_6H_{10}O_5$ (glukoz) monomerlerinden oluşur. Bitkilerin yapısal destek ve bütünlüğü için önemli bir rol oynar.

Kitin: Kitin, böceklerin ve kabukluların dış iskeletlerinin ana bileşenidir. $C_8H_{13}O_5N$ (N-asetilglukozamin) monomerlerinden oluşan uzun bir zincir benzeri yapıya sahiptir. Kitin, sert ve dayanıklı bir yapıya sahip olması nedeniyle böcek ve kabuklu organizmaların korunmasında önemli bir rol oynar. Kitinden elde edilen kitosan biyopolimer üretiminde kullanılmaktadır. Doğada, selülozdan sonra en yaygın bulunan biyopolimerdir.

Lignin: Lignin, bitkilerin hücre duvarlarında bulunan kompleks bir bileşiktir. $C_{31}H_{34}O_{11}$ (fenilpropanoid) monomerleri içeren yüksek ağırlıklı bir moleküldür. Lignin, bitkilerin güçlü yapısal destek sağlamasına ve su geçişini kısıtlamasına yardımcı olur.

Bu biyopolimerler, doğada bol miktarda bulunan ve çevresel açıdan doğa dostu olan malzemelerdir. Bu nedenle, biyopolimerler çeşitli endüstrilerde, özellikle plastik ambalaj, tarım, tıp ve ilaç sektörlerinde çevre dostu alternatifler olarak araştırma konusu olmaktadır (Matthews ve diğ. 2021).

Biyobozunur polimerler, kimyasal bileşimleri, kökenleri, sentez yöntemleri, işlem yöntemleri, ekonomik önemleri, uygulama alanları gibi farklı özelliklerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Beşergil, aşağıdaki Şekil 1.2'de görüldüğü gibi biyoplastikleri kökenlerine göre sınıflandırmıştır.



Şekil 1.2: Biyoplastikleri kökenlerine göre sınıflandırma (Beşergil)

1.2 Biyoplastiğin Avantajları- Dezavantajları

Son zamanlarda, yeşil biyokütleden üretilen bazı biyoplastikler, petrol türevi plastiklere uygun bir alternatif olmuştur. Ancak, biyoplastiklerin yaygın kullanımını engelleyen bazı önemli sınırlamaları bulunmaktadır. Bu sınırlamalardan bazıları yüksek üretim maliyetleri, zayıf işlenebilirlik, sınırlı uzun vadeli termal stabilite ve düşük mekanik özelliklerdir (Lee ve diğ. 2021).

Biyoplastiklerin geleneksel polimerlere kıyasla daha yüksek maliyeti, çeşitli uygulama alanlarında pazarının büyümesini kısıtlamaktadır. Genellikle, biyo bazlı plastik malzemelerin üretim maliyeti, geleneksel polimerlere göre %20 ila %100 arasında daha fazla olmaktadır. Bunun en önemli nedeni, biyopolimerlerin yüksek polimerizasyon maliyetleridir. Üretim proseslerinin çoğu hala gelişim aşamasında olduğu için, ölçek ekonomilerine ulaşamamışlardır (Pagev 2021).

En yaygın kullanılan biyoplastik PLA'dır. Payne ve diğ. (2019) tarafından yapılan çalışmalar, PLA'nın doğal olarak oluşan laktik asitten türetilen bir biyoplastik olduğunu ve çevre açısından olumlu niteliklere sahip olduğunu belirtmektedir. Bu özellikleri sayesinde, PLA gıda ve içecek ambalajı gibi çeşitli sektörlerde yaygın

olarak kullanılmaktadır. Ancak, PLA'nın bazı sınırlamaları da vardır. Özellikle kırılabilirlik, zayıf ısı direnci ve hidrolitik kararsızlık gibi özellikler, PLA'nın kullanımını öncelikle tek kullanımlık uygulamalarla sınırlamıştır. Bu nedenle, PLA'nın daha dayanıklı ve çeşitli uygulamalarda kullanılabilmesi için geliştirilmesi gerekmektedir (Matthews ve diğ. 2021).

Hahladakis ve Iacovidou'nun (2018) çalışmaları, PLA'nın piyasadaki en çok yönlü biyoplastiklerden biri olduğunu ortaya koymaktadır. PLA'nın kompostlanabilir ve geri dönüştürülebilir olması, çevre dostu bir özellik olarak değerlendirilmektedir. Ancak, şu anda PLA genellikle kompostlanmamakta veya geri dönüşüm için ayrılmamaktadır. Bu durum, PLA'nın diğer plastiklerle birlikte yüksek değerli plastik akışlarını kirletmesine ve geri dönüştürülebilirliklerini etkilemesine yol açmaktadır (Matthews ve diğ. 2021).

Domínguez ve diğ. (2018) çalışmasına göre, polisakkaritlerin sentetik polimerlerin yerine geçebilecek mekanik ve yapısal özelliklere sahip olduğu ancak su buharına karşı zayıf bariyerler sunduğu belirtilmektedir (Matthews ve diğ. 2021). Biyoplastiklerin karbon kaynakları doğal olması nedeniyle termal ve mekanik özelliklerinde stabilite zor sağlanır. Bunun için çeşitli modifikasyonlar veya kompozit yapısı gerekir. Örneğin bitkisel selüloz kaynakları düşük hidrofilik özellikler sergileyebilirken bu kaynaklardan elde edilen selülozdan üretilen nanoselülozların hidrofilikliği daha yüksektir.

Domínguez ve diğ. (2018) araştırmasına göre proteinlerin biyopolimer olarak umut verici çözümler sunabileceği belirtilmektedir. Protein bazlı biyopolimerlerin önemli avantajları arasında iyi mekanik, fiziksel (direnci ve esneklik) ve optik özelliklere sahip olmaları ile aroma, oksijen ve organik buharlara karşı güçlü bariyerler oluşturmaları bulunmaktadır. Söğüt ve diğ. (2019) çalışmasına göre ise karragenan, benzersiz koloidal yapısı, bolluğu, düşük maliyeti ve orta derecede oksijen geçirgenliği nedeniyle umut verici bir biyopolimer olarak değerlendirilmektedir. Ancak, proteinlerden yapılan biyopolimerlerin bazı sınırlamaları olduğu da vurgulanmaktadır. Özellikle su hassasiyetine maruz kaldıkları ve bu nedenle sentetik polimerlere alternatif olarak kullanımlarının kısıtlanabileceği ifade edilmektedir. Araştırmacılar bu engelleri aşmak için alternatif çözümler arıyorlar. Örneğin, protein polimerlerini polisakkarit biyopolimerler gibi diğer biyopolimerlerle harmanlayarak,

bu su hassasiyeti gibi dezavantajları azaltmaya veya ortadan kaldırmaya çalışıyorlar. Bu şekilde, proteinlerin güçlü yönleriyle diğer biyopolimerlerin avantajlarını birleştirerek daha dayanıklı ve çok yönlü biyopolimer malzemeler geliştirmek hedefleniyor (Matthews ve diğ. 2021).

Nişasta bazlı ambalajlar ve torbalar, biyoplastik ambalajların en yaygın örneklerinden biridir. Nişastadan üretilen biyoplastiklerin bazı dezavantajları bulunmaktadır. İki önemli dezavantajı, zayıf mekanik özellikler ve yüksek nem absorpsiyonudur. Bu durum, biyoplastiklerin bazı uygulama alanlarında kullanılmasını sınırlandırabilir. Özellikle yüksek dayanıklılık gerektiren endüstriyel veya yapısal uygulamalarda, mekanik özellikleri güçlendiren alternatif kompozit malzemelere ihtiyaç duyulabilir. Nem absorpsiyonu, özellikle ambalaj uygulamalarında ve dış mekân kullanımlarında istenmeyen bir özelliktir çünkü malzemenin performansını düşürebilir (Kuz 2017).

Biyoplastikler, geleneksel plastiklerle görüntü ve his açısından oldukça benzer olabilir. Bu nedenle, kullandığımız ürünün plastik mi yoksa biyoplastik mi olduğunu anlamak bazen zor olabilir. Bu durum, doğru geri dönüşüm ve atık yönetimi açısından önemli bir sorundur. Kullanıcılar olarak, ürünlerin ambalaj veya malzeme etiketlerini dikkatlice okuyarak veya ürün üzerinde belirtilen sembollerden bilgi edinerek biyoplastik veya plastik olduğunu anlamaya çalışmalıyız. Ürünün üzerinde biyoplastik olduğuna dair açık bir işaret veya belirti olmadığında, tüketici olarak bilinçli bir tercih yapmak güçleşebilir. Bu bağlamda, üreticilerin ve satıcıların, ürünlerinde kullanılan malzemenin tipini net bir şekilde belirtmeleri son derece önemlidir. Tüketicilere doğru bilgi sunmak, atık yönetimini kolaylaştırır ve biyoplastiklerin plastiklerle karışmasını engelleyerek verimli bir geri dönüşüm sürecinin sürdürülebilirliğini sağlar. Sonuç olarak, biyoplastiklerin plastiklerden görünüm olarak farklı olmaması, tüketiciler ve üreticiler arasında iletişimde netlik ve bilinçlilik gerektirir. Doğru bilgilendirme ve doğru atık ayrıştırma uygulamaları, biyoplastiklerin çevresel faydalarından en iyi şekilde yararlanmamıza yardımcı olur ve atık yönetimi açısından daha sürdürülebilir bir yaklaşım sunar (Civelek).

Biyoplastikler, çeşitli ürünlerde kullanılmak üzere geleneksel plastik işleme teknolojileriyle kolaylıkla şekillendirilebilen ve üretilen bir yapıya sahiptir. Her biyoplastiğin farklı özellikleri ve yapıları olabilir, ancak işleme ekipmanının proses

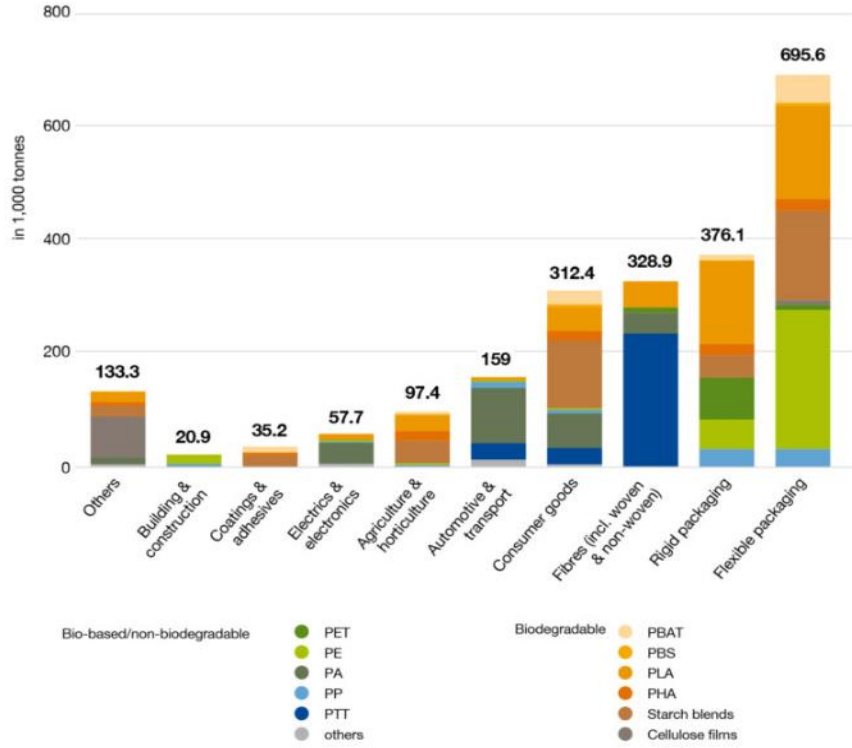
parametrelerinin, üretilecek her bir farklı tür biyoplastiğin ayrı spesifikasyonlarına göre yeniden ayarlanması yeterli olacaktır. Biyoplastikler, köpüklendirme işlemiyle ambalaj malzemeleri elde edilerek, ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirilebilir ve geleneksel enjeksiyon kalıplama makinelerinde işlenebilir. Bu işlemde, farklı tür dolgular olarak atık kağıt, odun talaşı, kil veya kireç gibi organik ve inorganik malzemeler kullanılabilir (Pagev 2021). Dolgular, biyoplastiği renklendirmek veya farklı granülasyon büyüklüklerinde kullanmak suretiyle malzemenin dış görünümünü ve özelliklerini değiştirmeye olanak tanır. Bu esneklik, biyoplastiklerin çeşitli endüstriyel uygulamalarda ve ambalaj malzemelerinde kullanılabilmesini sağlar.

1.3 Biyoplastiğin Geçmiş ve Geleceği

1862'de Alexander Parkes, selüloz bazlı organik bir malzemedan ilk insan yapımı polimeri aslında bir biyopolimer olan "Parkesine" isimli bir biyoplastik üretti. Fransız bilim insanı Maurice Lemoigne, 1926 yılında Bacillus megaterium bakterisinden Polihidroksibutirat (PHB) adlı biyoplastiği başarıyla üretti. Bu, bakterilerden yapılan ilk biyoplastiklerden biriydi. 1990'da Imperial Chemical Industries (İngiltere), biyobozunur bir biyoplastik olan "Biopol"ü geliştirdi. Bu dönemde petrol fiyatlarındaki oynaklık ve çevresel kaygılar nedeniyle biyoplastiklere yönelik ticari talep gelişmeye başladı. Ancak, 1990'ların başlarında birinci nesil bozunur plastikler olarak iddia edilen poliolefin-nişasta malzemelerin, aslında tam olarak bozunmadığı ortaya çıktı. Bu durum, biyoplastik alanında standartların geliştirilmesine ve daha etkili çözümler aranmasına neden oldu. Sonraki yıllarda, evrensel standartlar oluşturuldu, yeni malzemeler keşfedildi ve müşterilere biyoplastiklerin kompostlanabilir olduğunu göstermek için "kompostlanabilir" logosu geliştirildi (Pagev 2021).

Biyoplastikler, dünya genelinde yılda 390 milyon tondan fazla plastik üretiminin yüzde birinden daha azını temsil etmektedir. Ancak, 2020'de Covid-19 salgını nedeniyle plastik üretimi durgunluk yaşamış olsa da, 2021'den itibaren küresel plastik üretimi yeniden artış göstermiştir. Bu artış, daha sofistike uygulamaların ve ürünlerin talebindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Şekil 1.3'te 2022 yılı için biyoplastiklerin küresel üretim kapasiteleri verilmiştir. European Bioplastics ve Nova-

Institute iş birliği ile derlenen en son pazar verilerine göre, küresel biyoplastik üretim kapasitesinin 2022 yılında yaklaşık 2,2 milyon ton seviyesinden 2027 yılında yaklaşık 6,3 milyon tona yükseleceği öngörülmektedir. Biyoplastikler, ambalaj, yiyecek tedarik ürünleri, tüketici elektroniği, otomotiv, tarım/bahçecilik, oyuncak, tekstil ve diğer birçok endüstri segmentinde giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Ambalaj, 2022 yılında toplam biyoplastik pazarının yüzde 48'ine (yaklaşık 1,1 milyon ton) denk gelerek, biyoplastikler için en büyük pazar segmenti olarak öne çıkmaktadır (European Bioplastics). Çeşitlenen ve biyoplastik kullanımı artan segmentler otomotiv-taşımacılık ve yapı-inşaat olarak gözüküyor. Biyoplastiklerin geliştirilen performansları kullanım alanlarını günden güne çoğaltmaktadır.

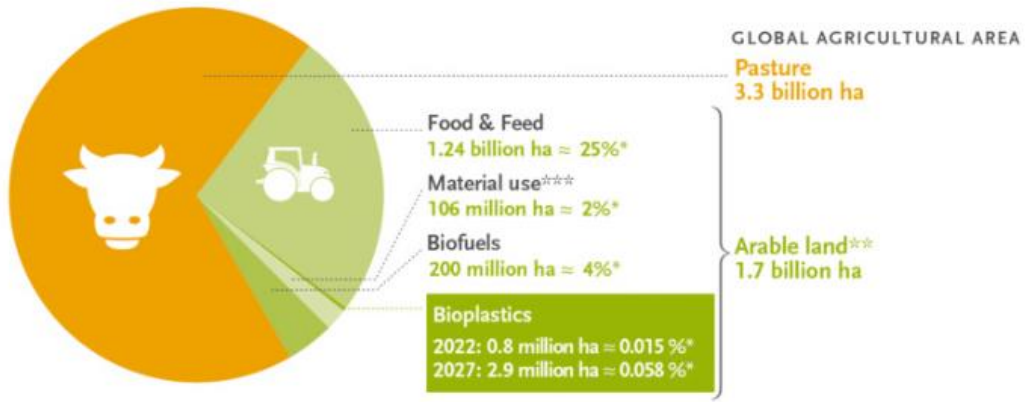


Şekil 1.3: Biyoplastiklerin küresel üretim kapasiteleri 2022 (European Bioplastics)

2026 yılına kadar küresel biyoplastik ve biyopolimer pazar büyüklüğünün 29,7 milyar ABD dolarına ulaşması tahmin edilmektedir. 2013 yılında, biyoplastik sektörü Avrupa'da yaklaşık 23.000 iş fırsatı sağlamıştır. Uygun çerçeve koşullarıyla, bu sayının 2030 yılına kadar on katından fazla artabileceği ve Avrupa'da biyoplastik sektöründe 300.000'e kadar yüksek vasıflı iş imkanı oluşturulabileceği öngörülmektedir (Pagev 2021).

Şekil 1.4'te biyoplastiklerin 2022 ve 2027 yılları için arazi kullanım tahmini verilmiştir. Biyoplastik üretimi için 2022 yılında kullanılan arazi miktarının 0,8 milyon hektar olması tahmin edilmektedir ve bu, 5 milyar hektarlık küresel tarım alanının sadece yüzde 0,015'ine denk gelmektedir. Önümüzdeki beş yıl içinde küresel biyoplastik üretiminde önemli bir büyüme öngörülmektedir ve biyoplastikler için arazi kullanım payı artacak, ancak hala yüzde 0,06'nın altında kalacaktır. Bu durum, gıda ve yem için kullanılan yenilenebilir hammadde ile biyoplastik üretimi arasında bir rekabet olmadığını açıkça göstermektedir (European Bioplastics).

Land use estimation for bioplastics 2022 and 2027



Source: European Bioplastics (2022), FAO Stats (2020), nova-institute (2022), and Institute for Bioplastics and Biocomposites (2019), University of Virginia (2016). Info: www.european-bioplastics.org

*In relation to global agricultural area, ** Including approx. 1% fallow land, ***Land-use for bioplastics is part of the 2% material use

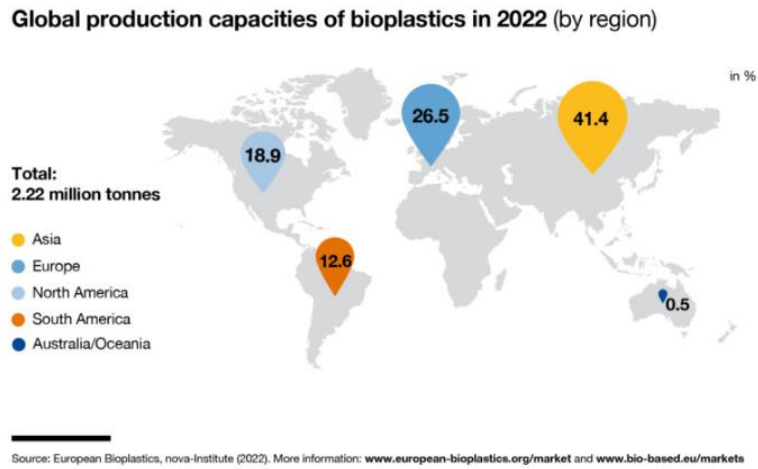
*Source: World plastics production 2021, Plastics Europe, 2022.

Şekil 1.4: Biyoplastiklerin arazi kullanım tahmini 2022 ve 2027

Tarımda öncelik, gıda ve yem üretimine verilmelidir. Biyo bazlı plastik üretimi için kullanılan yenilenebilir hammadde talebi, biyo kütleinin gıda, biyo-yakıt ve diğer endüstriyel alanlarda kullanımına göre oldukça küçüktür. Gelecekte biyo bazlı polimer pazarının hızla büyüyeceği tahmin edilse de, tarımsal pazar üzerindeki etkisi sınırlı olacaktır. Ancak, yenilenebilir hammadde talebinin artması durumunda, biyo kütleinin gıda üretimi ile malzeme ve enerji amaçlı kullanımı arasında bir rekabet kaçınılmaz olabilir. Bu durumda, dengeli bir yaklaşımın benimsenmesi önemlidir. İyi tarım uygulamaları birçok şirketin kaynak kullanım stratejisinin bir parçasıdır ve tedarikçi talimatlarının uygulanmasını içerir. Sürdürülebilirlik belgelendirme planları, biyo kütle kaynağının tüm dünyada sürdürülebilir kullanımına yardımcı olan bir araçtır. Bu planlar, biyo-kütleinin verimli ve çevre dostu bir şekilde kullanılmasını teşvik ederek,

tarımsal faaliyetler ve diğer endüstriyel kullanımlar arasında uygun bir denge sağlamaya yardımcı olabilir (Pagev 2021).

Şekil 1.5'te 2022 yılına ait küresel biyoplastik üretim kapasiteleri verilmiştir. Küresel biyoplastik pazarının, 2019-2024 döneminde yüzde 20'nin üzerinde bileşik yıllık büyüme oranı kaydedeceği öngörülmektedir. Bu büyüme, biyoplastik endüstrisinin hızla gelişmekte olduğunu ve çevre dostu alternatiflere olan talebin arttığını göstermektedir. Avrupa, biyoplastik ambalajlama için önde gelen bir bölgedir. Avrupa Birliği (AB), çevre koruma girişimlerini destekleyerek ve birçok ülkenin biyoplastik ambalajlamayı teşvik etmesiyle önemli bir rol oynamaktadır. Avrupa ayrıca, plastiğin kullanımını azaltma konusunda attığı adımlarla çevreci bir yaklaşım sergilemektedir ve biyoplastik kullanımında öncü bir rol üstlenmektedir. Avrupa'nın biyoplastik kullanımını artırmak için sunduğu teşvikler, biyo bazlı ürünleri kullanan kuruluşlara vergi indirimini gibi önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu tür teşvikler, şirketlerin ve tüketicilerin biyoplastik ürünlere yönelmesini desteklemektedir. Asya, fiili biyoplastik üretimi ve bölgesel kapasite gelişimi açısından önde gelen bir konumdadır. 2018 yılında üretilen biyoplastiklerin yüzde 50'sinden fazlası Asya'da üretilmiştir ve bölge küresel biyoplastik üretim kapasitesinin yaklaşık beşte birini oluşturmaktadır. Sonuç olarak, biyoplastik endüstrisinin hızla büyüdüğü ve çevre dostu ürünlere olan talebin arttığı göz önünde bulundurulduğunda, Avrupa ve Asya'nın küresel biyoplastik pazarında önemli bir rol oynadığı açıktır. Avrupa, biyoplastiklerin yaygın kullanımını teşvik etmek için politika ve teşviklerle destek verirken, Asya üretim kapasitesiyle büyük bir paya sahiptir (Civelek).

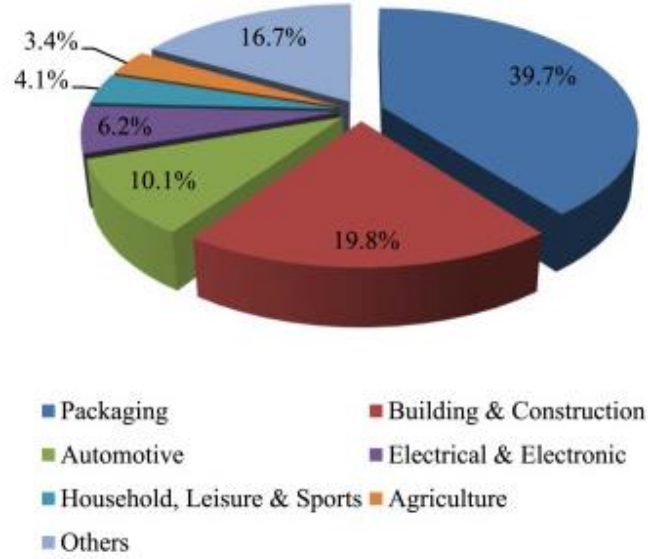


Şekil 1.5: 2022 küresel biyoplastik üretim kapasiteleri (European Bioplastics)

Günümüzde, birçok sektör ve firma, karbon ayak izlerini ve atıkları azaltmaya yönelik çözümler arayışındadır. Bu nedenle, biyoplastikler gibi çevre dostu malzemelere olan talep artmaktadır. Bazı şirketler, kendi üretim süreçlerinde biyoplastikleri kullanırken, bazıları da hazır ürünleri tercih ederek bu çözümleri benimsemektedir. Bu eğilimler, geri dönüşüm alanında yeni bir pazarın oluşmasına katkı sağlamaktadır (Civelek).

Plastik, modern hayatımızın önemli bir parçasıdır ve birçok ölçülebilir faydası vardır. İşlevselliği, çeşitliliği ve yaygın bulunabilirliği sayesinde birçok alanda kullanılmaktadır. AB Avrupa Komisyonu'nun 2018 yılında yaptığı bir çalışma, plastik kullanımının CO2 emisyonlarını azaltmaya yardımcı olabileceğini özellikle otomotiv parçalarında kullanıldığında daha hafif olması nedeniyle belirtmiştir. Aynı zamanda plastik, yalıtım malzemesi olarak kullanıldığında enerji verimliliğini artırabilir. Plastiğin kullanımının önümüzdeki 20 yıl içinde 2016 seviyelerinin (322 milyon ton) iki katına çıkması bekleniyor. Bu durum, Plastics Europe tarafından da teyit edilmiş ve 2017 yılında Avrupa plastik üretiminin bir önceki yıla göre %7,3, küresel olarak ise %3,9 oranında arttığı belirtilmiştir (Matthews ve diğ. 2021).

Şekil 1.6'da sektörlerin plastik kullanımındaki dağılımı verilmiştir. Ellen MacArthur Foundation ve diğ. (2016) tarafından yapılan çalışmalar, plastik ambalajların birçok faydası olmasına rağmen çevre üzerinde ciddi zararlı etkileri olduğunu ortaya koymaktadır (Matthews ve diğ. 2021). Özellikle plastik ambalajların çoğunun tek kullanımlık olması ve geri dönüşümünün zorluğu, ekonomiye büyük değerlerin kaybedilmesine ve çevre kirliliğinin artmasına neden olmaktadır. Plastik ambalajlar için kullanılan malzemenin büyük bir kısmı işlenmemiş fosil hammaddelerden elde edilmektedir ve bu, küresel petrol tüketiminin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Plastik üretiminin gelecekte daha da artmasıyla birlikte, petrol tüketiminin büyük bir payının plastik üretime ayrılacağı öngörülmektedir.



Şekil 1.6: Sektörlerin plastik kullanımındaki dağılımı (Matthews ve diğ. 2021)

Çevre kirliliği açısından, en dikkat çekici sorunlardan biri The Great Pacific Garbage, Kaptan Charles Moore tarafından 1997 yılında keşfedilen bu plastik okyanus enkazı, son yıllarda yapılan tanıtımlarla hükümetlerin ve kamuoyunun dikkatini çekmiştir. Yılda 8 milyon ton plastik atığın okyanuslara sızdığı belirtilmekte ve bu, dakikada bir çöp kamyonuna eşdeğerdir. Önümüzdeki yıllarda bu miktarın iki katına çıkacağı ve 2050 yılına gelindiğinde tekrar iki katına çıkacağı öngörülmektedir (Matthews ve diğ. 2021).

Bu veriler, plastik ambalajların çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin ciddiyetini vurgulamaktadır. Plastik kirliliği, deniz ekosistemlerine, deniz canlılarına ve insan sağlığına zarar vermektedir. Bu nedenle, plastik ambalaj kullanımının azaltılması, geri dönüşümün teşvik edilmesi ve çevre dostu ambalaj seçeneklerinin benimsenmesi gibi adımların atılması önemlidir. Küresel çapta çevre sorunlarıyla mücadele edebilmek için, bireyler, işletmeler ve hükümetlerin ortak çabaları gereklidir.

2018 yılında Avrupa Birliği, çevresel sorunları ele almak ve daha sürdürülebilir bir ekonomi modeline geçiş yapmak amacıyla "Döngüsel Ekonomide Plastikler için Bir Avrupa Stratejisi"ni başlattı. Bu strateji, plastiklerin çevresel etkilerini azaltmayı ve ekonomik kalkınmayı desteklemeyi hedefler (Matthews ve diğ. 2021).

Biyobazlı ürünlerin tanıtımına sürekli destek, Avrupa'nın politika ve iş dünyasındaki karar vericileri için teşvik edici bir stratejidir. Biyobazlı ekonomi üzerine yapılan araştırmalar, çeşitli AB programları tarafından desteklenen bir dizi ulusal hükümetin yanı sıra özellikle "Horizon 2020" ve halefi "Horizon Europe" gibi AB programları tarafından desteklenmektedir. Biyoplastik çözümlere yönelik giderek artan sayıda büyük markanın katılımıyla, pazar penetrasyonu olumlu bir seyir izlemektedir. Procter & Gamble, Danone, Puma, Lego, IKEA, Tetra Pak, Heinz ve Toyota gibi markalar ve marka sahipleri, Avrupa'da büyük ölçekli ürünleri tanıtarak biyoplastik kullanımını yaygınlaştırmışlardır. Bu yeni ürünler, farklı biyoplastik malzemelerin piyasaya sunulmasıyla birlikte, biyoplastiklere ilişkin farkındalığı ve bilgi düzeyini önemli ölçüde artıracaktır. Bu da biyoplastik malzemelerin kalitesinin belirginleşmesine ve kabul görmesine katkı sağlayacaktır. Artan biyoplastik hacimleriyle birlikte, üretim maliyetleri geleneksel malzemelerle daha uyumlu hale gelerek biyoplastiklerin daha rekabetçi bir seçenek haline gelmesini sağlayacaktır (Pagev 2021). Bu durum, biyoplastiklerin yaygınlaşmasını ve geleneksel plastiklere olan talepte değişikliklere yol açabilir. Büyük markaların biyoplastik çözümlere yönelmesi, çevresel kaygıların arttığı ve sürdürülebilirlik konusunun daha önemli hale geldiği bir dönemde, plastik endüstrisinde önemli bir dönüşümün işareti olarak görülmektedir.

Plastik stratejisinde belirtilen önemli bir gereklilik, 2030 yılına kadar AB pazarında sunulan tüm plastik ambalajların ya yeniden kullanılabilir olması ya da uygun maliyetli bir şekilde geri dönüştürülebilir olmasıdır. Bu adım, plastik atıklarının azaltılmasını ve döngüsel ekonominin teşvik edilmesini amaçlamaktadır. Böylece, plastiklerin çevresel etkileri en aza indirgenir ve sürdürülebilirlik hedefleri için önemli bir adım atılmış olur. Ancak, mevcut durumda, gıda ambalajlarının büyük bir kısmı, uygun maliyetli bir geri dönüşüm sürecine sahip olmayan çok katmanlı plastiklerden oluşmaktadır. Bu durum, sürdürülebilir bir plastik döngüsü hedefine ulaşma çabalarında önemli bir engel olarak karşımıza çıkmaktadır. Plastiklerin gıda endüstrisindeki rolü, gıda güvenliğini koruma, raf ömrünü uzatma ve gıda israfını azaltma gibi önemli katkılar sağladığı gözlemlenmiştir. Ancak, mevcut durumda, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan çok katmanlı plastik ambalajların geri dönüşümü mümkün değildir ve aynı düzeyde koruma sunacak alternatifler henüz geliştirilememiştir. Gıda ambalajlarının önemli bir kısmı, gıdaların optimum raf

ömrüne ulaşması ve bozulmasının önlenmesi amacıyla farklı plastik polimerlerin bir araya getirildiği çok katmanlı ambalajlardan oluşmaktadır. Ancak, Dilkes Hoffman ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmalar, bu tür çok katmanlı ambalajların geri dönüşüm için özel bir zorluk teşkil ettiğini ve şu anda geri dönüştürülemeyen ve doğada bozunmayan yapıda olduklarını belirtmektedir. Bu durum, plastik atıkların çevre üzerindeki olumsuz etkilerini vurgulamaktadır. Geleneksel çok katmanlı plastik ambalajlar, doğada yıllarca kalarak çevre kirliliğine yol açmaktadır. Ancak, Dilkes Hoffman ve diğ. (2018), yüksek bariyerli ve biyolojik olarak bozunabilen yeni nesil çok katmanlı gıda ambalajlarının umut verici bir çözüm olabileceğini öne sürmektedir (Matthews ve diğ. 2021).

Buradan anlaşıldığı gibi günümüz plastik atıkları zaten çevre kirliliği ve canlı hayatı tehlikesi gibi birçok sorunu ortaya çıkarmışken önümüzdeki 20 yılda 2-10 katı kirlilik oluşturması beklenmektedir. Gıda ambalajı plastik kullanımında önemli yere sahip olduğu için yeni geliştirilen biyoplastikler ekseri bu alana yönelmektedir.

Ambalajlama, gıda bozulmasının temel nedenlerinden biri olan mikroorganizmalardan kaynaklanan bozulmanın önlenmesinde hayati bir rol oynamaktadır. Lee (2010) yaptığı çalışmaya göre, çok katmanlı plastik poşetler günümüzde gıda ambalajında önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin aseptik ambalajlar, dekontamine edilmiş gıdayı kapalı bir ortamda muhafaza ederek mikroorganizmaların bulaşmasını önler. Çok katmanlı plastik ambalajlar, farklı gıda türlerinin çeşitli gereksinimlerini karşılamak ve mikrobiyal büyümeyi önlemek için kolayca uyarlanabilme özelliğine sahiptir. Örneğin, kuru gıdalar düşük su aktivitesi kullanarak mikrobiyal büyümeyi engeller ve bu tür gıdaların ambalajında, nem transferini önleyen bir su buharı bariyeri içeren plastik ambalajlar tercih edilebilir. Aynı zamanda, bazı gıdalar gaz, uçucu madde veya ışık geçirgenliğine karşı bariyerler gerektirebilir. Çok katmanlı plastik ambalajlar, bu tür ihtiyaçlara etkili çözümler sunabilir. Örneğin, gaz bariyeri içeren plastik ambalajlar, gıdaların oksijene maruz kalmadan daha uzun süre tazeliğini korumasına yardımcı olabilir (Matthews ve diğ. 2021). Bu şekilde, çok katmanlı plastik ambalajlar, farklı gıdalar için uygun özellikleri sağlayarak gıdaların raf ömrünü artırmak ve mikrobiyal kirlenmeyi önlemek için önemli bir araç olarak kullanılabilir. Ancak, çevresel kaygılar göz önünde bulundurularak, ambalajlama alanında çevre dostu ve sürdürülebilir alternatiflerin de

araştırılması ve tercih edilmesi önemlidir. Biyoplastiklerin bazılarının su tutma özellikleri onları ambalaj için potansiyel sahibi yapar çünkü ambalajlarda su bariyeri olan malzemeler kullanılır. Selülozda hidrofilitir. Ayrıca gıda ambalajlarında yüksek mekanik dayanım aranmaz.

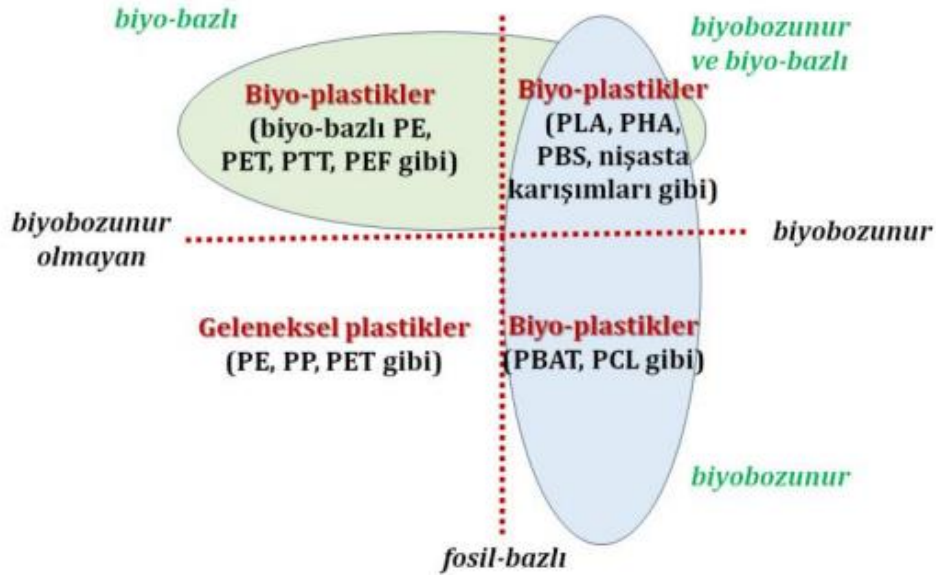
Biyopolimerler, petrokimya kökenli kaplamalardan ziyade kağıt kaplamalarında kullanım için daha sık tercih edilebilir hale gelmiştir (Civelek).

1.4 Biyobozunurluk

Biyobozunur, doğada mikroorganizmaların (bakteriler veya mantarlar gibi) biyolojik faaliyetleri sayesinde çevreye zarar vermeden doğal olarak parçalanabilen bir özelliğe sahip maddeleri tanımlar. Bu parçalanma veya ayrışma süreci, çevreye zararlı kalıntılar bırakmadan gerçekleşir ve ekolojik açıdan oldukça önemlidir. Biyobozunur materyaller, doğada kendi başlarına ayrışabilirler ve çevreye zarar vermeden toprakla bütünleşebilirler. Bu özellik, organik atıkların ve ürünlerin çevreyi kirlenme riskini minimize eder ve doğal döngüye geri dönüşünü sağlar. Özellikle plastik atıklar gibi biyobozunur olmayan maddelerin çevre kirliliğine yol açtığı günümüzde, biyobozunur malzemeler bu yönleriyle çevre dostu bir seçenek olarak önem kazanmaktadır. Biyobozunur malzemelerin doğal çevrede parçalanabilmesi için iki ana yol vardır: oksijenli ve oksijensiz biyolojik ayrışma. Oksijenli biyolojik ayrışma, maddelerin doğada bulunan oksijenle birlikte mikroorganizmalar tarafından parçalanmasını içerir. Oksijensiz biyolojik ayrışma ise ortamda oksijenin bulunmadığı durumlarda gerçekleşir ve yine mikroorganizmaların etkisiyle ayrışma sağlanır. Her iki süreç de doğal çevreye zarar vermeden, organik maddeleri temel bileşenlerine dönüştürerek gerçekleşir. Biyobozunur malzemelerin tercih edilmesi, çevre üzerinde olumlu etkileriyle sınırlı kalmaz. Bu tür malzemelerin kullanımı, atık yönetim süreçlerini kolaylaştırır ve geri dönüşüm çabalarını destekler. Ayrıca, biyobozunur ürünlerin tarım ve bahçecilik gibi alanlarda gübre olarak kullanılması, toprağın verimliliğini artırarak sürdürülebilir bir tarım uygulamasının teşvik edilmesine yardımcı olur. Sonuç olarak, biyobozunur özelliğe sahip materyallerin çevre dostu ve ekolojik açıdan önemli olduğu açıktır. Bu tür malzemelerin yaygın kullanımı, çevre kirliliğinin azaltılmasına ve doğal döngünün korunmasına katkı sağlayacaktır. Bu

nedenle hem bireyler hem de endüstriler olarak biyobozunur ürünlere yönelik tercihimizi artırarak gelecek nesiller için daha yaşanabilir bir çevre bırakabiliriz (Ekolojist.net).

Şekil 1.7’de yaygın biyoplastiklerin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin sınıflandırılmasını gösteren şekil verilmiştir. Bir malzeme, bitkisel kaynaklardan elde edildiğinde veya çevrede bulunan mikroorganizmalar tarafından doğal maddelere dönüştürülebildiğinde, biyo-bazlı veya biyolojik olarak parçalanabilir diye adlandırılabilir ve bu durumda biyoplastik olarak kabul edilir. European Bioplastics (2017), biyoplastikleri üç ana gruba ayırmaktadır: 1-Biyo-bazlı veya kısmen biyo-bazlı, PE, PP veya PET gibi biyolojik olarak parçalanamayan plastikler ve PTT veya TPC-ET gibi biyo-bazlı teknik performans polimerleri; 2-PLA ve PHA veya PBS gibi hem biyo-bazlı hem de biyolojik olarak parçalanabilen plastikler; 3-PBAT gibi biyolojik olarak parçalanabilen fosil bazlı plastikler (Matthews ve diğ. 2021). Günümüzde polisakkaritlerden üretilen selüloz ve nişasta bazlı biyoplastikler 2. gruba yani hem biyo-bazlı hemde biyolojik olarak parçalanabilen plastikler grubundadır ve hem üreticilerin hem de bilim insanlarının çalışmaları açısından popüler olan malzemelerdir.



Şekil 1.7: Yaygın biyoplastiklerin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin sınıflandırılması (Matthews ve diğ. 2021)

“Biobased plastics (biyo-bazlı)” terimi, tamamen biyolojik ve geri dönüştürülebilir kaynaklardan üretilen plastikleri ifade ederken, ayrıca "Biodegradable (Biyolojik olarak çözünebilir) " plastikler de bulunmaktadır. Birçok biyoplastik, hem biyobazlı hem de biyolojik olarak çözünebilir özelliklere sahiptir. Biobased (biyo-bazlı) plastiklerdeki temel odak noktası, petrol bazlı kaynakların yerine yenilenebilir kaynakların kullanılmasıdır, örneğin selüloz. Diğer taraftan, Biodegradable (Biyolojik olarak çözünebilir) plastikler, bertaraf yöntemlerine göre sınıflandırılır. Bu plastik türleri mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir ve sonuç olarak bu plastik malzeme mikroorganizmalar tarafından CO₂, su ve biyokütle olarak ayrıştırılır.

Her Biobased (biyolojik kaynaklı) plastik Biodegradable (doğada çözünebilir) olmak zorunda değildir. Yani, bir plastik malzemenin biyolojik kaynaklı olması, aynı zamanda doğada çözünebilir olduğu anlamına gelmez. Ayrıca, her Biodegradable (doğada çözünebilir) plastik, biyolojik kaynaklı olmak zorunda değildir. Bu nedenle, bir biyolojik kaynaklı plastik ürününün aynı zamanda doğada çözünebilir olması veya tersinin doğru olduğunu söylemek doğru değildir. Özellikle ambalaj sektöründe bir zamanlar sıkça kullanılan "oxo-biodegradable" veya "oxo-degradable" olarak bilinen ve genellikle PE, PP veya PET bazlı ürünler, belli bir zaman diliminde doğada çözünebildiği iddia edilen petrol bazlı plastik türleridir (Civelek).

Avrupa Parlamentosu ve Konseyi tarafından 5 Haziran 2019'da kabul edilen 2019/904 sayılı AB direktifi, oxo-çözünür plastik ürünlerin üretimini ve kullanımını yasaklamıştır. O yıllarda zararlı olup olmadığı çok kez tartışılan ve bazı kurumlar ve kişiler tarafından bile zararsız olduğu iddia edilebilen oxo-biyobozunur plastikler doğada hızlıca çözünmektedir. Bu çözünme sonucunda farklı kimyasallar doğada, özellikle okyanuslarda mikroplastik olarak ekosisteme tekrar karışmaktadır. Doğadaki canlıların bu mikroplastikleri besinlerle birlikte almasıyla hem doğadaki canlılar hem de dolayısıyla insanlar zarar görmektedir. Bu nedenle yasaklanmıştır. Bu durum bozduğunda besin zincirine zararsız karışabilen biyobazlı biyoplastiklerin araştırılması, üretimi ve geliştirilmesinin önemini iyi ifade etmektedir.

Biyoplastik malzemelerin biyobozunurluğu, fiziksel ve kimyasal yapısından büyük ölçüde etkilenir. Ayrıca, bu malzemelerin biyobozunurluğu üzerinde çevre koşulları da önemli bir rol oynar (Kuz 2017). Çevre koşulları arasında ortam pH'sı,

nem seviyesi, oksijen oranı ve sıcaklık gibi faktörler yer almaktadır. Bu koşullar, biyoplastiklerin doğada ne kadar sürede çözüneceğini ve çevreye geri döneceğini belirlemek açısından büyük öneme sahiptir. Biyoplastikleri oluşturan organik yapılar, mikroorganizmaların yardımıyla mineralleşerek karbondioksit, su ve biyokütle şeklinde dönüşür. Eğer işlem anaerobik (oksijensiz) koşullar altında gerçekleşiyorsa, metan da oluşabilir.

Kompostlanabilir plastikler, endüstriyel kompostlama tesislerindeki kontrollü koşullarda (sıcaklık, oksijen ve nem gibi) biyo-bozunma sürecine uğrayan plastiklerdir. Bu tesislerde, anaerobik kompostlama koşulları altında metan oluşumu engellenir ve sadece su ile karbondioksit gazı oluşur. Bu özelliği sayesinde, çevre üzerindeki olumsuz etkiler azaltılır ve plastik atıkların daha çevre dostu bir şekilde bertaraf edilmesine katkı sağlanır (Pagev 2021).

Kompostlama, bir dizi biyoplastik için çevresel etkisi minimum düzeyde olan ve geri dönüşüm alternatifi olarak ortaya çıkan bir yöntemdir. Ancak, Payne ve diğ. (2019) tarafından belirtildiği gibi, kompostlama koşulları doğası gereği karmaşıktır ve nem, havalandırma ve pH gibi farklı faktörlere bağlıdır. Bu nedenle, kompostlamanın başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için uygun toplama ve geri kazanım altyapısının mevcut olması önemlidir (Matthews ve diğ. 2021).

Avrupa Birliği, gelecekte üye ülkelerinin organik atıkları ayrı olarak toplamasını ve bunları kompostlama yöntemiyle bertaraf etmesini hedeflemektedir. Ancak günümüzde Avrupa'da, kompostlanabilir atıkların yalnızca %30'u diğer atıklardan ayrılarak toplanmakta ve işlenmektedir. Birçok ülke hala bu atıkları kompostlamak yerine diğer çöp türleriyle aynı alana gömmektedir. Eğer Avrupa ülkeleri organik atıkları ayrı olarak toplayıp kompostlasaydı, atık bertarafından kaynaklanan sera gazı emisyonlarında %30'luk bir azalma sağlanabilirdi (Pagev 2021).

Ürün ve malzemelerin organik geri dönüşüme uygun olması için, Avrupa normu EN 13432'nin sıkı kriterlerini karşılamaları gereklidir. Bu norm, endüstriyel kompostlanabilirlik için belirlenmiş olan standartları içerir. Başarılı bir sertifikasyon sürecinden sonra, bu ürünlerin ve materyallerin 'kompostlanabilir' olarak etiketlenmesine ve bunun reklamının yapılmasına izin verilir. Kompostlama, aerobik

(oksijenli) koşullar altında 6-12 haftalık bir zaman diliminde gerçekleşir. Endüstriyel ürünlerin kompostlanması genellikle kontrollü koşulların (örneğin sıcaklık, nem, havalandırma) sağlandığı endüstriyel kompostlama tesislerinde gerçekleşir. Bu işlemde, kompostlanabilir polimerler, bakteri, mantarlar ve enzimler gibi mikroplar tarafından "sindirilir", yani bu mikroorganizmalar, polimerlerin zincir yapısını beslenme kaynağı olarak kullanır. Sonuç olarak, bu süreçte polimerlerin çoğı parçalanır ve biyolojik olarak parçalanabilir hale gelir. Elde edilen son ürünler arasında su, karbondioksit (CO₂) ve bir miktar biyo kütle bulunur (Pagev 2021). Ayrıca evde kompostlama seçeneğı mevcut olup günümüz şartlarında tavsiye edilmemektedir.

EN 13432'ye uygun ürünler için iyi bilinen bir işaret olan "Fide Etiketi", bu ürünlerin organik geri dönüşüm için uygun olduğunu ve başarıyla kompostlanabileceğini gösterir. Avrupa'da, ambalaj ve plastik atıkların kompostlama uygulamalarında biyo-bozunurluğa dair talepler ve özellikler, EN 13432 ve EN 14995 numaralı standartlarla belirlenmiştir. Bu standartlar, biyo-bozunur plastiklerin belirli özellikleri ve çevresel etkileri hakkında yönergeler içerir ve biyo-bozunurluğunu sertifikalandırmaya yardımcı olur. Atık işleme tesislerinin sorunsuz bir şekilde çalışmasını sağlamak için, sadece resmi kompostlama standartlarına uygun ve ilgili tesisin gereksinimlerini karşılayan plastik atıkların kompostlama veya çürütme yığınlarda bulunması önemlidir. Bu şekilde, biyo-bozunur plastiklerin doğru bir şekilde ayrıştırılması ve çevreye zarar vermeden doğal olarak parçalanması sağlanır. GreenPla, AS 4736 ve ASTM D6400 gibi diğerk uluslararası standartlar da kompostlama süreçleriyle ilgili olarak kullanılan diğerk standartlardır. Bu standartlar, farklı ülkelerdeki plastik endüstrileri ve atık yönetimi tesisleri için rehber niteliğı taşıır ve biyo-bozunur plastiklerin etkili bir şekilde kompostlanması için uygun yöntemleri belirlemeye yardımcı olur (Pagev 2021).

Bu tezde amaç hem biyolojik olarak doğada kendiliğinden zararsız olarak çözünebilen, hem de biyobazlı bir hammadde üretmektir. Bu tezde doğada bozunması incelenmeyecektir. Hammadde yeterli mekanik özellikleri sağladıktan sonra nihai ürüne dönüşmeden önceki aşamada bozunma testi başlayabilir.

1.5 Selüloz

Son otuz yılda polisakkaritler, endüstride geniş bir kullanım alanına sahip önemli polimerler haline gelmiştir. Polisakkaritler, polimerik karbonhidratlardır ve enerji depolayabilirler, basit şeker monomerlerin doğrusal veya dallanmış yapıda polimerleridir. Bu monomerler (monosakkaritler), birbirlerine O-glikosidik bağlarla bağlanmışlardır. Polisakkaritlerin fiziksel özellikleri, monosakkarit kompozisyonundaki farklılıklar, zincir yapıları ve molekül ağırlıkları tarafından belirlenir; bunlar çözünürlük, jelleşme ve yüzey durumu gibi özellikleri içerir. Nişasta ve selüloz, en tanınan polisakkaritlerdir. Nişasta, glikoz monomerlerinin kovalent alfa bağlarıyla bir araya gelerek oluşturduğu uzun zincirlerden meydana gelirken, selüloz aynı monomerlerin kovalent beta bağlarıyla birleşerek oluşturduğu uzun zincirlerden meydana gelir. İnsan vücudundaki enzimler alfa bağlarını kırabilirken, beta bağlarını kıramazlar; bu nedenle nişasta sindirilebilirken selüloz sindirilemez (Beşergil).

Selülozun sahip olduğu hidroksil (OH) grupları, güçlü hidrojen bağları oluşturarak biyoplastik matrisiyle etkileşime girer. Bu etkileşim, biyoplastiğin mekanik özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olur.

Selüloz, bitkilerin hücre duvarlarında bulunan doğal bir polisakkarittir ve dünyadaki en yaygın biyopolimerdir. Yaygın olması nedeniyle ucuzdur. Selüloz yapısı gereği mekanik ve kimyasal özelliklerde diğer doğal karbon kaynaklarına göre üstün özellikler sergiler. Selüloz modifikasyonlara hızlı ve etkili cevaplar verir. Örneğin selüloz içerisinde amorf ve kristal bölgeler bulunmaktadır. Saf selülozda kristallik derecesi %60 seviyesindeyken, aynı saf selülozdan basit proseslerle elde edilen selüloz nanokristalin kristallik derecesi %80 seviyesine çıkmaktadır. Bitkisel kaynağından selüloz elde ederken asit kullanılabilir. Asit selülozun yapısını değiştirir ve korozyon dayanımını düşürür. Fakat asit kullanırken ultrasonda kullanılırsa etkiler yok denecek hale gelir. Ayrıca selüloz kompozit yapısına uygundur. İçerisine doğru miktarlarda eklenen takviye malzemeleriyle birlikte mekanik özellikleri artar. Selüloz ve modifiye selüloz ürünleri takviye malzemesi olarak tercih edilebilmektedir. Bu çalışmada matris malzeme olarak kullanılacaktır.

Selüloz, bitki hücre duvarlarında ortak bir malzeme olarak 1838 yılında Anselm Payen tarafından keşfedilmiştir. Günümüzde bitki liflerinden elde edilen

selüloz, mevcut olan en bol yenilenebilir polimer kaynağıdır. Bu özelliği nedeniyle çevre dostu ve biyouyumlu ürünlere yönelik artan talebi karşılayabilecek neredeyse sonsuz bir hammadde kaynağı olarak kabul edilmektedir. Selüloz, yüksek kristalli yapısı nedeniyle suda veya yaygın organik çözücülerde çözünmeyen bir polimerdir. Bu özelliği, selülozun doğal ve stabil bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Aynı zamanda selüloz, mekanik mukavemet ve su direnci özellikleri konusunda güzel sonuçlar vermektedir (Khalil ve diğ. 2016).

Selüloz, yeryüzünde en bol bulunan biyokütle olarak dikkat çeker ve çeşitli büyüleyici yapı ve özelliklere sahip, toksik olmayan, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve düşük maliyetli bir malzemedir (Lee ve diğ. 2021).

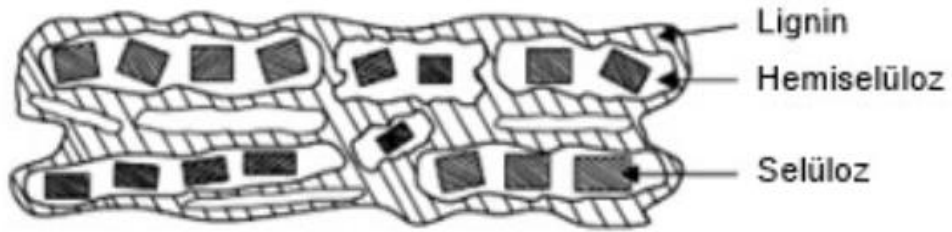
Lignoselülozikler (LC), Selülozun, hemiselülozun ve ligninin bir arada olduğu odun kaynaklı sert bir hammaddedir. Bir biyokütledir. Bu yapıdan selülozu elde etmek için bir dizi ön proses gerekmektedir. Lignoselülozik malzemelerin ön işlemleri, hammaddenin uygun bir duruma getirilmesini amaçlayan çeşitli operasyonları içerir. Örneğin, şeker kamışının küspe (bagasse) haline dönüştürülmesi veya mikroorganizmalarla şartlandırma gibi yöntemler kullanılabilir. Bu operasyonlar, fiziksel, fizyokimyasal, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle yapısal değişiklikler sağlar.

Tablo 1.2’de lignoselüloz biyokütlelerin bileşimleri verilmiştir. Diğerleri kısmı ekstraktifler, pektinler, proteinler ve inorganik maddelerdir. En yüksek selüloz oranı atık kağıtlardadır ve hemiselüloz, lignin ve diğer bileşenler açısından daha temizdir.

Tablo 1.2: Lignoselülozik (LC) biyokütle kaynakları ve bileşimleri (% kuru ağı.) (Beşergil)

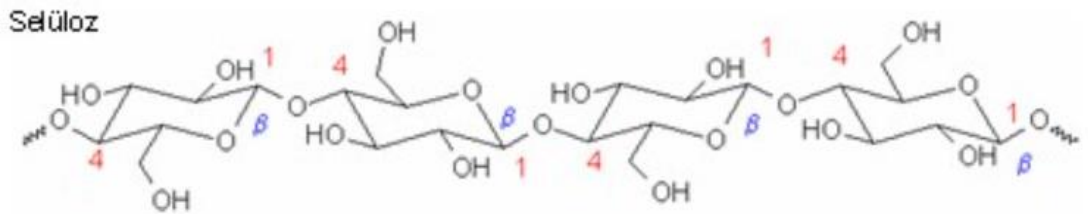
Lignoselülozik (LC) biyokütle	Selüloz %	Hemiselüloz %	Lignin %	Diğerleri %
Zirai kalıntılar	37-50	20-50	5-15	12-16
Sert odun	45-47	25-40	20-25	0.80
Yumuşak odun	40-45	25-29	30-60	0.50
Otlar	25-40	35-50		-
Atık kağıtlar	50-70	12-20	6-10	-

Şekil 1.8’de fiber hücre duvarında selüloz, hemiselüloz ve lignini gösteren şekil verilmiştir. Bitkisel fiberler, kabuk (bast) fiberleri, yaprak veya sert fiberleri, tohum, meyve, odun, tahıl kalıntıları ve diğer otsu fiberlerden oluşur. Tüm bu bitkisel bazlı fiberler, doğal fiberlerdir ve lignoselülozik yapıya sahiptirler. Bu yapı içerisinde selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin ve wakslı maddeler bulunur. Lignoselülozik biyokütle, küresel biyokütlenin bir parçasıdır ve yenilenebilir organik maddelerden oluşur. Bu odunsu madde, bulunduğu çevresel koşullara bağlı olarak farklı miktarlarda selüloz, hemiselüloz ve lignin içerir.



Şekil 1.8: Fiber hücre duvarında selüloz, hemiselüloz ve lignin (Beşergil)

Selüloz, bitki hücrelerinin duvarlarında bulunan bir polisakkarittir. Yüzlerce β (1-4) bağlı D-glikoz birimlerinin bir araya gelerek uzun ve düz polimerik zincirler oluşturduğu bir yapıya sahiptir. Bu peş peşe selüloz zincirleri, hidrojen bağlarıyla birbirlerine sıkıca bağlanarak kuvvetli bir yapı meydana getirirler. Bu hidrojen bağları ve moleküller arasındaki kuvvetli etkileşimler, selülozun kristalin bir yapıda olmasını sağlar (Beşergil). Şekil 1.9’da selülozun molekül yapısını gösteren görsel verilmiştir.



Şekil 1.9: Selülozun molekül yapısı (Beşergil)

Selülozun kristalin yapıda olması, ona dayanıklılık ve mekanik direnç kazandırır. Bu özellikleri sayesinde selüloz, bitki hücrelerinin yapısal destek sağlamasına ve güçlü bir yapıya sahip olmasına katkıda bulunur. Ayrıca, selülozun bu özellikleri, endüstriyel uygulamalarda da tercih edilmesine imkân tanır. Selüloz, kağıt,

karton, tekstil, biyoplastik ve diğerk birçok ürünün üretiminde kullanılan önemli bir hammaddedir.

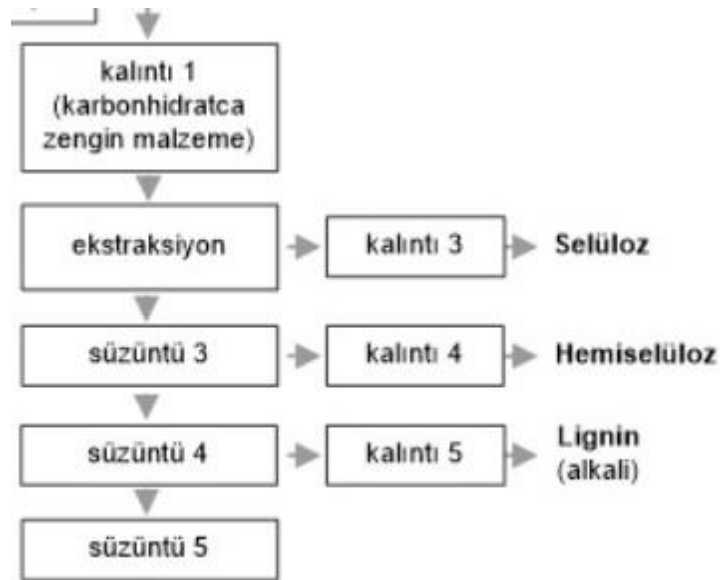
Hemiselüloz, selüloz gibi bitki hücrelerinin duvarlarında bulunan dallanmış bir polimerdir. Sert odunsu ve yumuşak odunsu bileşiklerin heterojen bir karışımıdır. Hemiselüloz, 5 veya 6 karbonlu şeker birimlerini içerir. Suda çözünmez, ancak bazı çözeltilerde çözünebilir. Selülozun bir formu olmayıp, 5 ve 6-karbon halkalı şekerlerin kombinasyonundan oluşan bir polisakkarit grubudur. Hemiselüloz, çok hidrofilik bir yapıya sahiptir ve alkali çözeltilerde çözünür, asitlerde kolaylıkla hidrolize olabilir. Hemiselüloz, selülozdan üç yönden farklılık gösterir. İlk olarak, selüloz sadece β (1-4) bağlı D-glukopiranosil birimlerini içerirken, hemiselülozda birkaç farklı şeker birimi bulunur. İkinci fark, hemiselülozda kristal olmayan yapıya neden olan pendant yan grupların varlığı ve zincir dallanmasıdır; bununla birlikte, selüloz doğrusal bir polimerdir. Diğer bir fark ise selülozun polimerizasyon derecesinin (DP) hemiselülozdan 10-100 kat daha yüksek olmasıdır. Hemiselülozlar, selüloz mikrofibrilleri için bir destek matrisi görevi yaparlar. Hemiselüloz molekülleri, selüloz fibrilleriyle hidrojen bağı oluşturarak, fiber yapıda çimento gibi bir görev üstlenir. Lignin ve pektin ise selüloz ve hemiselülozdan oluşan ağ yapısına eşleşerek, molekülleri bir arada tutan yapıştırıcı özellik gösterir. Bu yapıştırıcı etki, fiberin kuvvetini ve yoğunluğunu artırır (Beşergil). Bu yapı, bitki hücre duvarının dayanıklı ve güçlü olmasını sağlar.

Lignin, bitkilerde hücre çeperi içerisinde bulunan ve selülozla birlikte bitkinin odunsu yapısını ve dayanıklılığını sağlayan bir bileşiktir. Kağıt yapımında direkt olarak kullanılmaz, ancak kağıt üretimi sırasında yan ürün olarak ortaya çıkar. Özellikle 2. ve 3. sınıf kâğıtlarda (örneğin, teksir kağıtları ve saman kağıtları gibi sarı renkli kağıtlarda) bol miktarda bulunur. Ancak zamanla lignin, kağıdın ömrünü kısaltarak bozunur. Bitki dokuları, karbonhidratların yanı sıra lignin adı verilen bu amorf ve polimerik maddeyi içerirler. Olgun ağaç dokusunda, lignin miktarı %18 ila %38 arasında değişebilir. Aynı zamanda, ot ve çimen gibi bitkilerde de farklı oranlarda lignin bulunur. Canlı bitkilerde, ligninin biyolojik rolü, hücre duvarının selüloz ve diğer karbonhidratlarla güçlü bir direnç ve dayanıklılığa sahip bir doku oluşturmasını sağlar. Lignin, diğer iki doğal polimer olan karbonhidratlar ve proteinlerden kimyasal özellikleri bakımından oldukça farklıdır. Örneğin, ağaç ligninleri genellikle aromatik

bir yapıya sahiptir ve yaygın çözücülerde kolayca çözünmezler. Ayrıca, monomer üniteleri hidrolize olamaz ve diğer doğal polimerlerin düzenli yapısına sahip değildirler. Bu özellikler, lignin yapısıyla çalışmayı oldukça zorlaştırır.

Pektin, çoğunlukla bitki hücre duvarlarında ve kısmen orta lamellerde bulunan bir heteropolisakkarittir. Şeker ve asitlerle etkileşime geçerek jel haline gelebilen bir yapıya sahiptir ve bitkilere esneklik kazandıran bir bileşendir. Pektin, kompleks bir anyonik polisakkarittir ve iskelet yapısı, β -1,4-bağlı D-galakturonik asit birimlerinden oluşan dallanmamış zincirlerden oluşur. Diğer karbonhidrat kısımlar ise bu iskeletteki uçlara bağlanmıştır (Beşergil).

Selülozun saf olarak üretilmesi için selülozun, hemiselüloz ve ligninden ayrıştırılması gerekmektedir. Prof. Dr. Bilsen Beşergil ‘‘Biyopolimerler’’ adlı bloğunda (Beşergil) iyonik sıvıda çözme yöntemiyle küspe fraksiyonlama metodu ile selüloz, hemiselüloz ve lignin üretimi için oluşturduğu şemanın bir kısmı aşağıdaki Şekil 1.10’da verilmiştir. Bu çalışmada da aynı şekilde selüloz, hemiselüloz ve lignin katmanlı olarak çökelmiştir. Selüloz üstten ekstraksiyon yöntemi ile alınıp kullanıma hazır hale gelmiştir. Bu işleme ‘‘Materyal ve Yöntem’’ bölümünde bahsedilecektir.



Şekil 1.10: Selüloz, hemiselüloz, lignin eldesi örneği (Beşergil)

Saf selüloz, farklı mekanik özelliklere sahip çeşitli formlarda bulunmaktadır. Bu çeşitlilik, selülozun parçacıklarının şekli, boyutu ve kristallik derecesi arasındaki farklılardan kaynaklanmaktadır (Khalil ve diğ. 2016). Selüloz kaynağından

hemiselüloz, lignin ve diğer bitkisel kaynaklı bileşiklerden ayrıştırılıp elde edildikten sonra ayrışmada kullanılan prosese göre çeşitli formlarda elde edilir. Saflaştırılmış selülozlar; mikrokristalin selüloz, nanokristalin selüloz, selüloz mikrofibril ve selüloz nanofibril şekillerinde oluşabilir.

Bakteriyel selüloz, özel bir bakteri türü olan *Acetobacter Xylinum* tarafından üretilir ve bitkisel bazlı selülozdan farklıdır. Bakteriyel selüloz, %85 gibi daha yüksek kristaliniteye sahiptir. Ayrıca, bakteriyel selüloz nanofibrilleri, yüksek modülü (~100 GPa), yüksek kuvveti (~2 GPa) gibi üstün mekanik özelliklere sahiptir. Lineer genleşme katsayısı (LCTE) değeri düşüktür, yani sıcaklık değişikliklerine karşı daha az tepki verir. Bakteriyel selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin ve wax gibi diğer bitkisel hücre duvarı bileşenlerini içermez. Bu nedenle, doğal bir ağ yapıya sahip olup önemli bir mühendislik malzemesidir. Bakteriyel selüloz, polimer kompozitlere eklenerek yüksek modül, yüksek kuvvet, düşük yoğunluk ve yapıştırıcı özellikler gibi avantajlar kazandırır. Bakteriyel selüloz üretiminde kullanılan tipik karbon kaynakları arasında glikoz, fruktoz, sakkaroz, melas ve gliserin gibi şekerli alkoller yer alır (Beşergil). Fakat üretiminde kullanılan karbon kaynaklarının maliyetinin yüksek olması nedeniyle kullanımı sınırlıdır.

Selüloz türevleri, dünya pazarında en yaygın olanlar selüloz eterlerdir. Bu selüloz eterler arasında karboksimetilselüloz (CMC), hidroksipropilselüloz (HPC), siyanoetilselüloz (CEC), etilselüloz (EC), metilselüloz (MC), hidroksietil-selüloz (HEC), hidroksipropilmetilselüloz (HPMC), karboksimetilhidroksietilselüloz (CMHEC) gibi çeşitli türler bulunur. Selüloz eterler oldukça çok yönlü kullanıma sahip maddelerdir. Örneğin, sertleştirici, termal jelleştirici, yüzey aktif madde, film oluşturucu ve yapıştırıcı gibi çeşitli amaçlarla kullanılırlar. Bu selüloz eterler kinetik ve termodinamik olarak kararlıdır, kolayca hazırlanabilirler ve karakterize edilebilirler. Bu özellikler sayesinde selüloz eterler, farklı sektörlerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Örneğin, farmasötik, kozmetik, gıda, kağıt, boya, tekstil, inşaat ve yapıştırıcı gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılırlar (Beşergil). Selüloz eterler genellikle katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Kimteks).

2. LİTERATÜR TARAMASI

Polimerler, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından meydana geldikleri monomerlerden önemli ölçüde farklılık gösterirler. Bu önemli malzemelerin kökenine ilişkin tarihsel bir perspektif sunmak için, literatürde 1826 yılında Michael Faraday'ın yaptığı çalışmalara bir göz atmak yararlı olacaktır. Faraday'ın bu çalışmasında, etilen gazına basınç altında ışın enerjisi verilmiş ve gazın bir kısmının sıvılaştığı gözlemlenmiştir. Ayrılan sıvı fazın etilenin iki katı molekül ağırlığına sahip, fakat elementel etilen bileşimine sahip olduğu belirlenmiştir. Faraday, bu tespitine dayanarak, elementel bileşimi başka bir maddesiyle aynı olan maddelerin "polimer" terimiyle tanımlanabileceğini açıklamıştır (Kuz 2017).

Polimerler, günümüzde pek çok alanda yaygın olarak kullanılan popüler malzemelerdir. Metallere göre daha hafif, maliyeti düşük, yeterli mekanik özelliklere sahip olmalarının yanı sıra, iyi iletken türlerinde üstün elektriksel özelliklere sahip olmaları, kolayca şekillendirilebilme yetenekleri ve plastik olarak adlandırılmaları onları çeşitli amaçlar için ideal hale getirir. Ayrıca, kimyasal açıdan inert ve antikorozyon özelliklerine sahip olmaları da tercih edilmelerinin nedenlerindedir. Polimerler, disiplinler arası birçok anabilim dalının ilgi alanına girmektedir. Kimya mühendisleri, makine, tekstil, endüstri ve malzeme mühendisleri polimerlerle ilgilenirken, tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji gibi alanlar da son yıllarda yoğun bir şekilde polimerlerle çalışmaktadır (Kuz 2017).

Polimer mühendisliği, bu çeşitliliği ve farklı disiplinlerle olan bağlantıları nedeniyle, günümüzde bilimsel araştırmalar ve endüstriyel uygulamalarda büyük bir öneme sahiptir. Bu malzemeler, modern hayatın birçok alanında kullanılarak teknolojik ve bilimsel gelişmelere katkıda bulunmaktadır. Biyoplastikler, çevre dostu olması nedeniyle arzulanan malzeme türüdür fakat petrol bazlı plastiklerin yerini tamamen alması beklenmemektedir. Bunun en önemli nedenleri mekanik, termal ve fiziksel dayanım, stabilite ve sürdürülebilirlik konusunda geri kalmalarıdır.

Polimerler, en az on monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu makromoleküllerdir. Bir polimerde çok sayıda polimer zinciri bulunabilir ve zincir uzunluğu ile birimin yenilenmesini kontrol etmek zor olabilir. Polimerler, sentez yöntemlerine göre genellikle iki grupta sınıflandırılırlar: basamaklı polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu. Basamaklı polimerizasyonda, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, Micheal katılması, üretan oluşumu ve kondenzasyon oluşumu gibi organik tepkimelerle polimerler hazırlanabilir. Kondenzasyon polimerizasyonunda, fonksiyonel grupları bulunan iki molekül arasından küçük bir molekül (örneğin H₂O, NH₃) çıkarak birleşirler. Diğer bir polimerizasyon türü olan katılma polimerizasyonunda ise, monomerler büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Bu süreçte, başlatıcılar kullanılarak serbest radikaller oluşturulur ve bu serbest radikaller, monomer moleküllerine katılarak polimer zincirlerinin büyümesine neden olur. Örneğin, polietilen, polistiren ve poli (vinil asetat) gibi polimerler, katılma polimerizasyonu yoluyla sentezlenebilir (Kuz 2017).

Ekonomik gelişme ve kentleşmenin hızlı bir şekilde arttığı gelişmekte olan ülkelerde plastik tüketimi dünya ortalamasının üzerinde rapor edilmiştir. Bu ülkelerdeki artan nüfus, tüketim alışkanlıklarındaki değişimler, sanayi ve endüstriyel faaliyetlerin artması gibi faktörler plastik tüketimini artırmaktadır. Çin, Endonezya, Filipinler, Sri Lanka ve Vietnam gibi ülkelerde, denizden toplanan plastik atıkların oranı dünya ortalamasının %50'nin üzerindedir (Kuz 2017). Bu durum, gelişmekte olan ülkelerdeki plastik kullanımının yaygın ve yoğun olduğunu ve plastik atıklarının çevre kirliliğine olan etkisinin ciddi bir sorun olduğunu göstermektedir.

Ülkemiz Türkiye'de gelişmekte olan ülke olduğu için aynı sorunun ülkemiz içinde giderek büyüdüğü bilinmektedir. İnsanımızın çoğu plastik atıklarının zararlarını bilmemekte bilse bile önemsememektedir. Nihai sonuçta ülkemizde karada ve denizde plastik kirliliği vardır. Türkiye'nin yıllık olarak Akdeniz'e sızan plastik miktarını kişi başına yaklaşık 1 kg seviyelerindedir ve Dünya Doğayı Koruma Birliği'nin raporuna göre Türkiye'nin toplam atık miktarıyla Mısır ve İtalya'nın ardından Akdeniz'i en çok kirleten üçüncü sırada yer aldığını göstermektedir (Onay ve diğ. 2021).

Araştırmalar sonucunda ülkemizde özel bir şirket tarafından 2018 yılında piyasaya sürülen EN 13432 kompost standartlarına göre üretilmiş TPS (Termoplastik Nişasta) biyoplastik ticari ürünü geliştirilmiştir. Ambalaj sektöründeki bazı özel

şirketlerin biyoplastik için ar-ge yatırımı yaptığı düşünülmektedir. İhracatın önemli olduğu ülkemiz ambalaj sektöründe Avrupa Birliği'nin yol gösterici olması ülkemizde o ülkelere ihracat yapan şirketlerin ilgisini bu alana çekmiştir. Ulusal Tez Merkezinde "biyoplastik" terimi arama sonucunda 14 adet yüksek lisans ve 1 adet doktora çalışması bulunmaktadır. 3 çalışma nişasta ile ilgilidir. 5 çalışma geri kazanımda biyoplastik kullanımıyla ilgilidir ve inceleme çalışmalarıyla birlikte sektör mühendisliği yapılmış çalışmalarda mevcuttur. Selüloz ile ilgili bir çalışma yoktur. Toplumda "biyoplastik" teriminin bilinirliği çok azdır. Sonuçlar ülkemizin bu alanda geri kaldığını göstermektedir. Hacmi milyarlarca doları bulan ve git gide büyüyen bu pazarda öncülerden olmak ve pay almak önemlidir.

Wang ve diğ. (2021) tarafından yapılan deneyler, çok katmanlı selüloz filmin bariyer özelliklerini artırarak yağ direnci ve suya karşı dayanıklılığı dört katına çıkardığını ve 113°'lik bir başlangıç temas açısıyla su buharı iletim oranını %93'e kadar düşürdüğünü göstermiştir (Liu ve diğ. 2021).

Xia ve diğ. (2021) yaptıkları çalışmada, atık pamuklu tekstil ürünlerinin hammadde olarak kullanıldığı, selüloz/aramid nanolif (ANF) içeren şeffaf filmler başarıyla üretildi. Selüloz zincirleriyle büyük miktarlarda hidrojen bağı oluşturan ANF'ler, selüloz matrisiyle güçlü bir etkileşim sergiledi. Elde edilen ağırlıkça %1 ANF içeren selüloz/ANF filmleri, saf selüloz filmlerle (33,3 MPa ve %6,2) karşılaştırıldığında, gerilme mukavemetini %63,4 (54,4 MPa) ve uzamasını %154 (%15,8) oranında artırarak sırasıyla 54,4 MPa ve %15,8 değerlerine ulaştı. Bu sonuçlar, ağırlıkça %1 ANF içeren filmin, karşılaştırılabilir yüksek tokluğa, kopma gerinimine ve gerilme mukavemetine sahip olduğunu göstermektedir. Aramid nanolifler, selüloz filmlere mükemmel UV koruma performansı sağlarken, kompozit filmler optik şeffaflıklarını koruyarak UV koruma özelliğini artırmıştır. Özellikle, %2,5 ANF içeren filmler en iyi UV koruma özelliğine sahip olup, UVA, UVB ve UPF değerleri sırasıyla %10,01, %3,16 ve %43,45 olarak belirlenmiştir. UV koruma performansı daha fazla ANF içeriği eklenerek geliştirilebilir. Ayrıca, hazırlanan tüm filmlerin geçirgenliği, farklı süreler boyunca UV ışınları altında nispeten kararlı bir şekilde kalmıştır, bu da selüloz/ANF kompozit filmlerin iyi bir foto-stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen selüloz/ANF kompozit filmler, şeffaf ambalaj

ve UV koruma malzemeleri gibi birçok uygulama alanında büyük potansiyellere sahiptir.

Shaikh ve diğ. (2009) çalışmalarında biyokütle kaynağından selüloz asetat üretmişlerdir ve laboratuvarında geliştirdikleri özgün bir buhar patlama işlemi ve ardından yapılan aşağı akış saflaştırmaları sayesinde, şeker kamışı küspesi içerisindeki selüloz, hemiselüloz ve lignin başarıyla ayrıştırılmıştır. Parçalanmış selülozun bileşimi yaklaşık olarak %94 selüloz, %5 hemiselüloz, az miktarda lignin (%0,2) ve %1 civarında kül içermektedir. Selüloz, heterojen koşullar altında asetillenerek selüloz asetatları elde etmek için işleme tabi tutulmuştur. Çalışmalarında özgün kısım, küspe selülozunun %5 hemiselüloz içeriğinin, iç plastikleştirici olarak kullanılabilmesidir. Kinetik deneyde, artık hemiselülozun bir safsızlık olarak değil, aksine asetillenmiş formda bir plastikleştirici olarak ele alınabileceğini ve odun dışı kaynaklardan elde edilen hafif saf olmayan selüloz asetatlar için biyolojik olarak parçalanabilir bir katkı maddesi olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Bu sonuçlar, lignoselülozik tarımsal atıkların yüksek kaliteli plastiklerin üretiminde nasıl değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Khalil ve diğ. (2016) çalışmalarında selüloz ile deniz yosununu birleştirerek bir biyokompozit ürettirler. Deniz yosunu zayıf mekanik özelliklere ve zayıf su buharı bariyerine sahipken, deniz yosununa göre çok daha yüksek mekanik mukavemet ve su direnci özelliklerine sahip olan selüloz ile iyi uyumludurlar. Selüloz / deniz yosunu kompozit filmler bir ürünün raf ömrünü uzatırken biyolojik olarak parçalanabilirliğini de koruyabileceğini, uygun maliyetli oluşunu ve ek olarak filmlerin biyo ekonomiye katkıda bulunma potansiyeli olduğunu belirtirler.

Azmin ve diğ. (2020) çalışmalarında, artan miktarda ortaya çıkan kakao kabuğu (çikolata endüstrisinden kaynaklanan atık) ve şeker kamışı küspesi (şeker endüstrisinden kaynaklanan atık) gibi tarımsal atıkların, çevre ve insan için faydalı olabilecek biyolojik olarak parçalanabilir plastik filmlerin geliştirilmesi araştırılmıştır. Selüloz ve lif, sırasıyla kakao kabuğundan ve şeker kamışı küspesinden elde edilmiştir. Farklı selüloz ve lif konsantrasyon oranlarına sahip çeşitli biyoplastik filmler oluşturulmuştur: 100:0 (%100 selüloz), 75:25 (selüloz:lif), 50:50 (selüloz:lif), 25:75 (selüloz:lif) ve 0:100 (%100 lif). Tüm biyoplastik filmlerin fizikokimyasal özellikleri, duyuusal değerlendirme, kuruma süresi, nem içeriği, su emme ve su buharı geçirgenliği

açısından incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, gıda ambalajı için en uygun biyoplastik film, %75 selüloz ve %25 lif oranına sahip olan film olmuştur. Bu kombinasyon, en düşük su emme yüzdesi ve su buharı geçirgenliği göstererek biyoplastik malzemenin dayanıklılığını artırmaktadır. Bu durum, biyoplastik yüzeyinde küf oluşma olasılığını azaltabilir ve gıda ile çevre arasında nem transferini önleyerek, biyoplastiği ve gıdayı daha uzun süre korumaktadır. Ek olarak, selüloz bazlı biyoplastiğin hidrofilik yapısı, ambalaj malzemesinin kırılabilirliğini ve zayıf mekanik özelliklerini etkileyebilecek su buharı bariyerini azaltmıştır. Biyoplastik kompozite az miktarda lif eklenmesi veya dahil edilmesi, suya karşı duyarlılığı azaltarak su moleküllerinin kompozit içine difüze olmasını engellemiştir. Bu çalışma, şeker kamışı küspesi ile birleştirilmiş kakao kabuğunun biyoplastik malzeme olarak kullanımının incelendiği ilk adımdır. Araştırma sonuçları, tarımsal atıkların ekonomik değere dönüştürülmesine ve çevre dostu ürünlerin geliştirilmesine katkı sağlayabilir.

Literatürde, pirinç bitkisinden elde edilen nanokristal selüloz ve nişasta temelli matrisin kullanılarak biyoplastik üretimi konusunda çalışmalar bulunmaktadır. Selüloz nanokristalleri, sülfürik asit hidrolizi ve sonikasyon gibi işlemlerle elde edilir. Bu nanokristallerin çapı genellikle 10-12 nm civarındadır ve kristallenme indeksi yaklaşık %76,1'dir. Bu çalışmalarda, farklı oranlarda nişasta ve selüloz nanokristalleri içeren çözeltiler hazırlanmış ve mekanik testler uygulanmıştır. Selüloz, biyoplastiklerde umut vaat eden bir katkı maddesidir. Elde edilen selüloz nanokristalleri, mikrokristal selüloz kullanıp film şeklinde yapılarak, biyoplastik malzemelerin mekanik özelliklerini ve nem direncini artırmada etkili olmuştur (Kuz 2017). Selülozun sahip olduğu hidroksil (OH) grupları, güçlü hidrojen bağları oluşturarak biyoplastik matrisiyle etkileşime girer. Bu etkileşim, biyoplastiğin mekanik özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olur. Ayrıca, selüloz nanokristallerinin düşük boyutları, malzemenin yapısal özelliklerini artırır ve mekanik dayanıklılığını güçlendirir.

Biyoplastik malzemeler, alfa selüloz fibri gibi güçlendirici katkı maddeleri ile birleştirilerek mekanik, termal ve su tutma davranışları yüksek özelliklere sahip nano kompozitler elde edilmiştir. Borchani ve diğ. (2015) çalışması, selüloz fibri katkılı biyoplastik malzemelerin sentezini gerçekleştirerek, bu malzemelerin morfolojik ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada, biyobozunur termoplastik bazlı poli(butilen tereftalat-ko-butilen adipat) ve nişasta içeren biyoplastikler kullanılmıştır.

Yapılan çalışmada, alfa selüloz fiberi katkısının kompozitlerin termal dayanıklılığını artırdığı ve kristallenme hızını önemli ölçüde yükselttiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, alfa selüloz fiberi ilavesi, kompozitlerin esneklik ve gerilme direncini artırmış, dayanıklılık ve uzama esnasındaki kırılma miktarını ise azaltmıştır. Bu sonuçlar, alfa selüloz fiberi katkısının biyoplastiklerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini ve bu malzemelerin daha dayanıklı hale getirildiğini göstermektedir (Kuz 2017).

Liu ve diğ. (2010) yaptığı çalışma, gliserol/nişasta/Na⁺ montmorillonit (MMT) nanokompozit biyoplastik malzemesinin sentezini içermektedir. Elde edilen sonuçlara göre, DSC ölçümleri gliserol miktarının artışına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düştüğünü göstermiştir. MMT nanokilin eklenmesi, kristallenme sıcaklığını düşürmüştür ve örneğin genel kristalitesini azaltmıştır. Bu, nanokilin malzeme içindeki kristal yapıyı bozarak malzemenin kristal yapısal özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir (Kuz 2017). Gliserol yapıda belirli oranlarda optimum seviyede kullanılmalıdır. Selüloz yapısı gereği kristal bölgeleri yoğun şekilde içerir ve çapraz bağlanmaya iyi tepkiler verir. Bunun için plastikleştirme kısmında kullanılan gliserolün miktarı çok olmamalıdır. Plastikleştirme konusu zor bir konudur ve yenilikler sürekli takip edilmeli ve geliştirmeye mümkünse katkıda bulunulmalıdır.

Geleneksel plastiklerin aksine, biyoplastikler çevreye zarar vermeden doğada çözünebilen ve yaşam döngüsüne geri dönebilen malzemelerdir. Bu da doğada birikmeye ve çevre kirliliğine yol açan plastik atık sorununun azaltılmasına katkıda bulunur. Ayrıca bu çalışmalar, biyoplastiklerin farklı özelliklerle tasarlanabilmesi, çeşitli endüstrilerde çeşitli kullanım alanlarına ve gelecekte daha sürdürülebilir ürünlerin geliştirilmesine olanak sağlar. Biyokütle her bölgede değişiklik gösterir. Her bölgede farklı atık malzemelerle çalışmalar yapılmaktadır. Çoğu çalışma sürekliliğe odaklanır ve temel amaç belirli standart seviyelerinde rekabetçi ürün çıkartmak olmalıdır. Ticari olarak bunu başarıp ürün çıkarmış çalışmalar çok yoktur. Bunun nedeni çalışmaların ar-ge, ekipman maliyeti oluşturması ve zaman gerektirmesidir. Günümüzde literatüre bakıldığında biyoplastik sektöründe selüloz popülerlik kazanmıştır. Selüloz kompozit malzeme yapılarında sevilerek çalışılır. Destek malzemesi olarak kullanırsa yapıya olumlu özelliklerle destek verir. Yukarıda görüldüğü gibi matris malzeme olarak kullanıldığında da başarılıdır ve bu sayede çalışmalar artmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal ve Karakterizasyon Yöntemleri

Bu tezde Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Biyomedikal Mühendisliği ve Malzeme Mühendisliği bölümlerinin laboratuvarlarından ve ekipmanlarından yararlanılmıştır. Kullanılan ekipmanlar; manyetik karıştırıcı, çeşitli laboratuvar malzemeleri (beher, erlen gibi), fırın, çeker ocak, hassas terazi, santrifüj cihazı ve mikroskoptur. Analizler Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır.

Bu tezin uygulama kısmında önce biyokütleden selüloz elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen selüloz ile birlikte doğal plastikleştiriciler kullanılarak biyopolimer oluşturulmuştur. Elde edilen biyoplastik karakterizasyon yöntemleri kullanılarak kimyasal ve yapısal özellikleri analiz edilmiştir.

3.1.1 XRD (X-Işınları Difraktometresi)

X-ışını difraksiyonu, malzemelerin kristal yapısal özelliklerini ve içerdikleri farklı fazları tahribatsız analiz etmeye yarayan bir yöntemdir. Bu yöntem sayesinde toz halindeki numunelere uygulanan X-ışınları, malzemenin kristal yapısını açığa çıkarır ve aynı zamanda tane boyutu ile tercihli yönlenme gibi özellikleri de belirleme imkanı sunar. Ayrıca, içeriği tam olarak bilinmeyen numunelerin X-ışını difraksiyonu sonuçları, ilgili veri tabanlarındaki verilerle karşılaştırılarak numunenin içerdiği farklı fazlar tespit edilebilir. Rietveld analizi gibi teknikler kullanılarak ise numunenin bileşenleri ve bu bileşiklerin oranları göreceli olarak belirlenebilir (atum.itu).

3.1.2 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR Spektroskopisi, katı, sıvı ve çözelti halindeki organik bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel grupları belirlemenin yanı sıra benzer veya farklı bileşikleri ayırt etme, bağ durumları, aromatik veya alifatik yapılar ile biyokimyasal analizler için

kullanılan etkili bir yöntemdir. Özellikle polimer testleri, ilaç analizi, adli incelemelerde yaygın olarak tercih edilirken, malzeme bilimi, kimya, seramik gibi alanlarda da geniş uygulama potansiyeline sahiptir. Bu teknik, geniş bir örnek yelpazesinde nitel ve nicel analizler sunar. Gaz veya sıvı kromatografisi, kütle spektrometrisi gibi diğer yöntemlere kıyasla üstün tanımlama yetenekleri sunar ve endüstride tercih edilen bir karakterizasyon aracıdır. Aynı zamanda çevre dostu bir test yöntemi olarak dikkat çeker ve malzeme maliyetlerinde tasarruf sağlar, hızlı ve doğru sonuçlar sunar. FTIR spektroskopisi, plastikler, boyalar, kauçuklar, kaplamalar gibi bileşikler hızlı ve kesin bir şekilde tespit etmek için kullanılır. Ürün tasarımından üretim aşamasına ve hatta arıza analizine kadar bir ürünün yaşam döngüsünün her aşamasında uygulanabilir (potkam.arel).

3.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), bir odaklanmış elektron demetiyle numune yüzeyini tarama prensibi üzerine kurulu bir elektron mikroskop türüdür. Elektronlar, numune yüzeyiyle etkileşime girerek çeşitli sinyaller üretirler ve bu sinyaller numunenin yüzey topografyası ve bileşimi hakkında bilgi sağlar. SEM'de görüntü oluşturmak için özellikle, elektron demeti tarafından uyarılan numune atomlarından yayılan ikincil elektronlar kullanılır. Kopan ikincil elektron sayısı, demetin numune yüzeyiyle buluşma açısına ve dolayısıyla yüzeyin topografyasına bağlı olarak farklılık gösterir. Ayrıca, ikincil elektronlarla birlikte geri saçılan elektronlar ve karakteristik X-ışınları gibi sinyaller elde edilerek numunenin topografik ve bileşimsel analizleri gerçekleştirilir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), sıvı olmayan ve sıvı taşımayan her türlü iletken olmayan numuneyi inceleme imkanı sunar. Metaller, fiberler, plastikler, polimerler, küçük parçacıklar (örneğin kum, polen) gibi çeşitli örneklerin detaylı analizleri SEM kullanılarak gerçekleştirilebilir (daytam.atauni).

3.1.4 Simultane Termal Analiz (STA)

Bu tezde STA, biyoplastik numunenin termal özelliklerinin incelenmesi için tercih edilmiştir. Simultane Termal Analiz (STA), TGA ve DSC analizlerini içerir. Numunenin kontrollü artan sıcaklıklarda ağırlığı ölçülür. Böylece sıcaklığın artmasıyla oluşan ağırlık kaybı, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. STA'da bulunan DSC cihazı sayesinde, sıcaklık değiştiğinde ağırlığı ölçülen numunenin aldığı ve verdiği ısı ölçülür. Bu şekilde bir ısı akışı belirlenir. Bu sayede faz değişimleri(camsı geçiş, kristalleşme, bozulma ve erime sıcaklığı) ölçülür. Öte yandan ölçülen termal kararlılık ile biyoplastik içindeki bileşenlerin polimer matrisiyle etkileşimi, varsa katkı maddelerinin oranı, istenmeyen yapılar ve nem gözlemlenebilir.

Biyokütleden selüloz elde ederken alkali işlemi sırasında sodyum hidroksit (NaOH), hidroliz işlemi sırasında sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır.

3.1.5 Sodyum Hidroksit

Sodyum hidroksit veya yaygın olarak kostik soda olarak da bilinen bu inorganik bileşik, NaOH kimyasal formülüne sahiptir. Bu bileşikte sodyum iyonları (Na^+) ve hidroksit anyonları (OH^-) bulunur. Beyaz renkte bir katıdır. Özellikle, 13.5 pH değeri ile yüksek oranda bazik özelliklere sahiptir. Yoğunluğu $2,13 \text{ g/cm}^3$, erime noktası $318 \text{ }^\circ\text{C}$ ve içinde çözüldüğü maddeler su, etanol ve metanoldür. Su içinde kolaylıkla çözünür ve yaklaşık $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa çıkıp 15 dakika bu sıcaklığı koruyabilir. Alkali suda çözünen bazlardır. En bilineni ise NaOH'dır.

3.1.6 Sülfürik Asit

Sülfürik asit, renksiz ve yüksek yoğunluğa sahip bir sıvı olarak tanımlanır. Her konsantrasyonda suyla kolayca karışabilir. Güçlü asidik özelliği ve dehidrasyon yeteneği nedeniyle oldukça koroziftir. Bu özellikleri, suda çözüldüğünde büyük miktarda ısı açığa çıkarmasıyla da ilişkilidir. Genellikle piyasada bulunan sülfürik asitler çoğunlukla yüzde 78.93 veya 98 konsantrasyonlarda bulunur. Konsantre sülfürik asit, birçok organik maddeyi suyunu çekerek dehidre edebilir ve bu sırada ısı

açığa çıkararak ekzotermik tepkimeler oluşturabilir. Konsantre sülfürik asite su eklemek son derece tehlikelidir, çünkü su, yüksek derecede ekzotermik tepkime nedeniyle asit üzerinde kabarcıklar oluşturarak ani bir kaynama reaksiyonuna yol açabilir. Bu sıvının yoğunluğu 1.83 g/cm³'dür ve kaynama noktası 337 °C'dir.

3.1.7 Karboksimetil Selüloz (CMC)

Karboksimetil selüloz (CMC), bir selüloz türevidir ve genellikle beyaz, tatsız ve kokusuz bir toz formunda bulunur. Bu madde, suda veya alkali çözeltilerde yüksek oranda çözünbilme özelliği ile bilinir. CMC, sentetik plastiklere bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Biyolojik olarak parçalanabilme, toksik olmama, suyu iyi tutabilme gibi özellikleri sayesinde, CMC çeşitli uygulamalarda tercih edilmektedir.

Ancak, saf karboksimetil selülozun düşük mekanik mukavemeti, termal stabilitesi, jel fraksiyonu ve esneklik gibi sınırlamalara sahip olduğu bilinmektedir. Bu sınırlamaları aşmak için, CMC, diğer polimerler, doğal özler, nanopartiküller, enzimler, amino asitler ve diğer biyomateryallerle birleştirilebilir. Bu şekilde, CMC'nin özellikleri çeşitlendirilebilir ve belirli uygulama alanlarına daha iyi uyum sağlayabilir (Tyagi ve Thakur 2023).

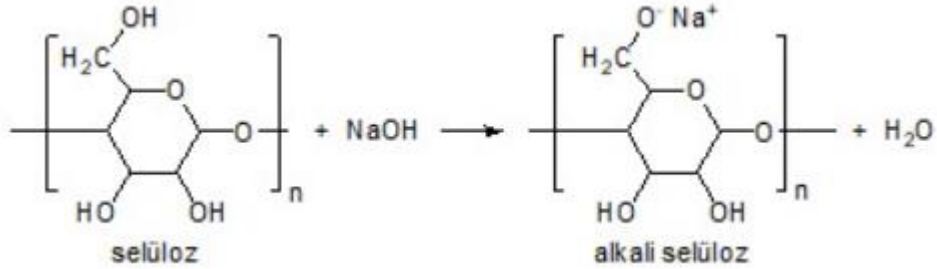
3.2 Yöntem

3.2.1 Selüloz Eldesi

Selüloz bitkisel kaynaklı olacaktır. Biyokütle temin edilerek temizlenmesi için 5 kere normal suyla yıkandı. Ardından saf su ile yıkandı. Ardından suyu uzaklaştırmak için 50°C de 24 saat etüvde bekletildi. Ardından selüloz dışı istenmeyen bileşiklerin uzaklaştırılması için ağırlıkça %5 sodyum hidroksit (NaOH) ile 5 saat manyetik karıştırıcıda alkalın işlemi gerçekleştirildi.

Alkali Aktivasyon: Selüloz, sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi içinde birkaç saat bekletilerek alkali selüloza dönüştürülür. Bu reaksiyon, selüloz liflerinin şişmesini

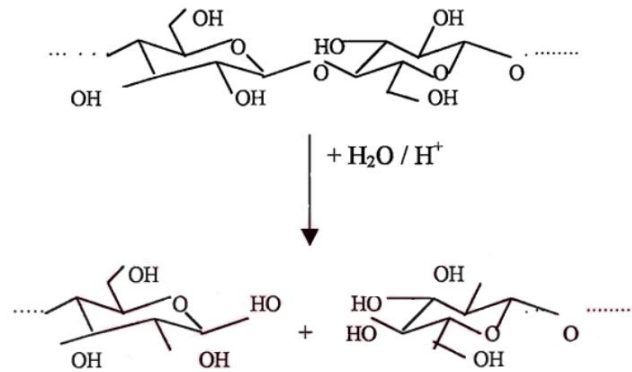
sağlar ve böylece diğer işlemler için daha aktif hale gelir. Aktive edilmiş selüloz, yaşlandırma sürecine bırakılır ve bu süre zarfında selülozun polimerizasyon derecesi düşürülerek uygun viskoziteye sahip bir sıvı haline gelir (Beşergil). Şekil 3.11 selülozun alkali selüloza dönüşümünü göstermektedir.



Şekil 3.11: Selülozun alkali selüloza dönüşümü (Beşergil)

Hidroliz işlemi, suyu oluşturan hidrojen ve oksijen elementlerinin aralarındaki bağın kopması sonucu birbirinden ayrılmasına verilen isimdir. Bu süreç, su molekülündeki kimyasal bağın parçalanması anlamına gelir ve kimyasal reaksiyonlar arasında yer alır.

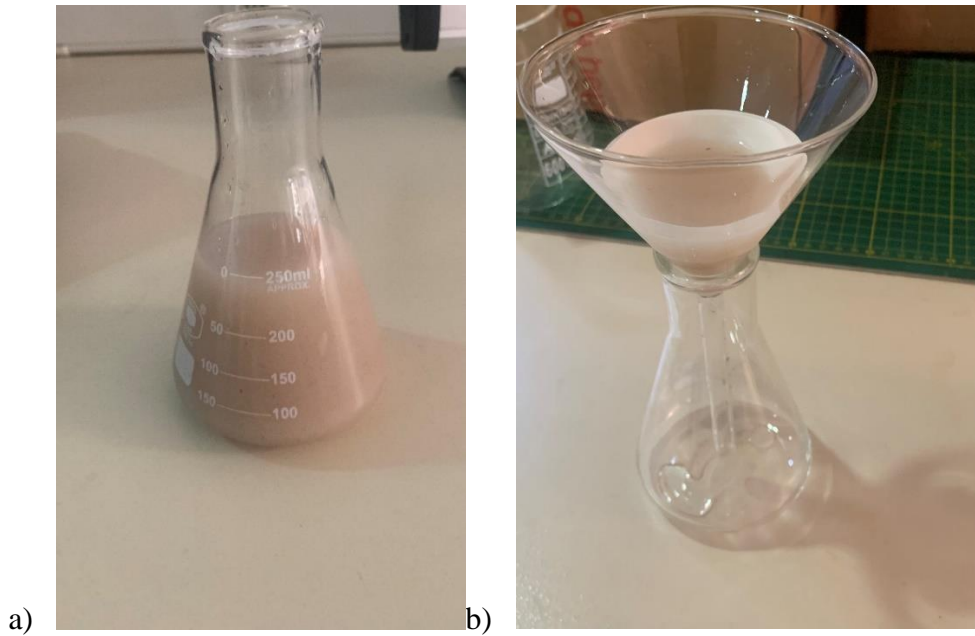
Selülozun yapısında bulunan iki glukoz birimi arasındaki glikozit bağlarının hidroliz yoluyla ayrılması, selülozun parçalanma sürecinde en belirgin mekanizmalardan birini oluşturur. Bu bağların hidroliz yoluyla bölünmesi sırasında, bir su molekülünün eklenmesi gerçekleşir ve bu süreç, zincirsel yapı oluşumunun tersine dönmesiyle sonuçlanır. Özellikle Beta-1,4-glukozid bağının parçalanması, bir asidin H⁺ iyonlarının etkisiyle meydana gelir (Akmaz 2001). Şekil 3.12, selülozun asit ile hidrolizini göstermektedir.



Şekil 3.12: Selüloz hidrolizi(Akmaz 2001)

1855 yılında, Calvert tarafından yapılan bir inceleme selülozun asit hidroliziyle parçalanma sürecini ilk defa ortaya koymuştur (Akmaz 2001). Selülozun asit hidrolizi sonucunda Glukoz adı verilen basit şeker oluşur.

5 saat sonra numune süzülüp pH dengelenmesi için saf su ile yıkandı. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Ardından numune kuruması için 50°C de 18 saat etüvde bekletildi. Farklı asitler, örneğin sülfürik asit ve hidroklorik asit gibi asitler hidroliz işlemi gerçekleştirerek aynı zamanda amorf bölgelerdeki glikozidik bağları çözerek yok eder ve kristalin yapı bozulmadan korunmuş olur. Bunun için kurutulan numune derişikliği %95-98 olan saf sülfürik asit (H₂SO₄) ile birleştirildi. Asit derişikliği yüksek olduğu için numune ağırlığına göre saf su ile bir miktar seyreltildi. Tepkimede oluşan ısı sebebiyle buharlaşacak su kaybını önlemek için bir miktar fazla su eklendi. Ekleniecek asit miktarı $d=m/v$ formülünden kullanılan asidin yoğunluğu, kullanılan saf su ağırlığı ile çıkarıldı. Bu sülfürik asit ile hidroliz işlemi 24 saat erlenmayer kap içinde devam etti. Şekil 3.13 a, sülfürik asit hidroliz işlemleri sonucu elde edilen süspansiyona ait görseli gösterirken b ise süzölen süspansiyonuna ait görseli göstermektedir.



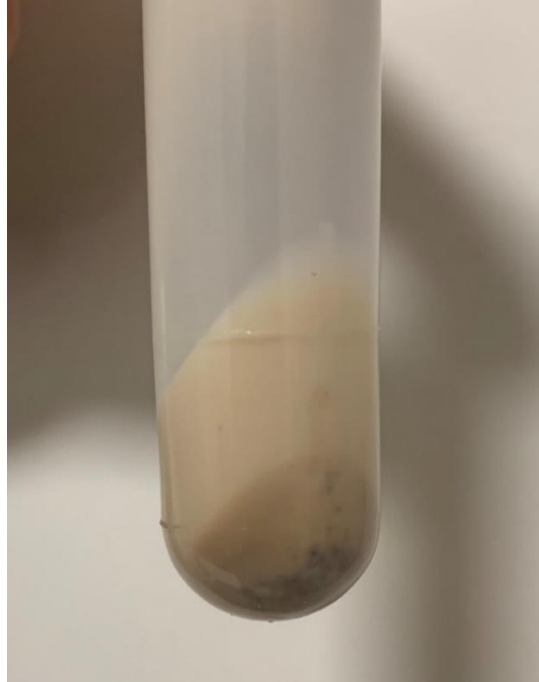
Şekil 3.13: a) Sülfürik asit hidroliz işlemleri sonucu elde edilen süspansiyon b) Süzölen selöloz süspansiyonu

Ardından elde edilen numune MN 640 filtre kağıdında saf su eklenerek nötr pH elde edene kadar süzöldü ve kurumaya bırakıldı.

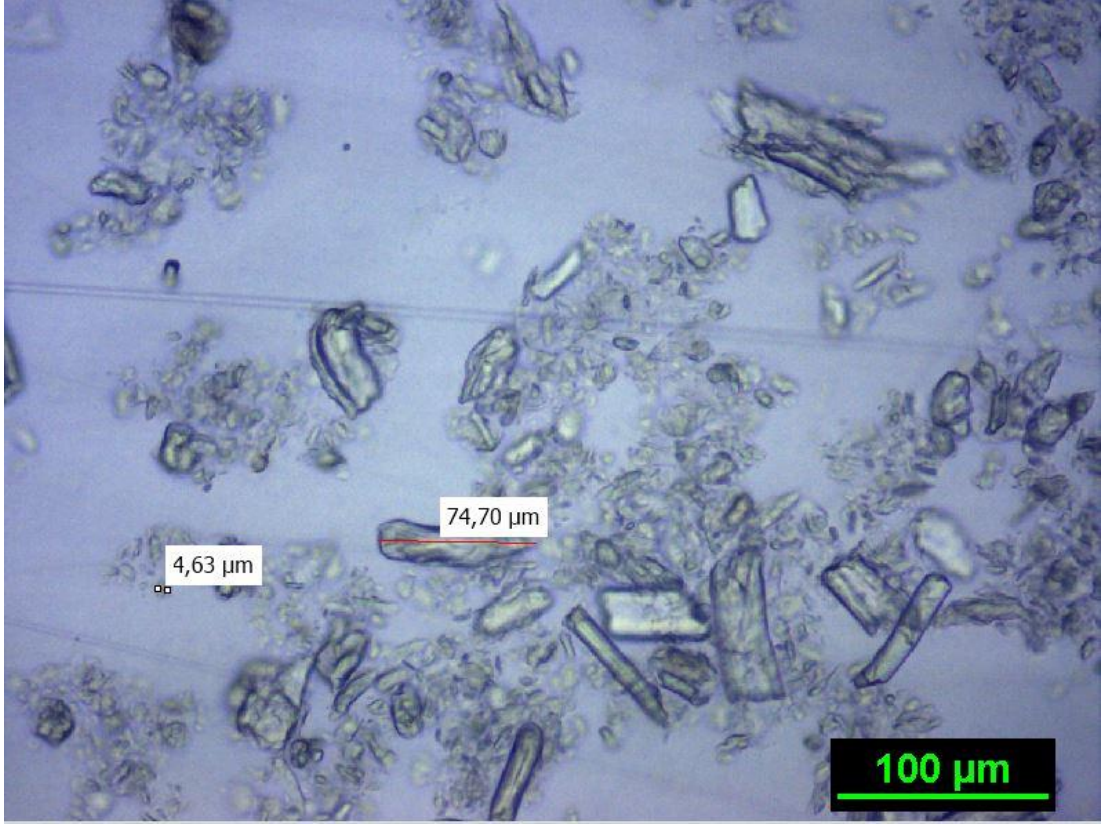
Süzülmüş, yıkanmış ve tamamen kurumuş numuneler filtre kağıdından başka bir beher kaba alındı. Alınan numuneler mikroskopta incelendi ve kristal yapı gözlemlendi. Yapıda mikrokristalin selüloz ve nanokristalin selüloz parçacıklar gözlemlendi. Ardından elde edilen bu hamur saf su ile karıştırılıp homojen sıvı süspansiyon elde edildi. Elde edilen süspansiyon santrifüje alındı. 5 dakika 3000-5000 rpm arası değişen hızlarda santrifüjlendi.

Selüloz kaynağından hemiselüloz, lignin ve diğer bitkisel kaynaklı bileşiklerden ayrıştırılıp elde edildikten sonra ayrışmada kullanılan prosese göre çeşitli formlarda elde edilir. Saflaştırılmış selülozlar; mikrokristalin selüloz, nanokristalin selüloz, selüloz mikrofibril ve selüloz nanofibril şekillerinde oluşabilir.

Süspansiyon 3 katman ve su olacak şekilde elde edildi. Şekil 3.14'te santrifüj işlemi sonrasında 3 katman olarak ayrılan süspansiyona ait görsel verilmiştir. Su uzaklaştırıldı ve kalan 3 katman ayrı ayrı incelendi. Rengi daha koyu olan alt 2 katmanlarda mikrokristalin yapı gözlenirken en üst temiz yapıda nanokristalin yapı gözlemlendi. En üst yapı nanoselüloz formunda elde edildi. Alt 2 yapı selüloz içeren hemiselüloz ve lignin gibi diğer bitkisel bileşiklerdir. Şekil 3.15'te selüloz süspansiyon içerisindeki mikrokristalin selüloza ait görsel verilmiştir.



Şekil 3.14: Santrifüj sonrasında 3 katman olarak ayrılan süspansiyon



Şekil 3.15: Selüloz süspansiyon içerisindeki Mikrokrystalin Selüloz

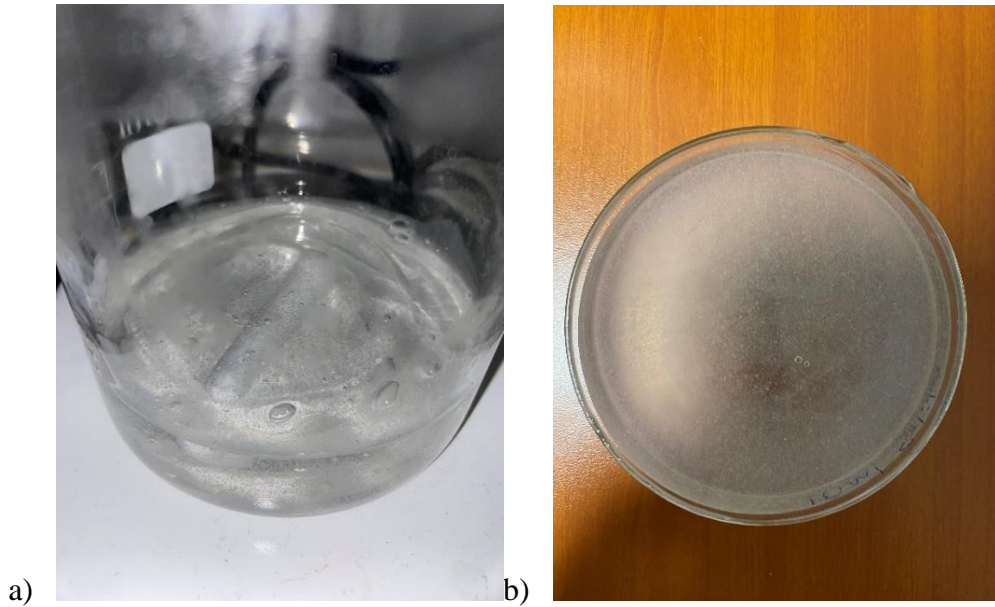
3.2.2 Biyoplastik Üretimi

Biyokütleden elde edilen doğal selülozu biyoplastik içerisinde kullanabilmek için modifiye katkı maddeleri ile birlikte kullanmakta fayda vardır. Selüloz kompozit yapıya güzel cevaplar verir. Başlangıçta selülozun biyoplastik yapısal davranışını daha iyi gözlemlemek için katkı maddeleri olabildiğince basit tutulmuştur. Nihai üründe yüzey ve yapıda homojen birleşim için Karboksimetil Selüloz kullanılmıştır. Karboksimetil Selüloz (CMC), gıdalarda kıvamı artırmak amacıyla kullanılan bir bileşiktir. Bu madde, karakteristik olarak kokusuz olup, toksik olmayan özelliklere sahiptir. Ayrıca, biyolojik olarak parçalanabilen bir yapısı bulunmaktadır. Plastikleştirici olarak gliserol kullanılmıştır. Gliserol, hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilen renk ve kokusu olmayan doğal bir alkol bileşiğidir. Zehirli ve toksik değildir. Yaygın olarak kullanılır. Kolay bulunabilir, ucuzdur. Gliserol plastikleştirici olarak kullanılmak istenildiğinde prosesler çeşitlidir fakat uygulanabilir haldedir. Mevcut durumda gliserolden daha iyi sonuçlar veren plastikleştiriciler denenmektedir. Fakat süre, bu ürünleri deneyip çalışmaya optimize ederek proses oluşturmak için

yeterli olmadığından gliserol tercih edilmiştir. Nihai ürüne bakınca selülozun performansı gliserolde de kabul edilebilir düzeydedir.

100 ml saf suya, 3 gr. CMC eklenip jel kıvamı alıncaya kadar karıştırıldı. Homojen jel yapı oluşunca içine 2 gr. Sitrik asit eklendi ve 24 saat beklendi. Daha sonra bu 100 ml olan jel formundaki karışım 50 ml olacak şekilde 2 kaba paylaştırıldı. İlk kaba 5 ml selüloz ikinci kaba 10 ml selüloz eklendi. Her bir kaba 0,5 ml gliserol eklendi. Daha sonra bu ürünler oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Birkaç gün bekledikten sonra 10 ml selüloz içerikli ürünün(A10) üzerinde küf oluşumu gözlemlendi. Selülozun asit hidrolizi sırasında korozif özellikler kazanması nedeniyle oluşabilen bu küf, ürünlerin açık havada uzun süre nemli kalması nedeniyle önü açıldı ve bir miktar oluştu. 5 ml selüloz içerikli üründe(A5) neredeyse yoktu. Bu oluşumu durdurmak için ürün üzerine az miktarda alkol döküldü ve sıcaklık artırılarak kuruma işlemi hızlandırıldı.

Şekil 3.16 a, ilk aşamadaki jel yapıya ait fotoğrafı gösterirken b ise kurumaya bırakılmış A5 numunesine ait fotoğrafı göstermektedir. Kuruma işlemi tamamlanan ürünler orta kalınlıkta film şeklinde üretildi. Shore sertlikleri incelendiğinde A5'in sertliğinin A10'dan %45 daha fazla olduğu ve A5'in A10'a göre daha sünek ve tok olduğu gözlemlendi. Ayrıca A5'in dış görünüşünün daha parlak ve homojen yapıları olduğu gözlemlendi.



Şekil 3.16: a) İlk aşamadaki jel yapı b) Kurumaya bırakılmış A5



Şekil 3.17: Sol tarafta kurumuş A10 sağ tarafta kurumuş A5 numuneleri

Şekil 3.17’de sol tarafta kurumuş A10 ve sağ tarafta kurumuş A5 numuneleri gösterilmiştir. Kurumuş ürünler analiz için hazırlandı. STA(TG/DSC) ve FTIR için uygun ölçülerde kesildi ve eppendorf tüp içerisine kodlanıp etiketlendi. XRD analizi için yeterli miktarda olacak şekilde ürün etüvde 60°C sıcaklıkta yaklaşık 2 saat iyice kurutuldu. Daha sonra seramik havanda ezilerek toz haline getirildi ve analiz için hazır hale getirilmiş oldu. SEM analizi içinde uygun ölçülerde kesildi ve analize hazır halde tüm numuneler Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarına teslim edildi. Tüm analizler burada gerçekleşti.

4. BULGULAR

Bu tezde biyokütleden elde edilen selüloz ile üretilen biyoplastiğin bozunurluğu test edilmemiştir. Bunun nedeni üretilen malzeme üzerinde modifikasyonlara devam edilmesi planlanmaktadır. Üretilen malzeme XRD, FT-IR, SEM ve STA karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiştir.

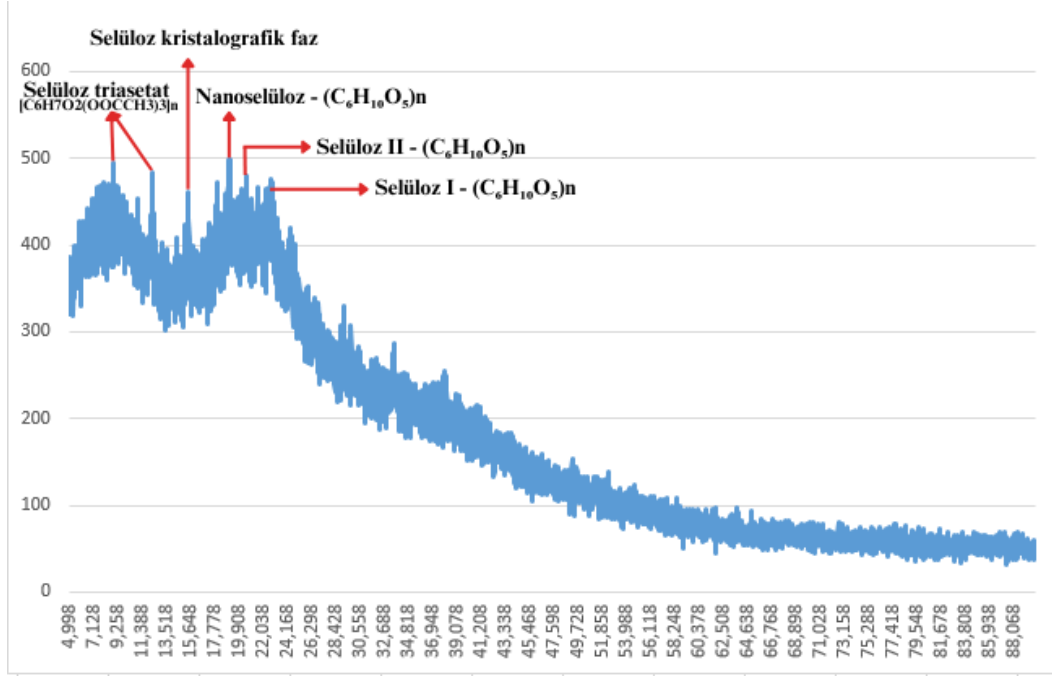
4.1 XRD Analizi

Şekil 4.18, A5 kodlu numunenin XRD analiz sonuçlarını gösterirken Şekil 4.19 ise A10 kodlu numunenin XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. Verilerde $2\theta = 8.2^\circ$ lik pik selüloz triasetatın varlığını gösteren piktir ve her iki numunede de mevcuttur. Aynı şekilde $2\theta = 11.9^\circ$, 16.8° ve 21.5° lik piklerde selüloz triasetat ile ilgilidir (Shaikh ve diğ. 2009). Selüloz triasetat, sülfürik asit veya asetik asit ile hazırlanan numunelerde gözlemlenebilmektedir. Numuneleri elde ederken kullanılan sülfürik asit hidrolizi işlemi sırasında selüloz triasetat oluşmuştur. Ham selülozu gösteren ve selüloz I'ı işaret eden $2\theta = 16.6^\circ$, 22.4° ve 34.7° pikleri her 2 numunede de mevcuttur. Hemmati ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada kristalin nanoselüloz üretmişler ve aynı pik değerlerini almışlardır. Bu çalışmada da nanoselüloz üretilmiştir ve doğrular niteliktedir. Aynı çalışmada selüloz II için $2\theta = 20.3^\circ$ 'de alınan pik, her iki numunede mevcuttur. Selüloz II nin selüloz I'den asit işlemleri aşamasında oluştuğu düşünülmektedir.

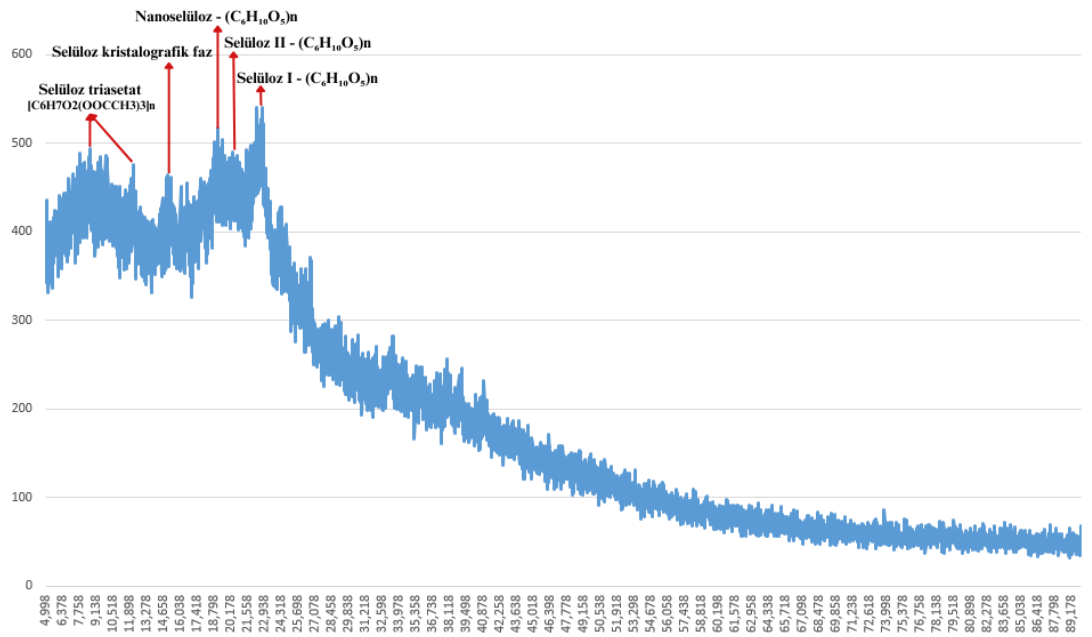
Selüloz I karakteristik piklerinden olan $2\theta = 22.5^\circ$ - 22.9° pikleri her iki numunenin XRD grafiklerinde vardır ve selüloz II karakteristik piklerinden olan $2\theta = 20.2^\circ$, 20.5° her iki numunede mevcut iken $2\theta = 19.9^\circ$ piki sadece A10 da vardır. Benzer pikleri alan Orasugh ve diğ. (2017) selüloz II nin NaOH ve asit prosesleri sonucu oluştuğunu düşünmektedir.

Poletto ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada selüloz kristalografik fazları için $2\theta = 21.9^\circ$, 22.2° , 14.5° - 15.3° , 15.7° - 16.3° okudukları pikler her iki numunede vardır. Selüloz yapısı gereği kristalin ve amorf bölgeler içerir. Amorf fazları için alınan pikler $2\theta = 18.3^\circ$ - 18.4° fazları A5 te pek belirgin değil iken A10 numunesinde mevcuttur. $2\theta = 21.9^\circ$ ve $2\theta = 22.2^\circ$ selüloz I'in kristal fazlarını ifade etmektedir.

ICDD (Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi) tarafından rapor edilen verilere göre, nanoselülozün difraktogramları özellikle belirli açılarda karakterize edilmiştir. Bu açılar arasında 17.422° ve 19.169° de bulunmaktadır (Morais ve diğ. 2013). Bu pikler çok yakın değerlerde A5 ve A10 analiz sonuçlarında mevcuttur. Sem analizinde gözlemlenen nano parçacıkların nanoselüloz olduğunu XRD sonuçları doğrulamaktadır.



Şekil 4.18: A5 kodlu numunenin XRD sonucu



Şekil 4.19: A10 kodlu numunenin XRD sonucu

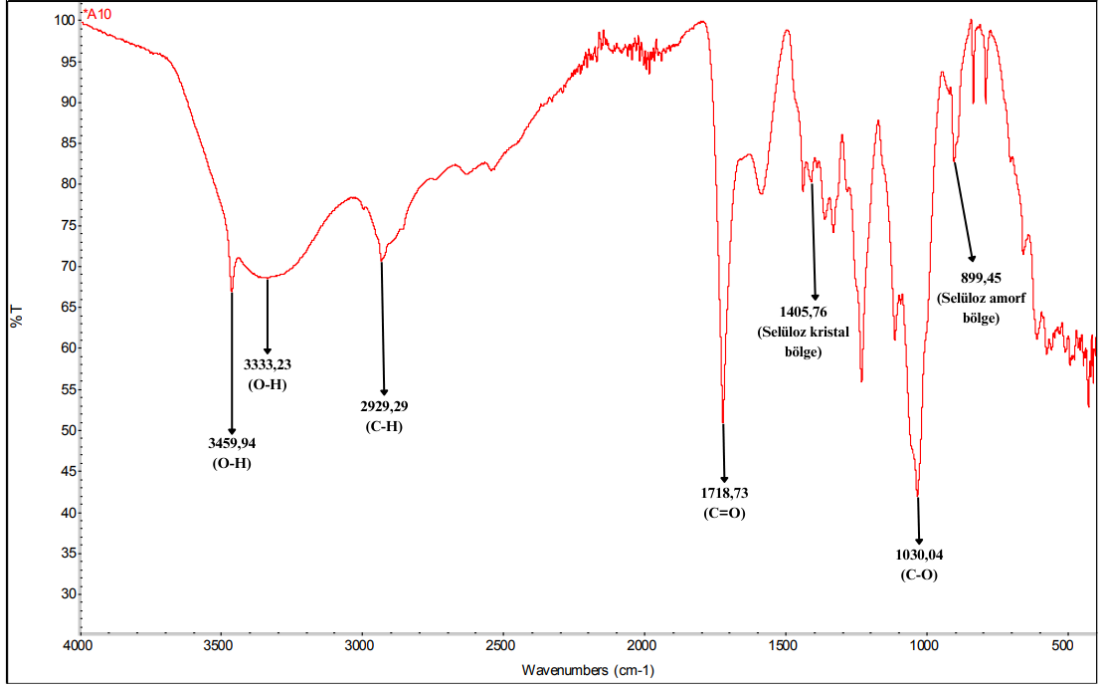
4.2 FT-IR Analizi

Elde edilen selülozlu biyoplastik yapının FT-IR analizi Şekil 4.20-21’de verilmiştir. Şekil 4.20, A10 kodlu numunenin FT-IR analiz sonuçlarını gösterirken Şekil 4.21 ise A5 kodlu numuneye ait FT-IR analiz sonuçlarını gösterir. Elde edilen verilere göre, Selüloz içinde, molekül içi hidrojen bağlarının titreşimi genellikle A5 için 3300 cm^{-1} ve A10 için 3333 cm^{-1} değerlerinde okunmuştur. A10 selüloz açısından zengin olduğu için 3459 cm^{-1} de bir diğer O-H grubu titreşim değeri okunmuştur. Shafqat ve diğ. (2021), $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında okunan geniş O-H gruplarının, plastikleştirici olarak kullanılan gliserol gibi çok sayıda O-H fonksiyonel gruplarını içeren poliollerden de kaynaklandığını söylemiştir. Selüloz yapısında hidroksil(O-H) bağları bulundurur ve sahip olduğu bu hidroksil(OH) grupları, güçlü hidrojen bağları oluşturarak biyoplastik matrisiyle etkileşime girer. Bu etkileşim, biyoplastığın mekanik özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olur. Shafqat ve diğ. (2021), $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ arasında 3 veya 4 pik bulunması durumunun sadece plastikleştirilmiş numunelerde bulunduğunu söyler. A5 ve A10 bu değerler arasında en az 3 pik vermiştir. Bu sebeple plastikleştirme işlemi doğal yollarla başarı ile gerçekleşmiştir.

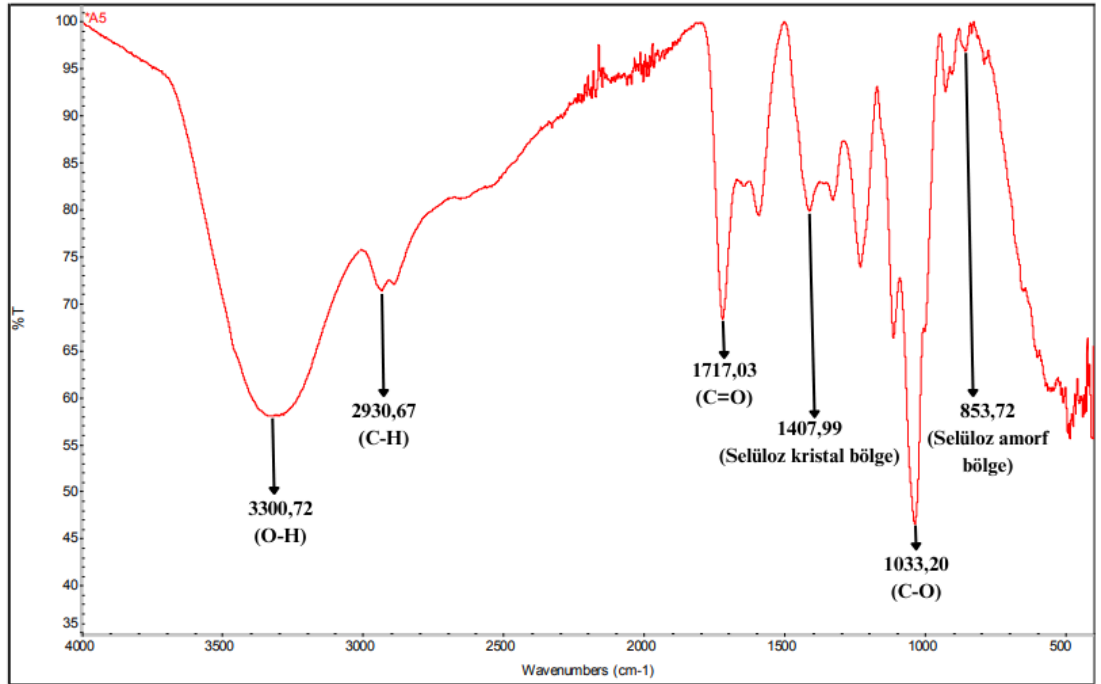
Hemmati ve diğ. (2019), selülozla ilgili yaptıkları çalışmalarında benzer değerler okumuşlardır ve her iki numunede alınan yaklaşık 2930 cm^{-1} değerini metil veya metilen gruplarına ait olduğunu söylemişlerdir. Poletto ve diğ. (2014), aynı değerlerde metil ve metilen gruplarını özellikle selüloz yapıları için yorumlamıştır. Bu çalışmada kullanılan karboksimetil selülozdan da kaynaklı metil grupları oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca 2930 cm^{-1} değerlerinde asimetrik ve simetrik C-H germe gruplarına ait pikler de bulunmaktadır. Bu banttaki C-H grupları arasında hemiselüloza ait C-H grupları yoğunlukla toplanmaktadır. Bu bantın geniş olması doğal selüloz biyokütle kaynağındaki hemiselülozun asit ile yapısının değişmediğini gösterir, bu değer az okunması beklenir. A5 ve A10 numunelerinde bu değer yoğun değildir (Orasugh ve diğ. 2017).

Her iki numunede yaklaşık 1718 cm^{-1} ’de okunan güçlü bant, C=O(karbonil) germe bandı, gliserolde bulunan esterlerden kaynaklanır (Danish ve diğ. 2016). A5’te 1588 cm^{-1} değerinde okunan bant A10’da 1580 cm^{-1} değerine kaydığı gözlemlenmiştir

ve karboksilat gruplarının C=O gerilme titreşiminin asimetrik ve simetrik modlarını ifade etmektedir. Bu bandın gerileme nedeni A5'e göre A10'a katılan ekstra 5 ml selüloz içerisindeki hidroksil ve karboksil grupları arasındaki hidrojen bağlarının oluşumuna bağlanmıştır (El Miri ve diğ. 2015). 1430 cm⁻¹ değerlerinde okunan bir diğer C-H piki sadece A10 da mevcuttur. 1405-1410 cm⁻¹ seviyelerinde her iki numunede okunan pikler yapı içerisindeki selülozların kristal bölgelerinin miktarını vermektedir (Silva ve Byrne 2017). Karbonhidrat gruplarına ait C-O-H piki 1350 cm⁻¹ seviyelerinde sadece A10 numunesinde okunmuştur. 1320 cm⁻¹ seviyelerinde her iki numunede okunan pik CH₂ grubuna aittir (Hemmati ve diğ. 2019). Her iki numunede 1220 cm⁻¹ ve 1110 cm⁻¹ seviyelerinde okunan bantlar karbonhidratlara ait birçok grubun C-H, C-O deformasyonu eğilme ve gerilme titreşimlerinin karakteristiğidir (Poletto ve diğ. 2014). Her iki numunede 1030 cm⁻¹ seviyelerinde geniş okunan değer selülozun karakteristik pikleri arasındadır ve C-O bağı ifade eder. 850-900 cm⁻¹ arası her iki numunede alınan değerler ise yapı içerisindeki selülozların amorf bölgelerini ifade etmektedir.



Şekil 4.20: A10 kodlu numunenin FTIR sonucu



Şekil 4.21: A5 kodlu numunenin FTIR sonucu

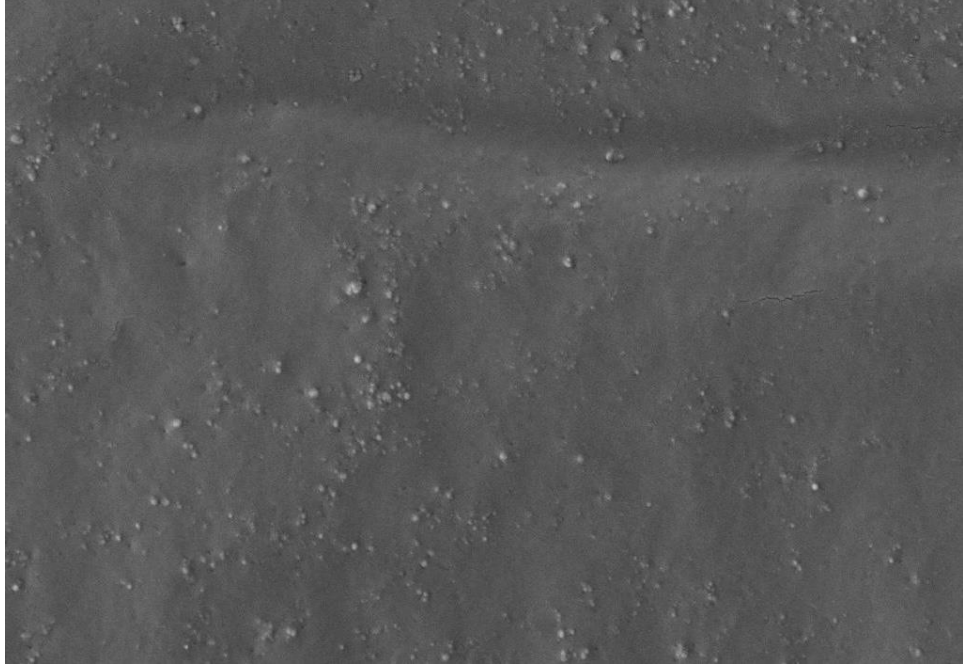
4.3 FESEM Analizi

Nanokristalin selüloz içeren biyoplastiklerin morfolojisi, boyutları ve yapıları FESEM analiziyle incelenmiştir ve sonuçlar aşağıda Şekil 4.22-29 arasında verilmiştir. Şekil 4.22-23-24-25, 5 ml selüloz içeren A5 numunesine ait sonuçları gösterirken Şekil 4.26-27-28-29, 10 ml selüloz içeren A10 numunesine ait analiz sonuçlarını göstermektedir. Enerji değeri sadece Şekil 4.23’de 10 kV değerindedir ve diğer tüm ölçümlerde 5 kV değerinde sabittir. A5’in içerisindeki nanoparçacıklar başarıyla görüntülenmiştir ve boyutları 60 ile 100 nm arasında değişen çaplarda daire benzeri yapılar şeklinde oldukları gözlenmiştir. 10 000X büyütmede bu nanoparçacıklar görüntülenmiş ve ölçümü yapılmıştır. Bu nanokristal yapıların boyutu ve çapı, üretim süresi, sıcaklık ve hidroliz koşulları gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak, daha güçlü asit, uzun süre ve yüksek sıcaklık, daha kısa nanokristal boyutlarına neden olabilir. Ayrıca, ultrasonik işlemin nanokristallerin oluşumu ve morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olacağı düşünülmektedir (Hemmati ve diğ. 2019).

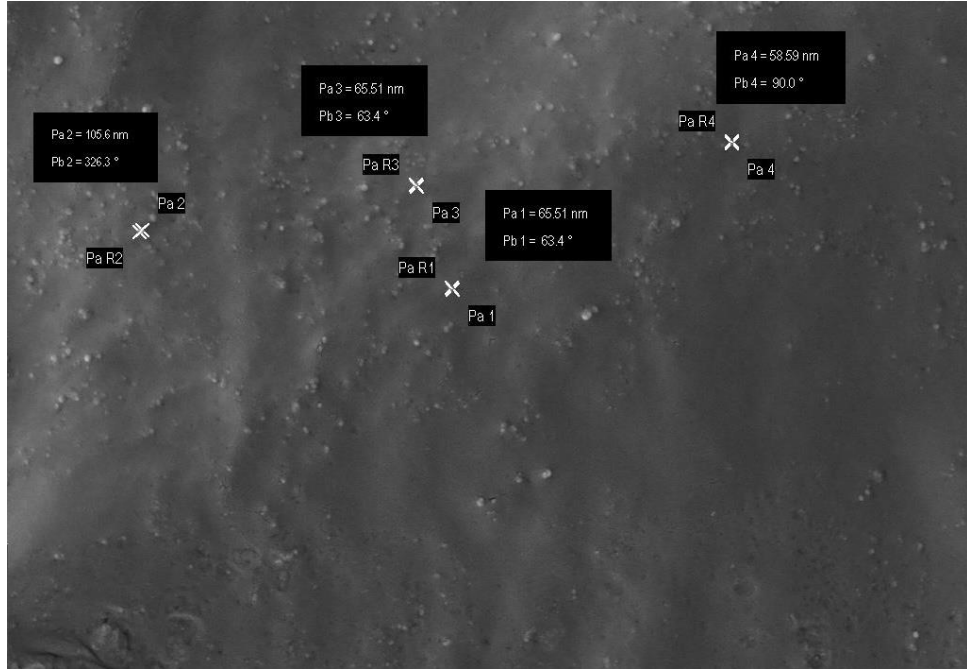
Her iki numunenin yüzeyi homojen dağılmış ve pürüzsüz değildir. Fakat A5 kodlu numunenin yüzeyi 2500X büyütmede görüleceği gibi A10 kodlu numuneye göre daha düzgün yapıdadır. Bunun nedeni artan selüloz miktarı ile birlikte gelen nanoselülozların yüzeyde yığılıp A10 numunesinin morfolojisi gibi pürüzlü, katmanlı bir yapı oluşturması ile ilişkilidir. Zaki ve diğ. (2022), çalışmalarında benzer sonuçlar almışlardır. Yine aynı çalışma, nanoselüloz içeriğinin artmasıyla kompozit film kalınlığının arttığını söyler. Çünkü katmanlı ve düzgün olmayan bir yapı oluşmaktadır. Her iki numunenin yüzeyinde çok az da olsa yüzey kırılmaları mevcuttur. Bunun nedeni nanoparçacıkların varlığı ile yüzey kırılma pürüzlülüğünün artmasıdır. Bunun yanında nanoselüloz parçacıkları yapı içinde ayrışmamıştır ve mükemmel bir dağılım sergilediği Şekil 4.22’te gözlemlenebilir.

Her iki numune yüzeyinde bazı bölgelerde toplanmalar gözlemlenmiştir. Shankar ve Rhim (2016), nanoselülozu takviye olarak kullanarak ürettikleri kompozit filmde, yüksek nanoselüloz varlığında topaklanmaları net gözlemlenmişlerdir. Bunun nedeninin nanoselülozun artan konsantrasyonlarında aglomerasyona sebep olmasıdır. Aglomerasyon homojen karışım oluşmasını engelleyebilmektedir (Zaki ve diğ. 2022). Bu çalışmada 5 ml selüloz ilavesinde daha homojen ve topaklanmaların az olduğu,

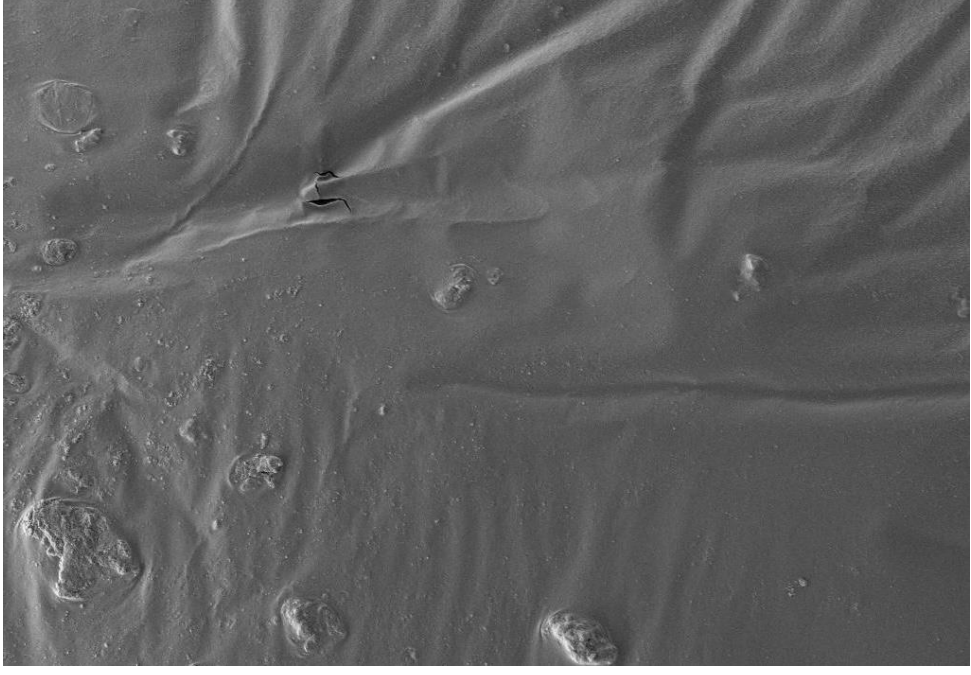
yapıyla iyi karışmış halde tane tane nanoselüloz kristallerini içeren bir yapı üretimi başarılı olmuştur.



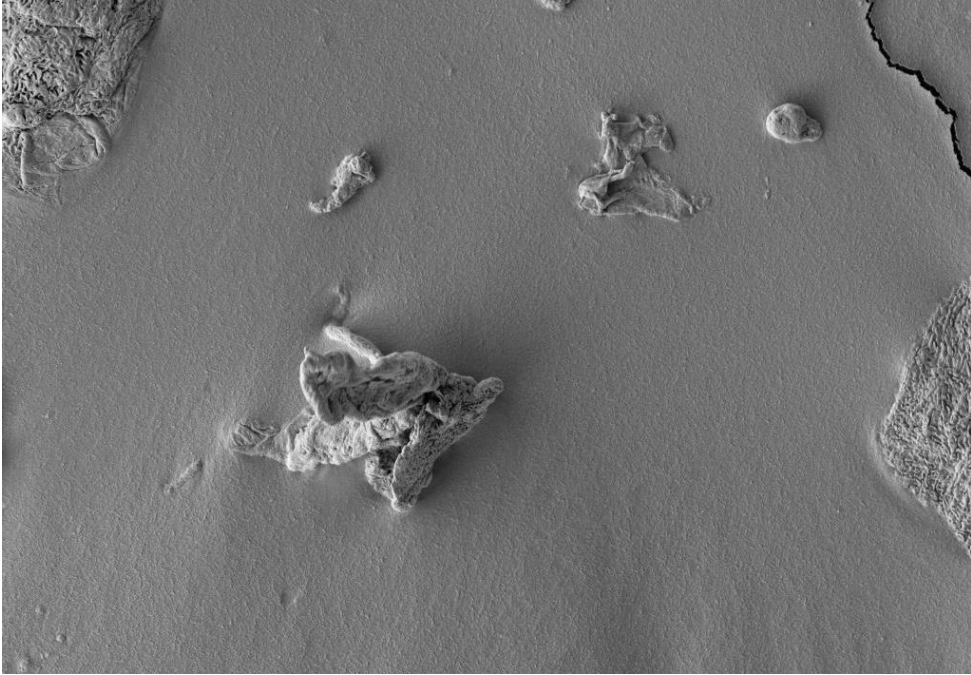
Şekil 4.22: FESEM- A5 kodlu numunede 10 000X büyütmede görülen nanoparçacıklar



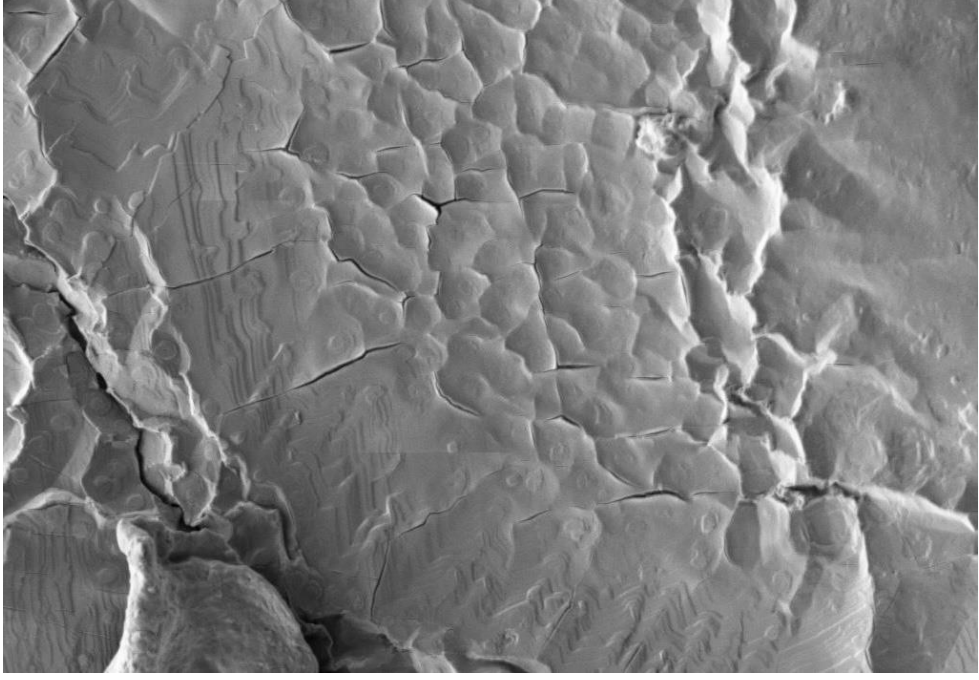
Şekil 4.23: FESEM- A5 kodlu numunede 10 000X büyütmede ölçülen nanoparçacıklar



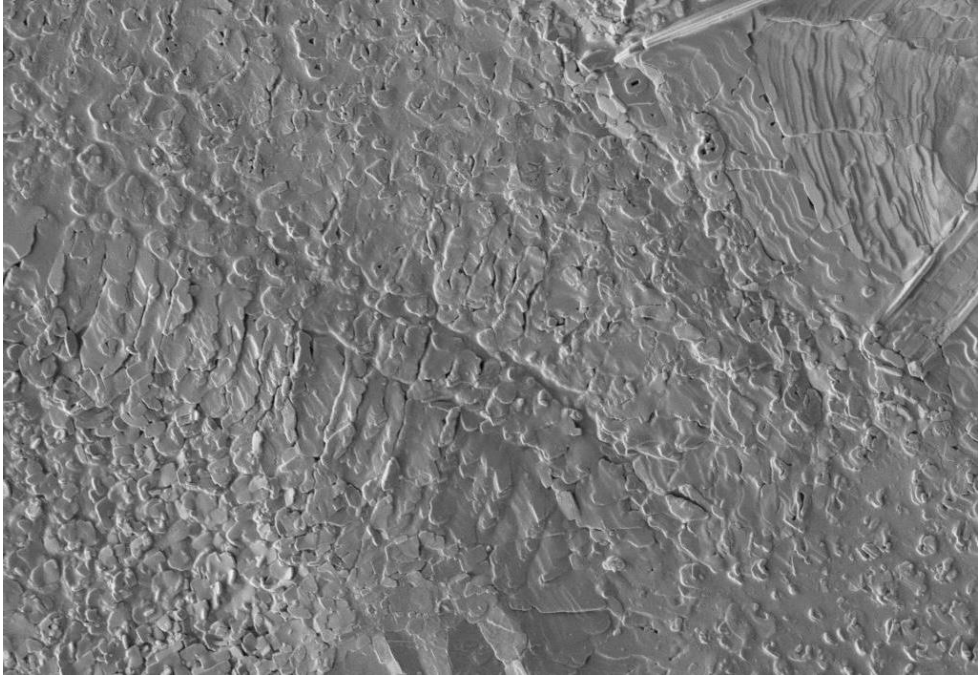
Şekil 4.24: A5 kodlu numunenin 2500X büyütmedeki FESEM görüntüsü



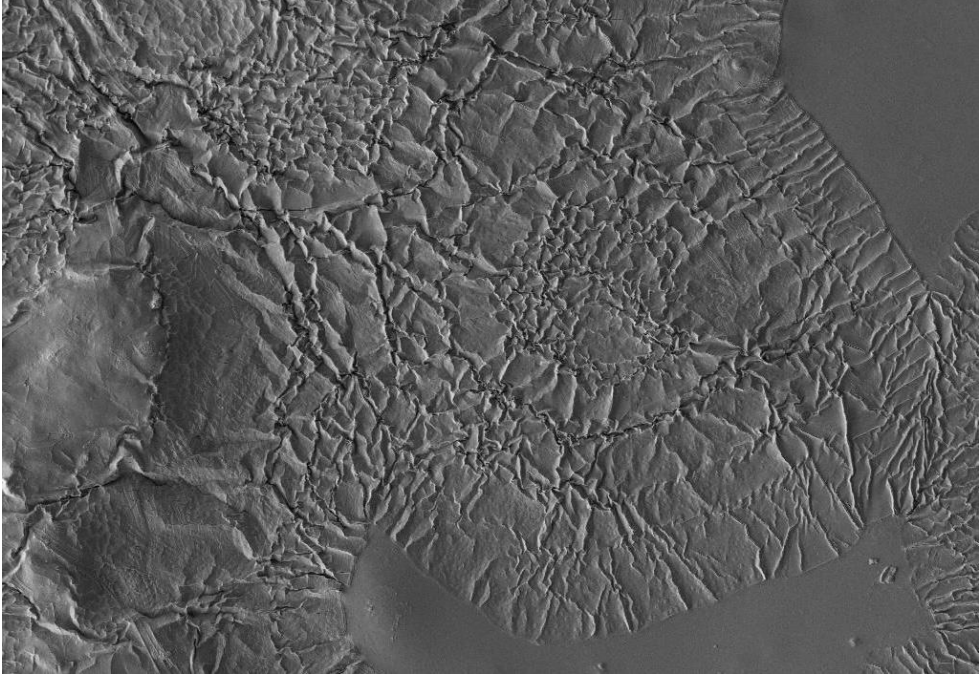
Şekil 4.25: A5 kodlu numunenin 2500X büyütmedeki FESEM görüntüsü



Şekil 4.26: A10 kodlu numunenin 5000X büyütmedeki FESEM görüntüsü



Şekil 4.27: A10 kodlu numunenin 5000X büyütmedeki FESEM görüntüsü



Şekil 4.28: A10 kodlu numunenin 1000X büyütmedeki FESEM görüntüsü



Şekil 4.29: A10 kodlu numunenin 250X büyütmedeki FESEM görüntüsü

4.4 STA (TGA- DSC) Analizi

Selüloz bazlı biyoplastik malzemelerin Simultane Termal Analiz (STA) sonuçları aşağıdaki Şekil 4.30 ve 4.31’te verilmiştir. Şekil 4.30 A5 kodlu numuneye ait sonuçları gösterirken Şekil 4.31 A10 kodlu numuneye ait analiz sonuçlarını göstermektedir. Numunelerin termal analiz sonuçlarında gözlemlenen termal bozulmalar birden fazla adımda gerçekleşmiştir. İlk aşamada A5 için 130 °C’de %2,78 olan ağırlık kaybı A10 için 150 °C seviyelerinde %6,72 ağırlık kaybı ile okunmuş olan yapı içerisindeki absorbe edilen suyun uzaklaştığı aşamadır. İkinci aşama ise her iki numunede de yaklaşık 250 °C’de A5 için %26,36 ve A10 için %10,82 ağırlık kaybı ile sonuçlanan yapıdaki plastikleştirici olan gliserolün uçuculaşmasına atfedilen aşamadır (Shankar ve Rhim 2016). Üçüncü aşama, selülozun glikozidik bağlarının parçalandığı her iki numunede DSC grafiklerinde yaklaşık 275 °C sıcaklık değerinde okunmuştur. 300 °C’de okunan hemiselülozun bozulmasına ait karakteristik bozulma piki numunelerde yoktur. Hemiselüloz, rastgele amorf bir yapıya sahip olup kolayca hidrolize uğrar. Diğer yandan selüloz molekülü, uzun bir polimer olup glikoz birimlerinden oluşur ve içerdiği kristal bölgeler termal stabiliteyi artırır (Poletto ve diğ. 2014). Kristalinite arttıkça termal dayanıklılık artmaktadır. Dördüncü aşama selüloz iskeletinin tamamen bozulmasını ifade eder ve A5 için 365 °C’ de %20,7 kayıp ile gerçekleşirken A10 için 375 °C’ de yaklaşık %30,5 kayıp ile okunur. Bu sıcaklık aynı zamanda yapıdaki mikrokristalin ve nanokristalin selülozların bozulduğu sıcaklıktır (Shankar ve Rhim 2016). Bu durum aynı zamanda, selüloz partiküllerinin parçalanmasını içeren dehidrasyon, hidroliz, polimerizasyon ve glikozit birimlerinin ayrışma gibi adımların sonucudur (Hemmati ve diğ. 2019). A10’un bu sıcaklıklarda A5’e göre fazla ağırlık kaybetmesinin nedeni yapısındaki fazladan 5 ml selüloz içeriğinden kaynaklanmaktadır. Beşinci ve son aşama kömürleşme aşamasıdır. Her iki numunede 370 °C karbonizasyon başlangıcıdır. Son deney sıcaklığı olan 898 °C’de her iki numunenin kül oranlarında anlamlı fark yoktur ve yaklaşık %6,6 kömürleşmiş kalıntı gözlemlenmiştir. 30-900 °C arası iki numune için yaklaşık toplam kütle kaybı %77,2 dir.

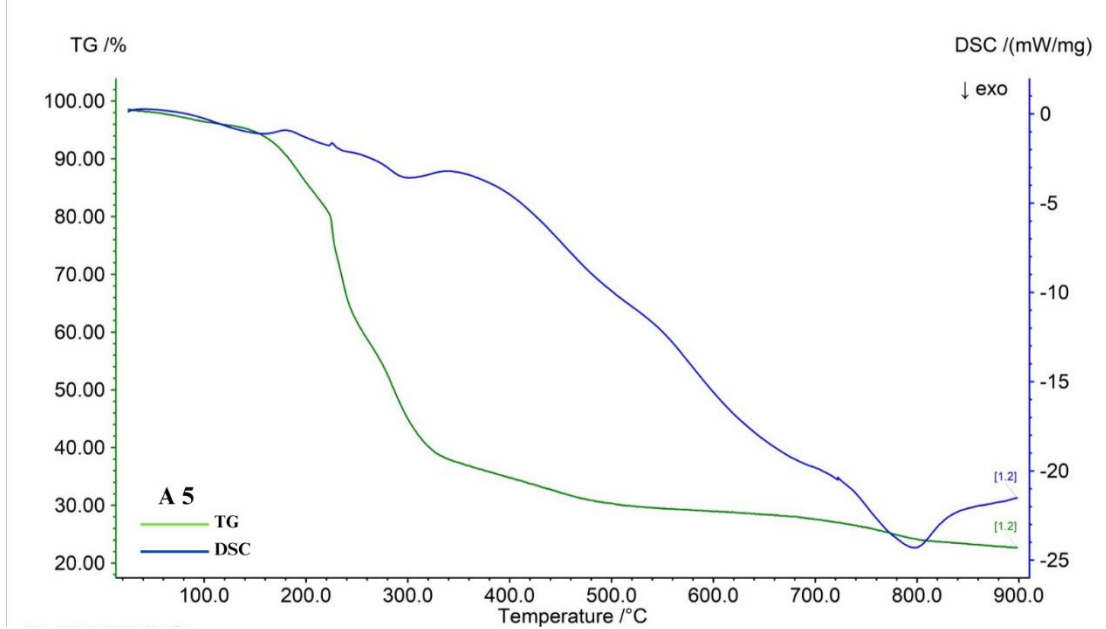
50 °C gibi düşük sıcaklıklarda her iki numune nispeten karardır. Benzer çalışmalarda düşük sıcaklıklarda okunan neme bağlı ağırlık kaybı her iki numunede gözlemlenmemiştir. Yapının tamamen ısıl kararlılığını kaybettiği bozulma sıcaklığı

başlangıcı Tonset değeri A5 için 222,7 °C ve A10 için 183,3 °C olarak okunmuştur. Bozulma sırasında DSC grafiğindeki enerji değeri ise A10'da A5'e göre 3 kat daha fazla okunmuştur.

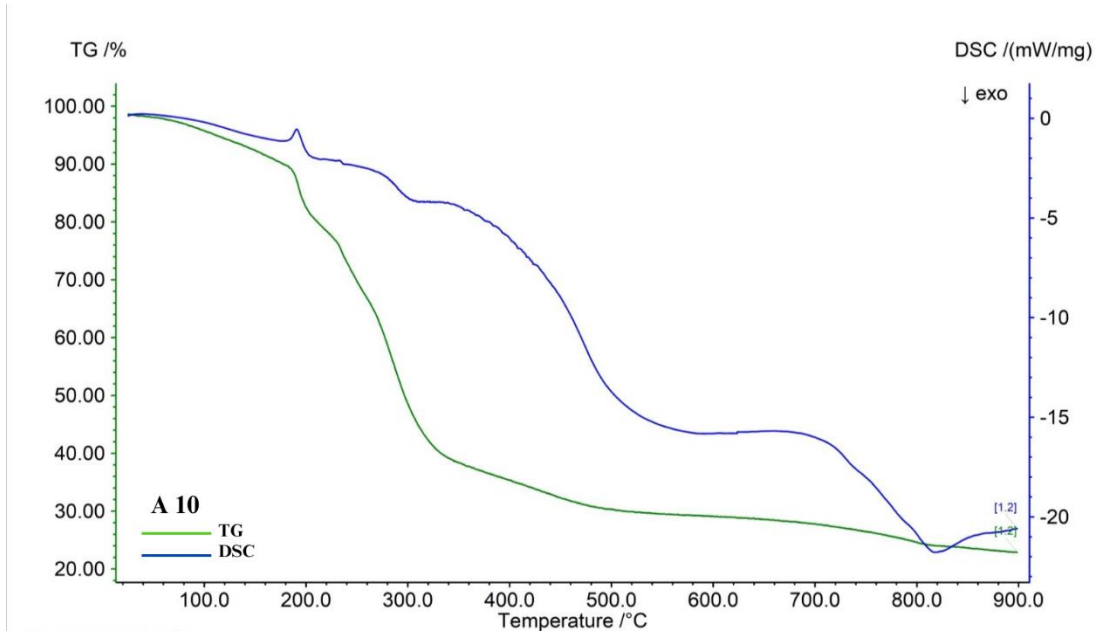
Shankar ve Rhim (2016), nanoselülozlar ile ilgili çalışmalarında 220 °C seviyelerinde ilave bozulma gözlemlenmiştir. Bunun nedenini yapıda ve nanoselüloz yapısında kalan amorf bölgelerin erken bozulmasına bağlamışlardır. Bu şekilde yapıda erkenden bozulan bileşikler, nem ve ekstraktifler, yapıdaki diğer bileşiklerin bozulma sürecini hızlandırır ve genel bozulma sıcaklığını düşürür.

Yapıda bulunan nanoselülozlar termal kararlılığı olumsuz etkilemiştir. Nanoselülozun ayrışması, genellikle daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Bu durum, nanoselüloz partiküllerinin daha hızlı bir ısı transferine izin verdiğini gösterebilir. Nanoselüloz partikülleri, genellikle çok sayıda serbest uca sahiptir. Bu nedenle, nanoselülozların küçük parçacık boyutları, yapıdaki zincirlerin daha düşük sıcaklıklarda ayrışmaya başlamasına neden olabilir. Ayrıca, nanoselülozun ilk ağırlık kaybı yüksektir, çünkü su emilimi ve bağlanan su yüksek yüzey alanı nedeniyle fazladır (Zhu ve diğ. 2022). 150 °C seviyelerindeki ilk ağırlık kaybı yukarıda da söylendiği gibi A10 numunesinde bu nedenle fazladır. Hemmati ve diğ. (2019), nanoselüloz ile ham selülozun termal stabilitelerini kıyaslamışlardır. Vardıkları sonuçta, nanoselüloz birimlerinin bozunması, ham selüloz ile kıyaslandığında daha geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Bu durum, nanoselülozların yüksek yüzey alanının, termal kararlılıklarının azalmasında kritik bir rol oynayabileceğini göstermektedir. Ayrıca, sülfürik asit ile yapılan asit hidroliz işlemi sonucunda nanoselülozların yüzeyindeki negatif sülfat gruplarının varlığının, termal kararlılıklarını azalttığına inanılmaktadır. Ham selüloz petrol bazlı plastiklerden mekanik dayanım olarak geri kalsa da termal olarak onlarla rekabet edebilecek kararlılıktadır. Bazı benzeri çalışmalar aksini söylese de bu çalışmada yapı içerisindeki nanoselüloz termal olarak dayanımı olumsuz etkilemiştir. Yapıda kullanılan karboksimetil selülozun (CMC) zayıf yönlerinden olan termal kararlılık yapıda erken bozulma göstererek termal stabiliteyi bozmuş ve diğer bileşenlerin bozulma sürecini hızlandırmıştır. Bazı çalışmalarda nanoselüloz katkısı ile termal dayanımda artış okunsa da bu çalışmada böyle olmamıştır. Yapıda CMC kullanımının nanoselülozların bozulma sürecini hızlandırıp ardından dolaylı olarak nanoselülozlar ile birlikte selüloz

iskeletinin parçalanmasını hızlandırdıkları düşünülmektedir. Isıl kararlılığı gösteren TGA/DSC analizinde bozulma sıcaklığı başlangıcı harici iki numune arasında bariz fark gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.30: A5 kodlu numunenin STA analiz sonucu



Şekil 4.31: A10 kodlu numunenin STA analiz sonucu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Elde edilen sonuçlar yapının çeşitli modifikasyonlara açık olduğunu göstermiştir. 5 ml selüloz içeren yapı hem dış yüzey bakımından, hem mekanik özellikler bakımından avantajlı gözükmektedir. Biyoplastiklerin maliyeti açısından büyük sıkıntı oluşturan plastikleştirici olarak gliserol kullanılması yapının mekanik değerlerinde azalma oluşturduğu bazı benzeri çalışmalarla kıyaslandığında ortaya çıkmaktadır. Fakat burada dikkat edilmesi gereken nokta selüloz bazlı biyoplastiklerin verdiği cevaplardır. Elde edilen biyoplastik yapı, plastikleştiriciden gelen bir takım olumsuzluğa rağmen potansiyel sahibidir. Güncel mevcut çalışmalar bir takım plastikleştiricilerle ve yapının çapraz bağlanmasındaki küçük değişimlerle petrol bazlı plastiklerle eş değer mekanik özellikler sergilendiğini göstermektedir. Bu yöntemlerin mevcut malzeme üzerinde optimize edilmesi planlanmaktadır. Yapı içerisinde artan selüloz miktarı yapıda yıkıcı değişimler oluşturmadığı için negatif tarafta değildir. Biyoplastiklerin potansiyel sahibi oldukları ürün çeşitliliği düşünüldüğünde selüloz miktarındaki artış gerektiren malzemeler çalışılabilir. Fazla selülozun getirdiği olumsuzluklar (aglomerasyon ve küf) kompozit yapısıyla veya süreç değişiklikleriyle giderilebilir. Selüloz, biyokütle kaynağından elde ederken asit kullanımı sonucu üretilen nanoselülozlar yapının termal dayanımını düşürmüştür. Bazı benzeri çalışmalar termal dayanımın nanoselüloz ilavesiyle arttığını belirtmektedir. Bunun için asit ile çalışılırken ultrasonik işlem gibi ilave adımlarla asit etkisi azaltılmalıdır çünkü asit selüloz yapısına korozif özellikler kazandırmış bu da küf oluşumunun önünü açmıştır. Elde edilen biyoplastik üretilirken kullanılan biyokütle ve diğer bileşenlerin maliyeti yüksek değildir. Biyopolimerler, petrol bazlı polimerlerin yerini alması planlanan mevcuttaki tek seçenektir. Bu nedenle geliştirilmeleri ve sürdürülebilir hale getirilmeleri gerekmektedir. Doğal kaynakların her biri kendine has özellikler sergiler. Yeryüzünde her kıtada çeşit çeşit biyokütle kaynakları vardır. Araştırmacılar bu ürünleri tek tek geliştirmektedir. Buradaki amaç sürdürülebilirliktir ve belirli standartları sağlayan ürünler üretmek temel hedef olmalıdır. Kaynağı hangi doğal karbon kaynağı olursa olsun petrol bazlı plastiklerle rekabet edebilmeleri için bu malzemelerde belirli standart mekanik ve kimyasal performans sağlanmalıdır. Günümüzde çalışmalar bu yöndedir. Bu tez çalışmasında da aynı amaca hizmet edilmiştir. Sürdürülebilirlik temel hedef olmuştur. Selüloz, biyoplastik üretimi için büyük potansiyel sahibidir. Zincir yapısı, bağ yapısı, kristal özellikleri, termal ve

mekanik özellikleri ile rekabetçidir. Kompozit yapılara verdiği cevaplar şaşırtıcı derecede iyidir. Kaynağından eldesinde veya plastikleştirilmesi aşamasında yapılan küçük optimizasyonlarla performansı bir hayli artmaktadır. Üretilen bu malzeme geliştirilmeye açıktır. Asit hidrolizi sırasında ultrasonik yöntemlerin kullanımıyla ambalaj sektörü için aday haline gelebilir çünkü şeffaflığı ve su tutma özellikleri ile rekabetçidir. Mekanik ve termal özellikleri ambalaj sektörünün gerekliliklerini karşılayabilir. Yapı içerisinde diğer selüloz türlerinin kullanımı ve plastikleştirme aşamasındaki bazı iyileştirmelerle petrol bazlı plastiklerle rekabet edebilir termal ve mekanik özelliklere sahip olacağı düşünülmektedir. Mevcut çalışmalar bunu göstermektedir. Bu çalışmaları optimize edip yeniden malzeme üretimi için yeterli süre olmaması sebebiyle bu şekilde ürün üretilmiştir. İlerleyen dönemde çıkan yenilikler ve yöntemler bu selüloz bazlı biyokompozit üzerinde denenebilir. Sonuçların olumlu olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Akmaz, S., ‘‘Selülozun enzimli hidroliz yoluyla glukoza dönüştürülmesi ve tepkime kinetiğinin incelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2001).

Arel Potkam, ‘‘Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) [online]’’, (1 Ağustos 2023), <https://potkam.arel.edu.tr/fourier-transform-infrared-spektrofotometre-ftir/>, (2007).

Atum, ‘‘XRD [online]’’, (1 Ağustos 2023), https://www.atum.itu.edu.tr/tr/?page_id=309#, (2016).

Azmin, S. N. H. M., Hayat, N. A. b. M. and Nor, M. S. M., ‘‘ Development and characterization of food packaging bioplastic film from cocoa pod husk cellulose incorporated with sugarcane bagasse fibre’’, *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 5 (4), 248-255, (2020).

Beşergil, B., ‘‘Biyopolimerler (biopolymers) [online]’’, (1 Temmuz 2023), http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_88.html .

Civelek, G., ‘‘Biyoplastikler [online]’’, (1 Temmuz 2023), <https://www.cevremuhendisligi.org/index.php/79-haberler/yazar-gc/1557-biyoplastikler> .

Danish, M., Mumtaz, M. W., Fakhar, M. and Rashid, U., ‘‘Response Surface Methodology: An Imperative Tool for the Optimized Purification of the Residual Glycerol from Biodiesel Production Process’’, *Chiang Mai Journal of Science*, 44 (4), 1-13, (2016).

Daytam, ‘‘Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) [online]’’, (1 Ağustos 2023), <https://daytam.atauni.edu.tr/altyapi/malzeme-sentezi-ve-karakterizasyonu/ileri-goruntuleme-laboratuvari/taramali-elektron-mikroskopu-sem/> .

Ekolojist, ‘‘Biyobozunur Malzeme Nedir? [online]’’, (1 Ağustos 2023), <https://ekolojist.net/biyobozunur-malzeme-nedir/> , (2018).

El Miri, N., Abdelouahdi, K., Barakat, A., Zahouily, M., Fihri, A., Solhy, A. and El Achaby, M. E. I., ‘‘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, (2015).

European Bioplastics, “Bioplastics market data [online]”, (1 Temmuz 2023), <https://www.european-bioplastics.org/market/> , (2022).

Güngörmedi, G., “Hidrokarbonla kirli topraklardan izole edilmiş mikroorganizmaların biyoplastik üretim yeteneklerinin belirlenmesi ve biyoplastiğin karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Biyoloji Anabilim Dalı, Eskişehir, (2012).

Hemmati, F., Jafari, S. M. and Taheri, R. A., “ Optimization of homogenization-sonication technique for the production of cellulose nanocrystals from cotton linter‘’, *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 374-381, (2019).

Khalil, H. P. S. A., Tye, Y. Y., Saurabh, C. K., Leh, C. P., Lai, T. K., Chong, E. W. N., Fazita, M. R. N., Hafiidz, J. M., Banerjee, A. and Syakir, M. I., “ Biodegradable polymer films from seaweed polysaccharides: A review on cellulose as a reinforcement material’’, *eXPRESS Polymer Letters*, 11 (4), 244-265, (2017).

Kimteks, “Selüloz Eter Nedir? Selüloz Eter Kullanım Alanları [online]”, (1 Temmuz 2023), <https://www.kimteks.org/seluloz-eter-nedir-seluloz-eter-kullanim-alanlari> , (2021).

Kuz P., “Nişasta bazlı biyoplastik malzemeler”, Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Tekirdağ, (2017).

Lee, K., Jeon, Y., Kim, D., Kwon, G., Kim, U. J., Hong, C., Choung, J. W. and You, J., “Double-crosslinked cellulose nanofiber based bioplastic films for practical applications’’, *Carbohydrate Polymers*, 260, (2021).

Lee, W., Chung, J. W. and Kwak, S. Y., “Fabrication of a highly stretchable cellulose with internally and externally dual-plasticized structure‘’, *European Polymer Journal*, 162, (2022).

Liu, Y., Ahmed, S., Sameen, D. E., Wang, Y., Lu, R., Dai, J., Li, S. and Qin, W., “A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application‘’, *Trends in Food Science & Technology*, 112, 532-546, (2021).

Matthews, C., Moran, F. and Jaiswal, A. K., ‘‘A review on European Union’s strategy for plastics in a circular economy and its impact on food safety’’, *Journal of Cleaner Production*, 283, (2021).

Morais, J. P. S., Rosa, M. F., Souza Filho, M. S. M., Nascimento, L. D., Nascimento, D. M. and Cassales, A. R., ‘‘Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter’’, *Carbohydrate Polymers*, 91 (1), 229, (2013).

Onay, T. T., K   ker, M. A., Vardar, S. And Y  cel, T., ‘‘T  rkiye’de Plastik Atık Sorunu ve Politika   nerileri [online]’’, (1 Ağustos 2023), <https://www.wwf.org.tr/?11581/Turkiyede-Plastik-Atik-Sorunu-ve-Politika-Onerileri-Raporu> , (2021).

Orasugh, J. T., Saha, N. R., Sarkar, G., Rana, D., Mondal, D., Ghosh, S. K. and Chattopadhyay, D., ‘‘A facile comparative approach towards utilization of waste cotton lint for the synthesis of nano-crystalline cellulose crystals along with acid recovery’’, *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 1246-1252, (2018).

Pagev, ‘‘Bioplastik Sekt r Raporu 2021 [online]’’, (1 Ağustos 2023), <https://pagev.org/bioplastik-sektor-raporu-2021> , (2021).

Poletto, M., Ornaghi J nior, H. L. and Zattera, A. J., ‘‘Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties’’, *Materials (Basel)*, 7 (9), 6105–6119, (2014).

Sağdı  S., ‘‘Me e ağacı palamudu ni astası bazlı antibakteriyel  zelliğe sahip biyoplastik ni asta/halloysit nanot p/karanfil esansiyel yağı ve biyoplastik ni asta/halloysit nanot p/g m   nanopartik l kompozit materyallerin hazırlanması ve karakterizasyonu’’, Y ksek Lisans Tezi, *Akdeniz  niversitesi Fen Bilimleri Enstit s *, Kimya Anabilim Dalı, Antalya, (2023).

Shafqat, A., Zaqri, N. A., Tahir, A. and Alsalme, A., ‘‘ Synthesis and characterization of starch based bioplastics using varying plant-based ingredients, plasticizers and natural fillers’’, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28 (3), 1739-1749, (2021).

Shaikh, H. M., Pandare, K. V., Nair, G. and Varma, A. J., ‘‘Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer’’, *Carbohydrate Polymers*, 76 (1), 23-29, (2009).

Shankar, S. K. and Rhim, J. W., ‘‘Preparation of nanocellulose from microcrystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films’’, *Carbohydrate Polymers*, 135, 18-26, (2016).

Silva, R. D. and Byrne, N., ‘‘Utilization of cotton waste for regenerated cellulose fibres: Influence of degree of polymerization on mechanical properties’’, *Carbohydrate Polymers*, 174, 89-94, (2017).

Tyagi, V. and Thakur, A., ‘‘Applications of biodegradable carboxymethyl cellulose-based composites’’, *Results in Materials*, 20, (2023).

Ülger, B., ‘‘Evaluation of bioplastics biodegradation under landfill conditions’’, Lisans Tezi, *Yıldız Technical University*, İstanbul, (2015).

Xia, G., Zhou, O., Xu, Z., Zhang, J., Zhang, J., Wang, J., You, J., Wang, Y. and Nawaz, H., ‘‘ Transparent cellulose/aramid nanofibers films with improved mechanical and ultraviolet shielding performance from waste cotton textiles by in-situ fabrication’’, *Carbohydrate Polymers*, 273, (2021).

Zaki, M., Atiqah, M. S. N., Abdul Khalil, H. P. S., Ikram, H., Alfatah, T., Mistar, E. M., Adisalamun, A. and Yahya, E. B., ‘‘ Microbial enhancement of nanocellulose isolation from sawn timber industrial wastes and fabrication of biocomposite membranes’’, *Bioresource Technology Reports*, 20, (2022).

Zhu, P., Feng, L., Ding, Z. and Bai, X., ‘‘Preparation of Spherical Cellulose Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose by Mixed Acid Hydrolysis with Different Pretreatment Routes’’, *International Journal of Molecular Sciences*, 23, (2022).