

**ÇİFT VİDALI EKSTRÜDER YARDIMI İLE FARKLI
ORANLARDA POLİMERİK FİMLERİN SENTEZLENMESİ
VE BU FİMLERİN KONTROLLÜ KOMPOST ORTAMINDA
BİYOBOZUNMALARININ İNCELENMESİ**

**SYNTHESIS OF POLYMER FILMS AT DIFFERENT RATIOS
BY USING TWIN SCREW EXTRUDER AND
INVESTIGATION OF THEIR BIODEGRADABILITY UNDER
CONTROLLED COMPOSTING CONDITIONS**

SELİN CANSU ŞEN

PROF. DR. HÜLYA YAVUZ ERSAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır

2015

SELİN CANSU ŞEN' in hazırladığı “**Çift Vidalı Ekstrüder Yardımı ile Farklı Oranlarda Sentezlenen Polimerik Filmlerin Kompost Ortamında Biyobozunma Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**' nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nuray YILDIZ

(Başkan)

.....

Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

(Danışman)

.....

Prof. Dr. Zümriye AKSU

(Üye)

.....

Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL

(Üye)

.....

Doç. Dr. Selim L. SANİN

(Üye)

.....

Bu tez Hcettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Canım Aileme ve Biricik Eşime...

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

10/09/2015

SELİN CANSU ŞEN

ÖZET

ÇİFT VİDALI EKSTRÜDER YARDIMI İLE FARKLI ORANLARDA SENTEZLENEN POLİMERİK FİLMLEİN KONTROLLÜ KOMPOST ORTAMINDA BİYOBOZUNMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SELİN CANSU ŞEN

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Eylül 2015, 71 sayfa

Polimerler, günlük hayatımızda birçok uygulamada yer alan önemli malzemelerdir. Bu nedenle üretimleri yılda milyonlarca tona ulaşmıştır. Günümüzde polimerler esas olarak petrol ve doğal gaz kaynaklı maddelerden üretilmektedir. Bu kaynaklar yenilenebilir kaynaklar değildir. Ayrıca polimerlerin atık duruma gelmesi önemli bir katı atık sorunudur. Özellikle ambalaj malzemesi üretimi gibi uygulamalarda tonlarca sentetik polimer kullanılmakta ve bu polimerlerin tamamı çok kısa bir süre sonra atık durumuna gelmektedir. Bu önemli çevre sorunu bilim adamlarını çevre dostu yöntemler kullanmaya ve biyoesaslı malzeme geliştirmeye mecbur bırakmıştır. Bu amaç doğrultusunda biyoesaslı polimerlerden ambalaj malzemeleri üretmek kaçınılmaz hale gelmiştir.

Dünyada en fazla üretimi yapılan biyopolimerlerden bir tanesi nişastadır. Biyo uyumluluğu ve biyo bozunurluğu sayesinde kağıt üretimi, tekstil, farmakoloji gibi birçok sektörde kullanım alanı bulmuştur. Ancak nişastanın mekanik özelliklerindeki kısıtlamalar bu polimerin mekanik özellikleri daha iyi olan polimerlerle birlikte kullanımını gündeme getirmiştir. Nişasta ile birlikte kullanımı söz konusu olan polimerlerin başında gelen polilaktik asit (PLA) ise yenilenebilir bitki kaynaklarından türemiş olan, kompost edilebilir, biyobozunur ve biyouyumlu bir polimerdir. PLA'nın üstün mekanik özellikleri diğer biyopolimerler arasında ön

sıralarda yer almasına neden olmuş ve insanların daha fazla bilinçlenmesi ve çevreye verilen önemin artmasından dolayı bu polimerlerle yapılan çalışmalar hızla artmaya başlamıştır. Ancak söz konusu polimerlerin atık haline geldikten sonra bertaraf edilebilmeleri için en uygun yöntem olan kompostlaştırma sürecindeki degradasyonlarına ilişkin mevcut çalışmalar yeterli olmayıp degradasyon mekanizmasının aydınlatılması ve sürecin hızlandırılmasına yönelik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışmasında çift vidalı ekstrüder yardımı ile farklı oranlarda laktik asit içeren nişasta-g-LA polimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polimerin biyobozunma özellikleri kontrollü kompost ortamında ISO 14855-1: 2013 standardına göre incelenmiştir. Kompostlaştırma süreci boyunca reaktördeki sıcaklık, nem ve oksijen miktarları istenen seviyelerde sabit tutularak açığa çıkan CO₂ miktarı ölçülmüştür. Polimerlerin fiziksel, kimyasal, termal ve morfolojik özellikleri incelenerek bozunma mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Kullanılan nişasta ve laktik asitin reaksiyona girmesi için hiç bir toksik çözücüden yararlanılmamıştır. Nişasta-PLA polimerinin shear mixing ve reaktif ekstrüzyon yöntemleri kullanılarak sentezlenmesi ve sentezlenen bu polimerin kontrollü kompost ortamındaki biyodegradasyonunun incelenmesi ilk kez bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Reaktif ekstrüzyon üfleme (şişirme) yöntemi ile üretilen polimer filmlerin analizleri FT-IR, ¹³C-NMR, XRD, TGA/DTG ve SEM teknikleri ile yapılmıştır. Kompost reaktörlerine beslenen filmlerin analizleri ise kompostlaşma prosesi sonrasında FT-IR, TGA/DTG ve SEM teknikleri ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nişasta, laktik asit, graft kopolimer, shear mixing, reaktif ekstrüzyon, biyodegradasyon, kompostlaştırma

ABSTRACT

SYNTHESIS OF POLYMER FILMS AT DIFFERENT RATIOS BY USING TWIN SCREW EXTRUDER AND INVESTIGATION OF THEIR BIODEGRADABILITY UNDER CONTROLLED COMPOSTING CONDITIONS

Selin Cansu ŞEN

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

September 2015, 71 pages

Polymers are significant materials that find place in various applications. That's why the production rate of polymers reaches a million tones per year. Nowadays polymers are mainly produced from petroleum products and natural gas which not renewable sources. Moreover polymer wastes are an important solid waste issue to deal with. Especially in some processes, tones of synthetic polymers are being used for the production of packaging material and after a very short time of all these polymers became solid waste. This significant environmental issue compels scientists to improve eco-friendly techniques and bio-based materials. In line with this objective, to produce packaging materials from bio-based polymers become inevitable.

Starch is one of the mostly produced biopolymers in the world. It is being used in many important industries as pulp and paper, textile and farmocology due to its biocompatibility and biodegradability. However, due to its weak mechanical properties it is preferred to use starch together with another polymer having good mechanical properties. Polylactic acid (PLA) which is reproduced from renewable sources, compostable, biodegradable and biocompatible, is one of the polymers that is used with starch. The superior mechanical properties of PLA and increase in the environmental consciousness make PLA the leading biopolymer that

preferred for this purposes and rapidly increased the number of studies performed by these polymers. But existing studies about the degradation of the starch/PLA polymer in composting process are not enough to explain the degradation mechanism. Thus there is a need for new studies to improve performance degradation process and to decrease the degradation time.

In this study starch-g-LA polymer that composed of different amounts of lactic acid was fabricated by the help of twin screw extruder. The biodegradation properties of these polymer were examined in controlled composting conditions according to the ISO 14855:1, 2013 standard. The released CO₂ along the composting process was measured by stabilizing the reactor conditions as temperature, humidity and amount of O₂. Degradation mechanism of fabricated polymer was tried to be lightened via the examination of the physical, chemical, thermal and morphological properties. In order to provide the reaction between starch and lactic acid any toxic solvent was not used. The fabrication of starch-PLA polymer by shear mixing and reactive extrusion methods and the investigation of biodegradation of this polymer under controlled composting conditions were performed for the first time by this study.

The characterization of polymer films that produced by blow molding extrusion method was performed by FT-IR Spectroscopy, C-NMR Spectroscopy, XRD, TGA/DTG and SEM techniques. The films fed into the compost bioreactors were characterized by FT-IR, TGA/DTA and SEM techniques at the end of the composting process.

Keywords: starch, lactic acid, graft copolymer, shear mixing, reactive extrusion, biodegradation, composting

TEŞEKKÜR

Her zaman pozitif enerjisiyle, yardımlarıyla, hemen her koşulda verdiği özgüvenle beni teşvik eden değerli hocam Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN' a,

Bana laboratuvarını açan, her türlü alet ve makineyi kullanmama müsaade eden değerli hocam Prof. Dr. Erhan PİŞKİN'e

Deneyler esnasında hiçbir şekilde yardımını esirgemeyen, teorik ve pratik çalışmalarımda her konuda bana yardımcı ve öncü olan, bilgilerini ve deneyimlerini sakınmadan benimle paylaşan Dr. Kouroush SALİMİ' ye,

Karakterizasyonda analiz cihazları kullanımında bana yardımcı olan ve her türlü desteği gösteren Duygu GÜLAY ve Belgin ASLAN 'a

Tez yazım ve deney sürecinde ellerinden geldiğince bana yardımcı olan, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım İlkay KOÇER' e, Emine ALTUN' a, Gökçe ERDEM' e ve Zehra TATLI' ya

Beni dünyaya ve bugünlere getiren, her zaman her konuda destekçim olan, attığım her adımda bana düşünmeden güvenen, sevgilerini her daim kalbimde hissettiğim, karşılıksız emekleri ve sevgileri için değerli aileme,

Sevgisiyle içimi ısıtan, beni her zaman destekleyen, hayatımın rengi, dostum, hayat arkadaşım, biricik eşim Gökmen ŞEN'e,

Sonsuz Teşekkürler

Selin Cansu ŞEN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Çevre Kirliliği	4
2.2. Biyobozunur plastikler	5
2.3. Polisakkaritler	6
2.3.1. Nişasta ve Özellikleri	6
2.3.2. Amiloz Amilopektin	7
2.4. Laktik Asit (LA) ve Poli Laktik Asit (PLA)	8
2.5. Nişasta / LA Sentezi	9
2.5.1. Nişasta / PLA üretim prosesi	10
2.5.2. Film üretme teknikleri	11
2.5.2.1. Film Ekstrüzyon.....	11
2.5.2.2. Reaktif Ekstrüzyon.....	12
2.5.2.3. Enjeksiyon Kalıplama	13
2.5.2.4. Basınç ile Kalıplama	13
2.5.2.5. Çözücü Uzaklaştırma	14
2.6. Kompostlaştırma	14
2.6.1. Kompostlaştırma Neden Yapılıyor?	15
2.6.2. Katı Atıklar, Sınıflandırılması ve Bertaraf Yöntemleri	15
2.6.2.1. Katı Atık Olarak Plastikler	17
2.6.3. Katı Atık Dönüşüm Süreçleri	18
2.6.3.1. Fiziksel Dönüşümler	19
2.6.3.2. Kimyasal Dönüşümler.....	20
2.6.3.3. Biyolojik Dönüşümler	20
2.6.4. Katı Atık Bertaraf Hiyerarşisi	21
2.6.5. Kompostlaştırmada Etkili Parametreler	22
2.6.5.1. Oksijen ve Havalandırma	23

2.6.5.2. Mikroorganizma	23
2.6.5.3. C/N Oranı	24
2.6.5.4. pH Değeri	24
2.6.5.5. Nem Miktarı	25
2.6.5.6. Sıcaklık Değeri	25
2.7. Nişasta ve PLA filmler ile yapılmış bazı çalışmalar	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.1. Kullanılan Malzemeler	29
3.2. Nişasta-g-LA Sentezi.....	29
3.3. Film Üretimi	29
3.3.1. Üfleme Şişirme Metodu	29
3.4. Polimer ve Film Karakterizasyonu	30
3.4.1 FTIR spektroskopisi.....	30
3.4.2. TGA ve DTG çalışmaları	30
3.4.3. ¹³ C-NMR çalışmaları	31
3.4.4. X Işını Difraktometresi (XRD)	31
3.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	31
3.5 Kompostlaştırma ve Respirometre	31
3.5.1. CO ₂ Analizi	32
3.5.2. O ₂ Analizi.....	33
3.5.3. pH ve Sıcaklık Analizi	33
3.5.4. Nem Analizi	33
3.5.5. Toplam Organik Karbon Miktarı Tayini	34
3.6. Sentezlenen Üç Farklı Polimer ve Graftlanma Yüzdeleri.....	34
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	35
4.1. N-g-PLA Karakterizasyonu	35
4.1.1. FTIR Spektroskopisi	38
4.1.2. TGA ve DTG çalışmaları	40
4.1.3. ¹³ C-NMR çalışmaları	41
4.1.4. X Işını Difraktometresi (XRD)	43
4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	44
4.2. Kompostlaştırma	45
4.2.1. CO ₂ Analizi	46
4.2.2. O ₂ Analizi.....	49
4.2.3. pH Analizi	50

4.2.4. Sıcaklık Analizi	51
4.2.5. Nem Analizi	52
4.3. Kompostlaştırılmış N-g-PLA Film Karakterizasyonu	53
4.3.1. Optik Fotoğraf ve SEM Görüntüleri	53
4.3.2. FTIR spektroskopisi.....	56
4.3.2.1. PLA ve Nişastanın FT-IR yapısı	56
4.3.2.2. Kompost Ortamından Alınan Polimerlerin FT-IR Yapısı	57
4.3.3. TGA-DTG çalışmaları	58
5. SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
¹³ C-NMR	Karbon nükleer manyetik rezonans
TGA	termal gravimetrik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını difraktometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
LA	Laktik asit
PLA	Poli laktik asit
N-g-PLA	Nişasta-graft-PLA
CO ₂	Karbon dioksit
ASTM	Amerikan malzeme test birliği
ppm	Milyonda parça
ISO	Uluslararası standartlar teşkilâtı
MHz	Mega hertz
CS	Mısır nişastası (Corn starch)
MTPS	Maleated thermoplastic star

1. GİRİŞ

Günümüzde polimerlerin çok büyük bir bölümü petrol esaslıdır. Dünyada üretilen petrol esaslı sentetik polimerler yılda yaklaşık olarak 140 milyon tondan fazladır [1]. Petrol ve doğal gaz yenilenebilir kaynaklar değildir ve enerji üretimi amacıyla çok hızlı bir şekilde tüketilmektedir. Bu hız ile devam ederse dünyadaki petrol ve doğal gaz rezervleri yok olacaktır. Polimer teknolojisi için yeni hammaddelere gereksinim duyulacaktır. Bu nedenle doğaya dönüş, yenilenebilir olan doğal kökenli kaynakların/hammaddelerin kullanılması günümüzde en çok tartışılan konuların başında gelmektedir.

Polimerik malzemelerin bir bölümünün ömrü oldukça kısadır. Örneğin Dünyada üretilen polimerik malzemelerin yaklaşık %30'u ambalaj sanayisinde tüketilir. Ambalaj malzemelerinin ömrü yaklaşık bir yıldır. Dolayısıyla yalnızca bu sanayinin atığı dahi önemli boyutta bir katı atık sorunu ortaya çıkartmaktadır.

Doğaya kontrolsüz olarak terk edilen katı atıklar, yalnız toprak kirlenmesine neden olmakla kalmayıp, hava, yeraltı ve yerüstü su kaynakları ile deniz ve göllerin kirlenmesine de neden olarak rahatsız edici koku, sinek üremesi gibi birçok çevre sorununu da beraberinde getirmektedir [2]. Bu sorunları ortadan kaldırmak için arazide depolama, geri dönüşüm, yakma, vb. gibi atık azaltma/giderme yöntemleri kullanılmaktadır, ancak yetersiz kalmaktadır. Hazırlanan tez kapsamında üretilen biyobozunur polimerlerin kullanımı gelecek için hem petrol esaslı polimerlerin yerini alacak hem de atık sorununu ortadan kaldıracak çok önemli bir yaklaşımdır.

Bertaraf yöntemleri tek tek ele alınacak olursa, yakma yöntemi ile enerji elde edilebilmesine rağmen, yüksek maliyeti ve hava kirliliğine sebep olması gibi önemli dezavantajları vardır. Dolayısıyla zorunlu olmadıkça tercih edilmemektedir.

Arazide depolama yöntemi ise maliyeti düşük bir yöntemdir ancak sadece geri dönüştürülemeyecek atıklar için kullanılabilir son alternatiftir. Özellikle ülkemiz gibi organik atık içeriği fazla olan ülkelerde bu yöntemin uygulanmasında belirli kısıtlamalar getirilmiştir. Arazide depolama direktifi ile (1999/31/EC Landfill Directive) depolama alanlarına gidecek atıklar kategorilere ayrılmış ve uygun şekilde bu alanlarda depolanması sağlanmaya başlanmıştır. Söz konusu direktif ve bu direktife istinaden hazırlanan katı atıkların bertarafı yönetmeliği [25], depolama alanlarına gidecek atık miktarını azaltmak amacıyla özellikle organik

atıklar için öncelikle kompostlaştırma gibi geri dönüşüm alternatiflerinin tercih edilmesini, sadece inert atıkların depolama alanlarına gönderilmesini zorunlu kılmaktadır.

Doğal kaynakların hızla tükendiği dünyamızda geri kazanım oldukça önemli bir noktadadır. Geri dönüşüm yöntemi, uzun vadede çevre için en elverişli yöntemdir ve yüksek getirisi ile karlı bir katı atık bertarafı sağlamaktadır. Bu yöntemler arasından çevre korunmasına yönelik en bilinen yöntem kompostlaştırma yöntemidir. Bu yöntem ile organik sanayi atıkları, biyobozunur plastik ve kağıtlar ile evsel atıklar kompostlaştırılabilir ki bu atıklar Türkiye'deki katı atıkların yaklaşık olarak %65'ini oluşturmaktadır. Oldukça yüksek orandaki bu atıkların bertarafı mümkündür. Buna bağlı olarak da ülkemizde ve dünyada birçok kompostlaştırma tesisi kurulmuştur.

Biyopolimerlerle ilgili çalışmalar incelendiğinde nişasta ve polilaktik asitin tek tek ya da birarada kullanıldığı çeşitli araştırmalar göze çarpmaktadır. Mevcut çalışmalarda polilaktik asit ile akrilik asitin grafitinin (PLA-*g*-AA) ve doğal mısır nişastasının (CS) biyobozunurluğu, morfolojisi, ve mekanik özellikleri incelenmiştir [3]. PLA-*g*-AA/CS kompoziti, PLA/CS ile karşılaştırıldığında üstün mekanik özellikler gösterdiği saptanmıştır. PLA-*g*-AA/CS filmi *Burkholderia cepacia* ile kontrollü bir şekilde kapsüle edilmiş ve gübre özelliği analiz edilmeye çalışılmıştır. Fosfat çözme bakterisi olarak kullanılan bu bakteri varlığında PLA-*g*-AA/CS graft polimerinin tamamen degrede olduğu gözlenmiştir.

Hidrofilik dolguların (nişasta, ahşap unu) PLA esaslı materyaller üzerindeki biyobozunma ve ayrıştırma etkileri incelenmiştir [4]. AS ISO 14855 standardına göre kontrollü kompost ortamında biyobozunurluğu incelenmiştir ve termal bozunması TGA ile analiz edilmiştir. Biyodegradasyon esnasında meydana gelen morfolojik değişimler SEM ile incelenmiştir. PLA/nişasta ve PLA/ahşap unu karışımlarının biyobozunma oranının, saf selülozdan daha düşük ancak saf PLA'dan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Nişasta oranı %10'dan %40'a çıkartıldığında biyobozunma oranının 80 günde %60'dan %80'e çıktığı gözlenmiştir. Hem nişastanın hem de ahşap ununun, PLA'nın termal dekompozisyonunu hızlandırdığı analiz edilmiştir.

Bunların yanında tek vidalı ekstrüderden birlikte geçirilmiş nişasta/polilaktik asit polimerinin biyobozunma özellikleri uygun standartlar kullanılarak sıvı ortamda, durgun katı ortamda ve kompost ortamında incelenmiştir [5]. Filmlerin mekanik özellikleri olan young's modulusuna, kopma anındaki uzamasına ve kontak açısına bakılmıştır. Uygun deneysel yöntemler kullanılarak malzemenin karbon içeriği incelenmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda degradasyonun en iyi gerçekleştiği ortam sıvı ortam olarak kaydedilmiştir. Sıvı ortamdaki kompostlaştırma işlemi kompost ortamında gerçekleşenden daha iyi iken, kompost ortamda gerçekleşen kompostlaştırmanın ise durgun katı ortamdakinden daha iyi olduğu belirtilmiştir.

Yapılan çalışmaların birçoğunda reaktif ekstrüder kullanılmamış, polimerleri film haline getirmek için basınçla şekillendirme veya çözücü uzaklaştırma yöntemleri kullanılmıştır. Mevcut çalışmalarda, sentezlenmiş olan nişasta-g-PLA kopolimeri çeşitli uygunlaştırıcılar kullanılarak veya nişasta modifiye edilerek üretilmiştir. Bu tez kapsamında ise shear mikser veya reaktif ekstrüder kullanarak, herhangi bir uygunlaştırıcı eklenmeden üretilen bu polimerin degradasyon çalışmalarına ilişkin herhangi bir sonuç mevcut çalışmalarda bulunmamaktadır.

Bu tezin amacı, çift vidalı ekstrüder yardımı ile farklı fazlarda sentezlenen laktik asit ile graft edilmiş nişasta (N-g-LA) karışımlarının kontrollü kompost ortamında ISO 14855:1, 2005 standardına göre biyobozunma özelliklerinin incelenmesidir. Kompostlaştırma süreci boyunca reaktörlerdeki sıcaklık, pH, nem ve oksijen miktarları istenen seviyelerde sabit tutularak açığa çıkan CO₂ miktarı ölçülmüştür. Yine bu süreç boyunca polimerlerin yüzey ve mekanik özellikleri incelenerek bozunma mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Kompostlaştırma prosesini olumsuz etkilemesi muhtemel sorunlar ortadan kaldırılarak çabuk ve etkin bir kompostlaştırma gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında kullanılan karışımlar poli(L-Laktik asit) (PLLA) ve laktik asit graft edilmiş nişasta (N-g-LA) dan oluşmaktadır. Bu karışımlar farklı PLLA/N-g-LA faz oranlarında ve farklı derecelerde LA graft edilmiş N-g-LA içeren polimer karışımlarının sentezi ile elde edilmiştir. Karışımlar, mini üflemlerli şişirme (ekstrüzyon) cihazı kullanılarak film haline getirilmiştir ve daha sonra biyobozunurluk özelliklerinin incelenmesi için kompost reaktörüne konulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Çevre Kirliliği

Günlük yaşantımızın hemen her alanında yaygın olarak kullanılmakta olan petrole dayalı sentetik plastikler her yıl milyonlarca ton üretilmektedir. Özellikle bu miktarın yaklaşık olarak üçte biri ambalaj malzemesi olarak kullanıldığından dolayı hemen atık olarak doğaya geriye dönmektedir. Şekil 2. 1'de görüldüğü gibi bu polimerlerin parçalanıp toprağa karışmaları yıllar aldığı için canlı yaşamını olumsuz olarak etkilemektedir.

Bu nedenle sentetik ve petrole dayalı plastiklerin bozunma sürelerinin yüksek olması ve bunlardan doğan çevre kirliliği günümüzün en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir [6].



Şekil 2. 1. Sel suları ile taşınarak çalılara ve ağaca takılan güneş, ısı, ışık ve fiziksel sürtünme ile parçalanmış plastik torba atıkları

Çevre kirliliğine yol açan sentetik ve biyobozunur olmayan plastikler aynı zamanda petrole bağımlılığı da artırmaktadır. Bu nedenle, bu bağımlılığı ortadan kaldırmak amacı ile doğada bozunmayan sentetik plastiklerin yerine doğada bozunabilen ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyolojik hammaddelere duyulan ihtiyaç

hızla artmaktadır. Amerika ve Avrupa gibi gelişmiş ülkelerde biyobozunur ambalaj malzemelerinin üretimi ve kullanımı zorunlu hale gelmeye başlamıştır.

Biyobozunma işleminin gerçekleşebilmesi için üç temel koşulun sağlanması gerekmektedir. Fiziksel etkenler, kimyasal etkenler ve çevre etkisi biyobozunma üzerinde önemli rol oynar [7]. American Society for Testing Materials (ASTM) tarafından yapılan tanıma göre, biyobozunur polimerler, doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile çözünebilen polimerlere denir.

2.2. Biyobozunur plastikler

Doğal polimerler kaynaklarına göre üç ana gruba ayrılmışlardır.

- Bitkisel kaynaklı doğal polimerler
- Hayvansal kaynaklı doğal polimerler
- Mikrobiyal kaynaklı doğal polimerler

Polisakkaritlerden selüloz, nişasta, agar, çeşitli zamklar ve pektin bitkisel kaynaklı doğal polimerler içinde yer almaktadırlar.

Hayvansal kaynaklı doğal polimerlere örnek olarak polisakkarit orijinli kitin ve kitosan söylenebilirken, protein orijinli olanlara ise kollajen, fibrinojen, ipek, soya, buğday gluteni ve yapıştırıcılar örnek olarak verilebilir.

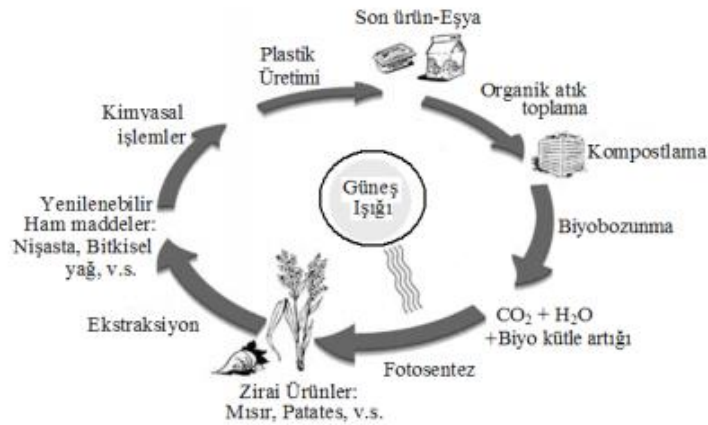
Bakteriyel polyesterler de mikrobik orijinli doğal polimerlere örnektir [8].

Bununla birlikte doğal kaynaklardan insan eliyle üretilen ve aynı doğal polimerler gibi toprağa bırakılınca kısa zamanda çürüyebilen fakat buna ilaveten plastik malzemelerin gösterdiği üstün mekanik ve termal özelliklere sahip çok önemli polimerlerden biri laktik asit polimeridir (PLA). Bilim adamlarının halen başlıca tıbbi uygulamalar için biyomalzeme üretiminde kullanmakta olduğu PLA, son yıllarda satış fiyatlarının aşağıya çekilmesiyle birlikte sıcaklığa dayanıklı, yüksek mukavemet direncine sahip, petrole bağımlı olmayan ümit vadeden bir ambalaj malzemesi olarak çok hızlı bir şekilde öne çıkmaya başlamıştır. [9].

PLA biyobozunur plastik pazarında başlıca temel malzeme olarak kullanılmaktadır. PLA, işleme kolaylığı, transparan olması, sert ve elastik oluşu nedeniyle tarımsal faaliyetlerde kullanılan film örtüleri, ambalaj malzemeleri, plastik torbalar, ofis ürünleri, tek kullanımlık çatal, tabak, bardak malzemeleri gibi birçok ürünün

hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Toprakta biyobozunmanın yanı sıra bu polimerlerin geri dönüşümü de ekonomik olmaktadır. Polietilen, polipropilen, polivinil klorür gibi petrole dayalı ve biyobozunur olmayan polimerlerin atıkları geri toplanıp yeniden işlenip eşya haline getirilmesi esnasında polimer zinciri parçalandığı için, mekanik dayanımının düştüğü bilinmektedir. Bunun için geri dönüşümden sonra üretilen eşyanın kalitesi düşer. Hâlbuki PLA'nın geri dönüşümünden sonra kolay bir hidroliz prosesi ile laktik asit monomerine dönüştürülüp yeniden orijinal PLA üretimi gerçekleştirilebildiğinden geri dönüşümünün bu üstün özelliği de ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak, doğal polimerler (nişasta bazlı reçineler ve diğerleri) ve poli (laktik asit), poli (kaprolakton) ve poli (glikolik asit) gibi sentetik polimerler toprağa atık olarak bırakılınca bakteri tarafından salgılanan enzimlerle bozundurulur ve son ürün olarak zararsız ve çevre dostu küçük moleküllere, karbondioksit ve suya dönüştürülmektedir. Doğal karbon çevrimi Şekil 2. 2'de gösterilmektedir. Ekstra bir karbondioksit üretimi olmadığından küresel ısınmaya da sebep olmamaktadır.



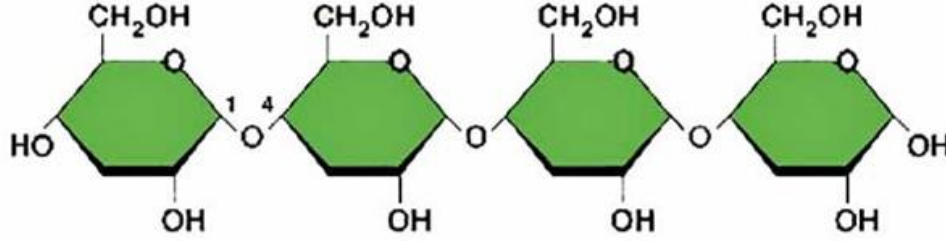
Şekil 2. 2. Kompostlanabilir biyobozunur paketleme malzemesinin doğal biyolojik çevrimi [10]

2.3. Polisakkaritler

2.3.1. Nişasta ve Özellikleri

Nişasta doğada oldukça fazla bulunan, yenilenebilir bir biyopolimerdir ve oldukça ucuzdur. Nişasta suda çözünmez ve sindirilmesi hidroliz (hidrojen ve oksijen elementlerinin birbirinden ayrılması olayı) yoluyla olur. Mısır, buğday, pirinç gibi kaynaklardan elde edilebilir. Nişasta, granüller halindeki bitkilerden üretilir. Granüllerin kimyasal yapısı, şekli ve büyüklüğü bitkinin cinsine göre değişir.

Buğdayda ve patatesten birbirlerinden farklı granül çapları bulunmaktadır [11]. Nişasta molekülünün yapısı Şekil 2. 3'de verilmiştir.



Şekil 2. 3. Nişasta molekülü

Nişasta, amiloz ve amilopektin isimli iki polimerik karbonhidratın bileşiminden oluşmaktadır. Amiloz (alfa-1, 4), lineer bir yapıya sahip iken amilopektin (alfa-1, 6), dallanmış yapıdadır. Granüller amorf (kristal olmayan) yapıda amiloz, kristal yapıda ise amilopektin durumunda bulunur. Bu da nişastanın yapısında eş merkezli bölgelerde her iki durumda oluştuğunu göstermektedir. Nişastada bulunan amiloz ve amilopektin içeriği, üretildiği bitkiye göre değişiklik göstermektedir [12]. Bu içerik değişikliği Çizelge 2. 1' de verilmiştir. Nişasta, içerdiği amiloz ve amilopektin oranına göre fiyat değişikliği göstermektedir. Nişasta içerisindeki amilopektin oranı arttıkça nişastanın fiyatı da artmaktadır.

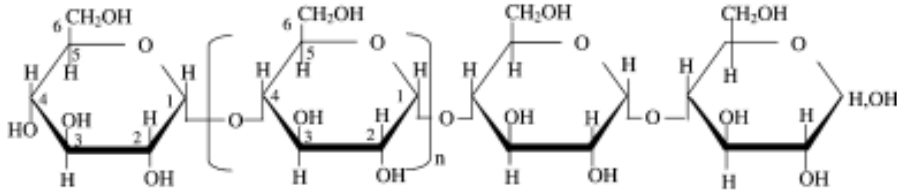
Çizelge 2. 1. Doğal nişasta türlerinin amiloz – amilopektin oranı [12]

Nişasta Türleri	% Amiloz	%Amilopektin
Mısır	73	27
Patates	78	22
Arpa	76	24
Pirinç	83	17
Mumlu Mısır	99	1
Tapyoka	82	18

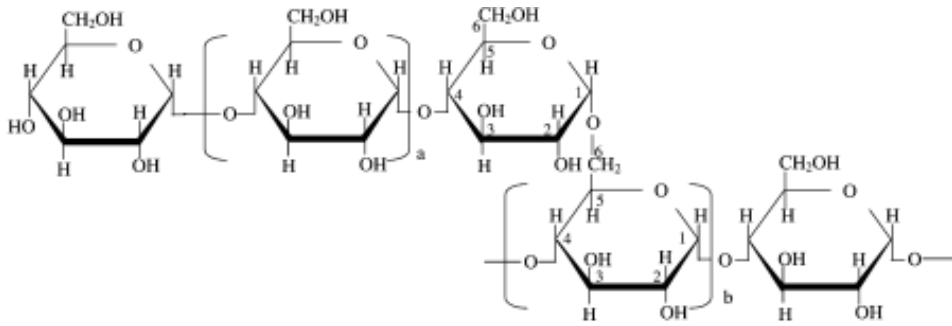
2.3.2. Amiloz Amilopektin

Amiloz (Şekil 2. 4), nişastada 600-3000 sayıda, alfa 1-4 yapısında bulunan lineer bir gliko polimerdir. Amilopektin (Şekil 2. 5) ise amilozun her 1000 glikozitte bir alfa

1-6 gruplarında bulunan, dallanmış, yüksek molekül ağırlıklı bir gliko polimerdir [13]. Amiloz, amilopektine göre daha zor sindirilebilen bir yapıdır.



Şekil 2. 4. Amiloz molekülünün kimyasal yapısı [13]



Şekil 2. 5. Amilopektin molekülünün kimyasal yapısı [13]

2.4. Laktik Asit (LA) ve Poli Laktik Asit (PLA)

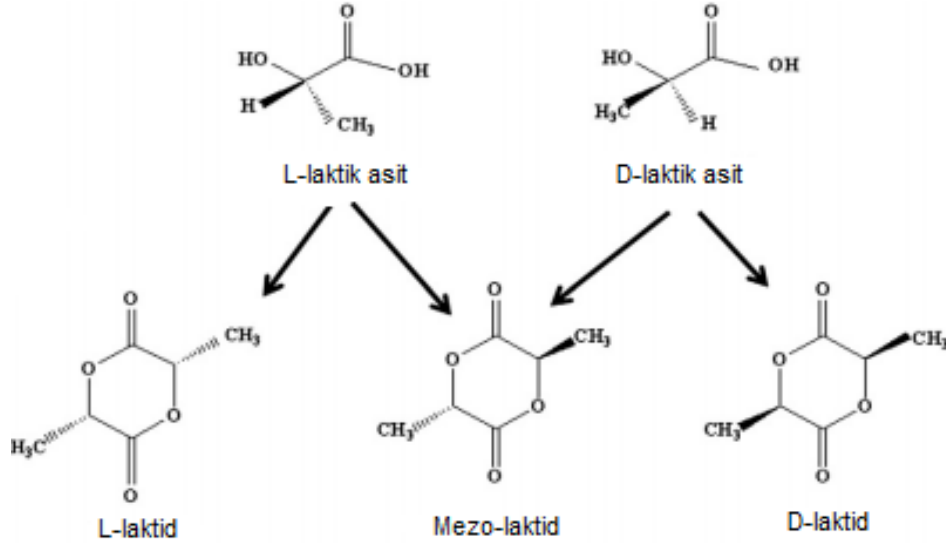
Laktik asit, kimyasal adı 2-hidroksipropanoyik asit olan ve $\text{CH}_3\text{CHOH-COOH}$ kimyasal formülü ile gösterilen asittir. İlk olarak ekşimiş sütte elde edilmiştir ve bu yüzden bir diğer adı da süt asitidir.

Günümüzde plastik üretiminden kaynaklanan çevresel sorunların artmasından dolayı, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Doğal, biyobozunur ve kompostlanabilir polimerler son zamanlarda oldukça büyük önem kazanmıştır. Yenilenebilir kaynakların en önemlilerinden biri nişastadır ve nişastanın fermantasyonu ile laktik asit ve poli laktik asit üretimi gerçekleştirilmektedir [14].

Polilaktik asit (PLA) güçlü özelliklerinden dolayı birçok endüstri için iyi bir potansiyele sahiptir. Mekanik dayanım, transparanlık, biyobozunur ve kompostlanabilir olması bu güçlü özelliklerinden bazılarıdır [15].

Polilaktik asit, poli L-laktik asit (PLLA) ve poli D-laktik asit (PDLA) den oluşan bir kopolimerdir. Şekil 2. 6'da laktik asitin türevleri gösterilmiştir. PLA'nın yenilenebilir kaynaklardan üretilen kısmını L izomeri oluşturur çünkü doğadan gelen biyolojik

kaynaklardan elde edilen laktik asit L-laktik asit formunda bulunur. Polimer omurgası çoğunlukla L-laktik asit monomerini içerir. Bunun yanında L-laktik asitin işlenmesi, D-laktik asite göre daha kolaydır [1].



Şekil 2. 6. Laktid' in stereoformları [1]

2.5. Nişasta / LA Sentezi

Literatürde bulunan birçok çalışmada nişasta ile laktik asitin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalar sonucunda üretilen polimer malzemelerin çeşitli endüstrilerde kullanılması öngörülmüştür. Nişasta ve laktik asitin birbiri ile olan uyumu oldukça zayıftır. Bu nedenle yapılan çalışmaların hemen hepsinde sentez sırasında ya nişasta modifiye edilmiş ya da ortama çeşitli uygunlaştırıcılar konularak polimer oluşumu gerçekleştirilmiştir. Ancak yapılan bu modifikasyonlar, nişastayı yarı sentetik bir polimer haline getirmiştir. Bu da kompostlaştırma prosesinde istenmeyen bir durumdur.

2012 yılında yapılmış olan bir çalışmada, nişasta, maleik anhidrit ile modifiye edilmiş ve maleated termoplastik nişasta, polilaktik asit üzerine graft edilmiştir (PLA-g-MTPS) [16]. Bu karışıma az miktarda peroksit uygunlaştırıcı olarak eklenmiştir. Yapılan testler sonucunda mekanik özelliklerin nişasta içeriğine bağlı olduğu görülmüştür ve kullanılan uygunlaştırıcının yapılan diğer çalışmalarda uygunlaştırıcılara göre mekanik özellikleri daha da iyileştirdiği gözlenmiştir.

Başka bir çalışmada, nişasta ve laktik asit graft edilmiş, sodyum hidroksit (NaOH) de katalizör olarak kullanılmıştır [17]. NaOH konsantrasyonunun nişasta/LA

üzerindeki etkisine, graflanma derecesine ve reaksiyon zamanına bakılmıştır. Nişasta/LA graftı için optimal değerler belirlenmiştir.

Daha önce bölümümüzde yapılan bir çalışmada, nişasta-g-PLA graft polimeri süperkritik karbondioksit (ScCO₂) ortamında sentezlenmiş ve katalizör olarak da kalay-2- etil hekzanoat kullanılmıştır [18]. Sıcaklık, basınç, reaksiyon zamanı gibi proses parametrelerinin etkileri incelenmiştir ve graflanma yüzdesine bakılmıştır. Artan termal stabilite ve işlenebilirlik ile amorf nişasta-g-PLA kopolimeri yüksek verimde üretilmiştir, maksimum graflama yüzdesinin optimum koşullarda %52 olduğu görülmüştür [19].

Yine bölümümüzde doktora tezi olarak sunulan bir çalışmada, nişasta-g-PLA nanokompozitleri sentezlenmiş ve o tezde kullanılan yöntemler baz alınarak farklı içeriklerde nişasta-g-PLA kopolimer filmleri sentezlenmiştir [19]. Yapılan doktora tezi kapsamında elde edilen filmlerin doğal ortamdaki biyodegradasyonu incelenmiştir. Bu tez kapsamında ise üretilen farklı içeriklerdeki kopolimer filmlerin biyobozunma deneyleri kontrollü kompost ortamında gerçekleştirilmiştir.

2.5.1. Nişasta / PLA üretim prosesi

Nişasta/PLA üretimi farklı sentez yolları ile yapılabilir. Yapılan çalışmalarda farklı yöntemler kullanılarak PLA bazlı ya da nişasta bazlı polimerler üretilmiş ve film haline getirilmiştir.

Yapılan bir çalışmada selüloz ile desteklenmiş polilaktik asit nanokompozit filmleri çözücü uzaklaştırma yöntemi ile üretilmiştir [20]. Üretilen filmlerin yüzey morfolojileri, mekanik, termal ve optik özellikleri incelenmiştir. Çözücü uzaklaştırma yönteminde, filmleştirilmek istenen madde, çözücüde çözüldükten sonra petri kabına belirli kalınlıklarda konulduktan sonra standartlarda belirtilen sıcaklık değerlerinde fırınlanmış veya oda koşullarında kurutulmuş ve çözücü uzaklaştırılmıştır. Çözücü uzaklaştıktan sonra film şekline gelmiş polimer malzeme, petriden maşa yardımı ile kaldırılarak alınmıştır.

Hongsheng Liu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada nişasta bazlı polimerlerin film üretme prosesleri detaylı bir şekilde anlatılmıştır [21]. Bu film üretme teknikleri bölüm 2.5.2'de film üretme teknikleri başlığı altında detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

M.P. Arrieta ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada PLA-PHB/selüloz nanokristal film sentezini gerçekleştirmişlerdir [22]. Bu çalışmada, ortaya konulan bu malzemenin işlenebilme, yapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Literatürde belirtilen oranlara göre PLA-PHB karıştırılmış, daha sonra selüloz nanokristalleri daha önce yapılan çalışmalardaki oranda karışıma eklenmiştir. Oluşturulan nanokompozit malzemeler, çift vidalı ekstrüder yardımıyla oluşturulmuştur. Sıcaklık, karıştırma zamanı, vida hızı gibi parametreler dikkatli bir şekilde belirlenmiştir.

Bu tezde yapılan çalışmalarda da çift vidalı ekstrüder kullanılmış ve nişasta/PLA karışımı ekstrüderden birkaç defa geçirilmiştir. Polimer, ekstrüderden her geçişte vidalar arasında tekrar tekrar reaksiyona girmiştir. Karışım verimi ve graflama yüzdesi ekstrüderden her geçişte artmıştır. Polimerlerin film haline getirilmesi için de üfleme makinası kullanılmıştır. Bu çalışmalar deneysel çalışmalar başlığı altında detaylı bir şekilde verilmiştir.

2.5.2. Film üretme teknikleri

Polimer filmlerin üretilmesinde kullanılan çeşitli film üretim teknikleri bulunmaktadır. Bu üretim tekniklerinin kullanım amacına uygun olarak değişen avantajları ve dezavantajları vardır.

2.5.2.1. Film Ekstrüzyon

Film üretimi için kullanılan en yaygın ve en basit yöntemlerden birisi film ekstrüzyon tekniğidir. Ekstrüzyon işleminde metod, sabit çaplı bir silindir içinde vida dönüşü ile ürünü vida dişleri arasında vida sonundaki çıkış açıklığına iletmektir. Çok vidalı ve tek vidalı olmak üzere iki farklı ekstrüzyon tekniği bulunmaktadır. Bu iki ekstrüzyon tekniği, zamandan kayıp sağlasa da daha stabil ürünler oluşmasını sağlamaktadırlar. Yüksek basınç kapasitesinden dolayı yüksek viskozitenin üstesinden gelebilir. Bunun yanında ekstrüde edilmiş malzemenin kalınlığı da kontrol edilebilir [21].

Tek vidalı ekstrüderlerde ürün, besleme hunisinden granüller şeklinde alınır ve silindir boyunca sıkıştırma bölgesine pompalanır. Aynı anda ısıtma işlemi de başlamış olur. Besleme bölgesinde bulunan vida dişlerinin derinlikleri sabittir ve bu bölgenin görevi beslenen malzemeyi ileriye doğru uygun şekilde ilerletmektir. Çift ve daha fazla vidalı ekstrüderlerde ise ürün, aynı yönde ya da zıt yönde dönen vidalar boyunca pompalanır. Sıcaklık bölgeleri vardır ve besleme kısmından

polimerin çıkış kısmına doğru sıcaklıklar kullanılan polimer malzemeye uygun şekilde ayarlanarak polimerin aşırı erimesi veya yanması engellenmiş olur.

2.5.2.2. Reaktif Ekstrüzyon

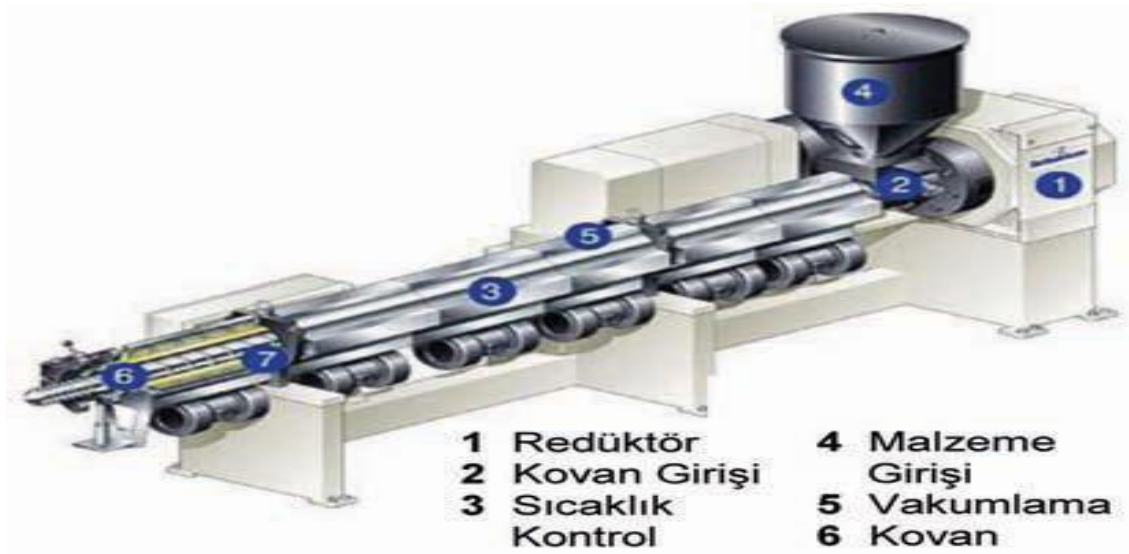
Tepkimeli ekstrüzyon geniş bir uygulama alanına sahip, yüksek performanslı termoplastik polimer karışımları, graft kopolimerler üretiminde kullanılan bir yöntemdir.

Polimer, ekstrüderden her geçişinde sıcaklık uygulamasından dolayı kimyasal reaksiyona girer bu sebeple de reaktif ekstrüder adını almaktadır. Ekstrüderden ne kadar fazla geçerse reaksiyon o kadar fazla gerçekleşir ve verim o kadar artar.

Bu yöntem, diğer yöntemlere göre daha etkilidir ve daha iyi ürün özellikleri sağlamaktadır. Standart bir kesikli proses ile 2 saatte yapılacak bir işlem, birkaç dakikada bu yöntem ile yapılabilir.

Yöntemin tek dezavantajı kullanılmayan reaktiflerin kalıp içerisinde reaksiyona girmeden kalmasıdır. Kalıp içerisinden bu reaktiflerin temizlenmesi ekonomik değildir.

Tez kapsamında yapılan çalışmada, tepkimeli ekstrüzyon (Şekil 2. 7) cihazının bu dezavantajını ortadan kaldırmak için karıştırıcı kullanılmış ve ilk karıştırma mikserde yapıldıktan sonra ekstrüdere beslenerek tepkimeye girmesi sağlanmıştır. Detaylı bir şekilde 3. 2. başlığı altında anlatılmıştır.



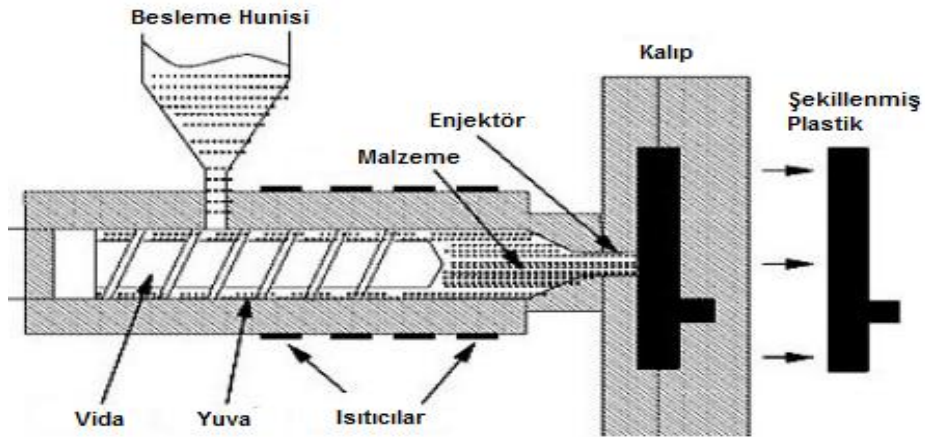
Şekil 2. 7. Tepkimeli Ekstrüzyon Cihazı

Tepkimeli ekstrüzyonda işlem safhaları şu şekildedir:

- Toz veya granül haldeki reçine besleme hunisine konur.
- Toz veya granül, ısıtma silindrine gelir, ekstrüzyon vidası ile ileri itilirken aldığı ısı veya sürtünme sonucu yumuşar ve erir.
- Silindir ucunda belli miktar depolanır. Kalıptan geçmeye zorlanır.
- Kalıptan çıkan ürün kalıp içinin şeklini almıştır.
- Düzenli bir soğutma sisteminden geçirilir.
- Ölçü kontrolü ve uzunluk ayarı yapılır. İstenilen uzunlukta kesilir.
- Konveyör veya başka bir sistemle ürün uzaklaştırılır.

2.5.2.3. Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon ile kalıplama tekniğinde sıcaklık yardımı ile eritilmiş haldeki plastik ham madde, bir kalıba enjekte edilir ve bu kalıp içerisinde soğumaya bırakılır. Soğuyan polimer kalıptan çıkartılır ve kalıbın şekline göre şekillenmiş olur. En yaygın polimer şekillendirme yöntemlerinden biridir. Düşük maliyetlidir. Yüksek üretim hızında ve istenilen kalitede üretim yapılabilmesinin yanında karmaşık şekilli parçaların tek bir işlem ile üretilmesine olanak sağlar. Enjeksiyon kalıplama prosesinin nasıl gerçekleştiği Şekil 2. 8' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 8. Enjeksiyon kalıplama [23]

2.5.2.4. Basınç ile Kalıplama

Bu şekillendirme yönteminde, toz veya tablet halinde bulunan polimer malzeme, ısıtılabilen alt ve üst yüzeyler arasında ısı ve basınç uygulanarak ve belirli bir süre

preslenerek oluşturulur. Kalıba konulan malzemeye uygulanacak olan sıcaklık, basınç ve uygulama süresi malzemenin cinsine ve şekillendirilecek parçanın büyüklüğüne göre değişmektedir.

2.5.2.5. Çözücü Uzaklaştırma

Çözücü uzaklaştırma yönteminde polimer malzeme organik çözücüde çözülür. Karışım petri kabına dökülür ve çözücü uzaklaştırılır. Uzaklaştırma işlemi oda koşullarında gerçekleştirilebilirken aynı zamanda çözelti, etüvde belirli sıcaklıkta ısıtılarak da yapılabilir. Çözücü uzaklaştıktan sonra petri kabında film haline gelmiş polimer malzeme kalmaktadır. Bu yöntem plastik film üretmede kullanılan en eski teknolojidir. Dolayısıyla kolay üretim sağlamanın yanında çeşitli dezavantajları da vardır. Bunlardan en önemlisi film kalınlığının belirlenememesidir.

2.6. Kompostlaştırma

Kompostlaştırma, katı atıkların içerisinde bulunan organik kısımların biyokimyasal süreçten geçirilmesi ile stabilize edilmiş, mineralize olmuş ve humusa benzer yapıdaki maddeye dönüştürülmesi işlemidir. Bu maddeye kompost adı verilmektedir.

Kompostlaştırma doğada kendi kendine gerçekleşen doğal bir süreçtir. Kendi haline bırakılmış organik maddeler ilerleyen zamanda bir çürüme süreci gösterirler ve kompost haline gelebilirler. Ancak bu işlemin yürütülebilmesi için çevreye az zarar verecek kompost üretilmeli ve kalan ürünün toprakta kullanılabilir olmasını sağlanmalıdır. Kompostlaştırma işlemi nemli ve havalandırılan bir ortamda kendiliğinden çoğalan mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Bu mikroorganizmaların çoğalması sonucu ısı, su buharı ve CO₂ açığa çıkar. Mezofilik evrede mezofilik bakteriler etkinlik gösterirken, sıcaklık yükseldikçe termofilik bakteriler ürer ve kompostlaştırma işlemi bu bakterilerle devam eder. Kompost ortamında 60-70°C sıcaklığa ulaşılması ile birlikte, birkaç sporun dışında temel olarak bütün patojenik organizmalar bir kaç saat içinde ölür. Termofilik bakteriler kendileri için mevcut besini tükettiklerinde ısı üretmeyi durdururlar ve kompost soğumaya başlar. Soğuyan kompostta ölü bakterileri de içeren, genellikle mantar ve aktinomisetlerden oluşan yeni bir grup organizma çoğalır. Kompostlamanın üç evresi; mezofilik evre, termofilik evre ve iyileştirme evresi olarak adlandırılır.

2.6.1. Kompostlaştırma Neden Yapılıyor?

Katı atıkların geri dönüşümü ve geri kazanımı, müzakere sürecinde olduğumuz Avrupa birliği normları gereği zorunludur. Ayrıca 2020 yılında düzenli depolanabilecek evsel atık miktarının 1995 yılı seviyesinin %35'ini aşamayacak olması sebebi ile organik içerikli katı atıkların en uygun geri kazanım yolu kompostlaştırma metodudur [25].

2.6.2. Katı Atıklar, Sınıflandırılması ve Bertaraf Yöntemleri

Günümüz teknolojisi katı atık oranının gittikçe artmasına ve ciddi bir çevre sorununun oluşmasına sebep olmaktadır. Oluşan bu katı atıklar aracılığı ile zamanla yer altı ve yer üstü sularına karışmakta olan kirletici maddeler, canlıların hayatını olumsuz yönde etkilemektedir. Bazı katı atıkların işlenmesi sonucu doğaya salınan kirletici gazların varlığı sağlığı olumsuz etkileyebileceği gibi, bazı katı atıklar da doğada yıllarca parçalanmadan kalmakta ve bu da görüntü kirliliğine sebep olmaktadır.

Katı atıklar ayrıca taşıyıcı haşere üremesine sebep olmakta ve insan sağlığı üzerinde kısa ve uzun vadede olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Başlangıçta çöplerin depolandığı alanlar yakılmakta ancak yakılan yerde üreyen böcekler olumsuz etki yaratmaktaydı. Ayrıca o bölgede yaşayan insanlar için kötü bir görünüm ve kokuya sebep oluyordu. Dolayısıyla bu yöntemden daha zararsız yöntemler geliştirilmesi gereğinin farkına varıldı.

Katı atıklar evsel, endüstriyel ve ticari alanların atıklarını içeren hem ayrışabilen hem de ayrışma özelliği göstermeyen atıkları içeren atıklardır [24].

Katı atıklarla ilgili ülkemizde ve dünyada uygulanmakta olan yasal düzenlemeler vardır. Ülkemizde şu anda uygulanmakta olan bir katı atık yönetmeliği bulunmakta ve bu yönetmelik her türlü atık ve artık maddenin depolanması, taşınması, uzaklaştırılması ve benzeri faaliyetlerin uygulanması için kullanılmaktadır [25].

2012 yılı TÜİK verilerine göre Türkiye'de toplam 2894 belediye bulunmakta ve yıllık toplam 25.84 milyon ton atık çıkmaktadır. Yine 2012 Tük verilerine göre ülkemizde 664 düzenli depolama tesisi, 10 kompost tesisi bulunmaktadır. Bu tesislere giden yıllık atık miktarları Çizelge 2. 2.'de verilmiştir.

Çizelge 2. 2. Atık bertaraf yöntemleri ve miktarı, Türkiye İstatistik Kurumu, 2012

Bertaraf Yöntemi	Atık Miktarı (bin ton/yıl)
Büyükşehir belediyesi çöplüğü	1.107
Belediye çöplüğü	8.217
Başka belediye çöplüğü	448
Düzenli depolama sahalarına götürülen	15.484
Kompost tesisine götürülen	155
Açıkta yakarak	105
Dereye ve göle dökerek	33
Gömerek	94
Diğer	202

Katı atıklar ile ilgili yapılan düzenlemelerin temel amaçları:

- Atık yok etme işlemleri yapılırken açığa çıkan sorunlardan insan sağlığının ve çevrenin etkilenmemesi ve korunması
- Doğal kaynakların ve enerjinin korunması
- Oluşan çöp miktarının azaltılması
- Atıkların çevre koşullarına uygun bir biçimde işlenmesidir.

Katı atıklar evsel, endüstriyel, tıbbi ve özel atıklar olarak sınıflandırılabilir ve üretildiği yerlere ve atık tipine göre Çizelge 2. 3' de verilmiştir.

Çizelge 2. 3. Katı atık kaynakları, üretildiği yerler ve tipleri [26]

Kaynak	Atıkların üretildiği yerler	Atık tipi
Yerleşim yeri	Küçük ve büyük aileli meskenler, yüksek, orta ve küçük ölçekli apartmanlar	Gıda atıkları, kağıt, plastik, tekstil, bahçe atıkları, cam, özel atıklar
Ticari	Mağazalar, restoranlar, marketler, ofis binaları, oteller, servis istasyonları, oto tamir dükkanları vb.	Kağıt, karton, plastik, cam, metal, özel ve tehlikeli atıklar
Kurumsal	Okullar, hastaneler, hapishaneler, hükümet merkezleri vb.	Kağıt, karton, plastik, cam, metal, özel ve tehlikeli atıklar
İnşaat ve yıkım atıkları	İnşaat sahaları, kırık kaldırımlar, tahrip olmuş binalar vb.	Beton, tahta, çelik, toz, toprak vb.
Belediye hizmetleri atıkları	Cadde temizliği, park ve bahçe düzenleme, plajlar vb.	Park, bahçe ve plaj atıkları, kauçuk, özel atıklar
Arıtma tesisleri – Belediye yakma fırınları atıkları	Su, atıksu, endüstriyel arıtma süreçleri vb.	Arıtma tesisi atıkları, genel olarak atık çamurlar
Endüstriyel atıklar	İnşaat, fabrikasyon, üretim, rafineriler, kimyasal tesisler, güç tesisleri vb.	Endüstriyel süreç atıkları, kauçuk, kül yapım ve yıkım atıkları, özel ve tehlikeli atıklar
Tarımsal atıklar	Meyve bahçeleri, üzüm bağları, çiftlik hayvanları yaşam alanları vb.	Dökülen gıda atıkları, döküntü maddeler, kauçuk, tehlikeli atıklar

2.6.2.1. Katı Atık Olarak Plastikler

Polimerlerin ülkemizde ve tüm dünyada oldukça yaygın kullanımı vardır. Hemen hemen her alanda kullanılan bu malzemeler atık haline geldiklerinde doğaya ve canlı sağlığına oldukça ciddi zararlar vermektedirler. Polimerler, bileşenleri olan monomerlerin bir araya gelmesiyle oluşur ve bu sürece polimerleşme denir. Plastiklerin tüm dünyada bu kadar yaygın olarak kullanılmasının birçok sebebi vardır. Plastiklerin sağladığı avantajların ilki hafif olmasıdır. Hafif olduğundan dolayı taşıma maliyetini düşürmektedir. Dayanıklısıdır. Şekil vermek kolaydır. Esnek

veya rijit biçimlerde şekillendirmek mümkündür. İyi bir yalıtıcıdır ve evlerde sık kullanılan bu ürünler mikrodalga fırınlarda kullanıma elverişlidir.

Ancak atık sorununun artması ile kullanılan plastiklerin çeşitlenmesi ve üretiminin geliştirilmesi gerektiğinin farkına varılmıştır. Amerika'da ve diğer gelişmiş ülkelerde atık gömme alan kapasitelerinin süregelen zaman içerisinde azalması en büyük sorun olmuştur. Bir başka sorun ise, çöpün yükünün ağırlıkça değil hacimce belirlenmesidir. Plastikler hafif malzemelerdir ancak ağırlıklarına göre kapladıkları hacim oldukça fazladır. Bu sorunlar göz önüne alınarak plastiklerin yeniden kullanılması veya doğada bozunabilir olması önem kazanmıştır [27].

2.6.3. Katı Atık Dönüşüm Süreçleri

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç farklı katı atık dönüşüm süreci vardır. Bu dönüşümler Çizelge 2. 4, Çizelge 2. 5. ve Çizelge 2. 6'da ayrı ayrı gösterilmektedir.

Çizelge 2. 4. Katı atık fiziksel dönüşüm süreçleri [28]

Dönüşüm süreci	Dönüşüm methodu	Dönüşüm ürünü
Bileşenlerine ayırma	Elle veya mekanik ayırma ile	Karışık katı atık bileşenleri
Hacim azaltma	Kuvvet veya basınç uygulanması ile	Hacmi azaltılan orjinal ürün
Boyut azaltma	Öğütme veya parçalama uygulanması ile	Boyutu küçültülmüş orijinal ürün

Çizelge 2. 5. Katı atık kimyasal dönüşüm süreçleri [28]

Dönüşüm süreci	Dönüşüm methodu	Dönüşüm ürünü
Yakma	Termal oksidasyon	SO ₂ , CO ₂ ve diğer oksidasyon ürünleri
Piroliz	Yıkıcı distilasyon	Çeşitli gazları içeren gaz buharı ve katran
Gazlaştırma	Havasız yanma	Karbonlu kömür, pirolitik yağ, düşük BTU gaz

Çizelge 2. 6. Katı atık biyolojik dönüşüm süreçleri [28]

Dönüşüm süreci	Dönüşüm methodu	Dönüşüm ürünü
Aerobik kompostlaştırma	Aerobik biyolojik dönüşüm	Kompost
Anaerobik kompostlaştırma	Anaerobik biyolojik dönüşüm	Metan(CH ₄), karbondioksit(CO ₂), çürümüş atık

2.6.3.1. Fiziksel Dönüşümler

Çizelge 2. 4.'de de görüldüğü gibi fiziksel dönüşüm süreçleri bileşenlerine ayırma, boyut ve hacim azaltma olarak üç farklı grupta incelenebilir.

Bileşenlerine ayırma, karışık halde bulunan katı atıkların bileşenlerine ayrılması yöntemidir. Elle veya mekanik ayırma işlemleri ile bu ayırma gerçekleştirilebilir. Bu yöntem ile heterojen halde bulunan katı atıklar homojen hale getirilebilir ve uygun geri dönüştürme işlemleri uygulanabilir.

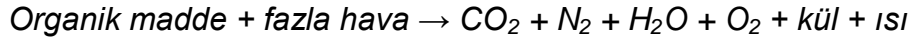
Mekanik hacim azaltma yöntemi ile belirli bir basınç veya kuvvet uygulanan atığın hacmi azaltılır. Bu yöntemin yapılma sebebi yer tasarrufu sağlamak ve bu sayede maliyeti düşürmektir.

Mekanik boyut küçültme yönteminde ise katı atıkların boyutları parçalama veya öğütme yöntemleri ile küçültülür [28].

2.6.3.2. Kimyasal Dönüşümler

Temel kimyasal dönüşüm süreçleri Çizelge 2. 5'de görüldüğü gibi yakma, piroliz ve gazlaştırma süreçleridir.

Kimyasal süreçlerden ilki olan yakma işlemi, oksijenin organik madde ile ısı ve ışık varlığında kimyasal reaksiyona girmesidir. Ekzotermik bir reaksiyondur. Ortamdaki fazla hava yanma işleminin gerçekleşmesi için kullanılmaktadır. Gerçekleşen reaksiyon;



Bir diğer dönüşüm süreci olan piroliz, oksijensiz ortamda atığın ısıtılarak parçalanması işlemidir. Endotermik bir reaksiyondur. 500-600°C sıcaklıklara kadar yapılan ısıtmalarda;

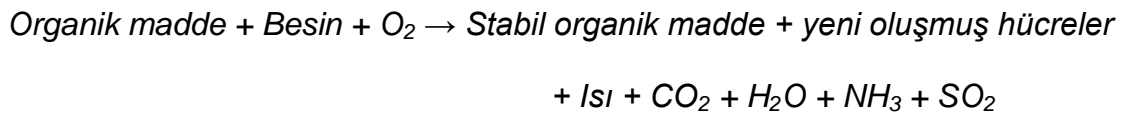
- ✓ Gaz bileşenleri
- ✓ Uçucu yoğunlaşabilir maddeler
- ✓ Mangal kömürü ve
- ✓ Kül açığa çıkar.

Gazlaştırma, biyokütleden gaz yakıt elde etmek amacı ile yapılan termokimyasal bir dönüşüm prosesidir. Bu süreçte karbon içerikli yakıtlar kısmi olarak yanar [28]

2.6.3.3. Biyolojik Dönüşümler

Biyolojik dönüşümlerde kullanılan temel organizmalar bakteriler, mayalar ve funguslardır. Oksijenli olanları aerobik, oksijensiz olanları ise anaerobik olarak gerçekleşir. Biyolojik dönüşüm süreçleri Çizelge 2. 6' da verilmiştir.

Aerobik kompostlaştırma süreci, atığın doğasına, ortamın nem içeriğine, pH'sına, sıcaklığına, besine ve diğer çevresel faktörlere bağlıdır. Kontrollü şartlar altında gerçekleştirilir. Gerçekleşen reaksiyon;



Reaksiyon sonucunda kalan dirençli organik maddeye kompost denilmektedir [28].

2.6.4. Katı Atık Bertaraf Hiyerarşisi

Katı atık yönetim hiyerarşisi Şekil 2. 9' da gösterilmektedir



Şekil 2. 9. Atık yönetimi hiyerarşisi [29]

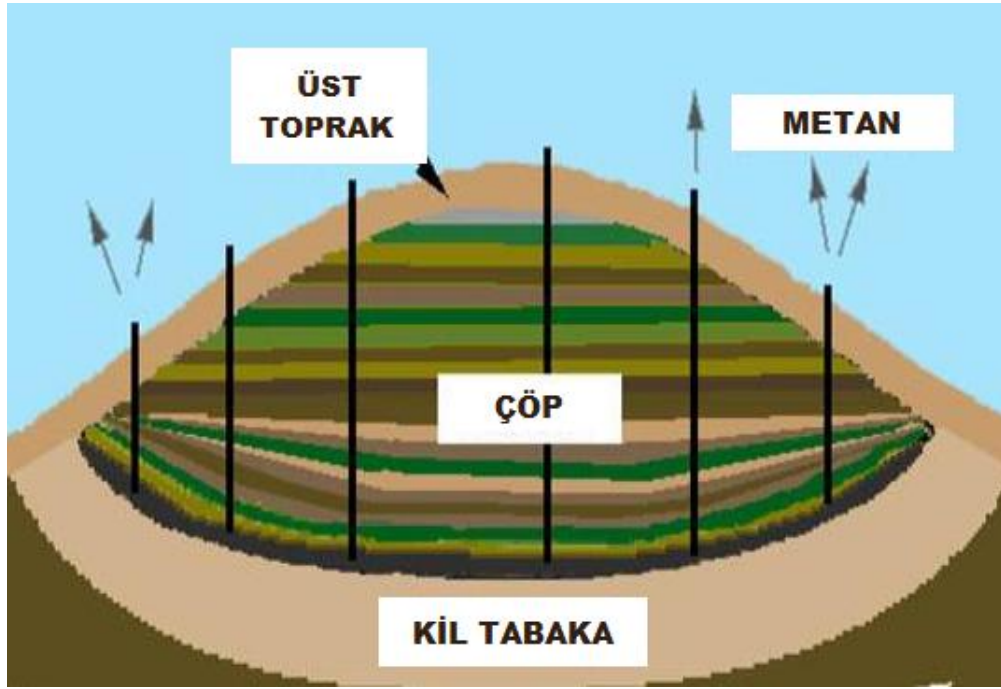
Katı atık yönetim hiyerarşisi basit olarak “3R” formülü ile ifade edilir.

“REDUCE, REUSE, RECYCLE”. Ana hedef atık miktarının azaltılmasıdır.

Katı atık kompostlaştırmada ilk kural kaynakta azaltmadır. Kaynakta azaltma yöntemi ile atıkların hacminin azaltılması ve toksisitesinin düşürülmesi en temel amaçtır. Evlerde, işyerlerinde ve yaşanan diğer her alanda gereksiz atık üretmekten kaçınılarak gereksiz atık oluşumu engellenebilir ve bu da ancak bilinçli bireyler ile olur. Bunun yanında atık haline gelmiş bir malzemeyi yeniden kullanmak ve onu işe yarar bir duruma getirmek de kaynakta azaltma yöntemlerinden biridir.

Kompostlaştırma ve geri kazanım ise katı atık yönetim hiyerarşisinin ikinci adımındır. Eğer kaynakta azaltmak mümkün değil ise bu yöneme başvurulur ve atık tekrar geri kazanılmaya çalışılır. Kompostlama yönteminde atık sınıfına göre ayıklanır, ebatları küçültülür. Yöntem, gerekli nemlendirme ve diğer şartlar sağlandığında atığı kararlı hale getirme işlemidir. Tekrar kullanım, atığa kimyasal hiçbir işlem uygulanmadan sadece temizlenerek orijinal hali ile defalarca kullanılmasıdır. Geri dönüşüm ise, atığın gerekli fiziksel veya kimyasal işlemlerden geçirilmesinden sonra yeni bir ham madde olarak üretim sürecine sokulmasıdır. Bu yöntem ile atık başka bir ürüne ya da enerjiye dönüştürülebilir [30].

Kaynakta azaltmak veya atığı geri dönüştürmek mümkün değilse başvurulacak yöntem düzenli depolama işlemi ile atığı bertaraf etmektir. Atık "landfill" denilen özel çukurlara gömülür ve orada bertaraf edilir. Bu alanların tabanları kil ile özel olarak yapılmış ve geçirimsiz hale getirilmiştir. Atık bu çukurlara döküldükten sonra üzerleri toprak ile örtülür ve içeride oluşan metan gazı uygun bacalar kullanılarak düzenli olarak toplanır ve kontrolü sağlanır. Çıkan metan gazı enerji olarak kullanılmaktadır. Ayrıca oluşan sızıntı suları da toplanır ve arıtılır. Şekil 2. 10'da bir düzenli depolama alanı gösterilmektedir.



Şekil 2. 10. Düzenli depolama alanı örneği

2.6.5. Kompostlaştırmada Etkili Parametreler

Kompostlaştırma üzerinde önemli etkisi olan parametreler vardır. Bunlardan başlıcaları oksijen, pH, sıcaklık, nem, mikroorganizmadır. Bazı atıkların karakteristik özellikleri Çizelge 2. 7. de verilmiştir.

Çizelge 2. 7. Deneysel atıkların kimyasal karakteristikleri [31]

	Domates	Patlıcan	Biber	Çim
N (%)	1,90	1,55	1,95	3,73
P (%)	0,18	0,16	0,18	0,40
K (%)	4,11	2,57	2,58	2,98
C (%)	47,16	48,44	49,11	45,67
C/N	24,8	31,25	25,18	11,83
Fe (ppm)	105	154	176	896
Mg (ppm)	0,9	0,44	0,75	0,56
Zn (ppm)	81	28	39	39
Mn (ppm)	70	35	38	156
Cu (ppm)	63	41	22,4	47,5
Ca (ppm)	2,13	1,47	1,51	1,67
pH	7,62	5,96	5,57	6,24

2.6.5.1. Oksijen ve Havalandırma

Aerobik kompostlaştırmada oksijen oldukça fazla tüketilir. İlk günlerde organik maddeler kolay metabolize olur dolayısıyla oksijen ihtiyacının ve ısı üretiminin en fazla olduğu basamak ilk basamaklardır. Oksijen kaynağının sınırlı olması durumunda kompostlaştırma işlemi yavaş ilerler.

Ortamda yeteri kadar oksijen bulunmazsa, anaerobik kompostlaşma gerçekleşir. Bu kompostlaştırma yöntemi mikroorganizma yapısı ve biyokimyasal reaksiyon açısından farklı bir mekanizmadır ve aerobik kompostlaştırmaya göre daha yavaş ve düşük verimlidir [32]. Kompostlaştırma, oksijenin tüketilip karbondioksitin açığa çıktığı bir oksidasyon işlemidir [33].

2.6.5.2. Mikroorganizma

Organik atıkları tüketmek için kullanılmakta olan kompostlaştırma işlemi karmaşık bir işlemdir. Geniş bir mikroorganizma kümesi içerir. Bu mikroorganizmaların bazıları, bakteriler, funguslar ve aktinomisetlerdir.

2.6.5.3. C/N Oranı

Kompostlaştırma işleminin gerçekleşebilmesi için gerekli en önemli etkenlerden bir diğeri de karbon ve azottur. Karbon enerji kaynağıdır ve hücre kütlesinin %50 sini oluşturur. Azot ise hücre büyümesi için gerekli olan nükleik asit, aminoasit, protein ve enzimlerin bileşenidir. Bu iki temel bileşen kompostlaşmanın gerçekleşebilmesi için ortamda uygun miktarda bulunmalıdır. Kompostlaştırma için gerekli olan optimum karbon/azot (C/N) oranı ortalama 30:1 olarak kabul edilmektedir. Eğer ortamdaki bu oran daha düşük olursa, ortamda ihtiyaçtan fazla azot bulunur ve bu da amonyak gazından dolayı oluşan istenmeyen kokuya sebep olur. Tam tersi olarak C/N oranının yüksek olması durumunda ise ortamdaki mikroorganizmaların büyümesi için yeterli azot bulunmayacağından parçalanma daha yavaş gerçekleşir.

Bazı tipik kompost bileşenlerinin C/N oranları çizelge 2. 8 'de verilmiştir.

Çizelge 2. 8. Bazı kompost bileşenlerinin C/N oranları [34]

Karbon içeriği yüksek maddeler	C/N
Yaprak	30-80 : 1
Saman	40-100 : 1
Ağaç kırpıntısı, talaş	100-500 : 1
Ağaç kabuğu	100-130 : 1
Karışık kağıt	150-200 : 1
Gazete kağıdı veya karton	560 : 1
Azot içeriği yüksek maddeler	
Sebze atıkları	15-20 : 1
Kahve telvesi	20 : 1
Kesilmiş çim	15-25 : 1

2.6.5.4. pH Değeri

Kompost mikroorganizmaları için en uygun pH değeri 5,5 – 8,5 arasındadır. Organik maddenin parçalanması esnasında organik asit salgılanır ve kompostlaştırma prosesinin ilk aşamasında ortamda asit birikir, pH düşer. Oluşan bu organik asitler, kompostlaşma esnasında parçalanırlar. Sistem anaerobik

olursa pH değeri 4,5'lere kadar düşer ve bu da mikrobiyal aktiviteyi önemli ölçüde düşürmektedir. Bu durumda kompostun karıştırılması pH değerinin uygun bir değere gelmesini sağlamaktadır [33].

2.6.5.5. Nem Miktarı

Kompostlaştırmada optimum nem oranı %50 - %60 arasındadır. Bu nem oranında organik moleküller uygun bir şekilde parçalanmaktadır. %30 un altındaki düşük nem oranlarında mikrobiyal aktivite engellenirken, nem oranının %65 den fazla olduğu durumlarda ise maddenin yavaş ayrışmasına, kötü koku oluşumuna ve sızıntı suyuna besin maddesi karışmasına sebep olmaktadır. Azot içeriği yüksek maddeler ıslak, karbon içeriği maddeler genellikle daha kuru olurlar. Bu ikisinin uygun ve optimum olarak bulunduğu durumda kolay parçalanan kompost elde edilir [33].

2.6.5.6. Sıcaklık Değeri

Kompost ısısı, kompostlaştırma üzerinde etkisi olan bir diğer önemli faktördür. Ortamdaki ısı üretimi nem içeriğine, havalandırmaya, yığının büyüklüğüne ve karbon/azot oranına bağlıdır. Kompost sıcaklığını etkileyen bir diğer faktör de dış ortamın sıcaklığıdır. Kompost ortamın sıcaklığı 65 °C' nin altında tutulmaya çalışılır çünkü daha yüksek sıcaklıklarda faydalı mikroorganizmalar ölür. Sıcaklık, yığının karıştırılması ile veya havalandırılarak düşürülebilir.

Sıcaklık bölgeleri termofilik ve mezofilik olarak ikiye ayrılmaktadır. Parçalanmanın en hızlı olduğu evre termofilik (40-60 °C) evredir. Parçalanma, sistemin büyüklüğüne ve kompost bileşimine bağlı olarak birkaç hafta veya birkaç ay sürebilir.

Kompost soğumaya başladığı zaman yığın karıştırılır ve bu da sıcaklık artışına sebep olur. Çünkü karıştırma esnasında temin edilen oksijen ile organik maddenin parçalanması mümkün olmaktadır. Termofilik fazdan sonra kompostun sıcaklığı tekrar düşer ve karıştırma ile de sıcaklık artmaz. Bu noktadan sonra parçalanma işlemi mezofilik bakteriler tarafından gerçekleştirilmektedir [33].

Çizelge 2. 9. Kompostlaştırma evreleri süresince sıcaklık, pH ve C/N oranlarının değişimi [60]

Parametreler	Başlangıç Evresi	Termofilik Evre	Mezofilik Evre	Olgunlaşma Evresi	Islah Evresi
T °C	31±0,6	72±1,1	40±0,7	20±0,3	18±0,2
pH	6,0±0,1	8,7±0,1	6,8±0,1	7,2±0,1	7,2±0,1
C/N	28±0,5	27±0,4	18±0,3	14±0,2	12±0,1

2.7. Nişasta ve PLA filmler ile yapılmış bazı çalışmalar

Artan çevre sorunlarıyla birlikte biyobozunur polimerlere duyulan ihtiyaç artmıştır. Bu sebeple gelecek vaat eden polimerlere yönelim artmış ve bu polimerler ile çalışılmaya başlanmıştır. Bunların en önemlilerinden bir tanesi de PLA'dır.

Kristallenme derecesi, camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve diğer benzer özelliklerinin yanında fiyatının, dayanıklılığının ve degradasyon oranının iyi olması gibi özelliklerinden dolayı ön plana çıkmakta ve tercih edilmektedir [9,35,36,37,38].

Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile oluşturulan PLA filmlerinin, kontrollü kompost ortamındaki biyobozunmasına bakılmış ve kristalliğin bozunma üzerindeki etkileri incelenmiştir [39]. Amorf ve yarı kristal polimerlerin farklı degradasyon özellikleri gösterdikleri görülmüştür. Yarı kristal haldeki polimer daha az degrade olmuştur. Amorf örnek 35 günde % 65 degradasyon gösterirken, yarı kristal örnek 60 günde %30 degradasyon göstermiştir. Ancak bunun yanında, yarı kristal örnek toz haline getirildiğinde, biyobozunma eğrisi amorf örneğe yakın olmuştur. Başlangıçta transparan olan örnekler degradasyon sonunda beyaz ve opak olmuşlardır. Bunun sebebi hidrolitik degradasyonun kristalliği artırmasından kaynaklanmaktadır.

PLA'nın aerobik ve anaerobik ortamda biyobozunma özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, biyobozunma sıcaklığının üzerinde durulmuş ve sıcaklık ile bağlantılı olarak PLA'nın bozunması 0 ile 200 gün arasındaki süreçte incelenmiştir [40].

Doğada bulunan bir diğer biyobozunur polimer de nişastadır. Nişasta bazlı biyo polimerler, bol bulunabilir, ekonomik ve yenilenebilirlerdir. Nişasta mükemmel biyoyumluluğundan dolayı biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [41, 42]. Birçok çalışmada daha iyi mekanik özellikler kazanması için nişasta bazlı malzemeler fiziksel veya kimyasal olarak modifiye edilmiştir [43, 44, 45].

Daha önce yapılan birçok çalışmada nişasta ve PLA kullanılmıştır ve bu çalışmalar her geçen gün daha da ilerlemektedir. Yapılan çalışmalarda PLA/nişasta kompozitinde nişasta oranının artması ile kütle kaybının arttığı ve kompozitin çekme kuvvetinin değiştiği belirtilmiştir [46]. Bunun yanında PLA/nişasta karışımının, saf PLA'ya göre daha iyi biyodegradasyon gösterdiği belirtilmiştir [47].

Kontrollü kompost ortamında PLA/Termo plastik nişasta karışımı oldukça iyi biyobozunma göstermektedir. Nişasta gibi doğal fiberlerin PLA ya eklenmesi sonucunda, PLA'nın doğal çevredeki biyobozunurluğu da iyileşmekte ve artmaktadır [48, 49].

Huliang Gao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı tip modifiye nişastalar hazırlanmış ve bu nişastalar ile PLA karışım haline getirilmiştir. Bu karışımın morfolojisine, mekanik ve termal özelliklerine ve biyobozunmasına bakılmıştır. Biyobozunma sonuçlarına göre PLA'ya modifiye nişasta eklenmesinin biyobozunmayı arttırdığı gözlemlenmiştir [50].

Yingmo Hu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada nişasta ve laktik asit, amonyak suyu katalizörlüğünde graft edilmiştir ve graflanma yüzdesi %58,9 olarak hesaplanmıştır. Kopolimerin IR ve ¹³C-NMR ile karakteristik özellikleri incelenmiştir [51]. İlk olarak nişasta amonyak suyu ve üre aracılığı ile hazırlanmış ve modifiye edilmiştir. Daha sonra laktik asit ile graft edilmiştir. Nişastanın modifiye edilmesinin sebebi, laktik asit ve nişastanın reaksiyonunun zor gerçekleşmesinden dolayıdır. Nişasta, ısı işlem uygulanarak ya da uygunlaştırıcılar yardımı ile modifiye edilir ve bu şekilde laktik asit ile reaksiyon verebilir.

Ying feng Zou ve arkadaşları [52] nişastayı, maleik anhidrit ile kuru yöntem esterifikasyona uğratmış ve nişastayı modifiye etmişlerdir. Modifiye edilen nişasta ile polilaktik asiti reaksiyona sokup bir kompozit oluşturmuşlardır. Bu kompozitin degradasyon karakteristiğini incelemişler ve kullanılan yöntemin degradasyon üzerindeki etkilerine bakmışlardır. Nişasta, maleik anhidrit ile esterlenmiş ve daha sonra PLA ile kompozit haline getirilmiştir. Esterlenmiş nişasta/PLA karışımının degradasyonunun saf nişasta/PLA karışımına göre daha yavaş olduğunu ve degradasyonun ilk 30 gününde nişasta degradasyonunun gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Esterlenmiş nişastanın kızılötesi absorpsiyon piklerinin daha şiddetli çıktığı gözlemlenmiştir. Degradasyon zamanları eşit olduğu durumda saf

nişasta/PLA karışımının termal dekompozisyonunun esterlenmiş nişasta/PLA karışımına göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bunlarla birlikte, çekme dayanımına bakıldığında ise esterlenmiş nişasta/PLA karışımının daha dayanıklı olduğu belirtilmiştir ancak degradasyon sonrasında her iki polimer karışımının da mekanik dayanımlarının azaldığı belirtilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Malzemeler

Üretilen polimerler için kullanılan malzemeler ve satın alındıkları yerler şu şekildedir. Mısır nişastası (22–28% amiloz ve 72–78% amilopektin) Cargill (USA), L-Laktik asit (20 wt% sulu çözelti) Purac (Hollanda), kalay 2-etil hekzanoat Sn(Oct)₂ Sigma-Aldrich (Almanya) dan temin edilmiştir.

Kompostlaştırma prosesi için kullanılan kompost ortamı İSTAÇ A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Kompost ortamının özellikleri ISO 14855-1: 2013 standardına uygundur ve kompostun özellikleri Ek-1 de sunulmuştur.

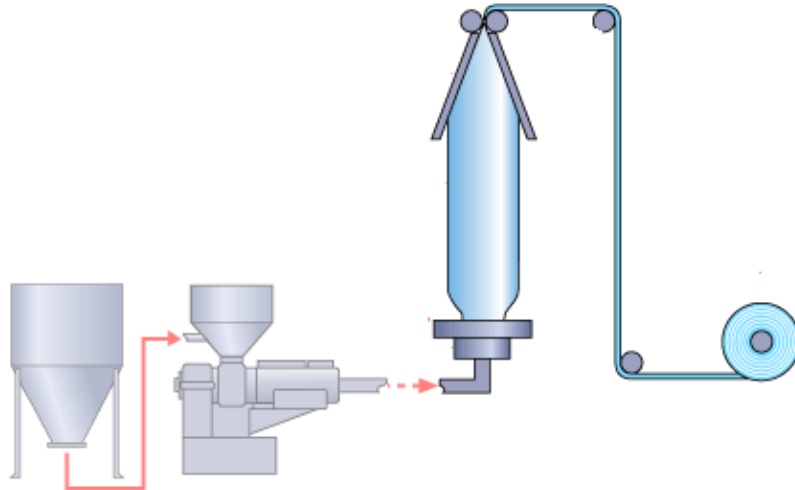
3.2. Nişasta-g-LA Sentezi

Nişasta ve laktik asit shear mixer denilen bir karıştırıcı yardımı ile karıştırılmış ve reaksiyona sokulmuştur. İlk olarak burada graflama gerçekleştirilmiştir ve daha sonra ekstrüderde işleme sokulmuştur. İlk olarak burada karıştırılmasının sebebi ekstrüder vidaları arasında reaksiyona girmeyen reaktiflerin kalmasını önlemektir. Vida aralarının temizlenmesi oldukça zor ve maliyetli bir işlemdir. Sentez oranları deneysel çalışmalar kısmında detaylı bir şekilde tablo halinde verilmiştir.

3.3. Film Üretimi

Nişasta - g - PLA kopolimeri üfleme şişirme yöntemi ile film haline getirilmiştir.

3.3.1. Üfleme Şişirme Metodu



Şekil 3. 1. Üfleme şişirme proses şeması

Şekil 3. 1. de gösterildiği gibi polimer malzeme ilk olarak granül halde iken huniden beslenir. Ekstrüderden geçen malzeme daha sonra üfleme şişirme

mekanizmasının ucuna gelir. Burada hava beslemesi sonucu polimer malzeme şişer ve film haline gelir.

3.4. Polimer ve Film Karakterizasyonu

Farklı fazlarda üretilen polimerik malzemelerin analizleri farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Kimyasal yapılarını incelemek için FTIR ve ¹³C-NMR analizleri yapılmış ve sonuçları incelenmiştir. Fiziksel yapıları XRD ve SEM ile incelenmiş, malzemelerin kristal yapılarına XRD ile, yüzey morfolojilerine ise SEM ile bakılmıştır. Polimerlerin termal davranışları ise TGA ve DTG ile analiz edilmiştir.

3.4.1 FTIR spektroskopisi

FTIR spektroskopisi organik ve inorganik bileşiklerin karakter tanımlanması için kullanılabilen bir cihazdır. Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblanmaktadır. Matematiksel Fourier Dönüşümü Spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gereksizdir hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir.

PLA ile graft edilmiş farklı fazlardaki mısır nişastalarının kimyasal yapılarının belirlenmesi için Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi, FTIR, (Shimadzu, Japonya) kullanılmıştır. Bunun için eser miktarda örnekler (aynı miktarlarda) örnek kısmına yerleştirilmiştir. Örneklerin spektrumları oda sıcaklığında çekilmiştir.

3.4.2. TGA ve DTG çalışmaları

Termogravimetri, malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılan bir cihazdır. Numune, sabit hızda ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütledeki değişim ile bu değişimin yayıldığı aralık, malzemenin termal kararlılığını gösterir. Örnekler, örnek alma kabına eser miktarda yerleştirilmiştir. Üretilen malzemenin termal stabilitesi Perkin Elmer Diamond, ABD cihazı kullanılarak 25 ile 600°C sıcaklık aralığında, 10°C/min ısıtma hızı ile, azot ortamında analiz edilmiştir.

Termogravimetrik analiz (TGA) eğrilerinin birinci türevleri zamana veya sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere DTG eğrileri denir.

3.4.3. ¹³C-NMR çalışmaları

PLA ile graftlanmış nişastaların ¹³C-NMR analizleri atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerini araştırmak üzere yapılmıştır. ¹³C-NMR analizleri katı hal yüksek güçlü 300 MHz NMR Spektrometresi (Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB, Almanya) ile yapılmıştır. İşlem 4 mm MAS prob için 500 mg kuru, saf ve toz haldeki katı örnekler ile yapılmıştır.

3.4.4. X Işını Difraktrometresi (XRD)

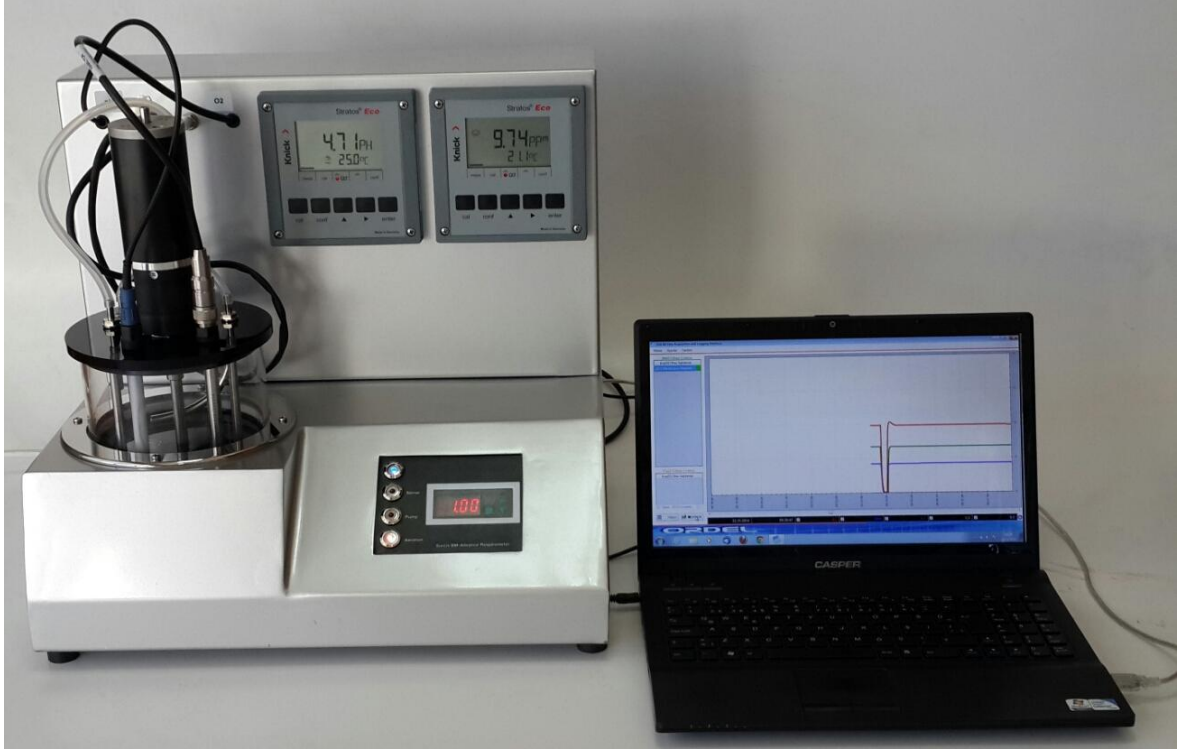
Sentezlenen polimerlerin kristal yapıları X-ışınları saçılması analizi ile analiz edilmiştir (D-Max 2200 rotating anode X-ray diffractometer, Japonya). Elde edilen spektrumların kristal yapıları birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

3.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Üretilen polimerlerin genel yapısal özelliklerinin değerlendirilmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır (SEM). SEM, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlar ile yüzeyin taranması prensibi ile çalışır. Numunede bulunan uyarılmış moleküller, bir sintilatör ile tespit edilecek olan ikincil elektronlarını saçarlar. SEM' lerde genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar değişebilir. Çalışılan voltaj değeri arttıkça elektron demetinin şiddeti artacağı için daha ayrıntılı analiz sonuçları elde edilir. SEM' in bir diğer önemli avantajı ise elde edilen görüntülerin yüksek çözünürlükte ve üç boyutlu olmasıdır. Yüzey morfolojisi için kullanılan bu yöntem için SEM, FEI Nova NanoSEM 430, USA kullanılmıştır.

3.5 Kompostlaştırma ve Respirometre

Kompostlaştırma işlemi Şekil 3. 2.'de gösterilen respirometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz ile pH, sıcaklık ve oksijen gibi parametreler ölçülerek yaşayan mikroorganizmaların aktiviteleri incelenir. Reaktör çıkışındaki CO₂ miktarının istenen aralıklarla ölçülebilmesi ve verilerin kaydedilebilmesi amacıyla orjinal respirometre cihazına dışarıdan bir karbondioksit analizörü ilave edilmiş, veri aktarımı için gerekli arayüz sayesinde veriler kaydedilebilmiştir.



Şekil 3. 2. Surtis BM- İleri Seviye Respirometre

Hazırlanan Nişasta-g-LA polimer filmleri ISO 14855-1: 2013 standardına uygun olarak hazırlanmış ve 1/6 oranında film/kompost oranına uyularak reaktöre konulmuştur. 3 farklı miktarda laktik asit içeren polimer filmler, 15 er günlük süreçlerde incelenmiş ve biyobozunmaları düzenli olarak takip edilmiştir.

Respirometre cihazının kompostlaştırma işlemine uygun olması açısından reaktörde bazı değişikliklere gidilmiştir. Reaktör içerisinde bulunan hazne, reaktör hacmini kısıtladığından, bu hazne reaktörden çıkartılmıştır ve reaktör içerisinde bulunan kademe ile oynama yapılarak bu kademe daha üst seviyeye çıkartılmıştır. Bu sayede 300 gr kompost ve 50 gr polimer alacak şekilde hacim artırılmıştır.

Bunun dışında cihaza beslenen hava miktarı manuel olarak ayarlanamadığından cihaza dışarıdan bir akış ölçer bağlanmış ve akış hızı bu şekilde kontrol edilebilmiştir.

3.5.1. CO₂ Analizi

Filmlerin bozunmasının ifade edilmesi için gerekli en önemli parametrelerden birisi karbondioksit gazının varlığıdır. Reaktörden çıkan hava hattı, karbondioksit analizörüne (Quantek Instruments, Model 902P Process O₂/CO₂ Analyzer) bağlanmıştır (Şekil 3.4.). Belirli aralıklarla ölçüm alınmış ve değerler

respirometrenin karbondioksit analizörünü görmesi sağlayan ilave bir arayüz ile bilgisayara akarılarak kaydedilmiştir.



Şekil 3. 4. Karbondioksit/Oksijen analizörü, Quantec Instruments 902P

3.5.2. O₂ Analizi

Respirometre cihazının kendisinde bulunan bir sistem ile reaktöre sürekli olarak hava beslenmiştir. Beslenen hava miktarına cihazdan müdahale edilemediğinden dışarıdan bir akış ölçer bağlanmış ve 0,4 L/d akış hızı ile reaktör içine hava beslenmiştir. İçerideki oksijen miktarı cihazın kendisinde bulunan ekrandan, reaktör içine takılmış bir oksijen sensörü ile takip edilmiştir.

3.5.3. pH ve Sıcaklık Analizi

Reaktör içerisindeki pH değeri yine respirometre cihazının kendisine ait pH ekranından takip edilmiştir. Reaktör içerisine takılan bir pH sensörü aracılığı ile bu değer kaydedilmiştir.

Reaktör sıcaklığı, cihazın iç kısmında reaktör etrafında dolaşan bir sıcak su hattı aracılığıyla sağlanmıştır. Suyun sıcaklığı istenilen değere ayarlanmış ve reaktör bu şekilde ısıtılmıştır. Reaktörün sıcaklığı, bilgisayara bağlanmış olan veri aktarım tablosundan okunmuştur.

3.5.4. Nem Analizi

Alınan numuneler 105°C sıcaklıkta 24 saat etüvde kurutulmuştur. Numunelerin ilk ve son tartımları yapılarak nem tayinleri yapılmıştır (ISO 14855-1: 2013).

3.5.5. Toplam Organik Karbon Miktarı Tayini

Alınan numuneler 105°C sıcaklıkta 24 saatlik sürelerde etüvde kurutulmuştur. Ardından HCl asit ile muamele edilmiş ve 3 saat 105°C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Daha sonra toplam organik karbon cihazında toplam organik karbon miktarı tayin edilmiştir.

3.6. Sentezlenen Üç Farklı Polimer ve Graftlanma Yüzdeleri

Nişasta ve laktik asit shear mikser kullanılarak karıştırılmıştır ve daha sonra reaktif ekstrüderden geçirilmiştir. Bu üç polimerde nişasta miktarları sabit tutulmuş ve laktik asit miktarları değiştirilmiştir. Çizelge 3. 1' de polimerlerin birbirleri ile oranları ve graftlanmış laktik asitin mol yüzdeleri verilmiştir [19]. Kullanılan bu oranların değiştirilmesi reaksiyon koşulları için uygun olmamıştır. Laktik asitin kullanılan miktardan daha fazla olması veya daha az olması deney koşullarını etkilemiş ve istenilen şekilde polimer oluşmasına engel olmuştur. Laktik asit miktarı artırıldığında mikserin karıştırılamayacağı kadar viskoz bir polimer elde edilirken, bu miktar azaltıldığında ise daha cıvık bir polimer elde edilmiştir. Dolayısıyla bu üç oran, laktik asit ve nişastayı shear mikser yardımı ile reaksiyona sokabilmek için en uygun oranlar olmuştur.

Çizelge 3.1. Beslenen nişasta/LA oranına göre graftlanma yüzdeleri [19]

Nişasta/LA besleme oranı (gr/gr)	Graftlanmış LA (mol%)
1:0,9	43
1:0,8	52
1:0,6	41

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Sunulan tez çalışmasının amacı çift vidalı ekstrüder yardımı ile farklı miktarlarda laktik asit ile graft edilmiş nişasta (N-g-LA) karışımlarının sentezlenmesi ve kontrollü kompost ortamında ISO 14855-1: 2013 standardına göre bu karışımların biyobozunma özelliklerinin incelenmesidir.

İlk olarak, sentezlenen polimerik filmlerin özelliklerinin araştırılması ve bunun sonucunda en iyi film özelliği gösteren filmlerin belirlenmesi amacıyla graft edilen polimerlerin FT-IR, TGA, DTG, ¹³C-NMR ve XRD yöntemleri ile kimyasal yapı ve morfolojik olarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

İkinci basamakta ise bu filmlerin kompost ortamdaki biyobozunurluk özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen üç farklı polimer filmin aynı koşullarda, kontrollü kompost ortamındaki biyobozunurlukları incelenmiştir. Polimerlerin kompost ortamındaki davranışları 15 günlük süreç boyunca incelenmiş ve düzenli olarak karbondioksit gazı çıkışı kaydedilmiştir. Çıkan karbondioksit gazının zamana karşı grafiği çizilmiş ve hangi filmin ne kadar bozunduğu yorumlanmıştır. Bu yorumlar FT-IR, TGA analizleri ve SEM görüntüleriyle desteklenmiştir.

4.1. N-g-PLA Karakterizasyonu

Çizelge 4. 1. Nişasta-Laktik Asit karıştırma koşulları

Örnek	Nişasta Miktarı (gr)	LA Miktarı (ml)	Karıştırma Hızı (rpm)	Vakum (mmHg)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Katalizör
1	900	800	500-800	-600	20-100	kalay 2-etil-hekzanoat
2	900	700	500-800	-600	20-100	kalay 2-etil-hekzanoat
3	900	600	500-800	-600	20-100	kalay 2-etil-hekzanoat

Belirlenen miktarda nişasta karıştırıcıya eklendikten sonra laktik asit 15 ml/dk hız ile peristaltik pompa aracılığıyla sisteme beslenmiş ve laktik asit bitene kadar karışması sağlanmıştır. Sisteme laktik asit beslemesi bittikten sonra laktik asit miktarının 3/1000 ü kadar katalizör eklenmiştir ve bu oranın optimum oran olduğu saptanmıştır. Karıştırma koşulları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Karıştırma hızı 500rpm ile başlanıp 800rpm e kadar çıkartılmıştır. Sisteme herhangi bir ısıl işlem uygulanmamış ancak karıştırıcı içerisinde bulunan bıçakların morfolojik yapısından dolayı sıcaklık artışı gözlenmiştir (Şekil 4.1). Sıcaklık arttıkça nişastada bulunan amiloz ve amilopektin ayrılmaktadır ve ayrılan yerlerden laktik asit bağlanmaktadır. Bunun sonucunda kondenzasyon tepkimesi oluşur ve su açığa çıkar. Sıcaklık belirli bir değere geldiğinde vakum pompası açılmış ve açığa çıkan su sistemden çekilmiştir. Suyun sistemden çekilmemesi durumunda Reaksiyon 1 gerçekleşecek yani reaksiyonun tersinir olması sonucunda PLA tekrar oligo PLA'ya ve LA'e dönüşecektir. Bu, üretim aşamasında istenmeyen bir durum olduğundan sistemden su çekilerek reaksiyon 2 gerçekleştirilmiş ve sistemin geriye dönmesi önlenmiştir.

LA↔oligo PLA↔PLA

Reaksiyon 1

LA→oligo PLA→PLA

Reaksiyon 2

Kullanılan karıştırıcı ve karıştırıcıdan çıkan polimerlerin görünümü Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4. 1. (A) Karıştırıcı (B) Karıştırıcıdan çıkan Nişasta-g-LA karışımı

Karıştırıcıdan çıkan polimerler, kütleli akış hızı yaklaşık 200 g/dk olan çift vidalı reaktif ekstrüdere (Rondol, İngiltere) beslenmiştir. Vidaların uzunluk/çap oranı 21 mm'dir. Beş farklı ekstrüder sıcaklık profili uygulanmıştır. Ekstrüder koşulları sabitlendiğinde granül halindeki polimerler ekstrüdere beslenmiştir. Polimerler ekstrüdere beslendikten sonra belirli uzunluklarda ekstrüder ucundan alınmıştır ve spagetti görünümündeki bu polimerler kesilerek granül haline getirilmiştir. Granül haline getirilen polimerler tekrar ekstrüdere beslenmiştir. Ekstrüderden her geçişte graflanma artmıştır. Her seferinde daha fazla reaksiyona girip graflanma yüzdelere artırmak için her bir karışım karıştırıcıdan çıktıktan sonra dörder kez ekstrüderden geçirilmiştir. Ekstrüderden çıkan ve granül haline getirilen polimerler Şekil 4. 2. de gösterilmiştir.



Şekil 4. 2. (A) Ekstrüderden çıkan polimer (B) Granül hale getirilmiş polimer

Şekil 4. 2. de gösterildiği gibi, A'da ekstrüderden çıkan spagetti şeklindeki polimerler elde edilmiştir ve daha sonra bu polimerler B'deki gibi granül hale getirilmiştir.

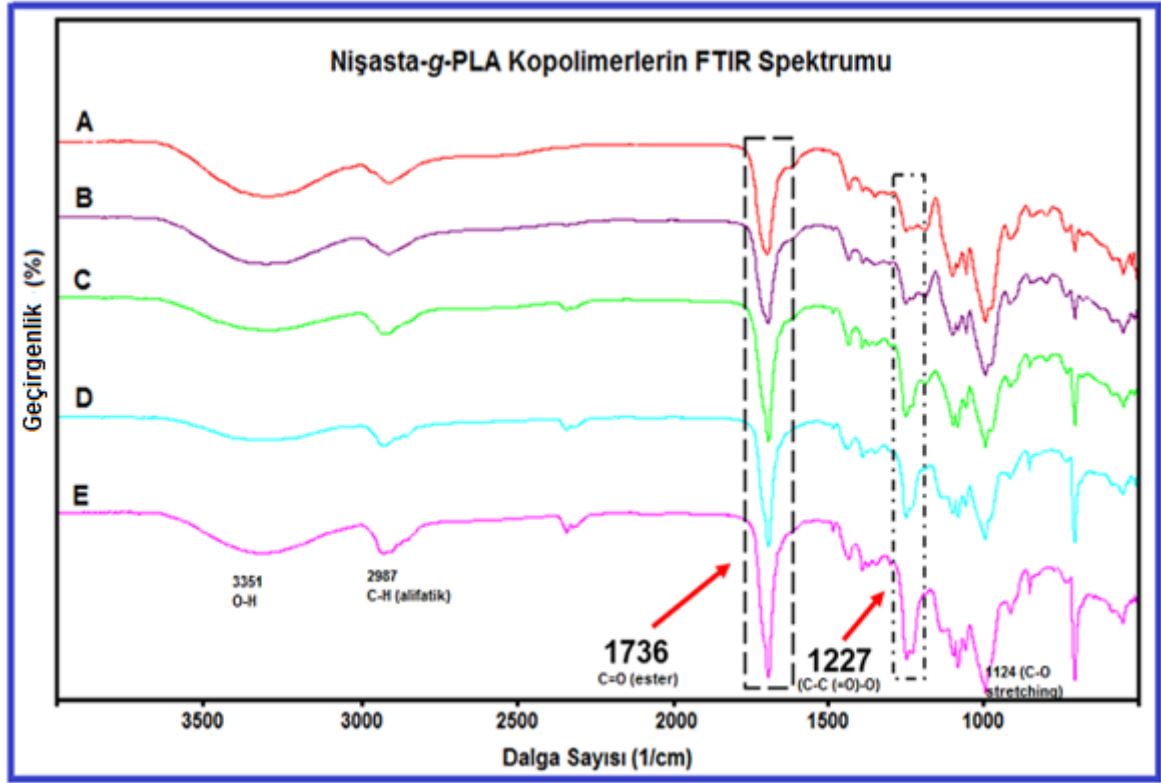
En son aşamada ise granüller, üfleme-şişirme sisteminin bağlı olduğu (0,6 mm kalınlığında, 25 mm genişliğinde) bir çift vidalı ekstrüdere beslenmiştir. Ekstrüzyon prosesi 5 farklı bölge sıcaklığında ve 70 rpm dönme hızında gerçekleştirilmiştir. Film şişirme işlemi sabit hava akışı ile yapılmış ve oluşan filmler dönen bir kol yardımı ile toplanmıştır. Şekil 4. 3. de üfleme şişirme mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 4. 3. Üfleme şişirme prosesi ve üfleme şişirme cihazı

4.1.1. FTIR Spektroskopisi

Nişasta-g-LA polimer sentezlerinin yapısal tanımlanması FTIR analiziyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4). Farklı oranlarda sentezlenen polimerlerin mikserden çıkıştan itibaren her ekstrüderden geçirildiğindeki sonuçları değerlendirilmiş ve bunların kimyasal yapıları çeşitli fonksiyonel gruplara uygun gelen karakteristik bantların varlığı ile belirlenmiştir. Mısır nişastasının karakteristik C-O piki 1000 ile 1200 cm^{-1} aralığında görülmektedir. 3351 cm^{-1} de bulunan OH gruplarının A dan E ye doğru artması yapıda hala suyun bulunduğunu göstermektedir ve sudan kaynaklı O-H piki görülmüştür.



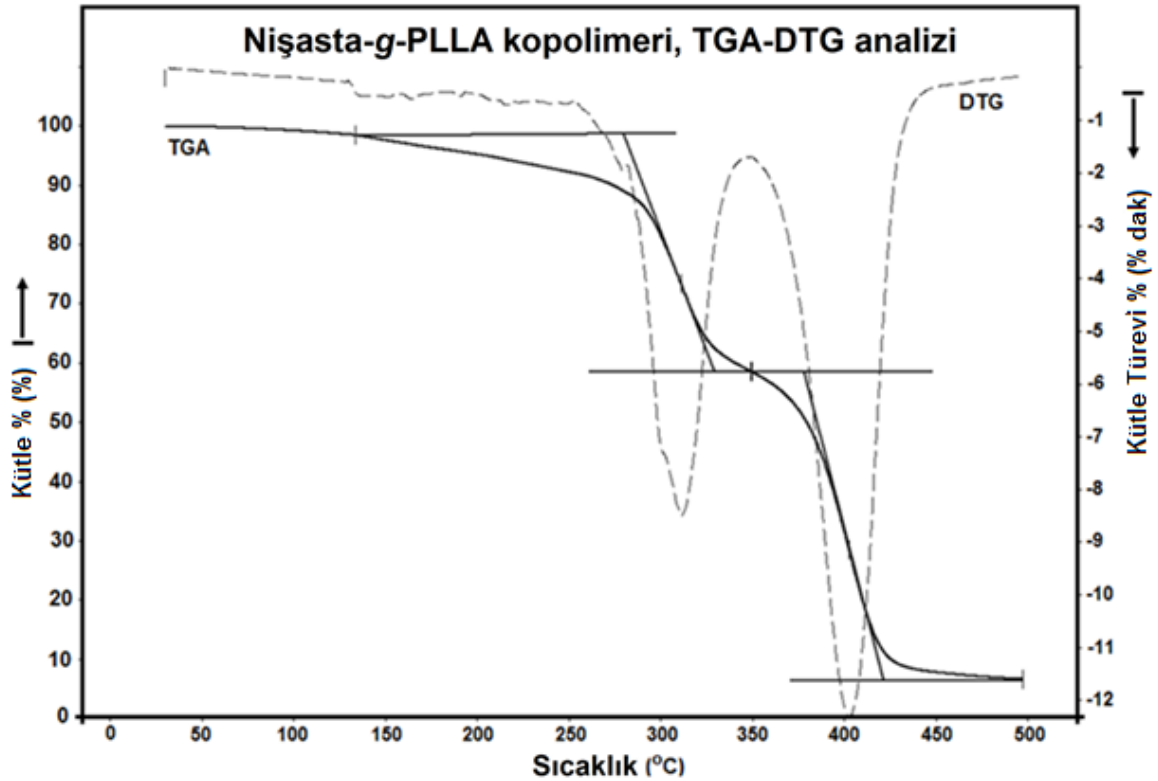
Şekil 4. 4. Polimer karışım için FTIR spektrumları (A) mikserden çıkan N-g-PLA (B) 1 kez ekstrüderden geçen N-g-PLA (C) 2 kez ekstrüderden geçen N-g-PLA (D) 3 kez ekstrüderden geçen N-g-PLA (E) 4 kez ekstrüderden geçen N-g-PLA

Bunlara ek olarak, 2987 cm^{-1} de görülen C-H (alifatik) grubu PLA'nın graftlandığını göstermektedir. Nişastanın karakteristik pikinde bulunmayan 1736 cm^{-1} değerinde C=O bandı görülmektedir. Bu pik, nişasta-g-LA sentezi sonucu karbonil grubunda esterleşmenin olduğunu ve LA molekülünün uzayarak PLA zincirinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 1227 cm^{-1} değerindeki pik ise (C-C(=O)-O) nişastada bulunan OH gruplarına LA bağlandığını ve graftlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. A ile E karşılaştırıldığında, bu pikte bariz bir artış olduğu görülmüştür. Bu da polimerin ekstrüderden her geçişte graftlanmasının arttığını kanıtlamıştır. Ekstrüderden son geçişte graftlanma yüzdesi %60 olarak hesaplanmıştır [19].

Bu FTIR analiz sonuçlarından anlaşılacağı gibi, nişasta molekülü üzerine LA ile graftlanmanın gerçekleştiği ve LA zincirinin uzayarak PLA polimerine dönüştüğü gözlemlenmiştir.

4.1.2. TGA ve DTG çalışmaları

Nişasta-g-PLA kopolimerinin TGA ve DTG analizine bakıldığı zaman 50-150°C aralığında, 150-350°C aralığında ve 350-500°C aralığında kütle kaybı olduğu görölmektedir. 50-150°C aralığındaki %6'lık kayıp, yapıda bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci kütle kaybı ise nişasta molekülünün bozunmasından kaynaklanmaktadır. Nişasta molekülünün dekompozisyon sıcaklığı 40°C ile 550°C aralığındadır [18]. Üçüncü kütle kaybı ise nişasta-g-PLA kopolimerinin bozunmasından kaynaklı kayıptır.



şekil 4. 5. Nişasta-g-PLA kopolimerinin TGA ve DTG analizi

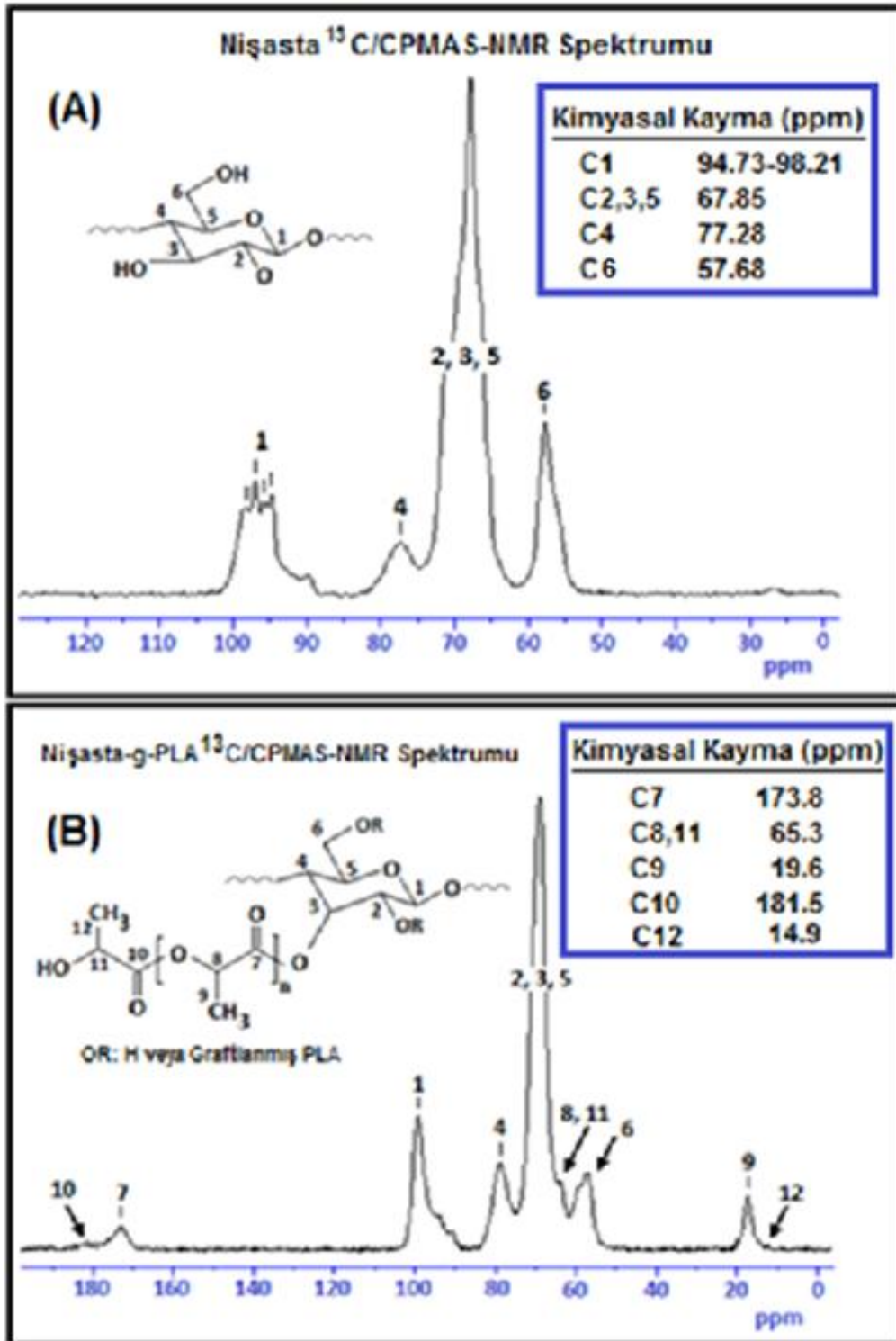
Nişasta-g-PLA kopolimerinin termogravimetrik analizi şekil 4.5.de gösterilmektedir. Grafikten de göröldüğu gibi nişasta-g-PLA polimerinin dekompozisyon sıcaklığı, nişasta molekülünün dekompozisyon sıcaklığından daha yüksektir. Bu durum, nişasta-g-PLA kopolimerinin termal dayanımının, saf nişastaya göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

4.1.3. ¹³C-NMR çalışmaları

Graftlanan kopolimerin kimyasal yapısı NMR analizi ile de incelenmiştir. Şekil 4. 6. nişastanın ve nişasta-*g*-PLA kopolimerinin ¹³C/CPMAS NMR spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.6.(A) nişasta molekülünün yapısında bulunan karbon spektrumlarını göstermektedir. 55 ile 105 ppm arasındaki bölge nişasta omurgasındaki karbonları göstermektedir (C1 den C6 ya kadar). Şekil 4. 6.da gösterilen spektrumların kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden Çizelge 4. 2. de gösterilmektedir.

Şekil 4.6.(B) de gösterilen spektrumlar ise nişasta-*g*-PLA kopolimerinin spektrumlarıdır. C7 ve C10 spektrumları PLA zincirinde bulunan karbonil grubunu (C=O) belirtmektedir. C7 bağ yapan gruba daha yakın olduğundan daha belirgindir. Bu iki pik nişasta üzerine laktik asitin graftlandığını gösteren piklerdir. C9 ve C12 pikleri PLA zincirinde bulunan metil grubunu (CH₃) göstermektedir. C7 ve C9 pikleri yani 173,8 ppm ve 19,6 ppm deki spektrumlar nişasta omurgasına PLA polimerinin başarılı bir şekilde graft olduğunu kanıtlamaktadır. Aynı sonuçlar FT-IR ile de belirtilmiş ve graftlanmanın gerçekleştiği bu iki analizle kanıtlanmıştır.

C6 spekturmu nişasta da daha büyükken nişasta-*g*-PLA kopolimerinde bu pikin şiddeti azalmıştır. Bu pikte azalan alan PLA'nın başarılı bir şekilde graft edildiğini ve PLA zincirine ait karbonların daha baskın olduğunu göstermektedir. Başka bir ifade ile PLA'nın molekül ağırlığının büyük olmasından dolayı nişasta-*g*-PLA kopolimerinde bu pikin şiddeti azalmıştır.

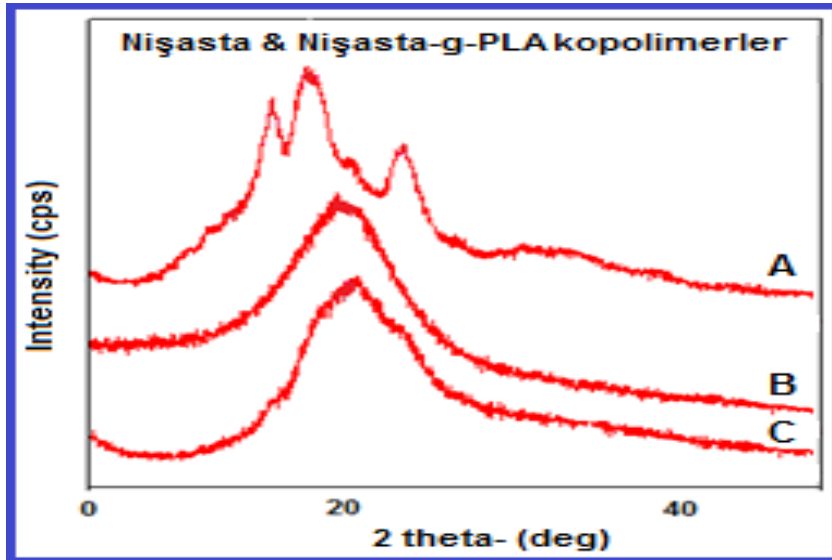


Şekil 4. 6. ^{13}C -NMR analizi (A) Doğal mısır nişastasının NMR spektrumu (B) Nişasta-g-PLA kopolimerinin NMR spektrumu

Çizelge 4. 2. Doğal mısır nişastasının ve N-g-PLA kopolimerinin ^{13}C -NMR Spektrumunda Görülen Kimyasal Kayma Değerleri

^{13}C -NMR Değerleri	Kimyasal Kayma (ppm)
C1	94,73-98,21
C2	67,85
C3	67,85
C4	77,28
C5	67,85
C6	57,68
C7	173,8
C8	65,3
C9	19,6
C10	181,5
C11	65,3
C12	14,9

4.1.4. X Işını Difraktrometresi (XRD)



Şekil 4. 7. X ışını difraktometresi (A) Doğal mısır nişastası (B) Shear mikser ile sentezlenen N-g-PLA kopolimeri (C) Ekstrüderden çıkan N-g-PLA kopolimeri

Nişastanın ve nişasta-*g*-PLA kopolimerinin kristal ve amorf yapılarını belirlemek için X-ray diffraction (XRD) metodu kullanılmıştır. Şekil 4. 7. (A) işlenmemiş nişastanın XRD modelini göstermektedir. Şekil 4. 7 (B) ve Şekil 4. 7 (C) ise nişasta-*g*-PLA kopolimerinin XRD modelini göstermektedir.

Şekil 4. 7 (A)'da, $2\theta=14.98^{\circ}$, 17.08° ve 23.04° değerlerindeki nişastanın kristal yapısına özgü karakteristik pikleri açıkça görülmektedir [53]. Şekil 4.7 (B) ve (C) de ise bu pikler tamamen kaybolmuş ve graft kopolimerinin piki ise geniş bir pik olarak $2\theta=19.12^{\circ}$ de görülmüştür. Bu da nişasta-*g*-PLA kopolimerinin baskın olarak amorf yapıya döndüğünü göstermektedir.

Nişasta-*g*-PLA karışımının XRD sonuçlarına bakıldığında, bu polimerin amorf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Literatürde PLA'nın kristal yapısının degradasyon üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada [39] amorf ve yarı kristal yapılı polimerlerin degradasyon davranışlarının farklı olduğu, yarı kristal polimerlerin degradasyon oranının daha düşük olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmada amorf örnek 35 günde %65 degradasyon gösterirken, yarı kristal örnek 60 günde %30 degradasyon göstermiştir. Dolayısıyla bizim polimerimizin amorf yapıda olması degradasyon mekanizması için iyi bir özelliktir.

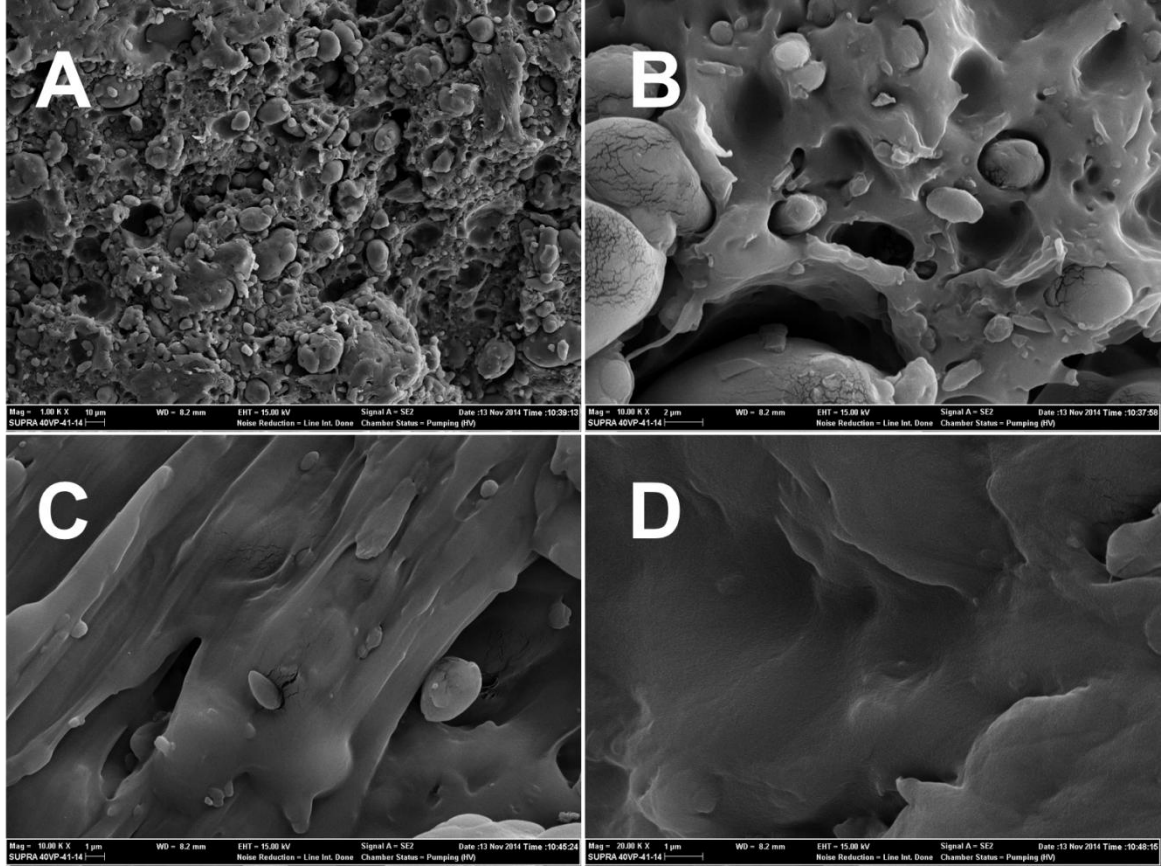
4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM analiz metodu yüzey morfolojisi özelliklerini belirlemede kullanılan en yaygın metotlardan birisidir. Şekil 4. 8. de görülen SEM görüntüleri, mikserden çıkan ve reaktif ekstrüderden çıkan görüntülerdir. Bu görüntüler polimer zincirindeki fiziksel ve kimyasal etkileşimleri göstermektedir.

Şekil 4. 8.(A) da nişasta ve laktik asitin shear mikserde graftlanmış hali görülmektedir. Yapıda görülen küçük garnller nişasta granlleridir. Polimerleşmenin tam olarak gerçekleşmediğini ve yapıda hala reaksiyona girmeyen nişasta granülleri olduğu görülmektedir. Şekil 4. 8.(B) de ise aynı Őekle daha yakından bakıldığında, nişasta granülleri üzerinde çatlaklar görülmektedir. Bu da nişasta molekülünün yapısında bulunan amiloz ve amilopektinin birbirinden ayrılmaya başladığını göstermektedir.

Şekil 4. 8. (C) ve (D) görüntülerinde ise mikserden elde edilen nişasta-*g*-PLA kopolimerinin ekstrüderden 4. kez geçirildikten sonraki yüzey morfolojisi

görülmektedir. Burada nişasta granüllerinin daha azaldığı ve polimerleşmenin daha iyi bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4. 8. Nişasta-*g*-PLA kopolimerinin SEM görüntüleri (A) Mikserde sentezlenen N-*g*-PLA kopolimeri; 1.00k x, 10 µm, (B) mikserde sentezlenen N-*g*-PLA kopolimeri; 10.00k x, 2 µm, (C) Ekstrüderden çıkan N-*g*-PLA kopolimeri (4.geçiş); 10.00k x, 1 µm, (D) Ekstrüderden çıkan N-*g*-PLA kopolimeri (4.geçiş); 20.00k x, 1 µm

4.2. Kompostlaştırma

Üç farklı oranda sentezlenen nişasta-*g*-PLA kopolimeri, kompost ortamına konulmuş ve kontrollü olarak karbondioksit, oksijen, sıcaklık ve pH ölçümleri yapılmıştır. Her karışımda aynı miktarda (900 gr) nişasta bulunmaktadır. Kopolimer içerisinde yalnızca laktik asit oranları farklıdır. Kopolimer, içerdiği laktik asit miktarına göre mekanik özelliklerinde farklılıklar göstermektedir. Laktik asit miktarı ne kadar fazla ise mekanik dayanım o kadar fazladır [50]. Nişasta-*g*-PLA ile bölümümüzde yapılan bir doktora tezi çalışmasında bu üç polimerin mekanik dayanımlarına bakılmış ve laktik asit miktarı fazla olan polimerin mekanik dayanımının daha iyi olduğu görülmüştür [19]

Bunun yanında laktik asit miktarı ne kadar fazla ise biyobozunurluğunun da o kadar düşük olduğu bilinmektedir [4], [54]. Yani bir yandan mekanik özellikler iyileştirilmek istenirken, diğer yandan biyo bozunma özellikleri düşük bir polimer elde edilmiştir.

Kompostlaştırma işlemi sonunda filmlerin mekanik özelliklerinin ölçülmesinin mümkün olmadığı görülmüştür. Benzer bir çalışmada PLA filmlerinin kırılmalıklarından dolayı bu testi uygulamanın doğru sonuçlar vermeyeceğine değinilmiştir. Filmlerin minimum bir el kuvveti ile bile koptuğu görülmüştür [54].

4.2.1. CO₂ Analizi

Respirometre cihazına yerleştirilen kompost İSTAÇ A.Ş tarafından temin edilmiştir. Kompostun özellikleri Ek-1 de verilmiştir. Reaktöre konulan malzemeler ISO 14855-1: 2013 [61] standardına uygun olarak 6:1 oranında kompost:polimer olarak yerleştirilmiştir. Film haline gelmiş polimerler belirli uzunluklarda kesilmiştir ve reaktöre kompost ile birlikte konulmuştur. Belli bir miktar nemlendirme yapıldıktan sonra reaktörün kapağı kapatılmış ve sistem içerisinde bulunan karıştırıcı çalıştırılmıştır. Sisteme hava beslenmeye başlanmıştır.

Alınan karbondioksit sonuçları Şekil 4. 9. da görülmektedir. İçerisinde laktik asit miktarı en az olan kopolimer, beklenilene karşılamiş ve en hızlı şekilde bozunma göstermiştir. Tam tersi olarak da, en fazla laktik asit içeren kopolimer en yavaş degradasyon gösteren polimerdir.

900 gr nişasta ve 800 ml laktik asit içeren kopolimerde 15 günde %2 kadar bir CO₂ salınımı gerçekleşirken, 900 gr nişasta ve 700 ml laktik asit içeren polimerde 15 günde yaklaşık %1,5 kadar ve 900 gr nişasta ve 600 ml laktik asit içeren kopolimerde ise 15 günde yaklaşık %2,5 lik bir CO₂ salınımı gerçekleşmiştir. 15'er günlük süreçlerde gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda graflanmış kopolimer yapıdan nişastanın ayrıldığı ve degrede olduğu, ve yapıda sadece eser miktarda nişastanın kaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar FTIR ve TGA analizleri ile de desteklenmektedir.

Ancak CO₂ analizörü ile ölçülen karbondioksit değerlerinin, az miktarda da olsa, nişasta-g-LA sentezindeki nişastanın degrede olması sonucu meydana çıkan karbondioksitin yanı sıra polimer yapısında reaksiyona girmemiş halde bulunan nişasta, laktik asit ve oligo laktik asitin degradasyona uğraması sonucunda açığa

çıkan karbondioksiti de içermeye ihtimali söz konusu olup herhangi bir ayırım yapılamamıştır.

Her üç polimer için de TOC (Toplam Organik Karbon) değerleri hesaplatılmış ve 900/800, 900/700 ve 900/600 oranları için sırasıyla bu değer %19,1, %17,6 ve %13,5 olarak ölçülmüştür. Sonuçlar beklenildiği gibi alınmıştır.

Bu üç kopolimerin % biyodegradasyon değerleri de ayrıca ISO 14855-1: 2013 standardına göre denklem (1) kullanılarak hesaplanmıştır ve sonuçlar sırasıyla, 0,00476, 0,00387, 0,00842 olarak belirlenmiştir.

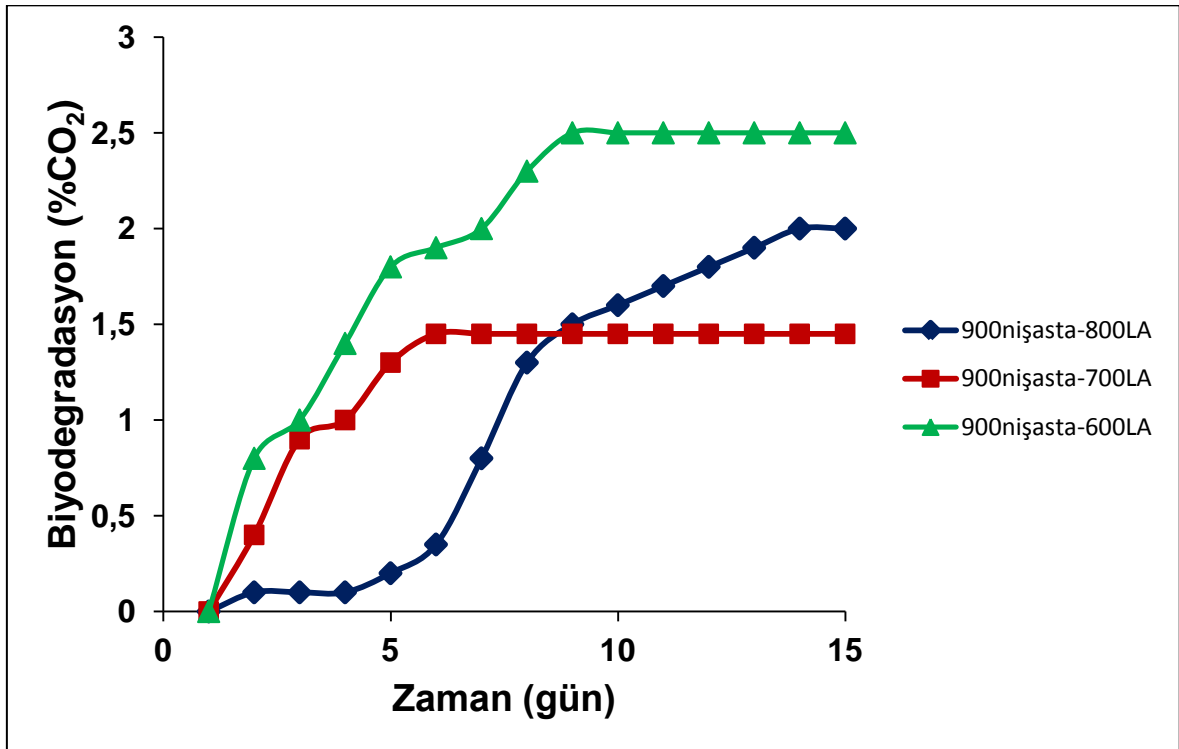
$$Dt = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} \times 100 \quad (1)$$

Dt : Biyodegradasyon yüzdesi

$(CO_2)_T$: Kompost reaktöründe açığa çıkan CO_2 miktarının kümülatif toplamı

$(CO_2)_B$: Boş reaktördeki ortamala kümülatif CO_2 miktarı

$ThCO_2$: Teorik karbondioksit değeri



Şekil 4. 9. Farklı fazlardaki Nişasta-g-PLA kopolimerinin kompost reaktördeki kümülatif karbondioksit emisyonlar

Heartwin A. Pushpadass ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [55] nişasta, polistiren ile farklı oranlarda sentezlenmiş ve laboratuvar kompost ortamında

kompostlaştırılmıştır. Kompostlaştırma süresince karbondioksit emisyonu ölçülmüş ve ilk günlerde açığa çıkmaya başlayan karbondioksit, 15 günlük bir artıştan sonra düşüşe geçmiş ve 39 gün sonunda karbondioksitin minimum seviyeye ulaştığı belirtilmiştir. Çıkan bu karbondioksitin, nişastanın bozunması sonucunda açığa çıktığını ancak 15 gün sonunda yapılan FTIR ve NMR analizleri sonucunda yapıda hala eser miktarda nişasta bulunduğu belirtilmiştir. 39 günün sonunda yapılan FTIR ve NMR analizi sonuçlarında ise nişasta degradasyonunun tamamlandığı gözlemlenmiştir. Nişasta tamamen bozunduktan sonra ortam pH'sında artış gözlemlenmiştir. Nişasta bozunduktan sonra kalan polistrinenin ise normal polistirene göre daha hızlı degrede olabileceği tahmin edilmiştir.

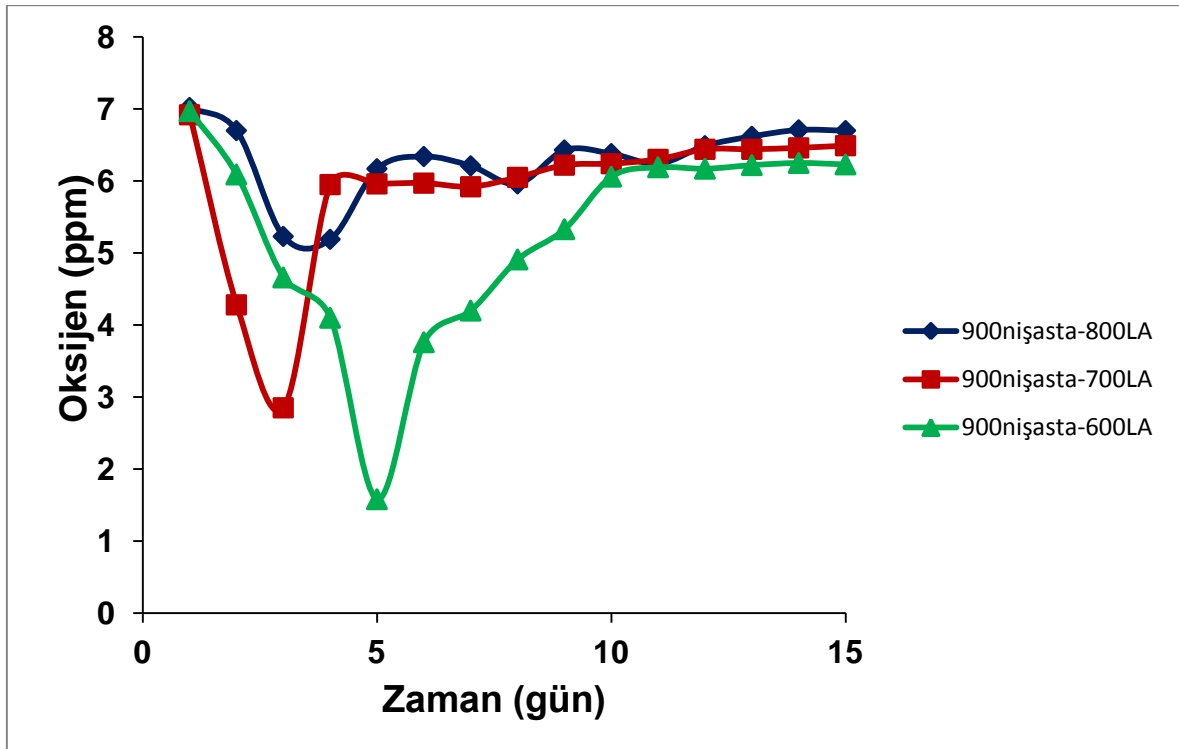
Yapılan tez çalışması kapsamında 15 günlük süreçte nişastanın yapıdan ayrılması yukarıdaki çalışma ile benzerlik göstermiştir. FTIR analizine bakıldığında OH pikinin degradasyon sonrasında çok zor seçili olması yapıda çok az nişastanın kaldığını göstermektedir. Heartwin A. Pushpadass ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bozunmadan kalan polistirenin, normal polistirene göre daha hızlı degrede olduğunu tahmin etmişlerdir. Benzer şekilde, nişasta-g-LA sentezinde de nişasta yapıdan ayrılıp ve yalnızca PLA polimeri kaldığından, kalan bu polimerin degradasyonunun, ticari PLA ya göre daha hızlı olabileceği ve bu konudaki çalışmaların devam ettirilebileceği referans verilen çalışma sayesinde öngörülmüştür.

H.S. Cho ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [56] biyobozunur polimerlere duyulan ihtiyaçtan dolayı biyobozunur iki polimerin degradasyonu yani polikaprolakton(PCL)-nişasta karışımının ve poli bütilen succinat (PBS) ın biyodegradasyonu oksijenli ve oksijensiz ortamlarda incelenmiştir. Bu tez kapsamında karşılaştırma yapabilmek için aerobik koşullardaki PCL-nişasta karışımının degradasyon sonuçlarından faydalanılmıştır. Bu karışımda degradasyon esnasında ilk 20 günlük süre içerisinde oksijen kullanımının olduğu ancak 20 gün sonrasında oksijen kullanımının yavaşladığı gözlemlenmiştir. Oksijen kullanımının fazla olması sonucunda ortamda bulunan mikroorganizmaların PCL-nişasta karışımını kolayca degrede ettiğini, nişastanın zaten birçok çevre koşulunda degrede olduğunu ve bununla birlikte PCL gibi bazı alifatik polyesterlerin de mikroorganizmalar yardımı ile kolayca degrede olduğunu belirtmişlerdir. Dolayısıyla bu referansa dayanarak da tez çalışmamızda elde

ettiğimiz 15 gün içerisindeki nişasta degradasyonunun PLA degradasyonunu da beraberinde getireceği öngörüsü desteklenmektedir.

Chin-San Wu'nun yaptığı çalışmada [57] PLA ve PLA-g-AA/nişasta karışımının ortama *Bacillus* türü konularak degradasyon karakteristiği incelenmiştir. Kütlece %20 nişasta içeren PLA-g-Akrilik asit/nişasta filmlerinin saf PLA'ya göre daha biyobozunur olduğu ve ortamda kullanılan türün nişasta içeren kompoziti, saf PLA ya göre daha kolay kompostlaştırdığı belirtilmiştir. 30 gün beklendiğinde PLA-g-AA/nişasta karışımında mikroorganizma büyümesinin saf PLA'ya göre daha fazla olduğu ve 120-180 gün sonunda alınan SEM analizi sonuçlarına göre PLA-g-AA/nişasta karışımının yüzeyinde daha büyük gözeneklerin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca saf PLA ile karşılaştırıldığında 180 günde PLA-g-AA/nişasta karışımındaki kütle kaybının daha fazla olduğu kaydedilmiştir. Özelliklere benzer şekilde bu çalışma da tez kapsamında ilk 15 gününü gözlemlediğimiz ve çoğunlukla nişastadan kaynaklanan degradasyonun daha uzun sürelerde PLA degradasyonu ile sonuçlanacağını göstermektedir.

4.2.2. O₂ Analizi



Şekil 4. 10. Kompost reaktöründeki oksijen miktarları

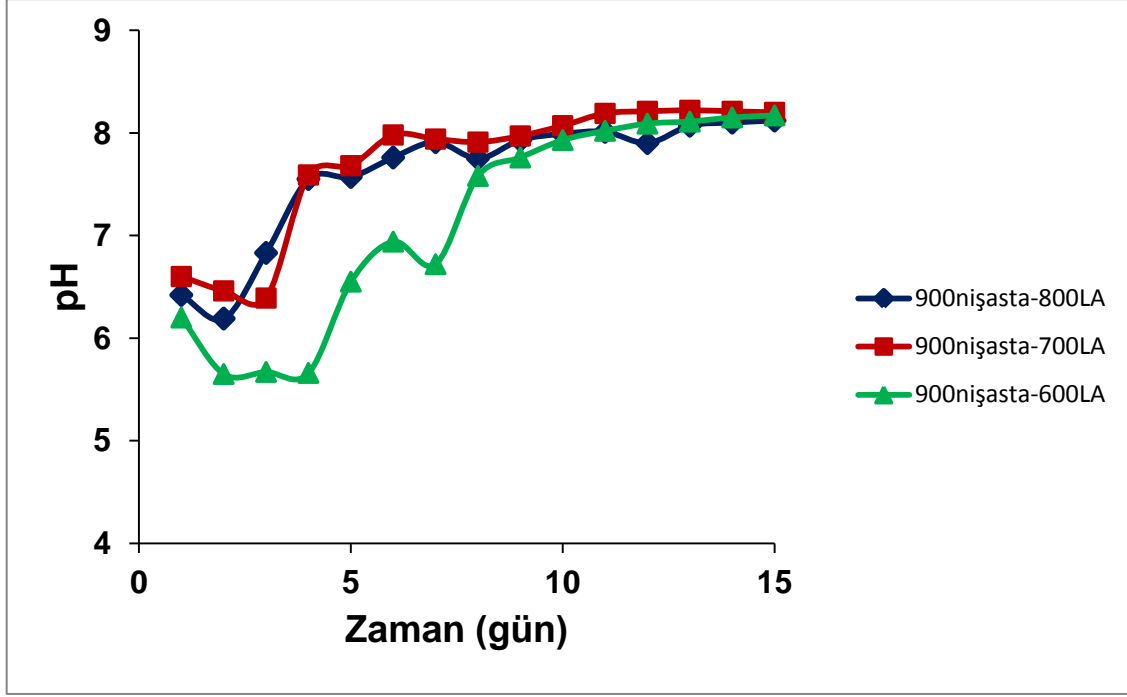
Şekil 4. 10. kompostlaşma süreci boyunca reaktör içerisindeki oksijen miktarlarını göstermektedir. Reaktörde bulunan ve üç farklı miktarda karıştırılarak elde edilen bu kopolimerlerin 15 günlük süre boyunca oksijen değişimi incelenmiştir. Kompostlaşmanın ilk 5 günü her üç kopolimer reaktöründe de oksijende ciddi oranda düşüş gözlenmiştir. Bu da ortamdaki mikroorganizmaların aktivitesinin arttığını, oksijeni kullanıp karbondioksit üretmeye başladıklarını göstermektedir. Ortamda oksijenin kullanılması ve karşılığında karbondioksitin açığa çıkması biyodegradasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Aktif kompostlaştırma evresinin gerçekleştiği ilk günlerde oksijen kullanımı daha fazladır. Aktif kompostlaştırmanın gerçekleştiği süreçte mikroorganizma aktivitesi daha yüksek olmaktadır. Yüksek mikrobiyal aktivite sonucunda oksijenli solunum yapan mikroorganizmalar daha fazla oksijen tüketimi gerçekleştirmiştir. Bunun sonucunda da ortamdaki oksijen miktarı ilk günlerde düşükken, 10. günden itibaren mikrobiyal aktivitenin de düşmesi ile oksijen kullanımı azalmıştır ve reaktör içerisindeki değer daha yüksek okunmuştur.

4.2.3. pH Analizi

R. Mohee ve arkadaşları [58] biyobozunur plastik malzemeler için yaptıkları araştırmada bu malzemelerin oksijenli ve oksijensiz ortamdaki biyobozunmalarını incelemişlerdir. Çalışmaya göre oksijenli ortamda kompostlaştırma işleminin gerçekleşmesi için optimum pH aralığının 6,2 ile 8,5 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Bu aralıkta mikrobiyal aktivitenin en etkili şekilde ilerlediğini söylemişlerdir.

Yapılan tez kapsamında her üç kopolimer için de pH değerleri kompostlaştırma süresince optimum değerlerde yani 6,2 ile 8,5 arasındaki değerlerde seyretmiştir. Yalnızca 900 gr nişasta ve 600 ml laktik asit içeren karışımda 5,5 gibi düşük değerler gözlenmiştir. Bu polimerde graft edilmiş PLA yüzdesi diğer iki polimere göre daha azdır. Dolayısıyla nişasta miktarının fazla olması sonucu oluşan kümülatif karbondioksit emisyonu da daha yüksektir. Bu durum da nişastanın daha hızlı bir şekilde degrade olması ile birlikte açığa çıkan laktik asitin de hissedilebilir miktarlara ulaşmasının etkisiyle ortam pH'sının 5,5 değerlerine düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 4.11. Kompost reaktördeki pH değişimleri

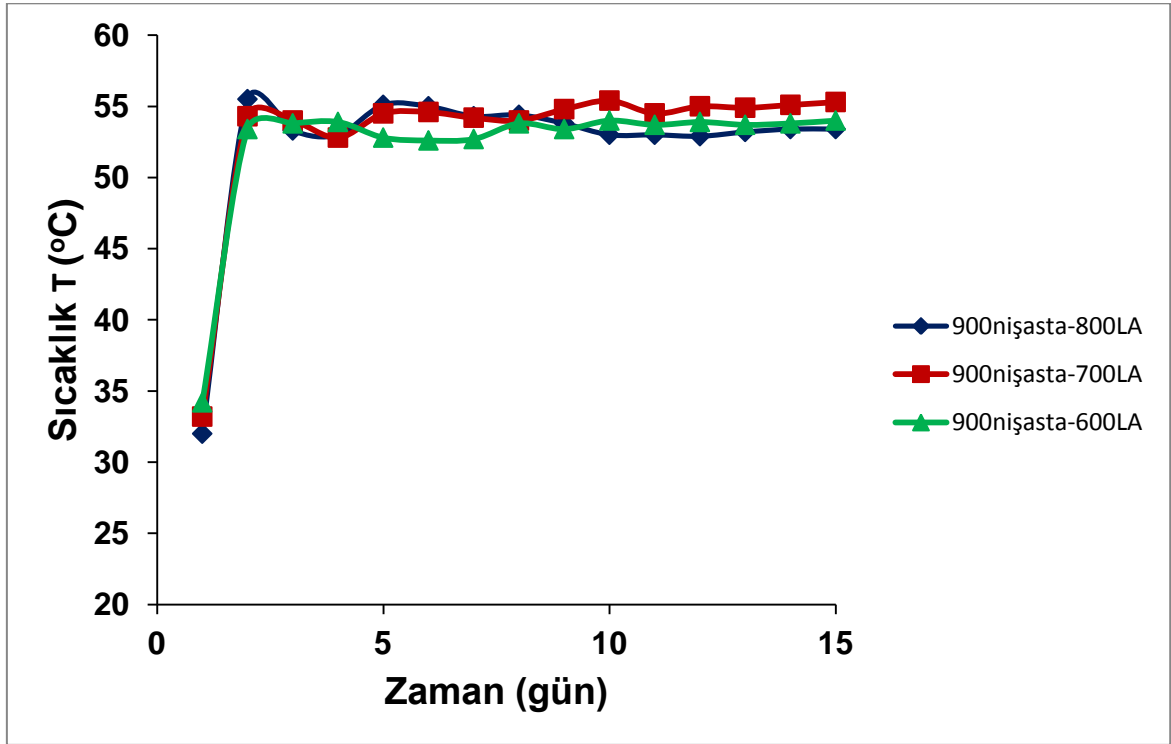
Sentezlenen kopolimerlerin graflanma yüzdeleri incelendiğinde en yüksek graflanma değerinin %52 olduğu görülmektedir. Yani bu polimer içerisinde reaksiyona girmeyen nişasta, laktik asit, oligo laktik asit ve kısa zincirli PLA da bulunmaktadır. Dolayısıyla ortamdaki mikroorganizmaların ilk olarak bu yapılara saldırmış ve degrede etmiş olmaları beklenmektedir. En düşük graflanma yüzdesi laktik asit miktarı en az olan polimerdedir. Dolayısıyla polimer içerisinde reaksiyona girmemiş laktik asit ve oligo laktik asit miktarının en fazla olabileceği polimer budur. Mikroorganizmaların da ilk olarak bu yapıları degrede etmesi sonucu pH'da düşüş gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu durum da yukarıdaki yorumu desteklemektedir.

4.2.4. Sıcaklık Analizi

Merja Itavaara ve arkadaşları polilaktidin oksijenli ve oksijensiz sucul ortamdaki biyodegradasyonunu ve termofilik şartların biyodegradasyon üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [40]. PLLA'nın doğal kompost ortamındaki davranışı ile sucul ortamdaki biyodegradasyon testinin aynı olduğu belirtilmiştir. PLLA'nın biyobozunmasının mezofilik evrede (25⁰C -37⁰C) oldukça yavaş olduğunu ancak termofilik şartlar sağlandığında (45⁰C – 60⁰C) kompostlaşmanın daha verimli bir şekilde gerçekleştiğini görmüşlerdir. Mezofilik evrede 210 gün boyunca yalnızca

%10'luk bir degradasyon gözlemlenirken, termofilik evrede 120 günde %90 degradasyon gerçekleştiği kaydedilmiştir.

ISO 14855-1: 2013 standardına göre kontrollü kompost ortamında optimum sıcaklık 55 ± 2 °C olarak belirtilmiş olup tüm tez boyunca bu koşula uyum sağlanmıştır. Yapılan tez çalışması kapsamında, sıcaklık ilk günden itibaren 53°C ile 56°C arasında tutulmuştur (Şekil 4. 12). Termofilik koşullar sağlanmıştır ve kompostlaşma işlemi bu şartlarda gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla tez çalışmasındaki degradasyon süresinin uzatılması durumunda yukarıdaki referansa dayanarak PLA degradasyonunun 120 günden daha kısa bir sürede gerçekleşmesi beklenmektedir.



Şekil 4. 12. Kompost reaktöründeki sıcaklık değişimleri

4.2.5. Nem Analizi

Kompostlaştırma sırasında kompost ortamı düzenli bir şekilde nemlendirilmiştir. Reaktör kapağı her gün açılmış ve düzenli olarak karıştırılmış ve nemlendirilmiştir. Nem kaybı alınan numunenin ilk tartımı ve kurutulduktan sonraki tartımı yapılarak belirlenmiştir. Saf kompostun nem oranı %22,6'dır. Her bir reaktörden alınan örneklerin ilk ve son tartımları yapılmıştır. Sırasıyla 900/800, 900/700 ve 900/600 reaktörlerinin nemlilik yüzdeleri %42,3, %42,4 ve %42,4 olarak hesaplanmıştır.

ISO 14855-1: 2013 standardına göre kontrollü kompost ortamında optimum nem miktarı %40 olarak belirtilmiş olup her üç polimer içinde bu koşul sağlanmıştır.

4.3. Kompostlaştırılmış N-g-PLA Film Karakterizasyonu

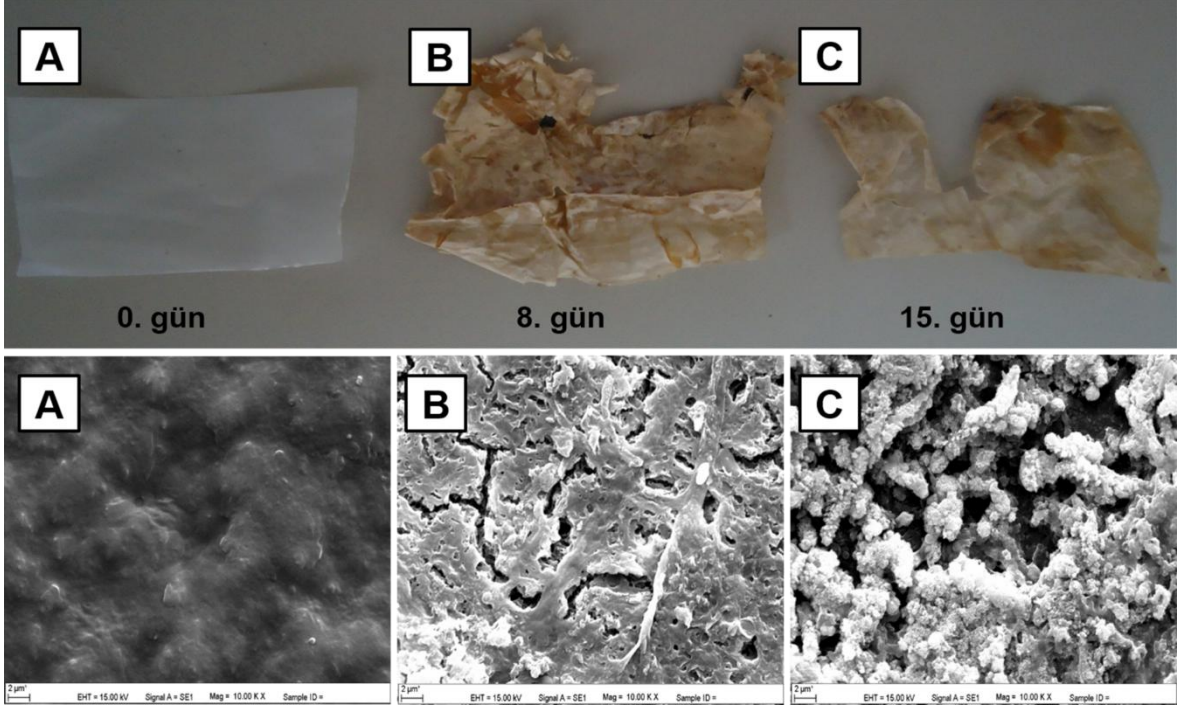
4.3.1. Optik Fotoğraf ve SEM Görüntüleri

Şekil 4. 13, Şekil 4. 14 ve Şekil 4. 15 de, sentezlenen üç farklı kopolimerin optik fotoğraf görüntüleri ile birlikte karşılaştırmalı olarak SEM görüntüleri de görülmektedir. Her üç polimerde de 8. günden itibaren renk değişimi olmuştur. Bu değişim kompostlaşma işleminin başladığını göstermektedir. 8.günde parçalanmanın ufak ufak belirginleşmesi ile 15.günde reaktörden çıkan polimerlerin bariz bir şekilde parçalandıkları optik fotoğraflardan görülmektedir.

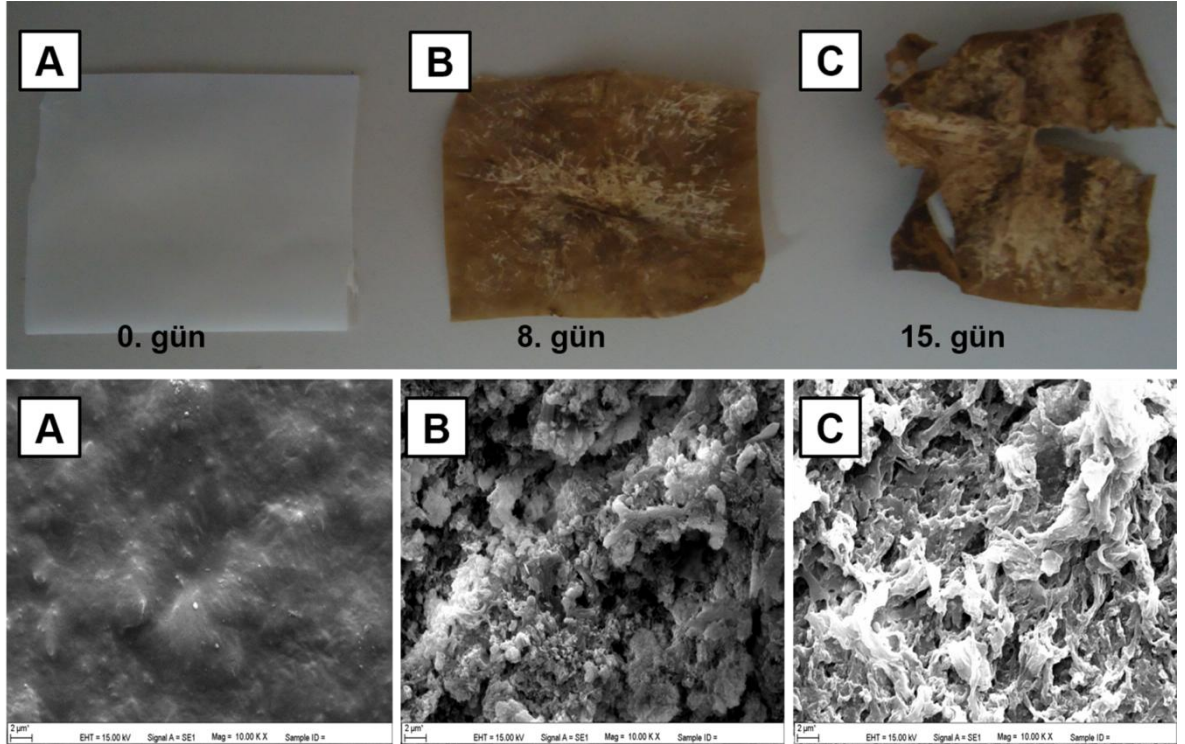
Nişasta-g-LA kopolimerinin degradasyonu hidroliz yoluyla gerçekleşmektedir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi hidroliz reaksiyonunda suyun yardımıyla nişasta zincirinde bulunan oksijen atomları kopmaktadır ve nişasta zinciri bozulmaktadır.

Yapılan tez çalışması kapsamında da hidroliz sonucu degradasyon olmuş ve ilk olarak nişasta molekülü parçalanmış ve daha sonra OH bağları kopmuş ve molekül parçalanmıştır. Bunu FTIR analizi sonucunda ortamda bulunan OH piklerinden anlayabiliriz. Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 (A)'lara bakıldığında her üç kopolimerin de SEM görüntülerinde, polimerleşmenin oldukça güzel olduğu görülmektedir. Bu görüntülerin üçünde de 8. günden itibaren degradasyonun gerçekleştiği ve 15. günde yüzeydeki porların fazlalaştığı belli olmaktadır.

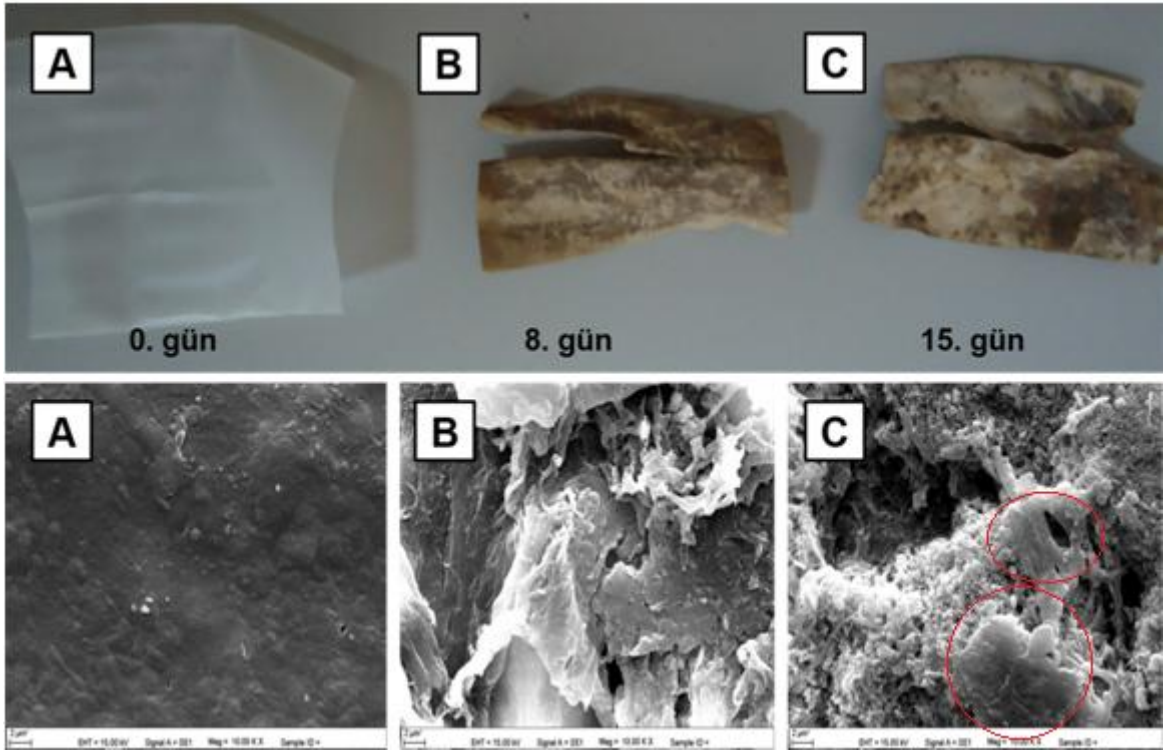
Şekil 4. 13'ün 8. ve 15. gün görüntüleri diğer görüntüler ile karşılaştırıldığında, bu polimerde parçalanmanın diğerlerine göre daha az olduğu ve 15. gün sonunda yüzeyde daha fazla polimerleşmenin kaldığı görülmektedir. İçeriğinde fazla PLA bulunduğundan dolayı, PLA polimerleşmesinin en fazla gözlemlendiği kopolimerin bu olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 13. 900 gr nişasta / 800 ml laktik asit içeren kopolimerin optik fotoğraf ve SEM görüntüleri (A)0. Gün (B)8. Gün (C)15. Gün (SEM görüntüleri 10.00k x, 2 µm)

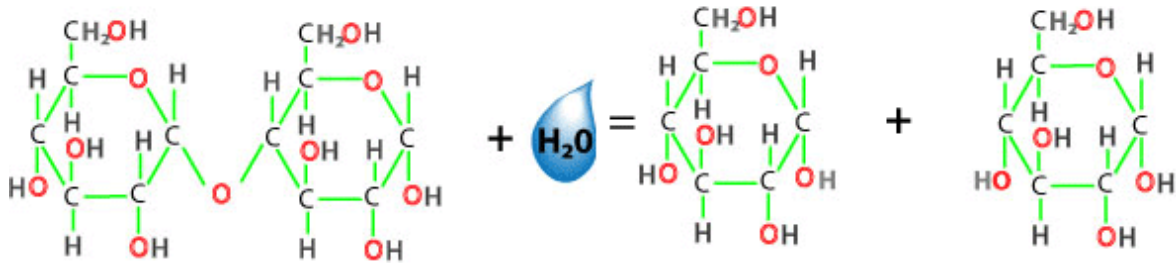


Şekil 4. 14. 900 gr nişasta / 700 ml laktik asit içeren kopolimerin optik fotoğraf ve SEM görüntüleri (A)0. Gün (B)8. Gün (C)15. Gün (SEM görüntüleri 10.00k x, 2 µm)



Şekil 4. 15. 900 gr nişasta / 600 ml laktik asit içeren kopolimerin optik fotoğraf ve SEM görüntüleri (A)0. Gün (B)8. Gün (C)15. Gün (SEM görüntüleri 10.00k x, 2 µm)

Parçalanmanın 900/800 oranında en az ve 900/600 oranında ise en fazla olduğu yapıda gözlenen porların büyüklüğünden, fazlalığından ve geride kalan yapıda polimerleşmenin azalmasından ya da fazla kalmasından anlaşılmaktadır. Bu da içerisinde fazla miktarda PLA olan kopolimerin beklenildiği gibi daha az degrede olduğunu ve yüzeydeki polimer yapının daha fazla belli olduğunu kanıtlamaktadır. Çünkü 15 günlük süreçte PLA'nın degrede olması beklenilmediğinden yapıda gözükmemesi beklenen bir durumdur.



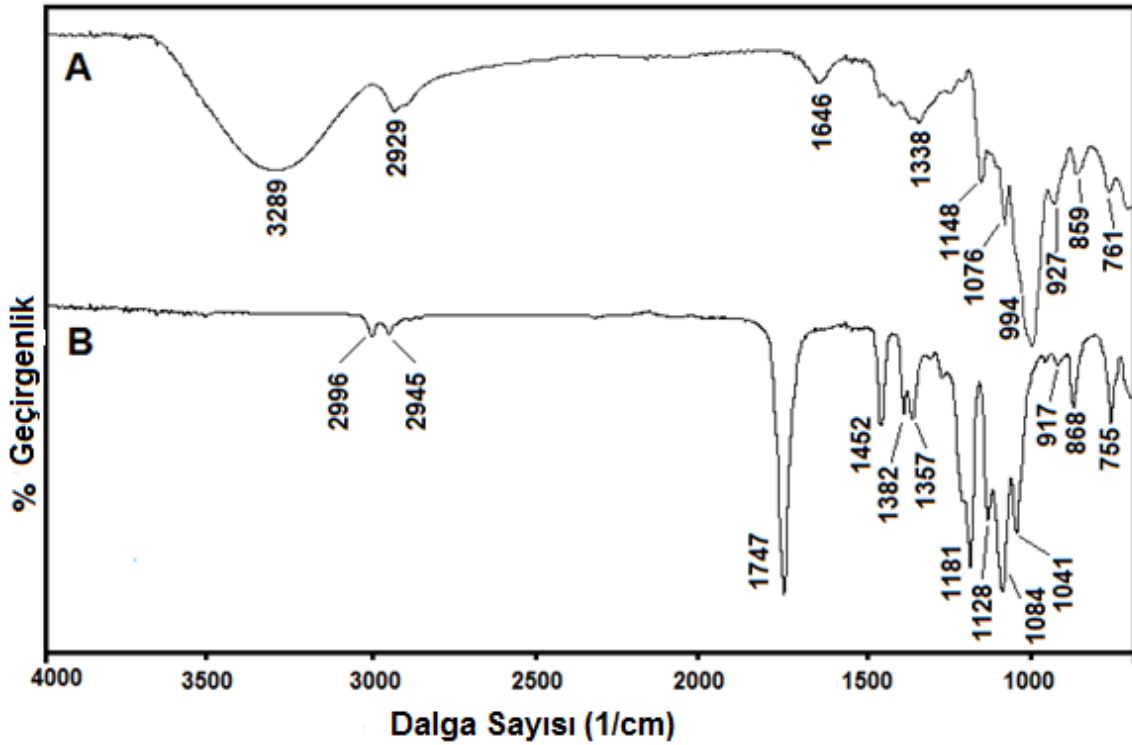
Şekil 4. 16. Nişastanın hidrolizi

4.3.2. FTIR spektroskopisi

4.3.2.1. PLA ve Nişastanın FT-IR yapısı

Şekil 4. 17. doğal mısır nişastasının ve PLA'nın spesifik FT-IR piklerini göstermektedir.

A eğrisinde gösterilen pikler nişasta molekülünün pikleridir. 3289 cm^{-1} nişastanın yapısında bulunan –OH grubunun pikidir. 2929 cm^{-1} nişastanın yapısında bulunan C - H piki ve 994 cm^{-1} piki nişasta yapısında bulunan C - O gerilmesidir. 1646 cm^{-1} nişastada bulunan moleküller arası hidrojen bağıdır.



Şekil 4. 17. FT-IR analiz sonuçları (A) Doğal mısı nişastası (B) Polilaktik Asit

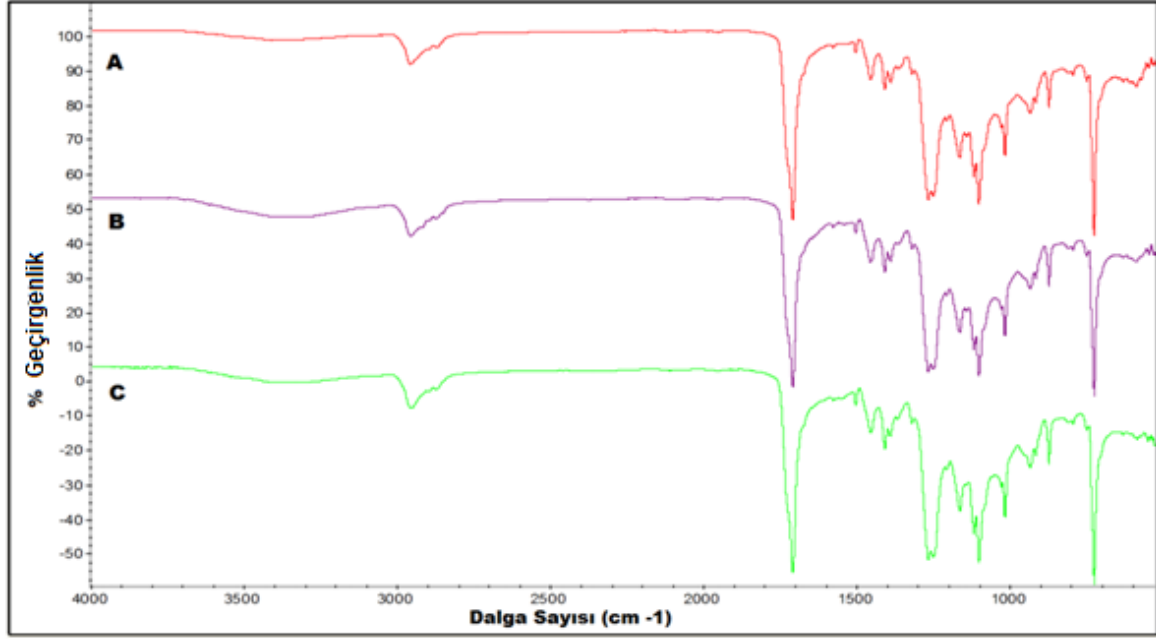
B eğrisinde gösterilen pikler ise ticari PLA'nın FT-IR yapısını göstermektedir. Bunlardan 1747 cm^{-1} piki PLA'nın yapısında bulunan karbonil grubunu (C=O) belirtmektedir. 2945 – 2996 cm^{-1} ise PLA zincirinde bulunan C – H bağlarını göstermektedir. 1084 cm^{-1} ve 1181 cm^{-1} pikleri, C – O titreşimini gösteren piklerdir. 1357-1452 cm^{-1} aralığındaki pikler de, PLA'nın yapısında bulunan CH₃ bağlarını belirtmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde 1747 cm^{-1} deki C=O geriliminin belirgin olarak PLA'yı sembolize ettiği belirtilmektedir.

Bu pikler belirlenirken Yingmo Hu [51] ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile Ying feng Zuo [52] ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalardan yararlanılmıştır.

4.3.2.2. Kompost Ortamından Alınan Polimerlerin FT-IR Yapısı

Şekil 4. 18. den de görüldüğü gibi kompost reaktöründen alınan her üç kopolimerin yapısında da nişastaya ait pik bulunmamaktadır. 3300 cm^{-1} lerede görülen OH grubu Şekil 4. 4 ve Şekil 4. 14 ile karşılaştırıldığında oldukça az gözükmemektedir. Bu da nişastanın yapısında bulunan OH'in oldukça az olduğunu ve yapıda çok az miktarda nişastanın bulunduğunu göstermektedir. $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ lerede görülen pik PLA'nın yapısında bulunan C-H bağlarını göstermektedir. $1745\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik PLA'nın belirgin piki olan C=O yu göstermektedir. 1400 cm^{-1} lerdaki pikler PLA'nın yapısında bulunan CH_3 gerilimini, $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ arası pikler ise yapıdaki C-O gerilimini göstermektedir.

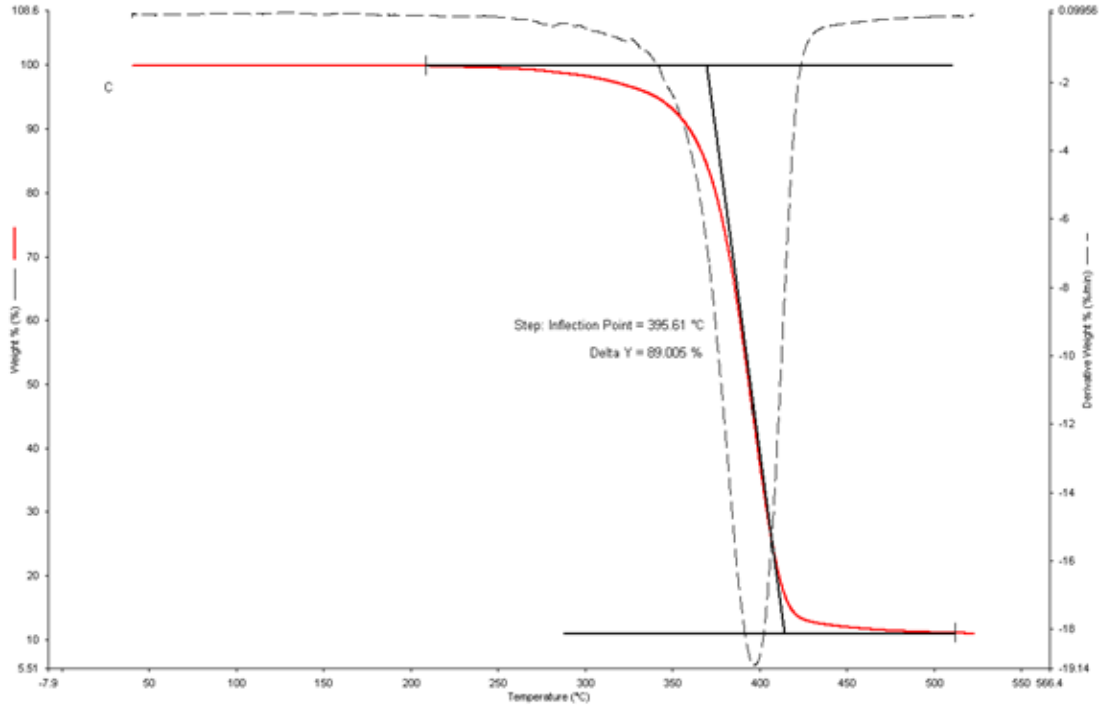
Kompostlaşma esnasında nişastanın bozunduğu ve yapıda yalnızca PLA'nın kaldığı FT-IR analizi sonuçlarına bakıldığında bariz bir şekilde görülmektedir. Kalan piklerin hepsi PLA polimerinin spesifik piklerini yansıtmaktadır. Literatürde PLA'nın degradasyonu üzerine yapılan çalışmalarda [53], [59] $1745\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkan pikde artış olduğu gözlemlenmiştir ve degradasyonun hidrolitik degradasyon olduğu belirtilmiştir. Bu pik PLA'nın yapısında bulunan karbonil grubunu ifade etmektedir ve degradasyon sonrası polimer zincirindeki PLA'nın karboksilik son grubundaki artıştan dolayı bu pikte artış olduğu belirtilmiştir. Bizim sonuçlarımızda bu pikde herhangi bir artış gözlemlenmemiştir. Yapılan çalışmalar, uygun koşullar sağlandığında PLA'nın kompost ortamında 90 ile 120 gün arasında bozunduğunu belirtmektedir [40]. 15 günlük süreç içerisinde PLA'nın degrades olması beklenmemiştir ancak daha önce yapılan benzer çalışmalara bakıldığında, graflama sonucu kalan PLA'nın, ticari PLA ya göre daha hızlı bozunma ihtimali düşünülmüş ve çalışmanın ilerletilebileceği kanısına varılmıştır.



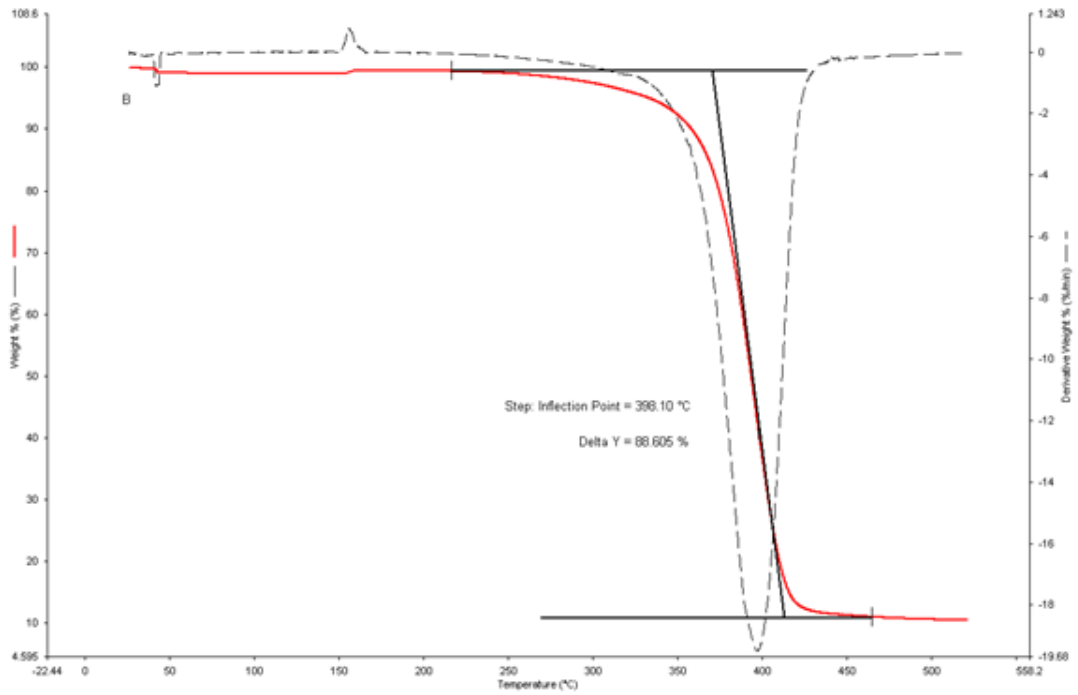
Şekil 4. 18. Kompostlaştırma sonucunda reaktörden çıkan filmlerin FT-IR analiz sonuçları (A) 900 gr nişasta - 800 ml laktik asit (B) 900 gr nişasta - 700 ml laktik asit (C) 900 gr nişasta - 600 ml laktik asit

4.3.3. TGA-DTG çalışmaları

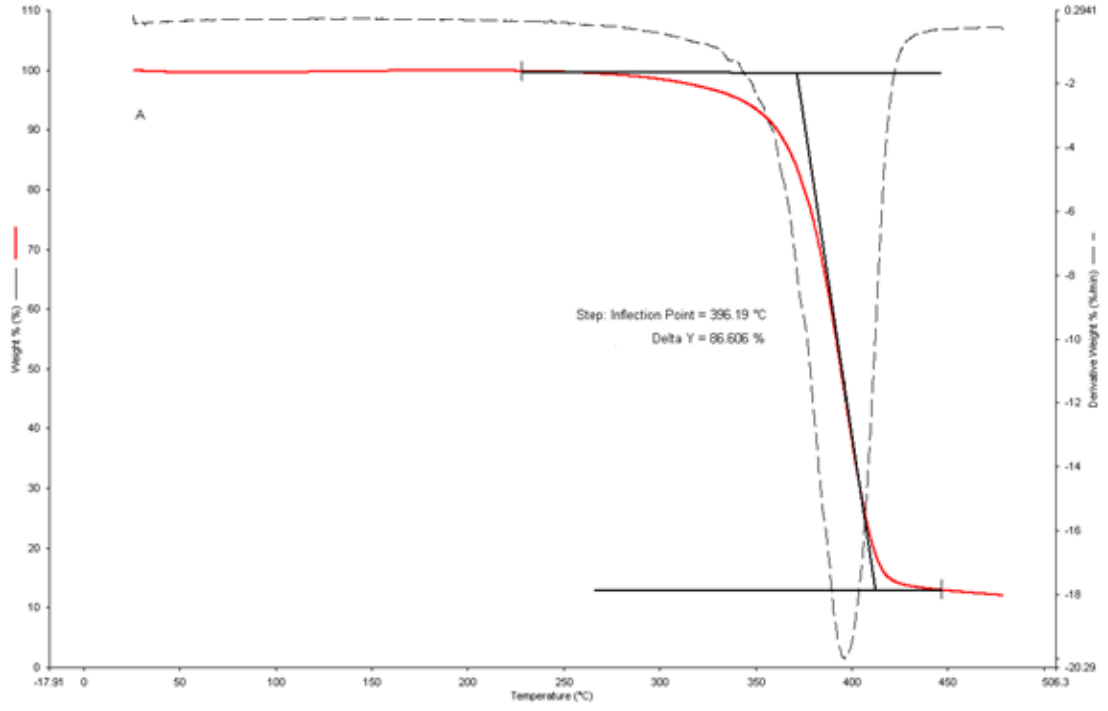
Kompostlaştırma işlemi sonrasında reaktörden çıkan her kopolimerin ayrı ayrı TGA eğrileri incelenmiştir. Her üç polimerde de 50⁰C ile 150⁰C arasında çok az da olsa bir su kaybı gözlenmiştir. Şekil 4. 5. de görülen 150-350⁰C arası kütle kaybı Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 de görülmemektedir. Bunun yerine 250⁰C ile 550⁰C arasında tek bir kütle kaybı görülmektedir. Bu da graflanmış halde bulunan PLA'nın kütle kaybını belirtmektedir. Dolayısıyla FT-IR ve TGA sonuçları birbirini desteklemektedir. Nişasta, bozunmuş ve yapıdan uzaklaşmıştır.



Şekil 4. 19. 900 gr nişasta – 800 ml laktik asit içeren kopolimerin TGA analizi



Şekil 4. 20. 900 gr nişasta – 700 ml laktik asit içeren kopolimerin TGA analizi



Şekil 4. 21. 900 gr nişasta – 600 ml laktik asit içeren kopolimerin TGA analizi

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmanın önemli sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

- Nişasta-g-laktik asit (N-g-LA) kopolimeri başarıyla üretilmiştir. Kopolimer üretilirken hiçbir kimyasal uygunlaştırıcı kullanılmamıştır. Shear mixing ve reaktif ekstrüzyon teknikleri kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiş ve graft kopolimeri istenilen şekilde üretilmiştir.
- Üç farklı miktarda sentezlenen üç farklı kopolimer üretilmiştir. Nişasta oranı her bir polimerde eşitken laktik asit oranı her birinde farklı oranda tutulmuştur. 900 gr nişasta/800 ml laktik asit, 900 gr nişasta/700 ml laktik asit ve 900 gr nişasta/600 ml laktik asit olmak üzere üç farklı içerikte polimer sentezlenmiştir.
- Üretilen kopolimer filmlerin fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. FT-IR, ¹³C-NMR, TGA-DTG ve SEM analizleri yapılmıştır.
- Üretilen kopolimer filmlerin FT-IR analizi sonuçlarına göre 2987 cm⁻¹ de görülen C-H (alifatik) grubu PLA'nın grafitlendiğini göstermektedir. Nişastanın karakteristik pikinde bulunmayan 1736 cm⁻¹ değerinde C=O bandı görülmektedir. Bu pik, nişasta-g-LA sentezi sonucu karbonil grubunda esterleşmenin olduğunu ve LA molekülünün uzayarak PLA zincirinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 1227 cm⁻¹ değerindeki pik ise (C-C(=O)-O) nişastada bulunan OH gruplarına LA bağlandığını ve grafitlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Shear mixerden çıkan ve reaktif ekstrüderden geçen polimerin grafitlanma yüzdelerinin birbirinden farklı olduğu görülmüş 1227 cm⁻¹ pikinde uzama gözlemlenmiştir.
- Üretilen kopolimer filmlerin ¹³C-NMR sonuçlarına göre 173,8 ppm ve 19,6 ppm lerdeki spektrumlar nişasta omurgasına PLA polimerinin başarılı bir şekilde grafitlendiğini göstermiştir. FT-IR sonuçlarıyla ¹³C-NMR sonuçları birbirini desteklemiştir.
- Üretilen kopolimer filmlerin TGA/DTG analizine bakıldığında 50-150°C aralığındaki %6'lık su kaybı görülmüştür. İkinci ağırlık kaybı ise nişasta molekülünün bozunmasından kaynaklanmaktadır. Nişasta molekülünün

dekompozisyon sıcaklığı 40°C ile 550°C aralığındadır. Üçüncü ağırlık kaybı ise nişasta-g-PLA kopolimerinin bozunmasından kaynaklı kütle kaybıdır. Nişasta üzerine graft olmuş PLA polimerinin bozunması bu sıcaklık aralığında görülmektedir. Nişasta-g-PLA kopolimerinin dekompozisyon sıcaklığı, doğal mısır nişastasına göre daha yüksektir. Bu da üretilen malzemenin termal stabilitesinin daha iyi olduğunu göstermektedir.

- Üretilen kopolimerlerin XRD sonuçlarına bakıldığında kristal yapıda bulunan nişastanın graftlandıktan sonra amorf yapıya geçtiği gözlemlenmiştir.
- SEM görüntülerine bakıldığında; ekstrüderden çıkan polimerde nişasta granülleri görünürken, reaktif ekstrüderden son kez geçen polimerde granüller azaldığı ve polimerleşmenin çok daha iyi bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Yani nişasta üzerine laktik asitin graftlanıp polimer oluşturduğu gözlemlenmiştir.
- Üç farklı oranda üretilen polimerlerin mekanik dayanımlarının birbirinden farklı olduğu öngörülmüş ve daha önce yapılan bir çalışmada bu polimerlerden laktik asit oranı fazla olanın daha dayanıklı olduğu belirtilmiştir.
- Graft polimer üretildikten sonra kontrollü kompost ortamına konulmuş ve biyobozunma özelliğine bakılmıştır. İçerdikleri laktik asit oranlarına göre biyobozunma özellikleri farklılık göstermiştir.
- Kaydedilen CO₂ sonuçlarına göre laktik asit miktarı en düşük olan polimer (900 gr nişasta/600 ml laktik asit) beklendiği gibi daha çabuk degrade olmuş ve karbondioksit çıkışı en hızlı bu polimerde gerçekleşmiştir.
- Kompost ortamında 15 günlük süreçte incelenen biyodegradasyon işlemi, 15 gün sonunda filmlerin reaktörden alınmasıyla sona ermiştir. Kompost reaktörden çıkan filmlerin FT-IR, TGA/DTG ve SEM analizleri yapılmıştır.
- FT-IR analiz sonuçları kompost ortamından alınan filmlerdeki degradasyon mekanizmasını açıklamıştır. Filmlerde bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür. FT-IR piklerinde nişastaya has piklerin olmadığı ve yalnızca PLA piklerinin

kaldığı gözlenmiş ve bozunma süresince nişastanın degrade olarak yapıdan uzaklaştığı kanıtlanmıştır. Yapıda eser miktarda nişasta bulunsa bile PLA pikleri nişastanın piklerine baskın geldiğinden gözlemlenememiştir.

- Kompost ortamından alınan filmlerin TGA sonuçlarına bakıldığında yine yapıda nişastanın olmadığı ve yalnızca graflanmış halde PLA'nın kaldığı görülmektedir.
- Kompostlaştırılmış filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde nişastanın yapıdan ayrılarak her bir polimer yapıda PLA zincirlerinin kaldığı görülmüştür. PLA içeriği fazla olan polimerde 8. ve 15. gün sonlarında yapıdaki bozunmanın daha az olduğu yüzeydeki gözeneklerden anlaşılmaktadır. PLA miktarı azaldıkça bozulan yapıda süngerimsi bir görünüm oluşmuş ve parçalanmanın gerçekleşerek yalnızca polimerleşmiş PLA'nın kaldığı görülmüştür. Bu da tüm sonuçlar ile örtüşmüş ve yapısında en az PLA olan kopolimerin en hızlı degrade olduğunu kanıtlamıştır.
- Nişasta-g-PLA karışımı graflanmanın daha verimli şekilde gerçekleştirilmesi amacı ile reaktif ekstrüderden 4 defa geçirilmiştir. Bu işlem graflanmanın daha iyi olmasını sağlamanın yanında degradasyon için dezavantaj olmuştur. Eğer reaktif ekstrüderden ilk kez geçirildikten sonra film haline getirilmiş ve kompost reaktörüne konulmuş olsaydı, degradasyon daha verimli gerçekleşebilirdi. Ancak reaktif ekstrüderden 4 defa geçirilmeden üfleme şişirme yöntemi ile film elde etmek mümkün olmamıştır.
- Kompost ortamdan çıkan sonuçlara bakıldığında reaktörde nişastanın yapıdan ayrılıp degrade olduğu ve serbest PLA zincirlerinin kaldığı anlaşılmaktadır. Nişasta degrade olduğu esnada ortamdaki mikroorganizmalara da besin kaynağı olmuştur. Ancak ortamda besin tükendiği zaman mikroorganizmaların faaliyetleri de durmuştur. Kalan PLA'nın degrade olabilmesi için ortama düzenli bir şekilde besin kaynağı sağlanmalıdır.
- Literatürde bulunan benzer çalışmalarda karışım halindeki polimerlerin degradasyonları incelenmiş ve yorumlanmıştır. Bu çalışmalar referans alınarak bu karışımın degradasyonu için şu öngörülebilir. Nişastanın yapıdan ayrılması ile ortamda yalnızca PLA polimeri kalmıştır. Bu polimerin

degradasyonunun, ticari PLA ile karşılaştırıldığında daha hızlı gerçekleşebileceği öngörülmektedir ve bu konudaki çalışmalar devam ettirilebilir.

- Nişasta degrede olup yapıdan ayrıldıktan sonra degradasyonu hızlandırmak için ortama termofilik koşullara uygun ve PLA'yı parçalayabilmede etkili olan mikroorganizmalar eklenebilir. Bu işlem PLA'nın degradasyonunu hızlandırabilecek bir yöntemdir.
- Degradasyon esnasında yapı hidrolize uğramış ve nişasta yapısında ilk olarak $-O$ bağları kopmuş daha sonra da $-OH$ yapıdan uzaklaşarak nişasta parçalanmıştır. PLA polimeri yapıda kalmıştır. Degradasyon mekanizmasının en doğru şekilde belirlenebilmesi için ortama nişastayı parçalayan amilaz enzimi eklenebilir ve nişastanın PLA'dan ne şekilde ayrıldığı, yapıdan nasıl uzaklaştığı incelenebilir.
- Reaktif ekstrüder ve üfleme/şişirme yöntemiyle doğrudan elde edilen polimer filmlerin kontrollü kompost ortamındaki degradasyonu ilk kez bu tez kapsamında incelenmiştir. Polimerin daha hızlı degrede olacağı düşüncesiyle yola çıkılmış ancak 15 günlük süreçte yalnızca nişastanın yapıdan uzaklaştığı görülmüştür. PLA degradasyonunun ne kadar sürede tamamlanacağını, PLA polimerinin kaç günlük süreçte ne kadarının bozunduğunu belirlemek için çalışmalara devam edilebileceği ve bu çalışmanın geliştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Nampoothiri, K. Madhavan, Nimisha Rajendran Nair, and Rojan Pappy John. "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research." *Bioresource technology*. 101: 8493-8501, **2010**.
- [2] Koçer, N., Erdal Öbek, and Gülşad Uslu. "Elazığ Kentindeki Katı Atıkların Toplama ve Taşıma Maliyeti İle Çöp Sahasının Durumu." *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 15:173-182, **2003**.
- [3] Wu, Chin-San. "Polylactide-based renewable composites from natural products residues by encapsulated film bag: Characterization and biodegradability." *Carbohydrate polymers*. 90:583-591, **2012**.
- [4] Petinakis, E., Liu, X., Yu, L., Way, C., Sangwan, P., Dean, K., Edward, G "Biodegradation and thermal decomposition of poly (lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers." *Polymer Degradation and Stability*. 95:1704-1707, **2010**.
- [5] Gattin, R., Copinet, A., Bertrand, C., & Couturier, Y. "Biodegradation study of a starch and poly(lactic acid) co - extruded material in liquid, composting and inert mineral media." *International biodeterioration and biodegradation*. 50:25-31, **2002**.
- [6] AKDUR, Recep. "ÇEVRE KİRLİLİĞİ ve İNSAN SAĞLIĞI." **2005**.
- [7] Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., & Ahmed, S. "Biological degradation of plastics: a comprehensive review." *Biotechnology advances*. 26:246-265, **2008**.
- [8] Dursun, S., Erkan, N., Yeşiltaş, M. "Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları." 50-77, **2010**.
- [9] Ou, X., and Mukerrem Cakmak. "Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films." *Polymer*. 49:5344-5352, **2008**.
- [10] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Dalla Rosa, M. "Biodegradable polymers for food packaging: a review." *Trends in Food Science & Technology*. 19:634-643, **2008**.
- [11] Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., & Ball, S. "Starch granules: structure and biosynthesis." *International journal of biological macromolecules*. 23:85-112, **1998**.
- [12] Hui, Yiu H. *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering*. Vol. 149. CRC press. **2006**.
- [13] Tester, Richard F., John Karkalas, and Xin Qi. "Starch-composition, fine structure and architecture." *Journal of Cereal Science*. 39:151-165, **2004**.
- [14] Carrasco, F., Cailloux, J., Sánchez-Jiménez, P. E., & Maspoch, M. L. "Improvement of the thermal stability of branched poly (lactic acid) obtained by reactive extrusion." *Polymer Degradation and Stability*. 40-49, **2014**.
- [15] Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., & Yamaguchi, A. "The basic properties of poly (lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid." *Journal of Environmental polymer degradation*. 3:225-234, **1995**.

- [16] Wootthikanokkhan, J., Kasemwananimit, P., Sombatsompop, N., Kositchaiyong, A., Isarankura na Ayutthaya, S., & Kaabbuathong, N. "Preparation of modified starch-grafted poly (lactic acid) and a study on compatibilizing efficacy of the copolymers in poly (lactic acid)/thermoplastic starch blends." *Journal of Applied Polymer Science*. 126, E389-E396, **2012**.
- [17] Wang, Q., Hu, Y., Zhu, J., Liu, Y., Yang, X., & Bian, J. "Convenient synthetic method of starch/lactic acid graft copolymer catalyzed with sodium hydroxide." *Bulletin of Materials Science*. 35:415-418, **2012**.
- [18] Salimi, K., Yilmaz, M., Rzayev, Z. M., & Piskin, E. "Controlled graft copolymerization of lactic acid onto starch in a supercritical carbon dioxide medium." *Carbohydrate polymers*. 114:149-156, **2014**.
- [19] Salimi, K., *Biyoesasli / Biyobozunur / Kompost Edilebilir / Antibakteriyal Polimerik Tarimsal Örtü ve Gıda Ambalaj Filmleri*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2015**
- [20] Fortunati, E., Luzi, F., Puglia, D., Petrucci, R., Kenny, J. M., & Torre, L. "Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant." *Industrial Crops and Products*. 67:439-447, **2005**.
- [21] Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. "Thermal processing of starch-based polymers." *Progress in Polymer Science*. 34:1348-1368, **2009**.
- [22] Arrieta, M. P., Fortunati, E., Dominici, F., Rayón, E., López, J., & Kenny, J. M. "Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties." *Carbohydrate polymers*. 107:16-24, **2014**.
- [23] Xie, Lei, Bingyan Jiang, and Longjiang Shen. *Modelling and Simulation for Micro Injection Molding Process*. INTECH Open Access Publisher, **2011**.
- [24] GÜLER, Çağatay, and Zakir ÇOBANOĞLU. "KATI ATIKLAR."
- [25] Gazete, Resmi. "Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği." *Başbakanlık Basımevi* 20814, **1991**.
- [26] O'leary, P. R., G. Tchobanoglous, and F. Kreith. "Handbook of solid waste management.", *McGraw Hill Handbooks*, **2002**.
- [27] Güler, Çağatay, and Z. Çobanoğlu. "Plastikler." *Ankara, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*. 46, **1997**.
- [28] Worrell, William, and P. Vesilind. *Solid Waste Engineering, SI Version*. Cengage Learning, **2011**.
- [29] Palabıyık, Hamit. "Çevre Sorunu Olarak Kentsel Katı Atıklar (Çöpler) ve Entegre Katı Atık Yönetimi." *Türk İdare Dergisi, Yıl 70*, 45-64, **1998**.
- [30] Palabıyık, H., and D. Altunbaş. "Kentsel katı atıklar ve yönetimi." *MC Marin, ve U. Yıldırım (Der.), Çevre sorunlarına çağdaş yaklaşımlar: Ekolojik, ekonomik, politik ve yönetsel perspektifler*. 103-124, **2004**.
- [31] Kulcu, R., and O. Yaldiz. "Determination of aeration rate and kinetics of composting some agricultural wastes." *Bioresource Technology*. 93:49-57, **2004**.

- [32] Öztürk, M., and B. Bildik. "Hayvan Çiftliklerinde Kompost Üretimi." *Çevre ve Orman Bakanlığı*, **2005**.
- [33] Fitzpatrick, G. E. "Compost utilization in horticultural cropping systems, PJ Stofella and BA Kahn.", **2001**.
- [34] Topkaya, Cem, Joseph A. Yura, and Eric B. Williamson. "Composite shear stud strength at early concrete ages." *Journal of Structural Engineering*. 130:952-960, **2004**.
- [35] Bax, Benjamin, and Jörg Müssig. "Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites." *Composites Science and Technology*. 68:1601-1607, **2008**.
- [36] Rasal, Rahul M., Amol V. Janorkar, and Douglas E. Hirt. "Poly (lactic acid) modifications." *Progress in polymer science*. 35:338-356, **2010**.
- [37] Tabi, T., Sajó, I. E., Szabo, F., Luyt, A. S., & Kovács, J. G. "Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing." *Express Polymer Letters*. 4:659-668, **2010**.
- [38] Grijpma, D. W., Nijenhuis, A. J., Van Wijk, P. G. T., & Pennings, A. J. "High impact strength as-polymerized PLLA." *Polymer bulletin*. 29:571-578, **1992**.
- [39] Pantani, Roberto, and Andrea Sorrentino. "Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly (lactic acid) samples in controlled composting conditions." *Polymer Degradation and Stability*. 98:1089-1096, **2013**.
- [40] Itävaara, Merja, Sari Karjomaa, and Johan-Fredrik Selin. "Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions." *Chemosphere*. 46:879-885, **2002**.
- [41] Gomes, M. E., Ribeiro, A. S., Malafaya, P. B., Reis, R. L., & Cunha, A. M. "A new approach based on injection moulding to produce biodegradable starch-based polymeric scaffolds: morphology, mechanical and degradation behaviour." *Biomaterials*. 22:883-889, **2001**.
- [42] Araújo, M. Alberta, António M. Cunha, and Manuel Mota. "Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: identification of the degradation products in solution." *Biomaterials*. 25:2687-2693, **2004**.
- [43] Freire, A. C., Fertig, C. C., Podczeczek, F., Veiga, F., & Sousa, J. "Starch-based coatings for colon-specific drug delivery. Part I: The influence of heat treatment on the physico-chemical properties of high amylose maize starches." *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 72:574-586, **2009**.
- [44] Herman, J., J. P. Remon, and J. De Vilder. "Modified starches as hydrophilic matrices for controlled oral delivery. I. Production and characterisation of thermally modified starches." *International journal of pharmaceutics*. 56:51-63, **1989**.
- [45] Chaudhary, A. L., Miler, M., Torley, P. J., Sopade, P. A., & Halley, P. J. "Amylose content and chemical modification effects on the extrusion of thermoplastic starch from maize." *Carbohydrate Polymers*. 74:907-913, **2008**.

- [46] Yokesahachart, Chanakorn, and Rangrong Yoksan. "Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly (lactic acid)." *Carbohydrate Polymers*. 83:22-31, **2011**.
- [47] Raghavan, D., and A. Emekalam. "Characterization of starch/polyethylene and starch/polyethylene/poly (lactic acid) composites." *Polymer degradation and stability*. 72:509-517, **2001**.
- [48] Shogren, R. L., Doane, W. M., Garlotta, D., Lawton, J. W., & Willett, J. L. "Biodegradation of starch/poly(lactic acid)/poly (hydroxyester-ether) composite bars in soil." *Polymer degradation and stability*. 79:405-411, **2003**.
- [49] Yussuf, A. A., I. Massoumi, and A. Hassan. "Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/rise husk composites: the influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties." *Journal of Polymers and the Environment*. 18:422-429, **2010**.
- [50] Gao, H., Hu, S., Su, F., Zhang, J., & Tang, G. "Mechanical, thermal, and biodegradability properties of PLA/modified starch blends." *Polymer Composites*. 32:2093-2100, **2011**.
- [51] Hu, Yingmo, and Mingru Tang. "Synthesis of starch-g-lactic acid copolymer with high grafting degree catalyzed by ammonia water." *Carbohydrate polymers*. 118:79-82, **2015**.
- [52] Feng Zuo, Y., Gu, J., Qiao, Z., Tan, H., Cao, J., & Zhang, Y. "Effects of dry method esterification of starch on the degradation characteristics of starch/polylactic acid composites." *International journal of biological macromolecules*. 72:391-402, **2015**.
- [53] Chang, P. R., Zhou, Z., Xu, P., Chen, Y., Zhou, S., & Huang, J. "Thermoforming starch-graft-polycaprolactone biocomposites via one-pot microwave assisted ring opening polymerization." *Journal of applied polymer science*. 113:2973-2979, **2009**.
- [54] Ghorpade, Viswas M., Aristippos Gennadios, and Milford A. Hanna. "Laboratory composting of extruded poly (lactic acid) sheets." *Bioresource technology*. 76:57-61, **2001**.
- [55] Pushpadass, H. A., Weber, R. W., Dumais, J. J., & Hanna, M. A. "Biodegradation characteristics of starch-polystyrene loose-fill foams in a composting medium." *Bioresource technology*. 101: 7258-7264, **2010**.
- [56] Cho, H. S., Moon, H. S., Kim, M., Nam, K., & Kim, J. Y. "Biodegradability and biodegradation rate of poly (caprolactone)-starch blend and poly (butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment." *Waste management*. 31: 475-480, **2011**.
- [57] Wu, Chin-San. "Characterizing Biodegradation of PLA and PLA-g-AA/Starch Films Using a Phosphate-Solubilizing Bacillus Species." *Macromolecular bioscience*. 8:560-567, **2008**.
- [58] Mohee, R., Unmar, G. D., Mudhoo, A., & Khadoo, P. "Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions." *Waste Management* . 28:1624-1629, **2008**

- [59] Arrieta, M. P., López, J., Rayón, E., & Jiménez, A. "Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA–PHB blends." *Polymer Degradation and Stability*. 108: 307-318, **2014**.
- [60] Turgut, H., *Manyetik Alana Maruz Bırakılmış Mikroorganizmaların ve Kitosanın, Kompostlaştırma Sürecine Etkilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.
- [61] ISO 14855-1: 2013, *Determination of the Ultimate Aerobic Biodegradability of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions-Method by analysis of evolved carbondioxide-Part 1: General method*. **2013**.

EK-1



ANALİZ RAPORU



FR22.PS08-01/051213

TEKNİK HİZMETLER MÜDÜRLÜĞÜ KOMPOST ÜRÜN NUMUNESİ ANALİZ SONUÇLARI

SIRA NO	PARAMETRE	SONUÇ	BİRİMİ	ANALİZ TARİHİ	STANDART
1	X pH	7,63	-	12.Oca	TS ISO 10390 / Mart 2013
2	X Su Muhtevası	22,6	%	08.Oca	TS 10459 / Kasım 1992
3	X Kızdırma Kaybı, LOI	57,6	%	13.Oca	TS EN 12879 / Mart 2003
4	X Karbon (C)	32,1	%	13.Oca	TS ISO 10694 / Aralık 1995
5	X Azot (N)	1,9	%	13.Oca	TS ISO 13878 / Mart 2001
6	X C/N	16,9	-	13.Oca	TS ISO 10694 / TS ISO 13878
7	Kendinden İsnabilirlik	44,8	°C	14.Oca	İŞLETME İÇİ METOT
8	Sıcaklık Yükselmesi	23	°C	14.Oca	İŞLETME İÇİ METOT

GENEL YORUMLAR

THK/002-15: 07.01.2015 tarihinde gelen 1.422.14 kodlu numune

(*) : Rapor da X ile belirtilen parametreler bakımından laboratuvarımız akreditedir.

Bu rapor çevre mevzuatına ilişkin resmi işlemlerde kullanılamaz. Rapor ve sonuçları ticaret ve reklam amaçları ile tamamen veya kısmen çoğaltılamaz veya yayımlanamaz.

DENEY PERSONELİ (Ad-Soyad/İmza)

Selda ŞENER
Kimyager

Asım EMEK
Destek Hizmet Personeli

Azize ADA ER
Kimya Mühendisi

NUMUNE KABUL PERSONELİ (Ad-Soyad/İmza)

Elif YENİLMEZ
Yüksek Kimyager

LABORATUVAR ŞEFİ (Ad-Soyad/İmza)

Elif ÇAKMAKÇI
Kimyager

2/2

İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi ve Ticaret A.Ş.
Çevre Laboratuvarı
Adres: İşıklar Köyü Ege Sok. No: 5/1 Kısırmandıra Mevkii Kemerburgaz / EYÜP
Tel: 0212 206 53 90 Faks: 0212 206 53 98 Dahilî: 2405 2406
E-Posta: laboratuvar@istac.com.tr

444 8 500

İSTANBUL BÜYÜKŞEHİR BELEDİYESİ

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Selin Cansu ŞEN
Doğum Yeri : Altındağ, Ankara, TÜRKİYE
Medeni Hali : Evli
E-Posta : selincansuozturk@gmail.com
Adresi : İnönü Mahallesi Adalet Sitesi 19.Blok No:9 Batıkent/ANKARA

Eğitim

Lise : 2002-2006, Kaya Bayazıtöğlu Anadolu Lisesi, Ankara
Lisans : 2008-2013; Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, Beytepe, ANKARA
Yüksek Lisans : 2013-2015; Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, Beytepe, ANKARA
Doktora : -

Yabancı Dil ve Düzeyi: İngilizce-ileri

İş Tecrübesi : -

