

**FARKLI BİTKİ TEMELLİ BİLEŞENLER
KULLANILARAK NİŞASTA BAZLI
BİYOPLASTİKLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STARCH-
BASED BIOPLASTICS BY USING DIFFERENT PLANT-
BASED INGREDIENTS**

YAĞMUR DEMİR

DOÇ. DR. MESHUDE AKBULUT SÖYLEMEZ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

FARKLI BİTKİ TEMELLİ BİLEŞENLER KULLANILARAK NİŞASTA BAZLI BİYOPLASTİKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yağmur DEMİR

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Meshude AKBULUT SÖYLEMEZ

Nisan 2024, 113 sayfa

Düşük maliyetleri, kolayca şekillendirilebilmesi ve atmosferik koşullarda formlarının bozulmadan uzun süre korunabilmesi gibi sebeplerle günlük hayatın vazgeçilmezi olan plastik malzemeler petrol temelli ürünlerdir. Ancak, bu malzemelerin çevreye verdiği zararlar, özellikle plastik malzemelerin üretiminden, atıklarının bertaraf edilmesine kadar olan süreçte, ciddi bir endişe oluşturmaktadır. Yılda 150 milyon ton petrolün kullanılması nedeniyle 500 milyon tonun üzerinde toksik atığın ortaya çıkması ile birlikte oluşabilecek çevresel zararın önüne geçmek amacıyla alternatif üretim yöntemleri ve ham madde kaynağı arayışı hızlanmıştır. Bu kapsamda biyoplastikler; biyolojik tabanlı olmaları, yüksek çözünürlük avantajı sunmaları ve geri dönüştürülebilirlik gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır. Biyoplastikler; yenilenebilir bitkisel hammaddelerden, selüloz, lignin, protein gibi kaynaklardan veya bazı hayvansal kaynaklardan elde edilebilmektedir. Biyoplastikler toksik madde içermemesi, düşük sera gazı emisyonu ve daha az enerji tüketimi sebebiyle tercih edilse de yapılan çalışmalarda yüksek maliyet ve mekanik/termal özelliklerdeki zayıflıklar gibi dezavantajları da tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada günlük hayatta her alanda sıklıkla kullanılan, çoğunlukla petrol ve türevlerinden elde edilen ve özellikle su ve toprak ekosistemlerinde çevre kirliliğinin temel sebeplerinden biri olan plastik ürünlerin yerine bitkisel kaynaklardan üretilen, çevreye daha az zarar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya çıkarılmış biyoplastiklerin kullanım

alanlarının genişletilmesine katkıda bulunmak üzere biyobozunur ürünlerin hazırlanmasında kullanılabilecek hammadde geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada, yerli üretimi olan ulaşılabilirliği kolay ve düşük maliyetli mısır ve buğday nişastası; çözelti döküm yöntemiyle üzüm sirkesi ve deiyonize su varlığında polimerleştirilerek ürün geliştirilmesine yönelik hammadde olma potansiyeli yüksek biyoplastikler sentezlenmiştir. Polimerlerin hazırlanması sırasında literatürde plastikleştirici olarak adlandırılan ancak bu çalışmada çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan gliserol ve sorbitol tercih edilmiş olup çapraz bağlayıcı miktarındaki değişikliğin termoplastik nişasta üzerindeki etkisi incelenmiştir. Geliştirilen biyoplastik malzemelerin mekanik, morfolojik ve termal özellikleri FTIR, SEM, TGA ve Mekanik Test cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Ayrıca malzemelerin su ve toprak ekosistemlerinde bozunma süreci laboratuvar ölçekli simüle edilmiştir. Sentezlenen örneklerin FTIR spektrumları literatür ile uyumlu bulunmuş olup SEM mikrograflarında bozunmayan nişasta granülleri görülmüştür. Bu durumun seçilen nişasta kaynağının içerdiği amiloz ve amilopektin oranına bağlı olduğu literatür çalışmalarıyla desteklenmiş ve bozunmayan nişasta granüllerinin kopma dayanımını olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Yapılan mekanik testlerde ortalama 0,40-45 MPa gerilim-gerinim özelliği görülmüş en iyi sonuç veren örnek düşük miktarda gliserol içeren mısır nişastası kullanılarak sentezlenmiş (MG1) biyoplastik örneği olmuştur. TGA analizinde 20 °C-125 °C aralığında yapıdaki suyun buharlaştığı 125 °C-290 °C gliserol ve sorbitolün yapıdan uzaklaştığı 300 °C'den itibaren bozunma olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin su emme potansiyeli incelendiğinde tüm örneklerin şişme davranışı gösterdiği tespit edilmiş düşük miktarda sorbitol içeren buğday nişastası kullanılarak sentezlenmiş (BS1) biyoplastik örneği denge anına kadar %182 şişme davranışı göstererek en çok şişen örnek olmuştur. Şişme testinde çapraz bağlayıcı ajanın oranı arttığında şişme oranının azaldığı kanıtlanmıştır. Çevresel testler için örneklerin toprakta ve suda bozunma davranışları izlenmiştir. Çapraz bağlayıcı içeren örneklerle sürdürülen testlerde toprağa gömülen ve kapalı bir kap içerisinde oda sıcaklığında suda bekletilen örneklerin haftalık tartımları gerçekleştirilmiş ve dördüncü haftanın sonunda nihai kütle kaybı hesaplanmıştır. Bu çalışmada toprakta %45 kütle kaybı ile en iyi sonuç veren örnek yüksek miktarda gliserol içeren mısır nişastası kullanılarak sentezlenmiş (MG5) biyoplastik örneği olurken suda %99 oranında bozunmayla en iyi sonuç veren örnek yüksek oranda gliserol içeren buğday nişastası kullanılarak sentezlenmiş (BG5) biyoplastik örneği olmuştur. Gliserol miktarının artması

ile film kalınlığının, nem içeriğinin ve sudaki çözünürlüğün arttığı bu çalışmayla kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nişasta, Biyoplastik, Biyopolimer, Nişasta Bazlı Biyoplastikler, Sorbitol, Gliserol



ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STARCH-BASED BIOPLASTICS BY USING DIFFERENT PLANT-BASED INGREDIENTS

Yağmur DEMİR

Master of Science, Polymer Science and Technology

Supervisor: Doç. Dr. Meshude AKBULUT SÖYLEMEZ

April 2024, 113 pages

Plastic materials, which are indispensable in daily life due to their low cost, ease of shaping, and long-term preservation in atmospheric conditions without deformation, are petroleum-based products. However, concerns about the environmental damage caused by these materials, especially throughout the process from the production of plastic materials to the disposal of their waste, have become a serious issue. The search for alternative production methods and raw material sources has accelerated in order to prevent the environmental damage that could occur with the production of over 500 million tons of toxic waste annually due to the use of 150 million tons of oil. In this context, bioplastics stand out with their biological basis, offering advantages such as high solubility and recyclability. Bioplastics can be derived from renewable plant-based raw materials, as well as sources such as cellulose, lignin, proteins, or certain animal sources. Although bioplastics are preferred for not containing toxic substances, low greenhouse gas emissions, and less energy consumption, studies have also identified disadvantages such as high cost and weaknesses in mechanical/thermal properties.

This study aimed to contribute to the expansion of the usage areas of bioplastics, which have been revealed through studies to cause less harm to the environment than plastic products, commonly used in various fields of daily life and mostly derived from

petroleum and its derivatives, by developing raw materials that can be used in the preparation of biodegradable products. In this study, readily available and low-cost corn and wheat starch, which are domestically produced, were synthesized into bioplastics by polymerization in the presence of grape vinegar and deionized water using the solution casting method. During the preparation of the polymers, glycerol and sorbitol, referred to as plasticizers in the literature but used as cross-linking agents in this study, were preferred, and the effect of changes in cross-linking agent concentration on thermoplastic starch was examined. The mechanical, morphological, and thermal properties of the developed bioplastic materials were analyzed using FTIR, SEM, TGA, and Mechanical Test equipment. Additionally, the degradation process of the materials in water and soil ecosystems was simulated on a laboratory scale.

The FTIR spectra of the synthesized samples were found to be compatible with the literature, and undegraded starch granules were observed in SEM micrographs. It was determined that this situation was related to the ratio of amylose to amylopectin contained in the selected starch source, and it was found that undegraded starch granules negatively affected the tensile strength. In the mechanical tests, an average tensile strain property of 0.40-45 MPa was observed, and the sample synthesized using low-amount glycerol-containing corn starch (MG1) yielded the best result. In TGA analysis, it was determined that water in the structure evaporated between 20°C and 125°C, glycerol and sorbitol detached from the structure from 125°C onwards, and degradation occurred from 300°C onwards. When the swelling potential of the samples was examined, it was found that all samples exhibited swelling behavior, and the sample synthesized using low-amount sorbitol-containing wheat starch (BS1) showed the highest swelling behavior by swelling up to 182% until equilibrium. It was proven in the swelling test that as the ratio of the cross-linking agent increased, the swelling ratio decreased.

For environmental tests, the degradation behaviors of the samples in soil and water were monitored. Weekly weighings of the samples buried in soil and kept in water at room temperature in a closed container were conducted, and the final mass loss was calculated at the end of the fourth week. In this study, the sample with the highest mass loss in soil, with 45% mass loss, was the bioplastic sample synthesized using high-amount glycerol-containing corn starch (MG5), while the sample with the highest degradation rate in water, with a 99% degradation rate, was the bioplastic sample synthesized using high-

amount glycerol-containing wheat starch (BG5). It was demonstrated in this study that an increase in the amount of glycerol led to an increase in film thickness, moisture content, and solubility in water.

Keywords: Starch, Bioplastic, Biopolymer, Starch Based Bioplastics, Sorbitol, Glycerol



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince ve bu çalışmanın yürütülmesi sırasında desteği, ilgisi ve sağladığı kıymetli katkılar için Doç. Dr. Meshude Akbulut Söylemez’e,

Mekanik testlerin gerçekleştirilmesi aşamasında yardımlarını ve vaktini esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Davut Aksüt’e,

Tanıştığımız günden beri bana olan inancını kalben hissettiğim büyük şansım Banu Aktalay’a,

Çalışmalarım süresince gösterdiği anlayış ve destekler için başta değerli patronum Güven Ayyıldız’a ve değerli iş arkadaşlarıma,

Sürecin tamamında yanımda olan ve varlığıyla en büyük destekçilerimden biri olan dostum Merve Gözlükaya Ömür’e,

Son olarak her anımda yanımda olan, varlıklarıyla güçlendiğim çok kıymetli aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Biyoplastik	3
2.2. Nişasta	6
2.3. Plastikleştiriciler.....	10
2.4. Nişasta Bazlı Biyoplastik Malzemelerin Geliştirilmesi	13
2.5. Nişasta Bazlı Biyoplastik Malzemelerin Karakterizasyonu.....	15
2.5.1. Morfoloji ve Yapı.....	15
2.5.2. Mekanik Özellikler.....	16
2.5.3. Termal Özellikler	17
2.5.4. Bariyer Özellikleri.....	17
2.5.5. Biyolojik Bozunabilirlik.....	18
2.6. Nişasta Bazlı Biyoplastik Malzemelerin Geliştirilmesi Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar.....	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
3.1. Kullanılan Kimyasallar	28
3.2. Nişasta Bazlı Biyoplastiklerin Sentezi	28
3.3. Nişasta Bazlı Biyoplastiklerin Karakterizasyonu.....	30
3.3.1. FTIR Spektroskopisi	30
3.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	30
3.3.3. Mekanik Testler.....	30

3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	31
3.3.5. Şişme Testi.....	31
3.3.6. Çevresel Testler	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
4.1. FTIR Analizleri.....	32
4.2. Termogravimetrik Analizler (TGA)	35
4.3. Mekanik Testler	38
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	42
4.5. Şişme Testi.....	45
4.6. Çevresel Testler	51
4.6.1. Toprakta Bozunma Testi.....	51
4.6.2. Suda Bozunma Testi	53
5. TOPLU SONUÇLAR.....	58
6. KAYNAKLAR	61
EKLER.....	67
EK 1 – Polimer Sentezinde Kullanılan Hammaddeler ve Çapraz Bağlayıcı Ajan İçermeyen Örneklerin FTIR Spektrumları	67
EK 2 – Nişasta Kaynakları ve Sentezlenen Örneklerin Termogramları	73
EK 3 – Çapraz Bağlayıcı Ajan İçermeyen Örneklerin SEM Mikrografları	81
EK 4 – Çapraz Bağlayıcı Ajan İçermeyen Örneklerin Şişme Testi Grafikleri	82
EK 5 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	84
ÖZGEÇMİŞ	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nişastanın yapısı (a) Amiloz, (b) Amilopektin yapıları [11].	7
Şekil 2.2. Gliserol ve sorbitol molekülünün kimyasal yapısı (a) Gliserol, (b) Sorbitol [19, 21].	13
Buğday nişastası ve 5 mL gliserol kullanılarak hazırlanan BG5 numunesinin hazırlanma prosedürünün şematik gösterimi Şekil 3.1.'de verilmiştir.	30
Şekil 3.1. BG5 numunesinin hazırlanma prosedürünün şematik gösterimi.	30
Şekil 4.1. BG1 ve BG5 numunesinin FTIR spektrumları.	33
Şekil 4.2. MG1 ve MG5 numunesinin FTIR spektrumları.	34
Şekil 4.3. MS1 ve MS5 numunesinin FTIR spektrumları.	34
Şekil 4.4. BS1 ve BS5 numunesinin FTIR spektrumları.	35
Şekil 4.5. Çapraz bağlayıcı ajan içeren örneklerin termogramı.	36
Şekil 4.6. Mekanik testlere uygun olmayan numunelere ait görüntüler (a) MWV, (b) BWV, (c) MV, (d) BV, (e) BW, (f) MW.	39
Şekil 4.7. Mekanik teste uygun olan MG5 numunesine ait görüntü.	39
Şekil 4.8. MS1, MS5, BS1, BS5, MG1, MG5, BG1 ve BG5 örneklerinin mekanik test sonuçlarının ortalaması.	40
Şekil 4.9. Gliserol kullanılarak farklı nişasta kaynaklarıyla sentezlenen biyoplastiklerin mekanik test sonuçları [49].	41
Şekil 4.10. Mekanik teste uygun örneklerin SEM mikrografları (a) BG1, (b) BG5, (c) MS1, (d) MS5, (e) MG1, (f) MG5, (g) BS1, (h) BS5.	42
Şekil 4.11. Nişasta biyoplastiğinin SEM mikrografı [35].	43
Şekil 4.12. MWV, MG1 ve MG5 örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.	47
Şekil 4.13. MS1 ve MS5 örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.	47
Şekil 4.14. BS1 ve BS5 örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.	48
Şekil 4.15. BG1 ve BG5 örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.	49
Şekil 4.16. (a) Gliserol ve (b) Sorbitol ile nişasta arasındaki hidrojen bağlarının şematik gösterimi [54].	50
Şekil 4.17. Toprakta bozunma davranışı gözlenen örneklerin başlangıç anındaki ve dört hafta sonundaki kütleleri.	52
Şekil 4.18. Suda bozunma davranışı gözlenen örneklerin zaman içerisinde su adsorplama yüzdesi.	55

Şekil 4.19. Suda bozunma davranışı gözlenen örneklerin başlangıç ve elli gün sonrasındaki kütleleri.....	56
--	----



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan bazı petrol kökenli ve biyo-kökenli plastiklerin sınıflandırılması [3].	4
Çizelge 2.2. Özellikleri bakımından biyo-kökenli ve petrol kökenli plastiklerin karşılaştırılması [3].	5
Çizelge 2.3. Çeşitli kaynaklardan elde edilen doğal nişasta granüllerinin çeşidi ve granül şekli [10].	8
Çizelge 2.4. Gliserolün ve sorbitolün fiziksel özellikleri [18,19].	12
Çizelge 2.5. Biyolojik olarak parçalanabilen nişasta bazlı polimerlerin literatürdeki karakterizasyon teknik ve yöntemlerinin özeti [25].	19
Çizelge 3.1. Sentezlenen örneklerde kullanılan plastikleştirici türü ve miktarı.	29
Çizelge 4.1. Çapraz bağlayıcı ajan içeren örneklerin deney sonunda 500 °C sıcaklıkta kalan % kütle miktarları.	37
Çizelge 4.2. Farklı nişasta kaynaklarında amiloz ve amilopektin miktarları [29].	45
Çizelge 4.3. Seçilen örneklerin başlangıç anından itibaren dört hafta boyunca tartılan kütlesi.	54
Çizelge 4.4. Seçilen örneklerin başlangıç anı ve kırk beş gün sonunda sudan çıkarılarak beş gün boyunca kurutulmuş halinin tartılan kütlesi.	55

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

t_0	Başlangıç Anı
t_n	t Anı
m_0	Başlangıç Anındaki Kütle
m_t	t Anındaki Kütle

Kısaltmalar

TPS	Termoplastik Nişasta
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınımı
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
WVTR	Su Buharı İletim Hızı
WVP	Su Buharı Geçirgenliği
OTR	Oksijen İletim Hızı
OP	Oksijen Geçirgenliği

1. GİRİŞ

Sağladığı avantajlı özellikler arasında sektör uygulama kolaylığı, düşük maliyet, kolayca şekillendirilebilme ve atmosferik koşullarda bozunmadan uzun süre kalabilme gibi sebeplerle geniş bir yelpazede ürün grubuna sahip olan plastik malzemeler petrol ve türevlerinden elde edilmektedir [1]. Ancak plastik malzemelerin sağladığı avantajların yanı sıra üretim sürecinden son kullanıma kadar geçen sürede çevreyi ciddi bir şekilde tahrip ettiği bilinmektedir. Kullandığımız petrol türevi plastik ürünler için yıllık minimum 150 milyon ton petrol kullanımı, 500 milyon tonun üzerinde toksik kimyasal barındıran ve doğada birikime sebep olan atık oluşumuna neden olmaktadır [1]. Geri dönüşüm süreçleri ise plastiklerin yapısında bulunan kimyasal ürünler sebebiyle birden farklı proses ile yapılabilmekte ve bu da oldukça büyük bir maliyeti beraberinde getirmektedir.

Uzun yıllardır artan çevresel bilincin de etkisiyle petrol ve türevlerinden elde edilen bu kullanışlı ürünlerin sürdürülebilir olmaması, doğaya atıldığında çevresel koşulların yanı sıra fiziksel ve kimyasal yapısı sebebiyle oldukça uzun bir süre bozunamaması gibi unsurlar gözetildiğinde alternatif üretim metotları ve kaynak kullanımı gündem haline gelmiştir. Yapılan alternatif kaynak çalışmaları arasında biyolojik kökenli, kolay çözünebilme ve geri dönüştürülebilme özelliklerine sahip olan biyoplastikler dikkat çekmektedir [2].

Biyoplastikler petrol türevli monomerlerden üretilen ve biyolojik olarak parçalanabilen, biyolojik kökenli kaynaklar ile petrol kökenli kaynakların monomerlerinin kombinasyonu ile elde edilen ve nişasta, selüloz, lignin, protein, yağ gibi yenilenebilir bitkisel hammaddeler kullanılarak ya da bazı hayvansal kaynaklardan üretilebilmektedir [3]. Biyoplastiklerin toksik madde içermemesi, sera gazı emisyonunun geleneksel kaynaklardan yapılan üretim metotlarına göre nispeten daha düşük olması ve üretim sırasında daha az enerji tüketilmesi gibi avantajlarının yanı sıra yüksek maliyeti ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak petrol türevi kaynaklardan elde edilen malzemelere kıyasla daha düşük mekanik ve termal özellikler göstermesi gibi dezavantajları da mevcuttur [3]. Bahsedilen bu zayıf özelliklerin geliştirilebilmesi için kullanılan katkı maddeleri, stabilizatörler, renklendiriciler, işleme yardımcıları [4] haricinde; çözelti dökümü, eriyik karışım, elektro-eğirme, ekstrüzyon üfleme, termo presleme ve döküm gibi biyopolimer üretim yöntemleri tercih edilmektedir [5].

Elde edilen nihai polimerler çeşitli yöntem ve cihazlar kullanılarak karakterize edilebilmektedir. Nihai plastiği renk, opaklık, mekanik direnç, gaz ve su buharı geçirgenliği, mikro yapı, kimyasal yapı, termal kararlılık gibi parametreler açısından incelemek mümkündür [6]. Bu özelliklerin incelenmesi spektrofotometre, FTIR, TGA, DSC, evrensel test cihazı, SEM gibi cihazlar kullanılarak yapılabilmektedir [7].

Bu tezin amacı birincil girdi olarak mısır ve buğday nişastasından film dökümü metodu kullanılarak biyoplastik sentezlenmesidir. Sentez sırasında farklı oranlarda gliserol ve sorbitol çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılmıştır. Kullanılan çapraz bağlayıcı ajanın çeşidinin ve oranının sentezlenen malzemelerin mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyoplastik

Biyoplastikler; biyolojik olarak bozunabilen, biyolojik kökenli polimerler ya da yenilenebilir karbon kaynaklarından elde edilen bitki, alg, bakteri ve mantarlar gibi canlı organizmalar tarafından sentezlenebilir sürdürülebilir malzemeler olarak tanımlanabilmektedir [8].

Petrol ürünlerinin yenilenebilir bir kaynak olmaması, gün geçtikçe yükselen petrol fiyatları ve karbon emisyonu gibi ana problemler biyo-çözünür, biyo-uyumlu ve gübrelenebilir biyoplastikler üzerine yapılan çalışmaların büyük önem kazanmasını tetiklemektedir. Sentetik polimerlerin yarattığı çevresel problemler oldukça kötü etkiler yaratmaktadır [1]. Dünya genelinde her yıl yaklaşık 34 milyon ton plastik atık çevreye atılmakta ve bunların yaklaşık %93'ü okyanuslara ya da Avrupa Birliği'ne üye ülkelerin pek çoğunda yasaklanmış olan depolama alanlarına atılmaktadır [3].

Okyanusta biriken plastik atıklar yapılarında ihtiva ettikleri hidrofobik kimyasalların da etkisiyle su içerisinde oldukça yavaş bozunmaktadır. Bu durum balıkların, deniz kaplumbağalarının ve deniz kuşlarının üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda canlıların bünyesinde okyanuslarda bulunan plastik atıkları yiyecek olarak tüketimlerinden kaynaklı yüksek miktarda poliklor bifenil (PCB) rastlanmıştır. Bu molekülün bahsi geçen canlıların üremesini ve immun sistemini olumsuz etkilediği kanıtlanmıştır [1].

Biyoplastikler son 50 yılda pek çok farklı şekilde tanımlanmış olup çevresel ve sürdürülebilir olmaları, fosil yakıtlara bağımlılığı azaltması, geleneksel plastiklere kıyasla fiyat politikalarının daha kararlı olması gibi önem arz eden değerler sunmaktadır [3].

Biyoplastikleri başlangıç maddesinin kaynağına ya da üretim yöntemlerine göre sınıflandırmak mümkündür [3]. Yaygın olarak kullanılan bazı biyoplastiklerin kaynakları ve isimleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Petrole bağımlılığı azaltan, üretimleri esnasında daha az enerji ihtiyacı olan, kolay bir şekilde geri dönüştürülebilir, ekolojik, toksik etki bırakmayan ve yenilenebilir malzemeler olan biyoplastikler genel olarak üç ana grupta incelenebilmektedir. Bunlar;

- Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyoplastikler: Nişasta, selüloz, lignin yağ gibi başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenmektedir.

- Petrol türevli biyoplastikler: Polikaprolakton (PCL) gibi petrol türevi monomerlerden sentezlenen ancak biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdir.
- Biyolojik kökenli/petrol karşılıklı biyoplastikler: Politrimetilentereftalat (PTT) gibi yapısında hem biyolojik tabanlı hem de petrol türevi monomerleri barındıran biyoplastiklerdir [8].

Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan bazı petrol kökenli ve biyo-kökenli plastiklerin sınıflandırılması [3].

KAYNAK	ADI	KISALTMA
Petrol Kökenli	Polibütülsüksinat	PBS
	Polikaprolakton	PCL
	Poliamid	PA
	Polietilen	PE
	Poli(etilentereftalat)	PET
	Polipropilen	PP
Biyo-kökenli	Poli(laktik asit)	PLA
	Polihidroksialkanoat	PHA
	Nişasta Plastikleri	-
	Selülozesterler	-
	Biyo-polietilen	Biyo-PE
	Biyo-polietilentereftalat	Biyo-PET
	Biyo-poliamid	Biyo- PA

Sektörel bazda çok geniş kullanım alanına sahip plastiklerin alternatifi olarak biyoplastiklerin tercih edilmesi dolaylı olarak yenilenebilir kaynakların üretimini de tetikleyecek bir etkiye sahiptir. Ancak petrol ve türevlerinden elde edilen plastik malzeme miktarı global pazarda yaklaşık 325 milyon tonken bunun yaklaşık 5 milyon tonunu biyobazlı plastikler oluşturmakta ve gün geçtikçe biyobazlı polimerler daha geniş bir

Pazar hacmine ulaşmaktadır [3]. Çizelge 2.2’de petrol kökenli polimerler ve biyoplastiklerin özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.2. Özellikleri bakımından biyo-kökenli ve petrol kökenli plastiklerin karşılaştırılması [3].

ÖZELLİK	BİYOPLASTİKLER	PETROL PLASTİKLERİ
Yenilenebilir	Evet veya Kısmen	Hayır
Sürdürülebilir	Evet	Hayır
Çevrede Bozunma	Biyoparçalanabilir/Kompostlanabilir	Polimer Oksidasyonu yla Kısmi Parçalanabilme
Sera Etkisi	Genellikle Düşük	Yüksek
Fosil Yakıt Kullanımı	Genellikle Düşük	Yüksek
Tarıma Elverişli Arazi Kullanımı	Şu anda Düşük	Asla

Biyobazlı polimerlerden bahsedildiğinde pek çok benzer kavramın da beraberinde anıldığı görülmektedir. Terminolojik açıdan biyoplastiklerden bahsedildiğinde pek çok ürün akla gelmekte ve bu da toplumsal yanılsamalar yaratırken biyoplastik olarak nitelendirilen nihai ürünün yaşam döngüsünün yanlış yöntemlerle yönetilmesine sebep olabilmektedir. Örneğin “kompostlanabilirlik” ve “biyolojik olarak parçalanabilirlik” kavramları birbirinden farklıdır. Bu iki kavramın sıklıkla birbirine karıştırılması sebebiyle biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerin çevreye herhangi bir zarar vermeyeceği ve hızlı bir şekilde doğaya salındığında kısa bir sürede doğada yok olabileceği gibi yanıltıcı bir algı mevcuttur. Bu sebeple biyoplastik, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve kompostlanabilirlik kavramlarının detaylarının bilinmesi sürdürülebilirlik açısından oldukça önem arz etmektedir [9].

Biyoplastikler için standart bir tanım mevcut değildir. Yaygın olarak biyobazlı ve/veya biyolojik olarak parçalanabilir polimerleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilirlik kavramı incelendiğinde organik bir malzemenin aerobik ya da

anaerobik olarak bünyesinde bulunan tüm elementlerin ayrışarak karbondioksit, su, meran ve mineral tuzlarına dönüşmesi ve/veya yeniden düzenlenmesi olarak tanımlanabilmektedir. Biyolojik olarak bozunma süreci malzemenin içeriğine, yapılan uygulamaya, nem, sıcaklık gibi çevresel koşullara göre değişiklik gösterebilmektedir. Kompostlanabilirlik ise bir malzemenin tamamen biyolojik olarak parçalanabilme yeteneğini ifade etmektedir. Biyolojik olarak parçalanabilmeyle en büyük farkı nihai bozunma ürününün bazı ek gereklilikleri (ekotoksikite gibi) de karşılayabilmesi olarak açıklanmaktadır [9].

Hatta geleneksel yöntemlerle elde edilen plastıklere getirilen bu alternatif önerilerle pek çok global etkiyi de beraberinde getirmiştir. Bu alanda yapılan çalışmalara yenilenebilir hammadde kullanımının yanı sıra bunların doğada biyolojik olarak parçalanabilir olması ve bu parçalanma sırasında açığa çıkması öngörülen ürünlerin toksik etkileri de önemli bir tartışma konusu olmuştur. Potansiyel olumsuzlukların önüne geçilmesi ve doğal kaynaklardan polimer eldesinin dünya genelinde standardize edilmesi amacıyla ISO 17088, NF EN 13432, NF T51-800, NF ISO 17033 gibi standartlar üzerine çalışılmış ancak henüz zorunlu olarak uygulanmaya başlanmamıştır. Ancak bütün bu çalışmalar ilerleyen dönemlerde doğal kaynaklardan polimer sentezinin global pazarda endüstriyel bir karşılığı olacağını ve standardize edilerek nihai ürün kalitesinin maksimize edilmesi konusunun önemli bir gündem olduğunu göstermektedir [9].

2.2. Nişasta

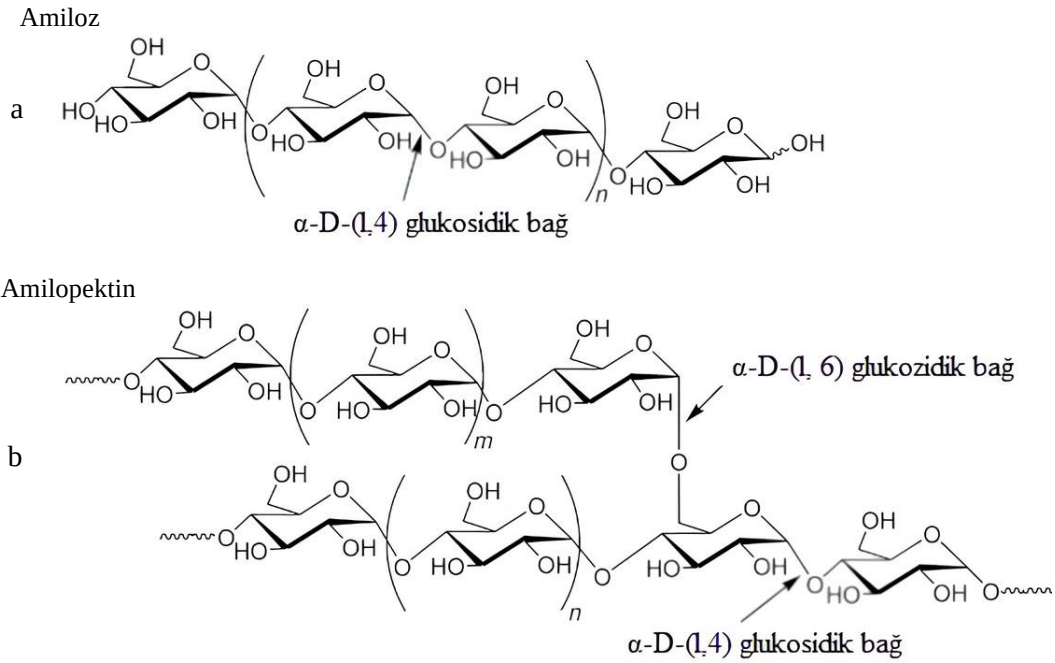
Nişasta; yeşil yapraklı bitkilerin tüm formlarında fotosentez ile su ve karbondioksit kullanarak üretebildiği, meyve, kök ve gövde gibi bitkinin çeşitli bölümlerinde bulunan ve bitkiler tarafından enerji rezervi amacıyla doğal olarak üretilen, yaygın olarak bulunabilen, düşük maliyetli, biyolojik olarak parçalanabilen bir polisakkarittir [10].

Yeryüzündeki tüm organik malzemelerin %75'i polisakkaritlerden oluşmaktadır. Nişasta dünya genelinde en yaygın olan doğal polimerdir. Yarı kristalin bir malzeme olan nişasta, kristal ve amorf bölgeler içermektedir [11].

Amiloz ve amilopektin isimli iki ana bileşenden oluşan nişasta yapısındaki hidrojen bağı ve kristalin bölgeler nedeniyle oda sıcaklığında çözünmeyen granüllerdir. Nişasta granülünün %15-35'lik kısmını oluşturan amiloz doğrusal yapıdadır ve bu yapı sentetik polimerlerin davranışına benzer davranışlar sergilemektedir. Amilopektin ise nişastanın ana bileşenidir ve çok dallı bir yapıya sahiptir. Şekil, boyut, moleküler ağırlık gibi

parametreler bu iki ana bileşenin yapısını doğrudan etkilemektedir [10]. Şekil 2.1’de bir nişasta makromolekülünün yapısında bulunan amiloz ve amilopektinin moleküler yapıları görülmektedir.

Nişastanın şekli ve kristalinitesi kaynağın biyolojik kökeniyle ilintilidir. Ayrıca amilozun amilopektine oranı nişastanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilerken, kullanım alanını da önemli ölçüde şekillendirmektedir. Amiloz içeriği yüksek olan nişastalar (>%40) daha sert jel üretimlerinde kullanılabilirken, amilopektin içeriği yüksek olan nişastalar ise daha yapışkan bir dokuya sahiptir [12].



Şekil 2.1. Nişastanın yapısı (a) Amiloz, (b) Amilopektin yapıları [11].

Nişasta zincirlerinde bulunan hidroksil gruplar oksitlenebilmekte, indirgenebilmekte ve hidrojen bağları eterlerin ve esterlerin oluşumuna katılabilmektedir. Nişasta hidrofiliktir ve yapısındaki amiloz suda çözünerek sarmal bir yapı oluşturabilmektedir [13].

Günümüzde günden güne önemini daha çok kavradığımız çevre kirliliğinin canlı yaşamına etkileri ve geleceğe yönelik duyulan kaygılar değişim için alternatif malzeme, yöntem ve metot arayışını da beraberinde getirmiştir. Petrol ve türevlerinden elde edilen polimerik malzemelerin üretim aşamalarından son kullanıma kadar geçen sürede sistematik şekilde birikerek havayı, suyu ve toprağı kirletmesi, doğada bozunmadan yüzlerce yıl kalabilmesi, mikro boyuttaki partiküllerin insanların ve hayvanların bedenlerinde birikerek kanserojen etkiler yaratması gibi sebeplerle çevreyle uyumlu alternatif kaynaklara olan yönelim ve ihtiyaç artmıştır.

Doğal biyopolimerler arasında olan nişastanın düşük maliyeti, kolay bulunabilmesi ve tamamen parçalanabilir yapıya sahip olması gibi nedenlerle iyi bir alternatif kaynak olduğu düşünülmektedir [14]. İşlenebilirlik bakımından incelendiğindeyse nihai ürünün boyutsal farklılıklara sahip olması, mekanik özellikleri, mikroorganizmalar ya da enzimler tarafından kolayca glikoza dönüştürülebilmesi gibi özellikleri bakımından nişasta doğrudan kullanıma uygun özelliklere sahip değildir [13]. Nişasta üretiminde sıklıkla kullanılan farklı bitkisel kaynaklardan elde edilen doğal nişasta granüllerinin çeşidi ve granül şekli Çizelge 2.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Çeşitli kaynaklardan elde edilen doğal nişasta granüllerinin çeşidi ve granül şekli [10].

TÜR	ÇEŞİT/TANIM	GRANÜL ŞEKLİ
Buğday	Yabani Tip Mumsu Yüksek Amiloz	Küresel ve merceksi A tipi: Küresel veya elipsoidal B tipi: Disk şekli ve merceksi
Arpa	Mumsu Yüksek Amiloz Yabani Tip	A tipi: Disk şeklinde B tipi: Merceksi
Sorgum	Mumsu Heteromumsu Yabani Tip	Çokgen, çentikli ve yuvarlak Normal sorgumdan daha büyük
Pirinç	Yabani Tip Mumsu Yüksek Amiloz	Köşeli, çokgen
Mısır	Yabani Tip Mumsu Yüksek Amiloz	Köşeli

Nişasta termoplastik değildir ancak içerisine eklenen plastikleştiriciler, yağlayıcılar ve uygulanan sıcaklık gibi etkiler sayesinde akışkanlaşarak sentetik polimerlerle benzer davranışları gösterir hale getirilebilmektedir [14].

Nişasta bazlı plastikler ve kompozitler başlangıç malzemesinin uygun fiyatlı olmasına rağmen nihai ürün bakımından yüksek maliyetlidir. Ancak muadil sentetik polimerlerle kıyaslandığında daha az atık üreterek kirliliği azaltmaktadır [10]. Ayrıca nişasta; doğal ve sentetik polimerlerle ya da inorganik nanoparçacıklarla farklı fiziksel veya kimyasal yöntemler kullanılarak birleştirilebilir. Böylece sudaki çözünürlüğü arttırılırken, düşük termal kararlılığa ve mukavemete sahip olması nedeniyle yaşanan işleme zorluklarının da önüne geçilebilir [10].

Üretilen bir plastiğin yeniden işlenebilmesi günümüzde oldukça önem arz etmektedir. Termoplastikler neredeyse her zaman eritebilir ve yeniden şekillendirilebilir malzemelerdir [15]. Sentetik polimerlerin yerine doğal kaynaklardan elde edilen polimerlerin sıklıkla karşılaşılan dezavantajları arasında termal işlemler sırasında yaşadıkları bozunma sebebiyle endüstriyel ölçeklerde üretimlerinin zor olması yer almaktadır. Doğal kaynakların yanı sıra selüloz ve nişasta gibi makromoleküler yapılarından da yararlanılmaktadır. Ancak yapılarındaki hidrofilik hidroksil grupları, zayıf çözünürlükleri gibi parametrelerle performansları beklenenin altında olabilmektedir. Nişasta bu konuda diğer doğal kaynaklardan farklı bir davranış sergilemektedir. Bu da makromoleküler kaynakların kullanımını endüstriyel boyuta aktarabilmenin ancak modifikasyonlarla mümkün olabileceğini göstermektedir. Yapılan bu modifikasyonlar sadece polimerin özelliklerinin değiştirilmesi için değil aynı zamanda işlenebilirlik yönünden de performansı arttırmak amacıyla yapılmaktadır [15].

Termosetler ise kimyasal olarak çapraz bağlı yapılara sahip olmaları nedeniyle ısı kararlılık, kimyasal direnç ve mekanik özellikler bakımından gelişmiştir. Sağladıkları bu üstün özellikler nedeniyle biyobazlı termosetlerin sentezlenmesi de yine araştırma konuları arasında yer almaktadır. Ancak farklı koşullarda kararlılık problemleri, fiyat açısından rekabetçi olamaması, yapıya eklenen doğal makromoleküllerin diğer bileşenlerle uyumu ve yapıdaki dağılımı gibi parametrelerin istenilen şekilde yönetilememesi araştırmacıların bu alandaki çalışmalarını sürdürmelerini teşvik etmektedir [15].

Nişasta molekülleri plastikleştiricilerin (su, gliserol, sorbitol vb.) de etkisiyle yüksek sıcaklık ve basınç altına kısmen yahut tamamen amiloz/amilopektin yarı kristal matrisine d  n  şt  r  lene dek termoplastik karaktere sahip değildir. Yapılan çalışmalarla bu sorunun da üstesinden gelinmesini sağlayan farklı yaklaşımlar tespit edilmiştir [10]. Mevcut süreçlerde biyobazlı termoplastikler geliştirilmekte olup PLA, PBS ve PHA gibi ticari   r  nler mevcuttur.

Doğal nişastanın molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları mevcuttur ve bu nedenle polimerik yapısına rağmen plastik değildir. Isıl işlem uygulandığında nişasta granülleri arasındaki yarı kristalin yapının bozulmasıyla amorf yapıda homojen bir malzeme elde edilebilmektedir. Bu ısıl işlem sırasında plastikleştirici olarak da bilinen jelatinizasyon ajanları kullanılmaktadır.        nişastanın ayrışma sıcaklığı jelleşme öncesindeki erime sıcaklığından daha düşüktür. Nişastanın türüne bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte yapılan literatür çalışmalarında nişastanın jelleşme sıcaklığının 50-60   C civarında olduğu tespit edilmiştir [16]. Bu işlemler sonucunda elde edilen nişastaya literatürde termoplastik nişasta (TPS) da denmektedir. TPS   retimi için enjeksiyon kalıplama, ekstr  zyon, sıcak presleme gibi metotlar kullanılmaktadır [17].

2.3. Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler baz polimere yumuşaklık ve elastiklik kazandırmak amacıyla polimerik matrise eklenen, düşük molekül ağırlıklı, uçucu olmayan katkı maddeleridir [18].

Plastikleştiriciler nişasta bazlı polimerler için hem işleme kolaylığı sağlamakta hem de mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde   nemli bir görev üstlenmektedir.        nişasta bazlı polimerlerin erime sıcaklığı bozunma sıcaklığından yüksektir. Bu sebeple nişasta bazlı biyoplastiklerde eriyik halde işlenebilirliği arttırmak amacıyla plastikleştiriciler kullanılmaktadır [18].

Nişasta bazlı polimerlere ısıl işlem uygulamalarında pek çok plastikleştirici eklenebilmektedir. Nişasta ile birlikte yüzyıllardır kullanılan ve bilinen en genel plastikleştirici malzeme sudur. Ancak yalnızca su ile plastikleştirilmiş nişasta gerek termal gerekse mekanik açıdan oldukça zayıf özellikler göstermektedir ve bu sebeple uygulama alanları oldukça kısıtlıdır. Sudan kaynaklı nem düşük olduğunda nişasta bazlı plastik daha kırılgan bir yapıya sahipken, yüksek nem olması durumunda da yumuşaklık sorunu ile karşılaşılmaktadır [17].

Bahsedilen bu özelliklerin geliştirilmesi ve nişasta bazlı polimerlerin yaygın kullanımının arttırılabilmesi amacıyla alternatif plastikleştiriciler araştırılmıştır. Nihai üründen beklenen özellikler de gözetildiğinde pek çok alternatifiin plastikleştirici olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. Bunların arasında gliserol, sorbitol, sitrik asit, asetik asit, üre, formamid gibi kimyasalların olduğu görülmüştür. Hatta yapılan çalışmalarda bazı plastikleştiricilerin uygun oranlarda birlikte kullanılması ile tek başına kullanılmasında karşılaşılan bazı dezavantajları elemine edebildiği tespit edilmiştir [18].

Gliserol, sorbitol, sitrik asit, asetik asit, üre gibi kimyasallar literatürde yaygın olarak plastikleştirici ismiyle anılsa da nişasta bazlı polimer sentezinde çapraz bağlayıcı ajan olarak görev almaktadır. Çapraz bağlanma reaksiyonu sayesinde nişasta bazlı polimerlerin performansı arttırılmakta ve kullanım alanları genişletilebilmektedir. Yapılan çalışmalarda termoplastik nişastanın hidroksil grupları yerine hidrofobik ester gruplarının eklenmesiyle hidrofilik karakterinin azaltıldığı ve retrogradasyonun önleendiği görülmüştür. Çapraz bağlanma mekanizmasını inceleyen başka bir çalışmada da sitrik asit kullanılarak sentezlenen nişasta bazlı biyoplastik malzemelerin düşük sıcaklıklarda çapraz bağlandığı görülmüştür. Ancak bu çalışmada sitrik asit kurutma aşamasında ilave edilmiş ve çapraz bağlanma bu aşamada görülmüştür [19].

Gliserol ve sorbitol kullanılarak kırılğan yapıdaki biyoplastiklere esneklik kazandırılabilir [17]. Kimyasal yapısı polihidrik alkol olan gliserol; biyodizel üretim hattının ana yan ürünüdür ve her bir işlem döngüsünde nihai ürünün yaklaşık %10'luk bir bölümünü oluşturur [18]. Düşük uçuculuğa sahip ve higroskopik özellik gösteren gliserol evrensel çözücü su ile karışabilmektedir. Polar çözücülerdeki bu davranışı ve Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi tarafından genel olarak güvenli bir malzeme olarak tanımlanmış olması gliserolün gıda ve içecek endüstrilerinde, kişisel bakım ürünlerinde kullanılmasını sağlamaktadır [18]. Gliserolün fiziksel özellikleri Çizelge 2.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.4. Gliserolün ve sorbitolün fiziksel özellikleri [18,19].

GLİSEROL	
ÖZELLİKLER	DEĞERLER
Kimyasal Formül	$C_3H_8O_3$
CAS Numarası	56-81-5
Molekül Ağırlığı	92,09 g/mol
Bağıl Yoğunluk	1,25 g/cm ³
Kaynama Noktası (Sürekli Nitrojen Gazı Akışı Altında)	290 °C
Erime Noktası	20 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı	-85 °C
Viskozite (101,86 kPa Atmosferik Basınçta)	970,6 mPa*s
Buhar Basıncı (373,15 K'de)	0,260 hPa
SORBİTOL	
ÖZELLİKLER	DEĞERLER
Kimyasal Formül	$C_6H_{14}O_6$
CAS Numarası	50-70-4
Molekül Ağırlığı	182,17 g/mol
Yoğunluk	1,49 g/cm ³
Erime Noktası	95 °C

Çok yönlü bir baz kimyasal olan gliserol biyokütleden elde edilebilmesi sebebiyle yenilenebilir ve sürdürülebilir üretim süreci ile; polimerlerin işlenmesi amacıyla kullanılan ve yenilenemeyen petrokimyasal malzemelerin yerini almak konusunda büyük bir potansiyele sahiptir. Şekil 2.2 a'da gliserolün moleküler yapısı gösterilmektedir.

Meyvelerin genelinde doğal olarak bulunan sorbitol, altı karbonlu bir şeker alkolüdür. Sorbitol L- askorbik asit üretiminde hammadde olarak, şeker şurubu üretiminde kimya, ilaç, kozmetik gibi farklı sanayilerde farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Sorbitol de aynı gliserol gibi Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi tarafından genel olarak güvenli bir malzeme olarak tanımlanmıştır. Gıda sanayinde hem nem çekici, stabilizatör, hacim ve kıvam arttırıcı olarak hem de aroma ve lezzet ayarlayıcı olarak kullanıma uygun olan sorbitolün gıda ambalajlarında fiziksel özellikleri iyileştirmek amacıyla plastikleştirici ajan olarak kullanımı da mevcuttur [21]. Sorbitolün fiziksel özellikleri Çizelge 2.4'te moleküler yapısı ise Şekil 2.2 b'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Gliserol ve sorbitol molekülünün kimyasal yapısı (a) Gliserol, (b) Sorbitol [19, 21].

2.4. Nişasta Bazlı Biyoplastik Malzemelerin Geliştirilmesi

Geleneksel polimer işleme teknikleri arasında sıklıkla karşılaşılan ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama ve film dökme gibi teknikler nişasta bazlı polimerik malzemelerin işlenmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak nişasta yapısı gereği pek çok işleme zorluğunu bünyesinde ihtiva eden bir doğal molekül olup geleneksel polimerlere kıyasla polimerizasyon prosesi ve işleme özellikleri bakımında daha karmaşık ve kontrol edilmesi zor bir makromoleküldür. Nişasta bazlı polimerler üzerinde yapılan formülasyon ve modifikasyon çalışmaları ile bu zorlukların üstesinden gelinmesi mümkün kılınmaktadır [17].

Nişasta bazlı polimerlerin formşlasyon sşreçlerinde yaygın olarak kullanılan şrşnler aşağıdaki gibidir;

- Kullanılan nişasta kaynağına uygun plastikleştirici ve yağılayıcıların eklenmesi,
- Modifiye edilmiş nişasta kaynağı kullanılması,
- Nişastaya hidrofobik polimerlerin aşılanması suretiyle elde edilen kopolimerlerin kullanılması,
- Nanokil kullanılarak nişasta nanokompozitlerin elde edilmesi [17].

Yukarıda bahsedilen yşntemlerle nişasta bazlı biyoplastik malzemeler elde edilmekte ve geleneksel polimerler gibi işlenerek kullanıma hazır hale getirilmektedir. Yşksek viskoziteye sahip polimerlerin cşzşcş olmadan işlenebilmesi, geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında işleme yapılabilmesi, şrşnşn içeride kalış sşresi ve karıştırma derecesi gibi parametrelerin kontrolşnşn kolay olması, enjeksiyon gibi diğeri işleme teknikleriyle birleştirilebilmesi gibi sebeplerle ekstrşzyon nişasta bazlı polimerlerin işlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu avantajların yanı sıra ekstrşzyon ile işleme sırasında meydana gelen fiziksel değışimler ve kimyasal reaksiyonların olması, yapıya katılan katkı malzemelerinin ve polimerlerin TPS'nin reolojik davranışlarını etkilemesi, sıcaklık arttıkkça TPS'nin viskozitesinin dşşmemesi, bşnyesinde barındırdığı suyun buharlaşması ve istenmeyen kabarcıklara sebebiyet verebilmesi gibi dezavantajlar sebebiyle alternatif işleme metotları şzerine calışmalar yoğunlaşmıştır [17].

Yapılan calışmalarda sıklıkla karşılaşılan bir diğeri işleme yşntemi ise film dşkşmş tekniğidir. Bu teknik sırasıyla cşzeltinin hazırlanması, jelleştirilmesi, uygun kalıplara dşkşlmesi ve kurutulması basamaklarını içermektedir. Bu yşntemde cşzelti oda sıcaklığında hazırlanabilmektedir. Nişasta ve plastikleştiriciler suyun varlığında belirlenen derişimlerde doğırudan karıştırılarak cşzelti haline getirilir. Sşrekli karıştırılan ve ısıtılan sistemler ile jelleştirme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen şrşn uygun bir yşzeye dşkşlerek fırınlarda sabit ağırlığa gelene dek kurutulur [17]. Bu aşamada elde edilen filmlerin sertlik, mukavemet gibi özellikleri filmin kalınlığıyla doğırudan ilgili olduğından bu işlemede film kalınlıklarının kontrol edilebilmesi oldukça şnemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır [23]. Bu yşntemle nişastadan elde edilen filmler gıda sanayinden ilaç endşstrisine cokr yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Nişastadan elde edilen filmler dşşşk oksijen geçirgenliğine sahip, kokusuz, renksiz, tatsız, toksik özellik gşstermeyen ve biyolojik olarak parçalanabilen yapıları sebebiyle gıda, kozmetik ve ilaç endşstrisi başta olmak şzere farklı alanlarda tercih edilmektedir [23].

Nişastanın özelliklerinin iyileştirilmesi ve polimer olarak kullanımının arttırılması için yaygın kullanılan bir diğer yöntem ise kimyasal modifikasyondur. Nişastanın asetilasyonu bu yöntemler arasında öne çıkmaktadır. Nişastanın asetilasyonu sırasında anhidroglikoz birimlerinin hidroksil gruplarının bir kısmının, nişasta moleküler yapısını değiştirerek asetil gruplarıyla yer değiştirmesi söz konusudur. Asetillenmiş nişasta, jelleşme sıcaklığında azalma, retrogradasyona yönelik azalmış eğilim, suya olan ilginin azalması ve doğal nişastaya göre daha iyi termoplastiklik gibi özellikler taşımaktadır. Yapılan çalışmalarda asetilasyon işlemi ile mekanik ve bariyer özelliklerinin de geliştiği görölmüştür [24].

2.5. Nişasta Bazlı Biyoplastik Malzemelerin Karakterizasyonu

Geliştirilen polimerlerin kimyasal yapılarını, fiziksel özelliklerini, morfolojilerini, termal davranışlarını ve potansiyel kullanım alanlarını belirleyebilmek için çeşitli özelliklerinin ölçülmesi ve analiz edilmesi gerekmektedir. Yapılan bu çalışmaların bütünü karakterizasyon olarak adlandırılmaktadır. Spektroskopik yöntemler polimerin kimyasal yapısını ve fonksiyonel gruplarını belirlemede kullanılırken, termal yöntemler polimerin termal kararlılığı, camısı geçiş sıcaklığı, erime noktası gibi özelliklerinin tespitinde kullanılmaktadır. Polimerin yüzey morfolojisinin tespiti için mikroskopik yöntemler tercih edilirken, kromatografik yöntemler ile polimerin moleküler ağırlık dağılımı tespit edilebilmektedir.

2.5.1. Morfoloji ve Yapı

Makroskopik özelliklerinin belirlenebilmesi için nişasta bazlı polimerlerin morfolojik yapısının incelenmesi analiz süreçlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM), nişasta bazlı malzemelerin morfolojisinin analizi süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. SEM analizi için sentezlenen nişasta bazlı filmler altınla kaplanarak belirli bir hızlanma voltajında çalışan bir elektron ışını kullanılarak görüntülenir. SEM görüntüleri ile nişasta bazlı filmlerin yapısına ilişkin homojenlik, laminasyon, gözenek veya çatlakların varlığı ve yüzey pürüzlölüğü gibi bilgilere erişilebilmektedir [25]. Yapılan çalışmalarda gliserol ile plastikleştirilen saf nişasta filmlerinin yüzeyinin çok pürüzsüz olduğunu ancak yapıya selüloz nanoliflerinin eklenmesinin yüzey pürüzlölölüğünü arttırdığı gösterilmiştir. AFM analizi ile yüzeylerin topolojisi ile ilgili bilgi edinilebilmektedir. Yapılan çalışmalarda buğday nişastası bazlı

filmlerin patates, mısır veya pirinç nişastasından oluşturulanlara göre daha düzgün yüzeylere sahip olduğu kanıtlanmıştır [25]. TEM analizinde hızlandırılmış ve konsantre elektron ışınını çok ince bir numuneye ileterek numunenin farklı açık ve koyu görüntülerini elde etmek için elektronların numunedeki atomlarla çarpışmasıyla üretilen katı açılı saçılımı kullanılmaktadır. Bu sayede doğrudan görselleştirme yoluyla polimer matrisindeki parçacıkların, liflerin ve ara katmanların iç yapısı, dağılımı niteliksel olarak anlaşılabilir. Yapılan çalışmalarda selüloz nanolif/termoplastik nişasta kompozit filminin, termoplastik nişasta filmiyle karşılaştırıldığında daha yüksek gerilme mukavemetine, Young modülüne ve kopma uzamasına sahip olduğunun bulunması aşamasında TEM kullanılmıştır [25].

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, moleküllerin kristal yapılardaki paketlenmesi hakkında bilgi vermektedir. XRD modellerindeki değişiklikler nişasta bazlı filmlerin bileşiminin veya işleme yönteminin değişmesi kristallikteki ve kristal tipindeki değişiklikleri tespit etmek için kullanılmaktadır. XRD analizi ile sitrik asit ile çapraz bağlanmanın, patates nişastası/kitosan kompozit filmlerinde hem nişastanın hem de kitosanın kristalleşmesini azalttığı yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır [25].

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, biyolojik olarak parçalanabilen filmlerdeki nişastanın yapısını karakterize etmek için kullanılan bir diğer tekniktir. Nişasta bazlı biyoplastiklerin sentezinde kullanılan malzemeler arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin oluşumunu belirlemek, zincir katlanması ve kristallik gibi nişasta özellikleri hakkında bilgi sağlamak için kızılötesi spektrumdaki karakteristik titreşim bantlarının yoğunluğundaki ve konumundaki değişiklikleri kullanan bir yöntemdir [25]. Yapılan çalışmalarda mısır nişastası/kitosan kompozit filmlerinde hidrojen bağı oluşumunu izlemek ve -COO- titreşimleriyle ilişkili zirvelerin dalga sayılarındaki değişimleri kullanarak pirinç nişastası ve karboksimetil kitosan arasındaki etkileşimi anlayabilmek için FTIR spektrumlarından yararlanıldığı görülmüştür [25].

2.5.2. Mekanik Özellikler

Nişasta bazlı polimerlerin mekanik özellikleri genellikle evrensel test makineleri, dinamik mekanik analizörler (DMA) veya tekstürometreler kullanılarak ölçülmektedir. Filmlerin mekanik özelliklerine ilişkin en yaygın kullanılan göstergelerden bazıları çekme mukavemeti, kopma uzaması, Young modülü, depolama modülü (E') ve kayıp faktörüdür ($\tan \delta$). Evrensel mekanik test makinesi ile, selüloz nanopartiküllerinin

eklendiği nişasta bazlı filmlerin gerilme mukavemetinin arttığı, nişasta nanopartiküllerinin eklendiği örneklerde ise kopma uzamasını azaldığı yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [25].

2.5.3. Termal Özellikler

Nişasta bazlı malzemelerin termal özelliklerinin bilinmesi; ilgili malzemenin üretimi, uygulanması ve bertarafı açısından önem arz etmektedir. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA), nişasta bazlı malzemelerin termal özelliklerini karakterize etmek için en yaygın kullanılan analitik araçlar arasındadır. DSC genellikle bir filmde faz geçişine uğrayan herhangi bir bileşenin cam geçiş sıcaklığını (T_g) ve erime noktasını (T_m) ölçmek için kullanılmaktadır. Bir filmin camsı geçiş sıcaklığı bileşenlerin uyumluluğuna ve karışabilirliğine bağlıdır. Üzerinde test gerçekleştirilen örnekte sadece bir camsı geçiş sıcaklığı tespit edilmesi tüm maddelerin iyi dağılmış ve birbirleriyle uyumlu olduğu anlamına gelmektedir [25]. T_g değeri ne kadar yüksek olursa bariyer özelliklerinin de o kadar yüksek olacağı bilinmektedir. Erime noktası bir film içindeki nişasta kristallerinin veya diğer bileşenlerin katıdan sıvıya dönüştüğü sıcaklıktır. TGA, nişasta bazlı biyoplastiklerin inert nitrojen ortamında belirli bir oranda ısıtıldığında termal bozunmasının belirlenmesinde kullanılan bir analiz metodudur. Termal bozunma ile elde edilen kütle-sıcaklık profilleri, örnek içindeki farklı bileşenlerin buharlaşması veya ayrışması hakkında bilgi sağlamaktadır [25]. TGA eğrisindeki farklı kütle kaybı sıcaklık aralıkları, farklı olgulara karşılık gelmektedir. Örneğin gliserol kullanılarak sentezlenen nişasta bazlı bir polimerde, su kaybıyla ilişkili 50 °C -120 °C arasında kütle kaybı görülmüştür. 120 °C-300 °C arasındaki kütle kaybının gliserolün termal bozunmasına karşılık geldiği tespit edilmiştir. 300 °C-450 °C arasındaki kütle kaybının ise nişastanın termal bozunmasına karşılık geldiği tespit edilmiştir [25].

2.5.4. Bariyer Özellikleri

Nişasta bazlı filmlerin su bariyeri özellikleri genellikle su buharı iletim hızı (WVTR) ve su buharı geçirgenliği (WVP) cinsinden ifade edilmektedir. Hem WVTR hem de WVP, ASTM E-96-95 gravimetrik analiz yöntemiyle belirlenebilmektedir [25]. Bu yöntemde Biyoplastik örnekler, higroskopik bir madde (CaCl_2 gibi) içeren bir kapsülün veya alüminyum geçirgenlik kutularının açıklığı üzerine yerleştirilerek sistemin geri kalanı su difüzyonunun yalnızca test örneği boyunca gerçekleşmesini sağlamak için parafin ile kapatılmaktadır. Daha sonra aynısı, sistemin zaman içindeki kütle kazancını ölçmek için 25

°C’de (%75 bağıl nemde) NaCl ile doymuş su içeren bir desikatöre yerleştirilmektedir [25]. Manyok nişastası filmlerine selüloz ve nişasta nanopartiküllerinin eklenmesinin WVP üzerine etkisi incelendiğinde su buharı geçirgenliğinin önemli ölçüde azaldığı, bunun da nem alımını, oksidasyonu ve mikrobiyal büyümeyi engelleyerek ilgili polimerin paketlenmiş ürünlerde kullanımı ile ürünün raf ömrünü uzatacağı rapor edilmiştir [25].

Nişasta bazlı filmlerin oksijen bariyeri özelliği, oksijen iletim hızı (OTR) ve oksijen geçirgenliği (OP) ile ifade edilmektedir. OTR ve OP genellikle bir oksijen geçirgenlik oranı analizörü kullanılarak ölçülür. Ölçüm işlemi, biyoplastik örneklerinin bir tarafta %21 oksijen konsantrasyonu ve diğer tarafta %98 taşıyıcı gaz nitrojen konsantrasyonu bulunan bir test odasına yerleştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Daha sonra nitrojen tarafındaki sensör, filmin nitrojen tarafına geçen oksijen miktarını ölçerek sonuç vermektedir. Yapılan çalışmalarda hidrokolloidlerin (ksantan zıncı gibi) eklenmesi, fil ayağı iplik nişastası filmlerinin OTR ve OP'sini azalttığı tespit edilmiş ve bunun nişasta molekülleri arasındaki boş alanın azalmasından kaynaklandığı düşünülmüştür [25].

2.5.5. Biyolojik Bozunabilirlik

Biyolojik bozunabilirlik; malzemelerin mantar, bakteri gibi mikroorganizmaların enzimatik aktivitesi tarafından çevresel koşullar altında bozunabilme yeteneğinin bir ölçüsü olarak tanımlanabilmektedir. Biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler aerobik koşullar altında CO₂ ve H₂O'ya dönüşürken anaerobik koşullar altında H₂ ve CH₄'e ayrışmaktadır. Nişasta bazlı filmlerin biyolojik olarak parçalanabilirliği genellikle toprak mikrobiyal topluluğu tarafından salınan CO₂ miktarının ve toprağa gömülme sırasındaki numunelerin nihai kütle kaybının ölçülmesiyle belirlenmektedir. Yapılan çalışmalar, nişastanın asetilasyon derecesinin artırılmasının, nişasta bazlı filmlerin daha iyi biyolojik olarak parçalanabilmesini sağladığı tespit edilmiştir [25].

Nişasta bazlı biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler için yukarıda belirtilen çeşitli karakterizasyon teknikleri ve yöntemleri Çizelge 2.5’te özetlenmiştir [25].

Çizelge 2.5. Biyolojik olarak parçalanabilen nişasta bazlı polimerlerin literatürdeki karakterizasyon teknik ve yöntemlerinin özeti [25].

ÖZELLİK	TANIM	TEST İNDEKSİ	METOT	ÇALIŞMA
Film Kalınlığı	Film numuneleri elektronik dijital mikrometre ile farklı konumlarda ölçülmüştür.	Film kalınlığı	Elektronik dijital mikrometre	Domene-Lopez ve arkadaşları (2019).
Morfoloji ve Mikroyapı	Numunelerin yüzeyi ince bir platin tabakası ile kaplanmış ve hızlandırılmış voltajda SEM mikrografları alınmıştır.	SEM mikrografları	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Reddy ve arkadaşları (2018)
	Film yüzeyleri, dokunma modunda çalışan bir Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile analiz edilmiştir.	AFM görselleri	Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	Domene-Lopez ve arkadaşları (2019).
	X-ışını kırınım (XRD) desenleri, Cu Ka radyasyonlu bir X-ışını kırınım ölçer (XRD) üzerinde gerçekleştirilmiştir.	X-ışını kırınım (XRD) desenleri	X-ışını kırınım ölçer (XRD)	Cheng ve arkadaşları (2019).
	Filmlerin transmisyon kızılötesi spektrumları bir FTIR spektrometresi ile elde edilmiştir.	İletim kızılötesi spektrumları	FTIR spektrometresi	Suriyatem, Auras, ve Rachtanapun (2018).

Mekanik Özellikler	Çekme testleri üniversal bir test makinesinde gerçekleştirilmiştir.	Çekme gerilimi-gerinim, çekme mukavemeti, kopmada gerinim	Üniversal test makinesi (UTM)	Dammak ve arkadaşları (2020).
	Film örneklerinin dinamik mekanik ölçümleri film uzatma modunda gerçekleştirilmiştir.	Depolama modülü E' , kayıp modülü E'' ve $\tan \delta = E''/E'$	Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA)	Malmir ve arkadaşları (2018).
	Film numuneleri düzgün bir mekanik test makinesi kullanılarak test edilmiştir.	Çekme mukavemeti, kopma uzaması ve elastik modül	Doku ölçer	Tavares, Campos, Mitsuyuki, Luchesi, ve Marconcini (2019).
Termal Özellikler	Filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime noktası (T_m) diferansiyel taramalı kalorimetri ile belirlenmiştir.	Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime noktası (T_m)	Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	Oleyaei, Zahedi, ve arkadaşları (2016).
	Numuneler inert N_2 ortamında belirli bir sıcaklık artışı oranında test edilmiştir.	Kütle kaybı ve ayrışma sıcaklığı	Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)	Usman, Hussain, Riaz, ve Khan (2016).

Su Bariyeri Özellikleri	Filmlerin su buharı iletim hızı (WVTR), bir su buharı iletim hızı test cihazı kullanılarak değiştirilmiş ASTM (1996) yöntemi kullanılarak gravimetrik olarak tahmin edilmiştir.	Su buharı iletim hızı (WVTR)	Su buharı iletim hızı test cihazı	Mohit ve arkadaşları (2020).
Oksijen Bariyeri Özellikleri	Filmlerin oksijen iletim hızı (OTR), bir oksijen iletim hızı analizörü tarafından bazı modifikasyonlarla ASTM'ye (2004) göre ölçülmüştür.	Oksijen iletim hızı (OTR)	Oksijen aktarım hızı (OTR)	Mohit ve arkadaşları (2020).
Biyobozunurluk	Üretilen CO ₂ miktarı, karbondioksit için bir emme kolonunun ve su (CaCl ₂) için bir emme kolonunun ağırlıkları ölçülerek periyodik olarak ölçülmüştür.	Üretilen CO ₂ miktarı	Ölçekli kompost deneyi	Dammak ve arkadaşları (2020).
	Film numuneleri toprağa gömülerek bir süre sonra topraktan çıkarılıp su ile temizlenip 45 °C'de kurutularak numunenin son kütle kaybı ölçülmüştür.	Kütle kaybı	Toprak gömme bozulma testi	Kaur ve arkadaşları (2019).

2.6. Nişasta Bazlı Biyoplastik Malzemelerin Geliştirilmesi Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

Günümüzde, çevresel sürdürülebilirlik ve plastik atıklarının azaltılması konularında artan endişeler, biyoplastik malzemelere yönelik ilgiyi önemli ölçüde arttırmıştır. Bu bağlamda nişasta bazlı biyoplastikler biyolojik olarak parçalanabilir ve geri dönüştürülebilir özelliklerinden dolayı çeşitli endüstrilerde önemli bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Nişasta bazlı biyoplastik malzemelerin geliştirilmesine yönelik mevcut araştırmaların genel bir bakışını sunmak ve yapılacak çalışma kapsamında yol haritası belirlemek adına literatür araştırması yapılmış ve yapılan bazı çalışmalar özetlenerek bu başlık altında paylaşılmıştır.

Cazón ve arkadaşlarının (2018) yaptığı çalışmada gıda ambalajlarında kullanılmak üzere selüloz bazlı biyoplastikler sentezlemiştir. Polivinil alkol ve gliserol kullanılan bu çalışmada sentezlenen kompozit malzemenin su adsorpsiyonu, mekanik özellikleri ve ışık geçirgenliği gibi parametrelerin nasıl etkilendiği analiz edilmiştir. Bu çalışma sonucunda biyolojik olarak parçalanabilen, gelişmiş mekanik özelliklere sahip ve su adsorplama kapasitesi artmış selüloz bazlı kompozit filmler elde edilmiştir. Polivinil alkol kompozit filmlerin dayanıklılığını arttırırken; gliserol konsantrasyonunun artması filmlerin dayanıklılığını azaltmaktadır. Ayrıca gliserolün doğrudan selüloz çözeltisine eklenmesi durumunda antiplastikleşme yönünde bir davranış sergilediği görülmüştür [7].

Özdemir ve Ramazanoğlu'nun (2019) çalışması gıda ambalajlarında kullanılabilir, biyokütle kaynaklı akıllı biyoplastik ve odun biyoplastik kompozitler üzerinedir. Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak buğday ve mısır nişastası tercih edilmiş, biyokompozit sentezi için de Kızılçam odununu kullanılmıştır. Sentezlenen polimerlerin su alma, suda çözünme ve yüzey pürüzlülüğü gibi parametreleri incelenmiştir. Sudaki çözünürlüğün sentez sırasında plastikleştirici olarak eklenen yağ miktarıyla ters orantılı olduğu tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün ise nişasta türüne bağlı olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur [11].

Pareta ve Edirisinghe'nin (2006) yaptığı çalışmada ise mısır nişastası, distile su ve etanol kullanılarak sentezlenen biyoplastiklerin elektrospreyleme yöntemiyle farklı kalınlıklarda hazırlanan örnekleri çözelti döküm tekniği ile hazırlanan örneklerle karşılaştırılmıştır. Seçilen bu yöntem ile sağlanan geniş yüzey alanı sayesinde sentez esnasında kullanılan çözücünün hızlı şekilde buharlaştığı ve film oluşum süresinin

kısalldığı görülmüştür. Ayrıca çözelti döküm tekniği ile hazırlanan örnekler göre tekdüze kalınlığa sahip filmlerin elde edildiği bu çalışmayla gösterilmiştir [23].

Salmoral ve diğerlerinin (2000) yürütmüş olduğu çalışmada ise yeni plastik malzemeler elde edilmesi amacıyla soya protein izolatu, soya tam unu, nohut izolatu ve nohut tam unu glikopolisakkarit, gliserol ve su kullanılarak sentez işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kalıplanmış numunelerin gerilme mukavemetleri, kopmadaki uzama yüzdeleri ve su emme potansiyelleri üzerinde çalışmalar sürdürülmüştür. Nohut izolatu sentezlenen örnekler içinde en düşük su emme ve en iyi mekanik özelliklere sahip olduğu kanıtlanmış borik asit eklendiğinde soya plastiklerinin su emme kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir [26].

Agustin ve arkadaşlarının (2014) yaptığı çalışmada nişasta bazlı biyoplastik malzemenin içerisine selüloz nanokristal dolgu maddesi takviye edilmiştir. Biyoplastik filmler çözelti dökümü yöntemiyle hazırlanmış olup mısır nişastası, damıtılmış su, gliserol ve selüloz nanokristal kullanılmıştır. Çalışmanın sonunda nişasta bazlı biyoplastiklerin nem direncinin selüloz nanokompozit ile arttığı ancak termal kararlılığın azaldığı tespit edilmiştir [27].

Hasan ve arkadaşlarının (2017) yaptığı çalışmada kitosan ve sarı kabak nişastasına hint yağı eklenerek biyoplastik malzeme sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kitosan ve sarı kabak nişastası asetik asit içerisinde çözülmekte ve ayrı ayrı hazırlanan bu numunelere hint yağı eklenmektedir. Bu çalışmanın amacı, kitosan ve nişasta bileşiminin çözücü adsorpsiyonuna, çekme mukavemetine ve biyolojik olarak parçalanabilirliğe etkisini incelemektir. Elde edilen biyoplastiklerin 20 günlük inkübasyonla biyolojik olarak parçalanabildiği, kitosan içeriği arttıkça çekme modülü değerinin arttığı, nişasta içeriğinin artmasının adsorpsiyon kapasitesini yükselttiği ortaya konmuştur [28].

Marichelvam ve arkadaşlarının (2019) yaptığı çalışmada paketleme uygulamalarında kullanılabilmesi ve biyolojik olarak parçalanabilmesi hedeflenen, farklı bileşimlerde mısır ve pirinç nişastasına gliserol, sitrik asit ve jelatin eklenerek termoplastik nişasta filmleri hazırlanmıştır. Çalışmanın sonucunda sitrik asit ilavesi malzemenin raf ömrünü ve mekanik özelliklerini iyileştirdiği, geleneksel plastik malzemelere göre daha iyi bir biyolojik parçalanabilirliğe sahip olduğu, yapılan test sonuçlarına göre mevcut alçak yoğunluklu polietilen ve yüksek yoğunluklu polietilen plastik torbaların yerini alabilecek bir alternatif olabileceği tespit edilmiştir [29].

Hartiati ve arkadaşlarının (2021) yaptığı çalışmada rastgele blok tasarımı kullanılarak en iyi biyoplastik sentezlenebilecek polisakkarit karışımının oranının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda nişasta:glukomannan, nişasta:kitosan, nişasta:karragenan, nişasta:aljinat kullanılarak 36 farklı deney seti hazırlanmıştır. Biyoplastik kompozitlerin hazırlanması aşamasında gliserol, çinko oksit ve sirke kullanılmıştır. Sonuçlar incelendiğindeyse polisakkarit karışımının oranının, çekme mukavemeti, kopma uzaması, Young modülü, su buharı iletim hızı (WVTR) ve şişme üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu, ancak biyolojik bozunma süresi üzerinde hiçbir etkisi olmadığını göstermiştir. En iyi sonuçlar nişasta:karragenan = 25:75 karışım oranına sahip biyoplastik kompozitlerde elde edilmiştir [30].

Gujar ve arkadaşları (2014) nişasta bazlı biyoplastiklerin mekanik ve nem emme özellikleri üzerinde plastikleştirici olarak gliserolün etkisini incelemiştir. Mısır nişastası, deiyonize su, asetik asit çözeltisi (sirke) ve değişen miktarlarda gliserol kullanılarak biyoplastik sentezi yapılmıştır. Çalışmanın sonunda gliserol miktarı arttıkça çekme mukavemeti ve nem içeriğinde azalma eğiliminin olduğu, yoğunluk durumunda ise bu eğilimin tersine döndüğü gözlemlenmiştir [31].

Sonawane ve arkadaşlarının (2021) gerçekleştirdiği çalışmada patates öğütülerek nişasta elde edilmiş, su, hidroklorik asit, gliserol ve sodyum klorür kullanılarak biyoplastik sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen biyoplastiklerin suda çözünürlüğü incelenmiş ve 48 saat güneşte kurutulan numunelerin suda çözünmediği tespit edilmiş ve alternatif bir paketleme malzemesi olarak kullanılabileceği sonucuna erişilmiştir [32].

Sultan ve Johari'nin (2017) yapmış olduğu çalışmada muz kabuğu ve mısır nişastası içeren biyoplastik film sentezlenmiştir. Kobiyopolimer olarak farklı derişimlerde mısır nişastası ile muz kabuğu kullanılarak biyopolimer filmler hazırlanmıştır. Sentez aşamasında hidroklorik asit, sodyum hidroksit, su ve gliserol kullanılmış, elde edilen filmler üzerinde dayanıklılık testleri ve karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda film mukavemetini arttırabilmek için sitrik asit eklenebileceği ve elde edilen nişasta formülasyonunun biyoplastik üretiminde alternatif bir yol olabileceği öngörülmüştür [33].

Singan ve Kang Chiang'ın (2017) yaptığı çalışmada hidroliz işleminden geçirilmiş patates, manyok ve mısır nişastalarından yapılan nişasta bazlı biyoplastik filmlerin emiciliği, granül şişme ve hidrofilisite davranışı açısından özellikleri incelenmiştir.

Nişasta hidrolizi için distile su ile patates nişastası, manyok nişastası ve mısır nişastasının her biri ve hidroklorik asit çözeltisi ile karıştırılmış ardından karışım karıştırılarak ısıtılmıştır. Karışım soğuduktan sonra çökeltme için etanol eklenmiş ve sodyum karbonat ile nötrale edilmiştir. Çöken nişasta süzölerek kurutulmuş ve tek tip tanecik boyutuna gelmesi için öğütölmüştür. Hidrolize nişasta, distile su, gliserol ve sirkenin uygun oranda karıştırılmasıyla biyoplastik film yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda düşük amiloz içeriği nedeni ile hidrolize manyok biyoplastik filmin yoğunluğunun yanı sıra yüksek su adsorpsiyonuna sahip olduğu tespit edilmiştir [34].

Tamara ve arkadaşlarının (2020) yaptığı çalışmada manyoktan nişasta elde edilerek deiyonize su ve değişken hacimli sorbitol kullanılarak biyoplastik sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca nişasta/karboksimetil selölöz kullanılarak biyoplastik sentezi de sorbitol varlığında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen biyoplastiklerin SEM, FTIR ve XRD özelliklerinin yanı sıra kalınlık, çekme mukavemeti, kopma uzaması, suya ve aside karşı dayanıklılık özellikleri de incelenmiştir. Çalışmanın sonunda nişasta/karboksimetil selölöz bazlı biyoplastiklerin nişasta bazlı biyoplastiklerden daha iyi mekanik özelliklere ve biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahip olduğu ve sorbitol ilavesinin, nişasta bazlı biyoplastiklerin özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir [35].

Suryanto ve arkadaşlarının (2019) yaptığı çalışmada ekstrüzyon işleminde elde edilen biyoplastik manyok nişastasının mekanik özellikleri üzerinde kappakaragenanın etkisini anlamak üzerinedir. Sentez için gliserol ve damıtılmış su kullanılmış, değişken miktarlarda karagenan eklenerek çözelti hazırlanmıştır. Çözelti önce sıcak bir plaka üzerinde ısıtılarak jelleştirilmiş akabinde tek vidalı bir ekstrüdere beslenerek biyoplastikler nihai haline getirilmiştir. Çalışmanın sonunda nişasta bazlı biyoplastiklerin iine eklenen karagenanın biyoplastiğin elastik modölünü ve gerilme mukavemetini arttırdığı ve karagenan miktarının artması ile mekanik mukavemetin de arttığı tespit edilmiştir [36].

Darshan ve arkadaşlarının (2014) yaptığı çalışmada döküm yöntemi kullanılarak nişasta, gliserol ve su kullanılarak hazırlanmış ve oda sıcaklığında hava ile kurumaya bırakılmıştır. Bu çalışmada geliştirilen plastik filmler, kirlenmiş topraktan izole edilen mikroorganizma aracılığıyla biyolojik olarak parçalanabilirliği açısından test edilmiş ve sentetik plastikte karşılaştırılmıştır. Sentezlenen filmlerin mikrobiyal bozunması incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; nişasta bazlı plastikte toprak

mikroorganizması tarafından %58 bozunma görülürken sentetik plastikte kısmi bozunma gözlemlenmiştir [37].

Santana ve arkadaşlarının (2017) yaptığı çalışmada jak meyvesi ve gliserol kullanılarak döküm yöntemiyle biyoplastik sentezi yapılmıştır. Elde edilen biyoplastikler renk, mekanik özellikler, çözünürlük, su buharı geçirgenliği (WVP), morfoloji ve hidrofobik etkileşimin serbest enerjisi açısından karakterize edilmiştir. Elde edilen Taramalı Elektron Mikroskobu görüntülerinde jelatinize edilmemiş nişasta granüllerinin varlığı görülmüştür. Nişastanın tam jelleşmesini sağlamak için biyopolimer üretimi için ısıtma süresi artırılması gerektiği tespit edilmiştir. Gliserolle plastikleştirilmiş biyopolimerlerin hidrofobik olduğu, tüm optik özelliklerin nişasta konsantrasyonundan etkilendiği, nişasta konsantrasyonunun artmasıyla opaklığın arttığı ve renk farklılığı görüldüğü, diğer nişasta kaynaklarından sentezlenen biyoplastiklerle kıyaslandığındaysa düşük bir gerilme mukavemetine sahip olduğu bu çalışmanın sonunda tespit edilmiştir [38].

Ateş ve Kuz'un (2020) yaptığı çalışmada gliserin, hidroklorik asit ve su varlığında mısır nişastası ile biyoplastik sentezlemiş ve ambalaj sektöründe kullanılmak üzere titanyum dioksit (TiO_2), nanokil ve karbon fiber mikroeletrot (CMFE) kullanarak nanokompozitler hazırlanmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyonunda mekanik testlerin yanı sıra FTIR-ATR, TGA-DTA, SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar gıda ambalaj endüstrisinde biyoplastik/CFME veya TiO_2 veya nanokil nanokompozitlerin kullanılabilir olduğunu göstermiştir [39].

Mali ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yam nişastası ve gliserol ile çözelti döküm yöntemi kullanılarak biyoplastik sentezi yapılmış ve sentezlenen filmlerin mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir [40]. Gliserol ve nişasta derişimi değiştirilmiş biyoplastiklerin özelliklerinin ve film kalınlıklarının değiştiği bu çalışmada görülmüştür. Gliserol miktarının artması ile esnekliği artan filmlerin yüksek delinme mukavemetine sahip olduğu; nişasta konsantrasyonunun artmasının camsı geçiş sıcaklığını yükselttiği bu çalışmada görülmüştür [40].

Sahari ve arkadaşları şeker palmiye nişastası ve farklı oranlarda gliserol kullanarak biyoplastik sentezini gerçekleştirmiştir [41]. Sentezlenen biyoplastikler üzerinde termogravimetrik analiz, mekanik özelliklerin anlaşılabilmesi için mekanik testi, fonksiyonel grupların tespiti için spektroskopik analiz ve kırılma yüzeyleri morfolojisinin görülebilmesi için mikroskopik yöntemler kullanılmıştır. Gliserol konsantrasyonu

arttığında camsı geçiş sıcaklığının azaldığı, mekanik özelliklerin en iyi sonuçları verdiği, gliserol konsantrasyonunun artması ile su emiliminin azaldığı görülmüştür. Yapılan bu çalışmanın sonucunda gliserol konsantrasyonunun malzemenin özelliklerini değiştirdiği kanıtlanmıştır [41].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Yerel bir marketten “Yazgan” markasının mısır nişastası, “İnci” markasının buğday nişastası, “Fıçı” markasının üzüm sirkesi (asetik asit) temin edilmiştir. Gliserol (92,10 g/mol); Atabay Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.’den (Türkiye) temin edilmiştir. Sorbitol (182,17 g/mol) ise BDH Chemicals Ltd’den (İngiltere) temin edilmiştir. Ürünün kompostlanabilirliğini test etmek amacıyla kullanılan çiçek toprağı “Safran” markasının olup yine yerel bir marketten temin edilmiştir.

3.2. Nişasta Bazlı Biyoplastiklerin Sentezi

Biyoplastiklerin sentezi için mısır ve buğday nişastası kullanılmıştır. Oda sıcaklığı koşullarında 5 g buğday nişastası hassas terazide tartılmış ve sentezin gerçekleştirileceği beherin içerisine aktarılmıştır. Ayrı bir beherde ise 30 mL distile su, 2 mL üzüm sirkesi ve seçilen çapraz bağlayıcı ajan karıştırılarak nişasta içeren beher içerisine dökülmüştür. Çapraz bağlayıcı ajan olarak gliserol ve sorbitol seçilmiştir. Gliserolün miktarının biyoplastik üzerindeki etkisini görebilmek için 1 mL ve 5 mL gliserol içeren iki ayrı buğday nişastası içeren biyoplastik sentezi yapılmıştır. Sorbitol kullanılarak sentez yapılmak istendiğinde öncelikle 1M çözelti hazırlanmış ardından sorbitol miktarının biyoplastik üzerindeki etkisini görebilmek için 1 mL ve 5 mL sorbitol içeren iki ayrı buğday nişastası içeren biyoplastik sentezi yapılmıştır. Aynı işlem adımları mısır nişastası için de gerçekleştirilmiş olup çapraz bağlayıcı içeren sekiz farklı örnek sentezi yapılmıştır.

Biyoplastik malzemelerin hammaddesi olarak kullanılacak malzemelerin miktarı Gujar ve arkadaşlarının (2014) gerçekleştirmiş olduğu çalışmadan yola çıkılarak belirlenmiştir [31]. Sentez aşamasında da Sonawane ve arkadaşlarının (2021) yapmış olduğu çalışma referans alınmış ve jelleşmenin görüldüğü sıcaklıkta sentez ısıtma durdurulmuştur [32]. Cam baget yardımıyla homojen bir görüntü elde edilene dek çözelti karıştırılmış daha sonra 30 °C’de ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırma metoduyla 10 dakika boyunca ısıtılmıştır. Jelleşmenin görülmesiyle birlikte deney durdurulmuştur. Çözelti döküm yöntemi ile biyoplastik filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan biyoplastikler oda sıcaklığında 7 gün kurutulmuştur. Nişasta bazlı biyoplastiklerin sentez prosedürü Şekil 3.1.’de gösterilmektedir.

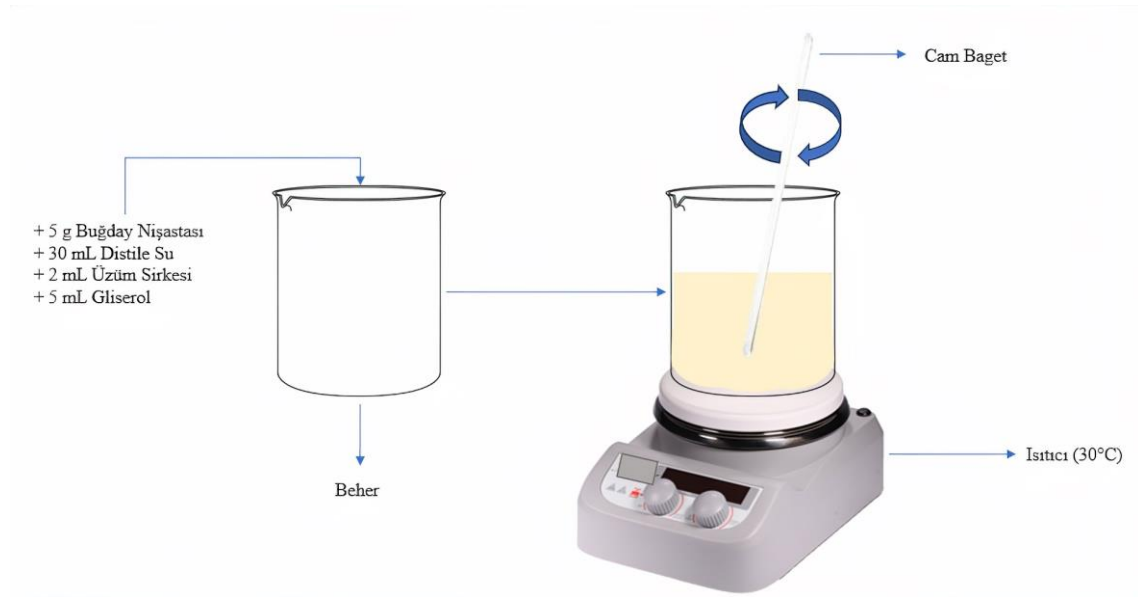
Çapraz bağlayıcı ajanların biyoplastik üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için gliserol ve sorbitol içermeyen altı farklı örnek hazırlanmıştır. Bu örneklerde 30 mL su, 30 mL sirke ve 30 mL su ile birlikte 2 mL sirke ile üç ayrı örnek olacak şekilde biyoplastik sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem hem mısır hem de buğday nişastası için tekrarlanmıştır. Sentez şartları çapraz bağlayıcı içeren örneklerle aynı olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan nişasta türü ve çapraz bağlayıcı ajan seçimine göre örnekler kodlanmıştır. Kullanılan plastikleştirici türü, miktarı ve örnekler için belirlenen kısaltmalar Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen örneklerde kullanılan plastikleştirici türü ve miktarı.

NİŞASTA KAYNAĞI	PLASTİKLEŞTİRİCİ TÜRÜ VE MİKTARI	ÖRNEK ADI
Mısır Nişastası	30 mL Su	MW
Mısır Nişastası	30 mL Sirke	MV
Mısır Nişastası	30 mL Su + 2 mL Sirke	MWV
Buğday Nişastası	30 mL Su	BW
Buğday Nişastası	30 mL Sirke	BV
Buğday Nişastası	30 mL Su + 2 mL Sirke	BWV
Mısır Nişastası	1 mL Gliserol	MG1
Mısır Nişastası	5 mL Gliserol	MG5
Mısır Nişastası	1 mL Sorbitol	MS1
Mısır Nişastası	5 mL Sorbitol	MS5
Buğday Nişastası	1 mL Gliserol	BG1
Buğday Nişastası	5 mL Gliserol	BG5
Buğday Nişastası	1 mL Sorbitol	BS1
Buğday Nişastası	5 mL Sorbitol	BS5

Buğday nişastası ve 5 mL gliserol kullanılarak hazırlanan BG5 numunesinin hazırlanma prosedürünün şematik gösterimi Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. BG5 numunesinin hazırlanma prosedürünün şematik gösterimi.

3.3. Nişasta Bazlı Biyoplastiklerin Karakterizasyonu

Geçekleştirilen polimer sentezleri sonrasında çapraz bağlayıcı ajan miktarının biyoplastikler üzerindeki etkisinin tespit edilebilmesi için yapısal, termal, morfolojik ve çevresel testler altındaki davranışları üzerine çalışılmıştır.

3.3.1. FTIR Spektroskopisi

Sentezlenen polimer örneklerinin FTIR spektrumları PerkinElmer ATR Two spektrometresi ATR modunda kullanılarak elde edilmiştir. Spektrumlar 4 cm^{-1} çözünürlükle, 16 tarama sonucunda elde edilmiştir.

3.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen biyoplastik örneklerinin ısı davranışları, TA Instruments Q600 SDT termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmiştir. Analizler, N_2 atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 25 ile 500°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Mekanik Testler

Gliserol ve sorbitol ile hazırlanan örneklerin mekanik testleri Zwick Z010 ile gerçekleştirilmiştir. 1 kN load cell ile 0,05 N ön yük uygulanmış örnekler 50 mm/dk çekme hızıyla yaylı çeneler ile çekilerek test edilmiştir.

3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sentezlenen polimer örneklerinin morfolojik analizleri Tescan GAIA3+Oxford XMax 150 EDS cihazında altın ile kaplama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Şişme Testi

Çapraz bağlayıcı ajan içeren Polimer örneklerinin şişme davranışlarının analiz edilebilmesi için 3 tekrarlı olacak şekilde örnek hazırlanmış ve 15 ml su içerisinde örneğin zamana bağlı şişme oranı tespit edilmiştir.

3.3.6. Çevresel Testler

Sentezlenen biyoplastiklerin doğada bozunma durumunu incelemek adına örnekler toprağa ve suya gömülmüştür. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.6.1. Toprakta Bozunma Testi

Yerel bir marketten temin edilen çiçek toprağının 30 gramı; 100 ml hacme sahip bir kabın zeminine aktarılmış ve üzerine gliserol ve sorbitol ile hazırlanan örnekler konulmuştur. Örneklerin üzerine 5 gram toprak eklenerek gömme işlemi tamamlanmıştır. Örnekler toprakla direkt temas halindedir. Ardından haftalık tartım sonuçları kaydedilerek örneğin ne kadar sürede bozunduğu üzerinde çalışmalar yürütülmüştür.

3.3.6.2. Suda Bozunma Testi

Gliserol ve sorbitol ile hazırlanan örnekler 100 ml hacme sahip bir kabın tamamı su doldurulduktan sonra suyun içerisinde bırakılarak bozunma davranışı izlenmiştir. Ardından haftalık tartım sonuçları kaydedilerek örneklerin su içerisindeki şişme davranışları ve bu davranışların suda bozunma üzerine etkisi incelenmiştir.

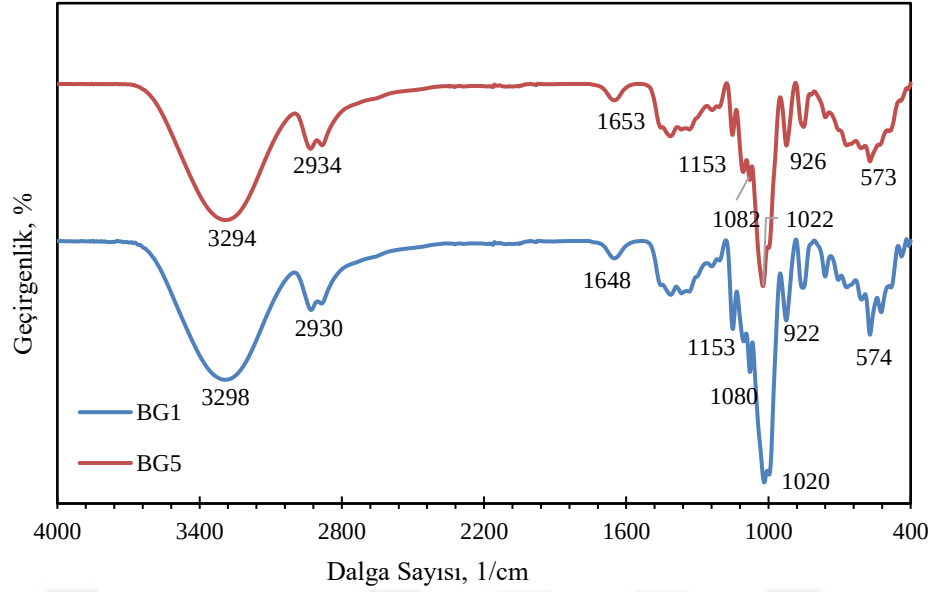
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. FTIR Analizleri

Termoplastik nişastanın sentezlenmesi sırasında mısır ve buğday nişastası kullanılmış; sorbitolün ve gliserolün değişen miktarlarda eklenmesiyle biyoplastikler çözelti döküm yöntemiyle sentezlenmiştir. Literatür araştırmalarında tespit edildiği üzere; geniş bir spektrumda nişasta (patates, manyok, mısır, muz kabuğu vb.) ve plastikleştirici (gliserol, sorbitol, su vb.) kaynağı kullanılarak elde edilen biyoplastiklerin FTIR spektrumları incelenmiştir. Nişastanın yapısında bulunan amiloz ve amilopektin sebebiyle yapılan çalışmalarda $572-924\text{ cm}^{-1}$ aralığında nişasta piranoz halkası titreşimi olduğu görülmüştür [40]. Termoplastik nişasta ve farklı katkı maddeleri eklenen nişasta bazlı biyoplastikler üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde $3277-3300\text{ cm}^{-1}$ aralığında OH grubu gerilmesi görülmektedir [41,42]. 1414 cm^{-1} [40] ve 1423 cm^{-1} aralığında -COO- piklerinin varlığı literatürde tespit edilmiştir [44]. $2875-2914-2936\text{ cm}^{-1}$ aralığında CH grubu gerilme titreşimi görülmektedir [40,42]. $1148-1153\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-O(H) grubuna ait gerilme piki görülürken [40,42] $993-1012\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-O-C gerilme titreşimi görülmüştür [45].

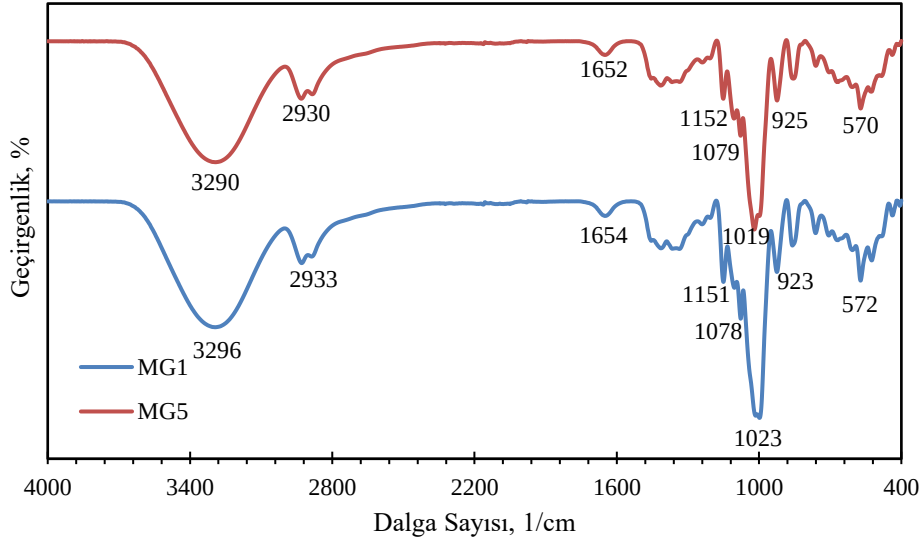
Çalışma sırasında kullanılan ham maddeler ve içerisinde gliserol ve sorbitol olmayan (su, sirke, su ve sirke) kullanılarak sentezlenen örnekler için Ek 1 bölümünde verilmiştir. Bu örneklerde karşılaşılan titreşimler de literatürle uyumlu bulunmuştur [40-43]. Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilen ve çalışma sırasında sentezlenen biyoplastiklerin FTIR spektrumları incelendiğinde nişasta piranoz halkası titreşimi görülmektedir.

Şekil 4.1'de BG1 ve BG5 numunelerinin FTIR spektrumları gösterilmiştir. BG1 örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 1020 cm^{-1} C-O-C ve 1153 cm^{-1} C-O(H) gerilme piki görülmektedir. 1648 cm^{-1} 'de amorf bölgede absorplanan suyun varlığını gösterir pik mevcuttur. 2930 cm^{-1} 'de C-H gerilme piki görülmektedir. 3298 cm^{-1} 'de O-H piki görülmektedir [40-46]. BG5 örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 1022 cm^{-1} C-O-C ve 1153 cm^{-1} C-O(H) gerilme piki görülmektedir. 1653 cm^{-1} 'de amorf bölgede absorplanan suyun varlığını gösterir pik mevcuttur. 2934 cm^{-1} 'de C-H gerilme piki görülmektedir. 3294 cm^{-1} 'de O-H piki görülmektedir [40-46].



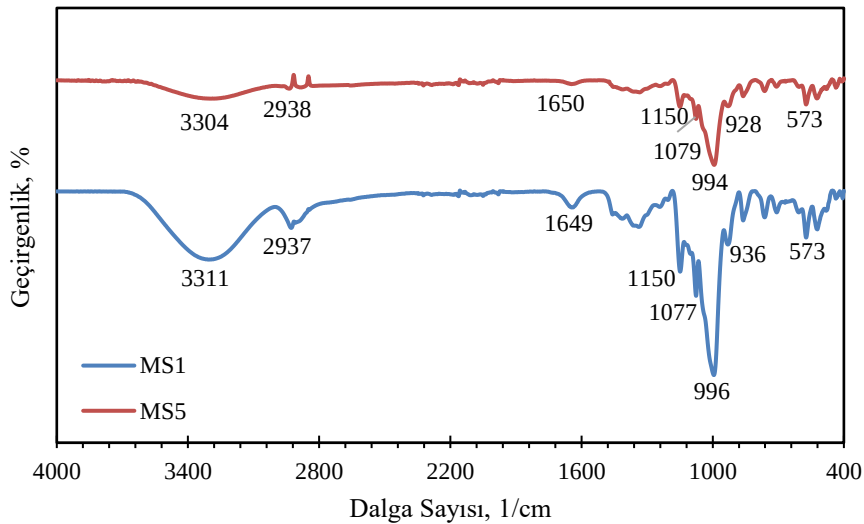
Şekil 4.1. BG1 ve BG5 numunesinin FTIR spektrumları.

Şekil 4.2’de MG1 ve MG5 numunelerinin FTIR spektrumları gösterilmiştir. MG1 örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 1023 cm^{-1} ’de C-O-C ve 1151 cm^{-1} ’de C-O(H) gerilme piki görülmektedir. 1654 cm^{-1} ’de amorf bölgede absorplanan suyun varlığını gösterir pik mevcuttur. 2933 cm^{-1} ’de C-H gerilme piki görülmektedir. 3296 cm^{-1} ’de O-H piki görülmektedir [40-46]. MG5 örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 1019 cm^{-1} ’de C-O-C ve 1152 cm^{-1} ’de C-O(H) gerilme piki görülmektedir. 1652 cm^{-1} ’de amorf bölgede absorplanan suyun varlığını gösterir pik mevcuttur. 2930 cm^{-1} ’de C-H gerilme piki görülmektedir. 3290 cm^{-1} ’de O-H piki görülmektedir [40-46]. Sentezlenen polimerlerde gliserol oranı arttığında daha yoğun olan hidrofilik eğilime sahip olduğu görülmüştür [47].



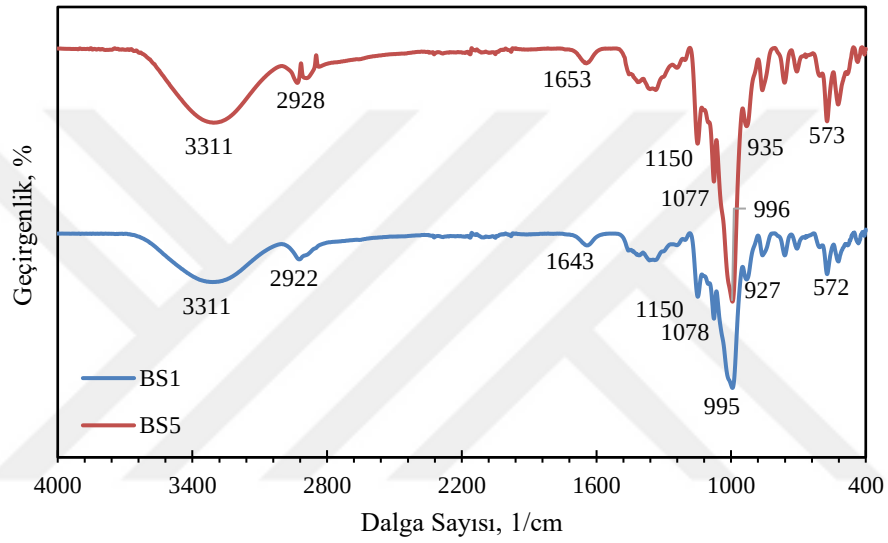
Şekil 4.2. MG1 ve MG5 numunesinin FTIR spektrumları.

Şekil 4.3'te MS1 ve MS5 numunelerinin FTIR spektrumları gösterilmiştir. MS1 örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 996- 1077-1150 cm^{-1} 'de C-O gerilme piki görülmektedir. 1649 cm^{-1} 'de kristal olmayan bölgede emilen suyun varlığını gösterir pik mevcuttur. 2937 cm^{-1} 'de C-H gerilme piki görülmektedir. 3311 cm^{-1} 'de O-H piki görülmektedir [40-46]. MS5 örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 994- 1079-1150 cm^{-1} 'de C-O gerilme piki görülmektedir. 1650 cm^{-1} 'de kristal olmayan bölgede emilen suyun varlığını gösterir pik mevcuttur. 2938 cm^{-1} 'de C-H gerilme piki görülmektedir. 3304 cm^{-1} 'de O-H piki görülmektedir [40-46].



Şekil 4.3. MS1 ve MS5 numunesinin FTIR spektrumları.

Şekil 4.4'te BS1 ve BS5 numunelerinin FTIR spektrumları gösterilmiştir. BS1 örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 995- 1078-1150 cm^{-1} 'de C-O gerilme piki görülmektedir. 1643 cm^{-1} 'de kristal olmayan bölgede emilen suyun varlığını gösterir pik mevcuttur. 2922 cm^{-1} 'de C-H gerilme piki görülmektedir. 3311 cm^{-1} 'de O-H piki görülmektedir [40-46]. BS5 örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 996- 1077-1150 cm^{-1} 'de C-O gerilme piki görülmektedir. 1653 cm^{-1} 'de kristal olmayan bölgede emilen suyun varlığını gösterir pik mevcuttur. 2928 cm^{-1} 'de C-H gerilme piki görülmektedir. 3311 cm^{-1} 'de O-H piki görülmektedir [40-46].



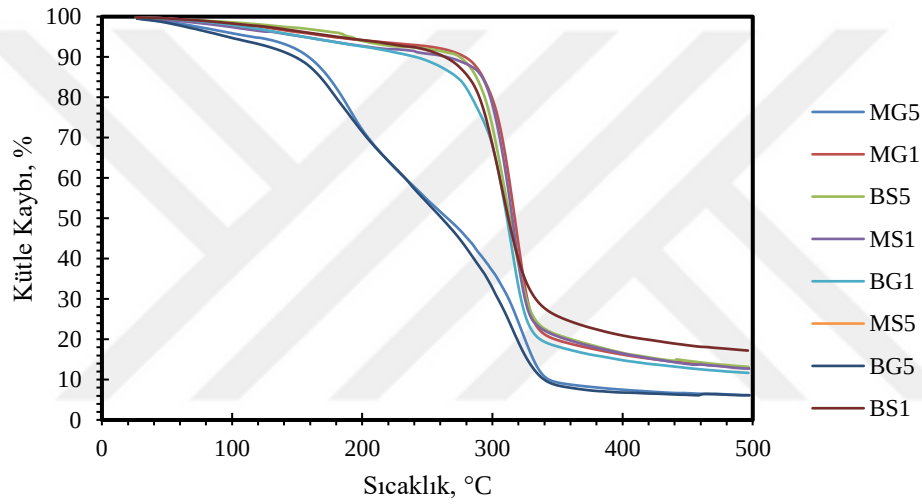
Şekil 4.4. BS1 ve BS5 numunesinin FTIR spektrumları.

4.2. Termogravimetrik Analizler (TGA)

Mısır ve buğday nişastası kullanılarak sentezlenmiş biyoplastik örnekleri için termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz azot ortamında 10°C/dk ısıtma hızında 25 ile 500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Nişasta kaynaklarının ve sentezlenen örneklerin termogramları Ek 2'de sunulmuştur. Buna göre hammadde olarak kullanılan buğday ve mısır nişastasında yaklaşık olarak %10 oranında su olduğu görülmüştür. Her iki hammadde kaynağında da yaklaşık 280-290 °C aralığındaki kütle kaybı tespit edilmiştir. Bu sıcaklık nişastanın bozunma sıcaklığıdır ve bu sıcaklık literatür ile uyumludur [48]. Bu sıcaklıklarda buğday nişastasının yaklaşık %70, mısır nişastasının ise yaklaşık %80 kütle kaybına sahip olduğu görülmüştür. İçerisinde çapraz bağlayıcı ajan barındırmayan örneklerin kütle kaybı eğrilerinin ise birbirine oldukça benzer olduğu görülmüştür. Sadece sirke kullanılarak sentezlenen BV ve MV örnekleri incelendiğinde

termal bozunmanın daha yumuşak bir eğriye sahip olduğu görülürken sadece su kullanılarak hazırlanan BW ve MW örneklerinde daha keskin bir termal bozunma eğrisi dikkat çekmektedir. Su ve sirke kullanılarak sentezlenen BWV ve MWV örneklerinde bu eğri sadece su ve sadece sirke kullanılan örneklerin nispeten ara formu olarak görülmektedir.

Sorbitol ve gliserol içeren MS1, MS5, BS1, BS5, MG1, MG5, BG1 ve BG5 örneklerine ait kütle kaybı eğrileri toplu olarak Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. Kütle kaybı eğrileri incelendiğinde BG5 ve MG5 numunelerine ait kütle kaybı eğrilerinin birbirine benzer ve çapraz bağlayıcı ajan içeren diğer örneklerin kütle kaybı eğrilerinin davranışlarından kısmen farklı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5. Çapraz bağlayıcı ajan içeren örneklerin termogramı.

Çapraz bağlayıcı ajan içere örneklerin deney sonunda (500 °C sıcaklıkta) kalan kütleleri Çizelge 4.1.'de sunulmuştur. Şekil 4.5.'te de görüldüğü üzere deney sonunda gliserol konsantrasyonu yüksek olan numunelerdeki kütle kaybı diğer örneklerle kıyasla daha fazladır.

Çizelge 4.1. Çapraz bağlayıcı ajan içeren örneklerin deney sonunda 500 °C sıcaklıkta kalan % kütle miktarları.

ÖRNEK ADI	TGA ANALİZİ SONUCUNDA KALAN KÜTLE (%)
MG1	%12,91
MG5	%6,11
MS1	%12,72
MS5	%8,15
BG1	%11,67
BG5	%6,15
BS1	%17,21
BS5	%13,17

Sentezlenen biyoplastiklerin ısıtılması sonucunda moleküler yapı bozulmuştur. Sentez esnasında kullanılan çapraz bağlayıcı ajanların kaynama noktası 100 °C'nin üzerindedir. Bu nedenle yaklaşık 20 °C'den başlayarak 100 °C'nin altındaki kütle kaybının örneklerdeki su içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir [49].

Ayrıca örneklerin FTIR spektrumlarında bağlı su ihtiva ettiği tespit edilmişti. Kristal suyunun buharlaşma sıcaklığının normale göre biraz daha yüksek olması sebebiyle termogramlardan da yola çıkılarak yaklaşık 125 °C 'ye kadar yapıdan kristal suyun da uzaklaştığı düşünülmüştür. Ayrıca gliserol içeren örneklerde (MG1, MG5, BG1, BG5) 125-290 °C aralığındaki kütle kaybının gliserolün buharlaşması ile ilgili olduğu düşünülmüştür [50]. Yine örnekler içerisinde (BG5 ve MG5 numuneleri hariç) yaklaşık 280-290 °C'den itibaren yaklaşık olarak %70-80 oranında keskin bir kütle kaybı görülmüştür. Bu sıcaklık nişastanın da bozunmaya başladığı sıcaklıktır. Bu sıcaklıklarda bozunma olduğu düşünülmektedir. BG5 ve MG5 numuneleri ayrıca incelendiğindeyse başlangıçta diğer örneklerde olduğu gibi yaklaşık 125 °C'ye kadar su kaybı olduğu ancak diğer örneklerden farklı olarak 125 °C – 340 °C aralığında gliserolün yapıdan uzaklaşmasıyla eş zamanlı olarak bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür. Yine bu örneklerde nihai kütle kaybının diğer örneklerle kıyasla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Gliserol miktarındaki artışın termal bozunma oranını arttırdığı görülmüştür [49]. Benzer durum sorbitol içeren MS1, MS5, BS1, BS5 örnekleri için de geçerlidir. Bu örneklerde

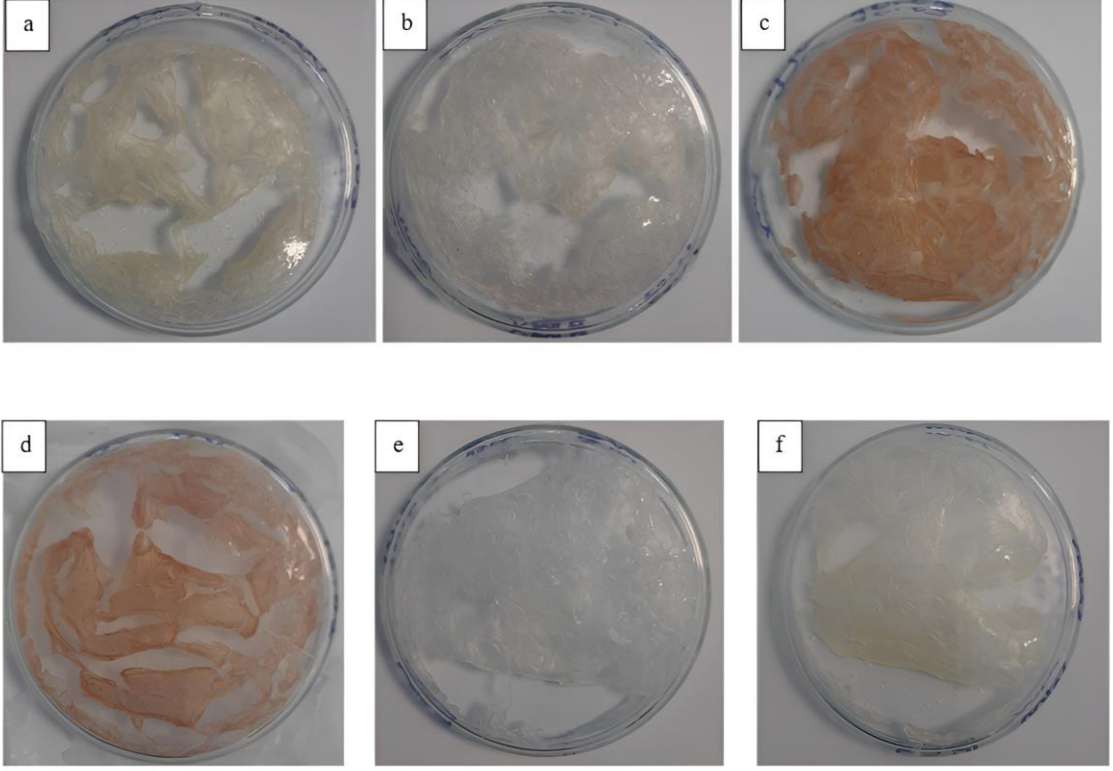
de başlangıçta suyun uzaklaşması sebebiyle kütle kaybı görülmüş ardından yaklaşık 300 °C'den itibaren yaklaşık olarak %70-80 oranında keskin bir kütle kaybı görülmüştür. 300 °C- 350 °C aralığında bozunma olduğu düşünülmüştür.

Polioller hidrofilik özellikleri nedeniyle nişasta bazlı polimer sentezinde plastikleştirici ajan olarak yaygın kullanıma sahiptir. Plastikleştiriciler nişasta bazlı polimerlerde kırılabilirliği, moleküller arası kuvveti azaltır, camsı geçiş sıcaklığını düşürür, esnekliği ve polimerlerin zincir hareketliliğini artırır. Plastikleştiricilerin kullanımı ile nişastanın molekül zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının zayıflaması ve erime noktasının düşürülmesi mümkün hale gelmektedir [51].

Sentezlenen polimerlere gliserol ve sorbitol gibi plastikleştiriciler eklendiğinde maksimum bozunma hızı sıcaklığında kayma olduğu görülmüştür [51]. Buna göre plastikleştiricilerin hazırlanan biyopolimerlerin termal kararlılığını olumlu yönde etkilediği ve geliştirdiği söylenebilir [23, 38,45-48].

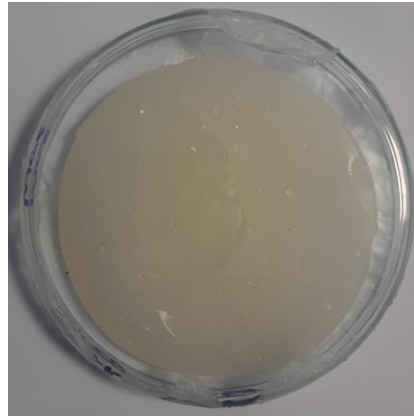
4.3. Mekanik Testler

Mısır ve buğday nişastası kullanılarak sentezlenen tüm örnekler petri kaplarına aktarılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Çapraz bağlayıcı ajanların mekanik özelliklere etkisini görmek için örnekler Zwick Z010 cihazında yaylı çeneler ile çekilerek test edilmiştir. Su, sirke ve su-sirke kullanılarak sentezlenen örneklerin kırılabilir olması sebebiyle mekanik testleri gerçekleştirilememiştir. Bahsedilen örneklerin kuruma sonrasındaki hali Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Mekanik testlere uygun olmayan numunelere ait görüntüler (a) MWV, (b) BWV, (c) MV, (d) BV, (e) BW, (f) MW.

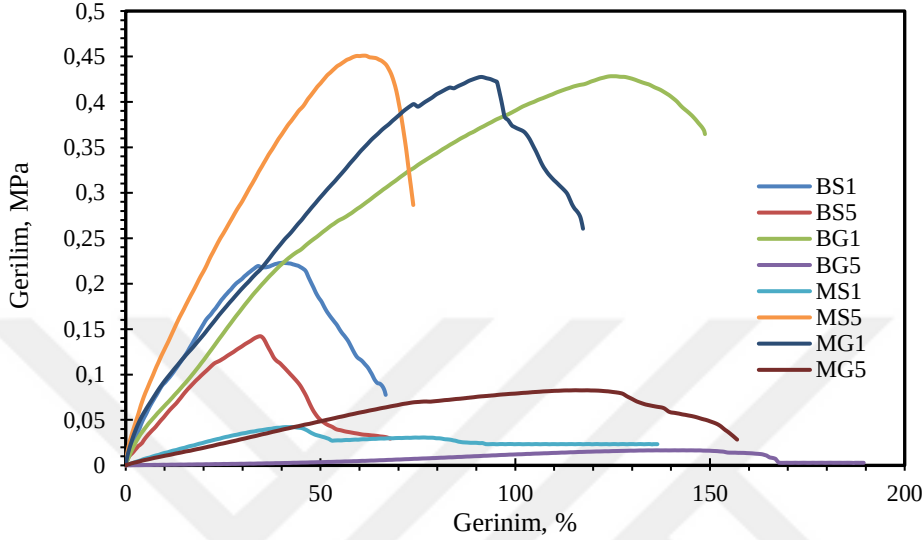
Sorbitol ve gliserol içeren örnekler ile mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Mekanik teste uygun örneklerden birinin kuruma sonrası hali Şekil 4.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Mekanik teste uygun olan MG5 numunesine ait görüntü.

İçerisinde gliserol ve sorbitol olmayan örneklerde görülen kırılmalar plastikleştiricilerin etkisini gözle görülür şekilde ortaya koymaktadır. İçerisinde plastikleştirici olmayan örnekler oldukça kırılgan bir yapıya sahipken plastikleştirici eklenmiş örnekler ise bu örneklerle kıyasla daha esnek ve daha az kırılgan bir yapıya sahiptir.

Çapraz bağlayıcı ajan içeren MS1, MS5, BS1, BS5, MG1, MG5, BG1 ve BG5 örnekleri teste uygun boyutlarda kesilmiş ve Zwick Z010 cihazında 1 kN load cell ile 0,05 N ön yük uygulanmış örnekler 50 mm/dk çekme hızıyla yaylı çeneler ile çekilerek test edilmiştir. Her bir örnek için birden fazla numune üzerinde işlem yapılmış ortalama sonuçlardan elde edilen gerilim-gerinim grafiği Şekil 4.8’de verilmiştir.



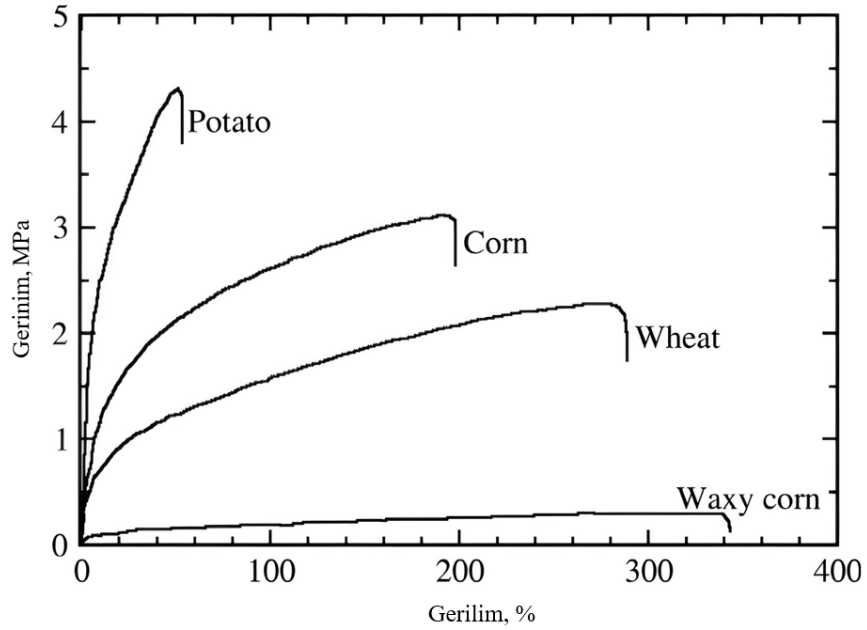
Şekil 4.8. MS1, MS5, BS1, BS5, MG1, MG5, BG1 ve BG5 örneklerinin mekanik test sonuçlarının ortalaması.

Bu grafiğe göre en iyi sonuçlar MS5, MG1 ve BG1 numuneleri için görülmüştür. Bu üç numunenin maksimum kuvvet değerleri yaklaşık 0,40-0,45 MPa aralığında olup birbirine oldukça yakındır.

Mali ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışmada film kalınlığı, gliserol ve nişasta konsantrasyonunun mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir [40]. Bu çalışmada düşük gliserol içeriği veya daha yüksek nişasta konsantrasyonuna sahip filmlerin daha yüksek delinme kuvvetine sahip olduğu görülmüştür. Plastikleştiricilerin delinme kuvvetini azalttığı daha önce yapılan bazı çalışmalarda da tespit edilmiştir. Diğer yandan gliserol ilavesinde nişasta zincirleri arasındaki yakınlığın azalması nişasta zincirlerinin daha kolay hareket etmesini sağlamaktadır. Yapılan bu çalışmada kalınlık ve gliserol konsantrasyonu arasındaki etkileşim, kopma sırasındaki gerinim üzerinde olumsuz bir etki göstermiştir [40].

Chale'at ve arkadaşlarının nişasta bazlı plastikler ile yaptığı çalışmada kullanılan nişasta kaynağının mekanik özellikler üzerinde etkisi olduğu ve buna göre farklı nişasta kaynakları ile sentezlenen biyoplastiklerin gerilim ve gerinim eğrilerinin de farklı olacağını göstermiştir. Bu çalışmada farklı nişasta kaynaklarına %30 gliserol ve %20 su

ilave edilerek mekanik testi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.9.'da gösterilmiştir [53].



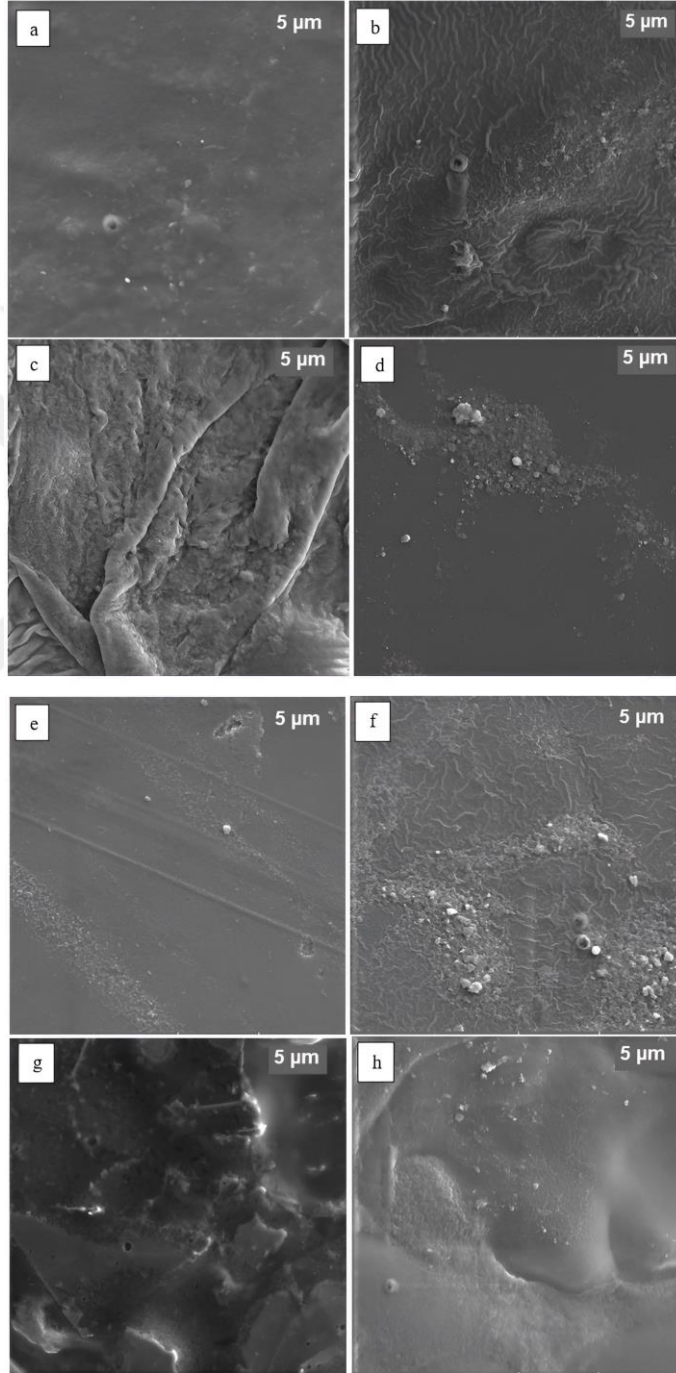
Şekil 4.9. Gliserol kullanılarak farklı nişasta kaynaklarıyla sentezlenen biyoplastiklerin mekanik test sonuçları [49].

Grafikte görülen bu belirgin fark; farklı nişasta kaynaklarının farklı oranlarda amilaz ve amilopektin içermesi ile ilgilidir. Bu çalışmada mısır nişastasından sentezlenen biyoplastiklerin buğday nişastasından sentezlenen biyoplastiklere kıyasla daha yüksek gerilme kuvveti ve daha az gerinim özelliği olduğu görülmektedir [53].

Yapılan ilk sentezlerde örneklerin jelleşme sırasında yapılarında kabarcıklaşma görülmesi ve kuruma sonrasında da hava kabarcıklarının örneklerden uzaklaşmadığı tespit edilmiştir. Bu durumun mekanik testler üzerinde olumsuz bir etkisi olacağından mekanik testler için sentezlenen tüm örnekler sentezlendikten sonra vakumlu etüvde oda sıcaklığı şartlarında 4 saat kurutularak oluşan mikrokabarcık yapısının önüne geçilmiştir. Ardından örnekler oda sıcaklığı koşullarında kurutulmaya devam edilmiştir. Ancak örneklerin kuruması aşamasında sentez aşamasında kullanılan sudan kaynaklı nemin uzaklaşma miktarı her örnek için aynı olmamıştır. Ayrıca örneklerin morfolojik olarak incelenmesi sonucunda mekanik test sonuçları iyi olan örneklerin yüzeylerinin diğer örneklerle kıyasla daha homojen olduğu da tespit edilmiştir.

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sentezlenen nişasta bazlı biyoplastik malzemelerin yüzeylerinin incelenmesi amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Çapraz bağlayıcı ajan içermeyen örneklerle Ek 3'te sunulmuştur. SEM analizi sonunda elde edilen mikrograflar Şekil 4.10.'da verilmiştir.

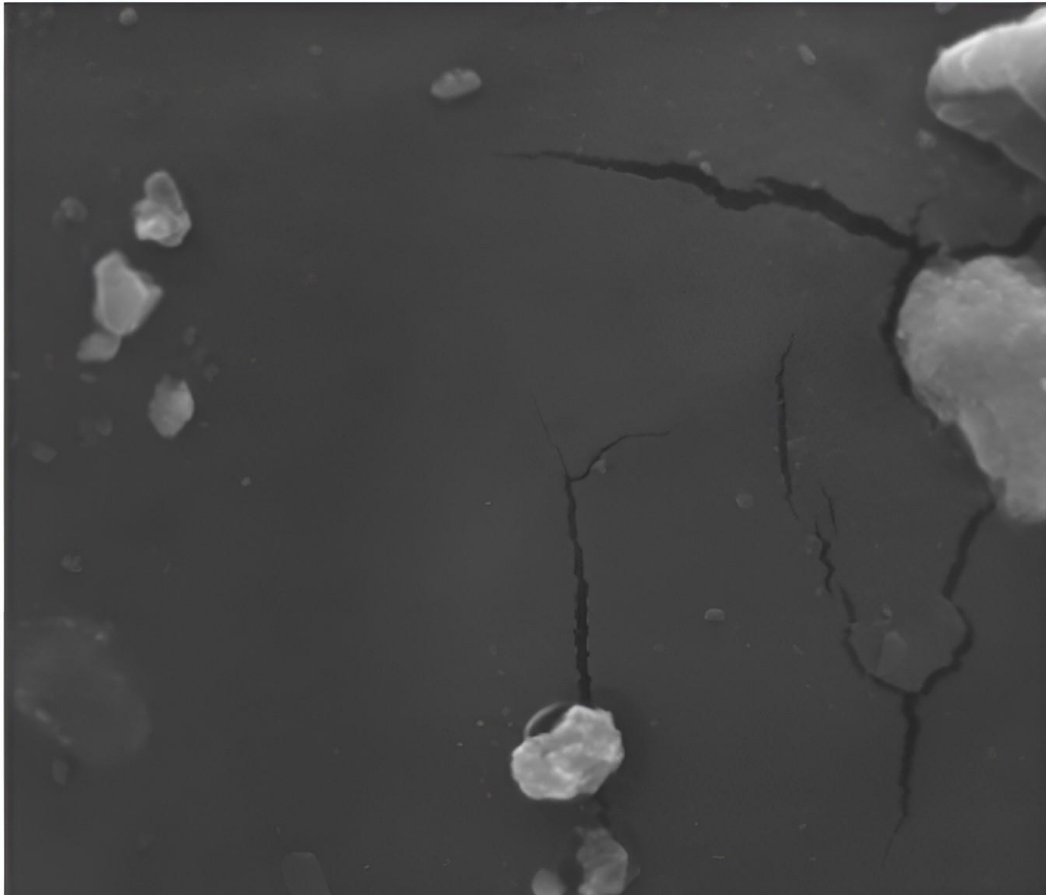


Şekil 4.10. Mekanik teste uygun örneklerin SEM mikrografları (a) BG1, (b) BG5, (c) MS1, (d) MS5, (e) MG1, (f) MG5, (g) BS1, (h) BS5.

BG1, MS5, MG1 ve BS5 örneklerinin diğer örneklerle kıyasla nispeten daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu mikrograflarda görülmüştür. Pürüzlü yapıların görülmesine nişasta ile birlikte kullanılan plastikleştirici malzeme arasındaki düşük arayüzey yapışmasının neden olmuş olabileceği; bunun da mekanik test üzerinde olumsuz etki yaratarak çekme mukavemetinin azalmasına sebep olabileceği düşünülmüştür [49].

Çapraz bağlayıcı ajan miktarının artması ile homojenitenin artması beklenmiştir. Sorbitol içeren örnekler için beklenen etki gerçekleşirken düşük miktarda gliserol içeren örneklerin; yüksek gliserol oranına sahip örneklerle kıyasla daha az dalgalı ve daha homojen görüntüleri olduğu dikkat çekmektedir. Yüksek oranda gliserol içeren biyoplastiklerde görülen bu dalgaların nişastadan kaynaklandığı ve bazı granüllerin yüzey üzerinde jelleşmeden kaldığı düşünülmüştür. Literatür çalışmalarında da benzer durumlarla karşılaşmıştır [39].

Çapraz bağlayıcı ajanların yüzeyde yarattığı olumlu etkiyi anlayabilmek adına sadece nişasta ve ile elde edilen biyoplastiğe ilişkin SEM görüntüsü Şekil 4.11.'da verilmiştir [35].



Şekil 4.11. Nişasta biyoplastiğinin SEM mikrografı [35].

Sadece nişasta ve su kullanılarak elde edilen biyoplastiğin yüzeyinde granüllere rastlanmış olup biyoplastik sentez sürecinde jelleşmenin tam olarak istenen şekilde olmadığı görülmüştür. Ayrıca kırılma yüzey alanları bariz şekilde belirgin olup bu örneğin mekanik özelliklerinin olumsuz etkileneceğini göstermektedir. Çatlak yayılımının az olması da bu çalışmada bileşenler arasındaki zayıf bağın göstergesi olarak nitelendirilmiştir [35]. Bu açıdan sentezlediğimiz örneklerin yüzeylerinde çatlak alanların tespit edilmemesi ve Şekil 4.11. ile kıyaslandığında daha homojen bir görüntü elde edilmesi gliserol ve sorbitolün nişasta üzerindeki olumlu etkilerini göstermektedir.

Mikrograflar incelendiğinde örneklerin neredeyse hepsinde yüzeyde oyuklar ve bazılarında da baloncuk yapıları tespit edilmiştir. Jelleşme sırasında karışımın aşırı viskoz olması ve döküm sonrasında oluşan baloncukların örneğin içinde hapsolması ve bazı alanlarda örneğe sıkışan bu havanın kuruma esnasında yüzeye çıkarak oyuk oluşturmaları nedeniyle bu durumun gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca mikrograflarda bazı nişasta granülleri görülmektedir. Bu da film oluşturma işlemi sırasında nişastanın tamamen jelleşmediği anlamına gelmektedir. Bilindiği üzere nişasta granüler yapıya sahip bir malzemedir ve içerdiği her bir granülün jelleşme kinetiği bir diğerinden farklıdır [38]. Bu sebeple nişastanın tamamen jelleşme süreci sabit bir sıcaklıkta değil bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir [38]. Yaptığımız çalışmada literatürde çalışılan şartlar (benzer sıcaklık ve nişasta kaynakları) tercih edilmiştir. Ancak ideal koşulların kullanıldığı deney sistemlerinde dahi jelleşmemiş granüllerin bulunması mümkündür [38].

Nişasta jel fazına plastikleştiricilerin eklenmesi nişasta granüllerinin şişmesine neden olmaktadır. Şişen nişasta arttığında nişasta yumuşayarak mekanik işlemlere karşı gösterdiği direnç azalmaktadır [36]. Nişastanın şişmesi ve jelleşmesi işleminde plastikleştirici kullanılsa da gliserol, sorbitol gibi çapraz bağlayıcı ajanların eklenmesiyle bu aşamada gecikmelerin olabileceği literatür çalışmalarıyla da kanıtlanmıştır. Bu durum seçilen nişasta kaynağının içerdiği amiloz ve amilopektin oranı ile ilgilidir. Çünkü amilopektinden zengin fraksiyonlar çözünmeden ve hasar görmeden yapı içerisinde kalabileceği için nişastanın çözünmesi tam olmayabilmektedir [38]. Yaygın kullanılan nişasta kaynaklarının içerdiği amiloz ve amilopektin miktarları Çizelge 4.2’de verilmiştir [29].

Çizelge 4.2. Farklı nişasta kaynaklarında amiloz ve amilopektin miktarları [29].

Kaynak	Amiloz (%)	Amilopektin (%)
Ararot	20,5	79,5
Muz	17,0	83,0
Manyok	18,6	81,4
Mısır	28,0	72,0
Patates	17,8	82,2
Pirinç	35,0	65,0
Tapyoka	16,7	83,3
Buğday	20,0	80,0

Yapmış olduğumuz çalışmada mısır ve buğday nişastası tercih edilmiştir. Buna göre mısır nişastasında %72 buğday nişastasında ise %80 oranında amilopektin olduğu görülmüştür. Bu sebeple örnekler ait mikrograflarda görülen nişasta partiküllerine yüksek amilopektin içeriğinin sebep olduğu düşünülmüştür [33,34, 36, 37, 45].

4.5. Şişme Testi

Çapraz bağlayıcı ajan içermeyen örneklerden bir parça alınarak su absorplama kapasiteleri üzerinde çalışılmıştır. Her bir örnekten üç tekrar olmak üzere numune alınmış ve tartımları gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında örneklerin üzerine 15 ml su eklenmiş ve başlangıçta 5 dakika arayla daha sonra 10, 15, 30 ve 60 dakika arayla şişme davranışı gösteren örnekler tartılmış ve maksimum su emme kapasitesine ulaşana kadar işlemlere devam edilmiştir. Örneklerin absorpladığı su miktarını bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır [33].

Eşitlik 4.1. Şişme Miktarı (%) = $\frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$

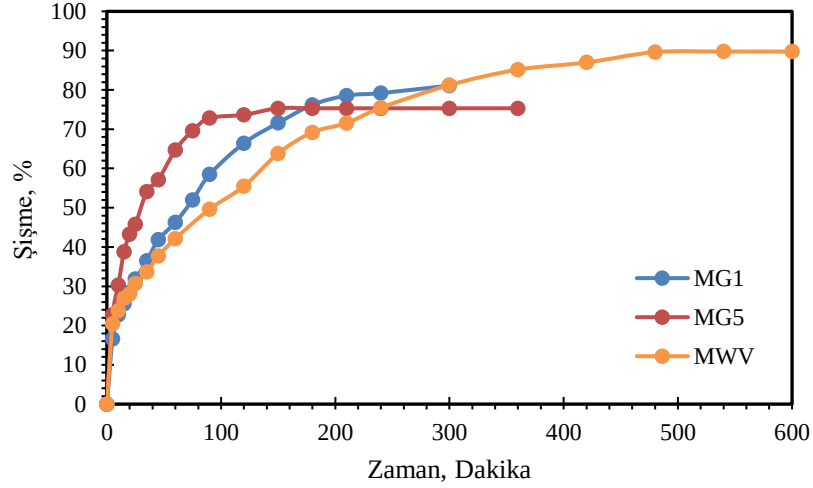
Eşitlikte m_t ve m_0 sırasıyla biyopolimerin t anındaki ve başlangıçtaki kütleleridir. Şişme miktarlarını gösteren grafikler Ek 3'te sunulmuştur. Gliserol ve sorbitol içermeyen örneklerden içerisinde mısır nişastası bulunan MW, MV ve MWV örneklerinin buğday nişastası ile sentezlenen örnekler olan BW, BV ve BWV örneklerine kıyasla ilk dakikalardan itibaren çok daha hızlı bir şekilde şiştiği gözlemlenmiştir. Grafikler üzerinde

ilk 20 dakika içerisinde çok hızlı bir şişme davranışı gözlemlenmiştir. Kaynak bakımından incelendiğinde buğday nişastası içeren örneklerin mısır nişastası içeren örneklerle kıyasla daha fazla şişme davranışı gösterdiği ancak mısır nişastası içeren örneklerden daha kısa sürede suya malzeme geçişi olduğu dikkat çekmiştir. Ayrıca yine bu örneklerin gliserol ve sorbitol içeren örneklerle kıyasla çok daha kontrolsüz bir şişme davranışı gösterdiği ve her bir örnekten alınan üçer numunenin birbirinden daha farklı oranlarda şiştiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak plastikleştirici içermeyen örneklerin homojenitesinin de düşük olduğu söylenebilir. Suyla plastikleştirilen amorf malzemelerin kararlılığının düşük olması yapılan literatür çalışmalarında da tespit edilmiştir [33].

Buğday nişastası ile sentezlenen örneklerin mısır nişastası ile sentezlenen örneklerle kıyasla daha fazla şiştiği; sadece plastikleştiricinin çeşidi ve oranının değil aynı zamanda nişasta kaynağı değişikliğinin de şişmeyi etkilediği tespit edilmiştir. Bu durumun seçilen nişasta kaynağının içerdiği protein içeriği ve pH ile ilintili olabileceği düşünülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalarda protein içeriği yüksek olan nişasta kaynaklarının daha fazla su emme davranışı gösterdiği kanıtlanmıştır [26]. Buğday nişastasının amilopektin oranı mısır nişastasına kıyasla daha yüksektir [29]. Amiloz içeriği yüksek olan nişastalar, amilopektin içeriği yüksek olan nişastalara kıyasla daha az çözünmektedir. Ayrıca sentez aşamasında kullanılan nişastanın granül boyutu da çözünme bakımından önem arz etmektedir [11].

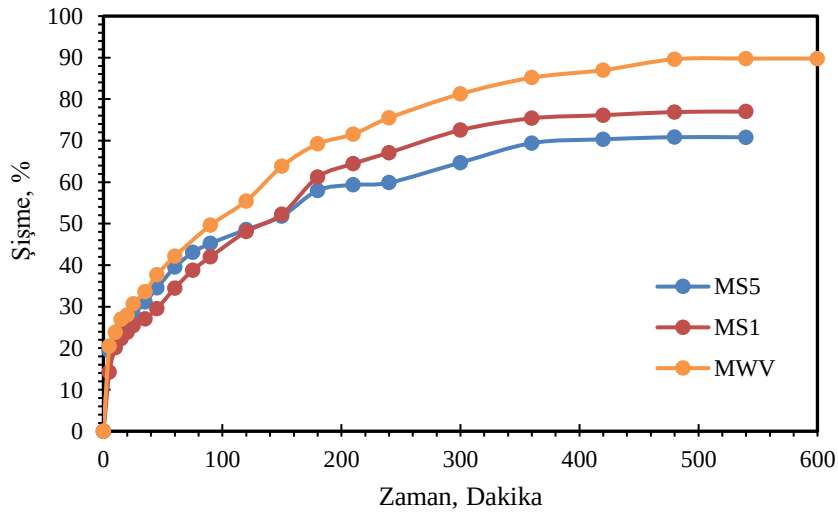
Deneyler sırasında kullanılan nişasta, gliserol ve sorbitol doğası gereği higroskopiktir. Bu sebeple zaman içerisinde su emme değerinin tüm örneklerde arttığı görülmüştür. Su adsorpsiyonundaki bu artış sentezlenen biyoplastiklerin hidrofilik olduğunun bir kanıtıdır [43].

Çapraz bağlayıcı ajan içeren MS1, MS5, BS1, BS5, MG1, MG5, BG1 ve BG5 örnekleri de plastikleştirici içermeyen örneklerle aynı şartlar altında test edilmiş ve su adsorplama kapasiteleri üzerinde çalışılmıştır. Örneklerle ait şişme grafikleri Şekil 4.12.-4.15. aralığında gösterilmiştir.



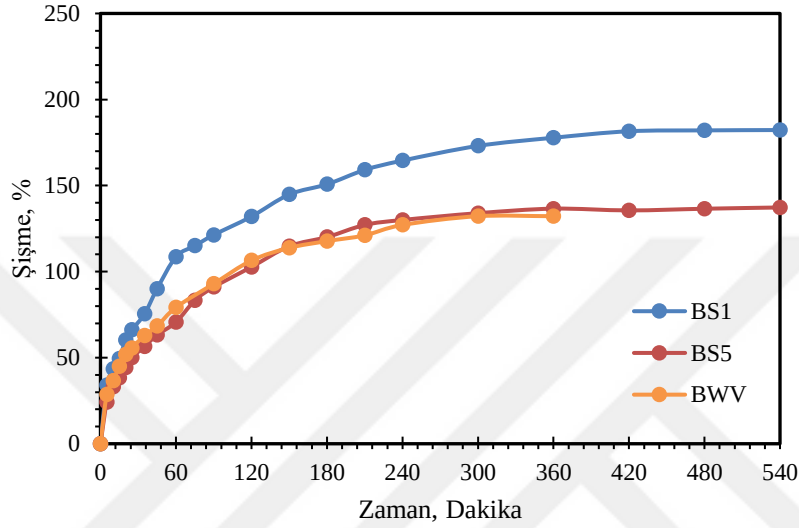
Şekil 4.12. MWV, MG1 ve MG5 örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.

Buna göre MG1 ve MG5 örnekleri incelendiğinde gliserol miktarının artması ile birlikte örneğin daha kısa sürede dengeye ulaştığı görülmüştür. Öte yandan gliserol içeriği düşük olan MG1 numunesi yaklaşık %81 oranında şişmede dengeye ulaşırken MG5 numunesi yaklaşık %75'lik şişmeye ulaşmıştır. 150. dakikadan sonra MG5 numunesinde parçalanmalar gözlenmiş ve deney sona ermiştir. MG1 örneğindeyse 300. dakikadan sonra parçalanma gözlemlenmiştir. Mısır nişastası ile hazırlanan örnekler için gliserol miktarının artması ile maksimum su emme kapasitesine daha kısa sürede ulaşıldığı ve bu örneklerde buğday nişastası ile hazırlanan örneklere kıyasla daha az şişme davranışı tespit edilmiştir. Bunun sebebinin gliserolün nişasta ile daha güçlü hidrojen bağı oluşturarak su molekülünün nişasta ile etkileşimini engellemesi olabileceği düşünülmüştür [49].



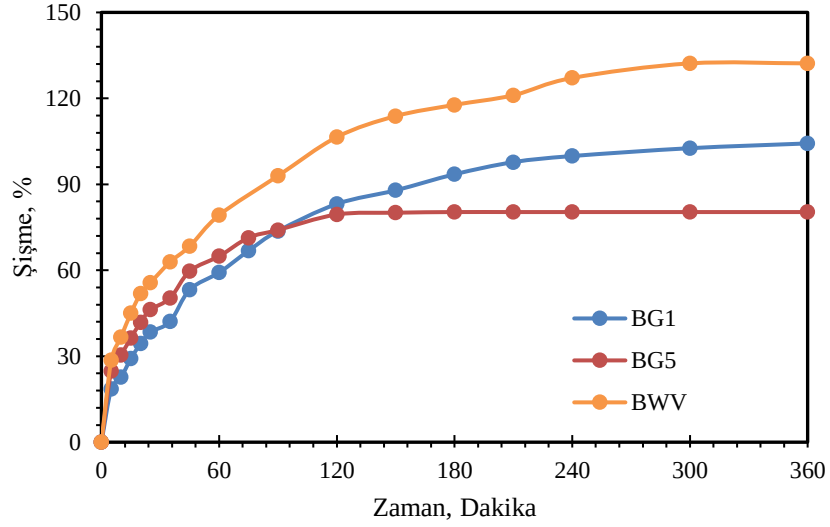
Şekil 4.13. MS1 ve MS5 örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.

MS1 ve MS5 örnekleri incelendiğinde sorbitol içeriğinin dengeye ulaşma süresi üzerinde etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Her iki örnekte 540 dakikanın sonunda dengeye ulaşmış ve sonrasında parçalanma gözlemlenmiştir. MS1 örneğinin yaklaşık %77 oranında şiştiği, MS5 örneğinin ise yaklaşık %71 oranında şiştiği görülmüştür. Mısır nişastası ile hazırlanan örnekler için sorbitol miktarının artması ile maksimum su emme kapasitesinde deney süresi bakımından bir fark yaratmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.14. BS1 ve BS5 örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.

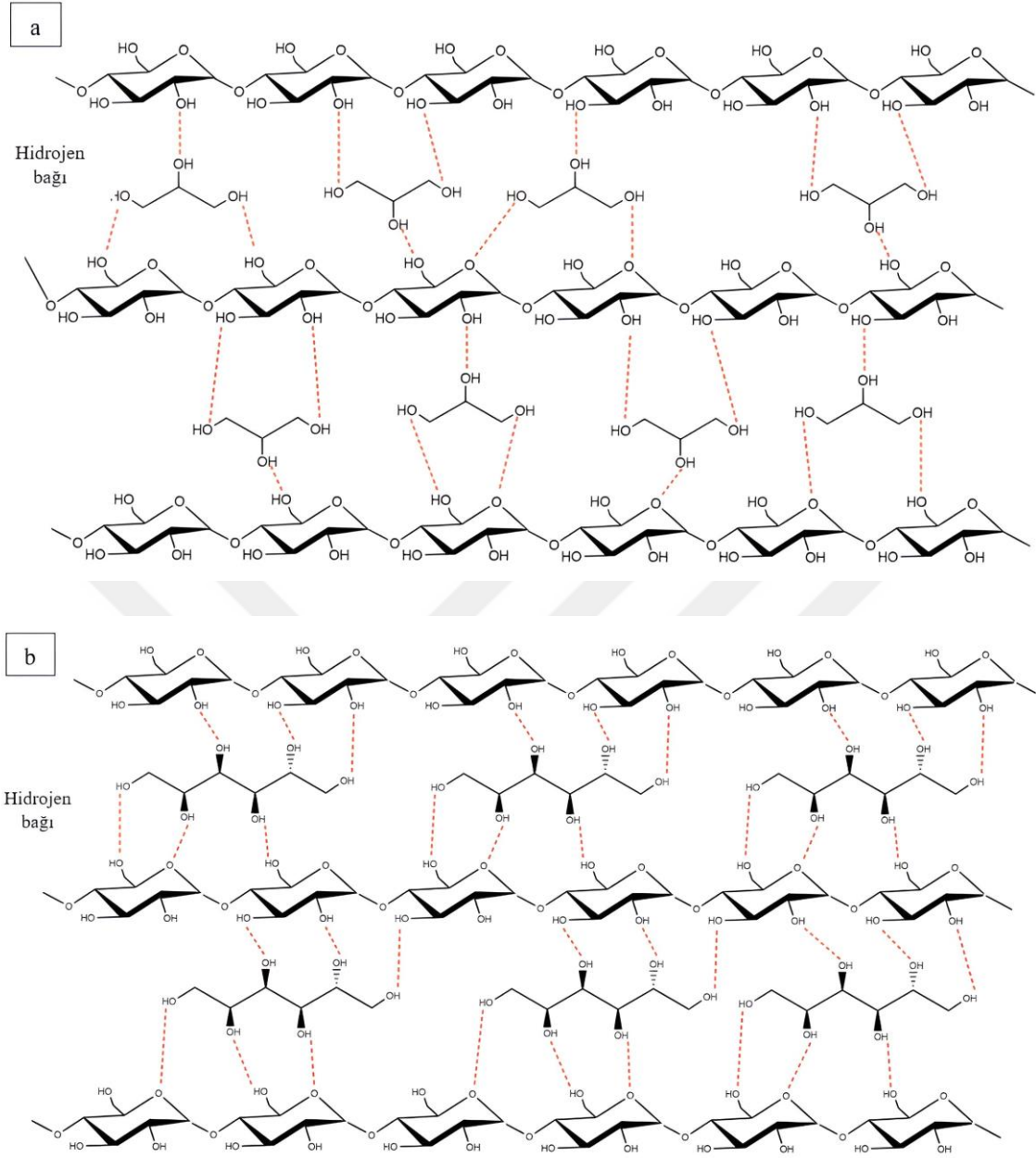
BS1 ve BS5 örnekleri incelendiğinde MS1 ve MS5 örneklerinde olduğu gibi sorbitol içeriğinin dengeye ulaşma süresi üzerinde etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Her iki örnekte mısır nişastası ile hazırlanan örnekler gibi 540 dakikanın sonunda dengeye ulaşmış ve sonrasında parçalanma gözlemlenmiştir. BS1 örneğinin yaklaşık %182 oranında şiştiği, BS5 örneğinin ise yaklaşık %137 oranında şiştiği görülmüştür. Buğday nişastası ile hazırlanan örnekler için sorbitol miktarının artması ile maksimum su emme kapasitesinde deney süresi bakımından bir fark yaratmadığı ve bu örneklerde daha az şişme davranışı tespit edilmiştir. Plastikleştirici içermeyen örneğin daha fazla şişme davranışı göstermesi beklenmekteydi. Diğer örneklerde beklenen bu sonuç görülmüş ancak BWV örneğinde 360. dakika itibarıyla suya örnek geçişi başladığından deneyin durdurulması sebebiyle bu örnekte beklenen sonuca ulaşamadığı görülmüştür.



Şekil 4.15. BG1 ve BG5 örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.

BG1 ve BG5 örnekleri incelendiğindeyse gliserol miktarının artması ile birlikte örneğin sorbitol ile hazırlanan numunelere kıyasla daha kısa sürede dengeye ulaştığı görülmüştür. Öte yandan gliserol içeriği düşük olan BG1 numunesi yaklaşık %105 oranında şişmede dengeye ulaşırken BG5 numunesi yaklaşık %80'lik şişmeye ulaşmıştır. BG1 için hazırlanan üç örnekten biri 25. dakikadan itibaren parçalanmış ve kalan süre boyunca iki örnek tartılarak sonuçlar kaydedilmiştir. 150. dakikadan sonra BG5 örneğinin bir numunesinde de parçalanma gözlemlenmiş, 180. Dakikadan sonra diğer iki örnekte de parçalanma tespit edilmiştir. Buğday nişastası ile hazırlanan örnekler için de gliserol miktarının artması ile maksimum su emme kapasitesine daha kısa sürede ulaşıldığı ve bu örneklerde daha az şişme davranışı tespit edilmiştir.

Sentezlenen örneklerde genelinde düşük gliserol ve sorbitol konsantrasyonuna sahip örneklerin yüksek konsantrasyona sahip örneklere kıyasla daha fazla şiştiği tespit edilmiş ve bu sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur [39,45]. Gliserolün ve sorbitolün seçilen nişasta kaynakları ile güçlü bir hidrojen bağı oluşturması ve su molekülünün plastikleştirici veya nişastası ile birleşmesini engellemesi nedeni ile açıklanabilmektedir [54]. Plastikleştiricinin eklenmesi ile oluşan hidrojen bağlarının şematik gösterimi Şekil 4.16.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. (a) Gliserol ve (b) Sorbitol ile nişasta arasındaki hidrojen bağlarının şematik gösterimi [54].

Ayrıca gliserol veya sorbitol miktarının artması ile daha güçlü hidrojen bağlarının oluştuğu düşünülmüştür. Gliserol gibi plastikleştiriciler; nişasta ile hidrojen bağları oluşturarak, nişasta moleküllerindeki hidroksil grupları arasındaki mevcut hidrojen bağlarını yok etmektedir. Bu etkileşim sırasında plastikleştiriciler ile hidroksil grupları arasında yeni hidrojen bağları oluşmaktadır [49].

Nişasta bağlı polimerlere çapraz bağlayıcı ajan ilave edilmesi ile su moleküllerinin adsorbe edilebileceği hidrofilik hidroksil gruplarının daha aktif olması sağlanmaktadır.

Ayrıca çapraz bağlayıcı ajan konsantrasyonunun artması ile nem afinitesi de arttığından suyla etkileşim de artmaktadır. Gliserol molekülleri küçük olmasına rağmen nişasta zinciri ile etkileşime girme yeteneği yüksektir. Bu durum sonucunda molekül hareketliliği, polimer matrisindeki serbest hacim ve buna bağlı olarak polimerin su emme kapasitesi artmaktadır [55]. Sorbitol gliserole göre daha fazla hidroksil gruba sahip olduğundan sorbitol kullanılarak sentezlenen biyoplastiklerin daha fazla şişmesi beklenmekteydi. Gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlara bakıldığında sorbitol içeren örneklerin gliserol içeren örneklerden daha fazla şiştiği görülmüştür.

Biyopolimerlerin hidrofilik olmasından kaynaklı olarak test edilen örneklerin %50'den fazla su emme potansiyeline sahip olduğu yapılan literatür araştırmalarında belirlenmiştir [33]. Şişme testi sonuçları bu bilgiyle uyumlu bulunmuştur.

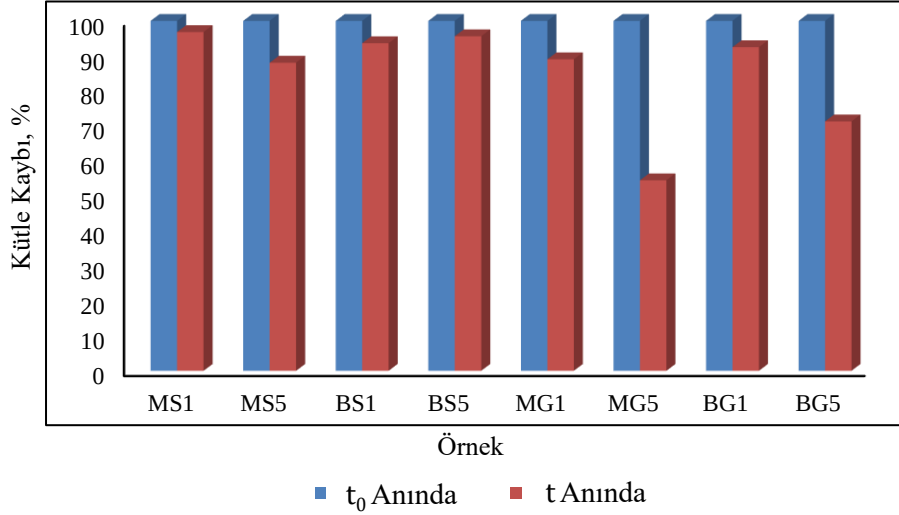
4.6. Çevresel Testler

4.6.1. Toprakta Bozunma Testi

Çapraz bağlayıcı ajan içeren örneklerinden bir parça alınarak toprakta bozunması incelenmiştir. Örnekler ilk tartım ardından 30 g toprak üzerine konulmuş ve üstünü kapatmak için 5 g daha toprak ilave edilmiştir. Örnekler toprakla direkt temas halindedir. Örnekler birer hafta arayla topraktan çıkarılarak tartılmış ve yeniden toprağa gömülmüştür. Dört hafta süreyle örneklerin topraktaki davranışları izlenmiştir. Örneklerin kütle kaybını tespit edebilmek için aşağıdaki formül kullanılmıştır [29].

Eşitlik 4.2.
$$\text{Kütle Kaybı(\%)} = \frac{\text{Son tartım (g)} - \text{İlk Tartım (g)}}{\text{İlk Tartım (g)}} \times 100$$

Seçilen örneklerin yüzde kütle kaybı Şekil 1'de gösterilmiştir. Buna göre MG5 numunesinde yaklaşık %45'lik ve BG5 numunesinde ise yaklaşık %29'luk kütle kaybı ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur [29]. Yapılan çalışmada örneklerin deney başlangıç ve bitiş tarihlerine göre kütlece azalma grafiği Şekil 4.17.'te verilmiştir.



Şekil 4.17. Toprakta bozunma davranışı gözlenen örneklerin başlangıç anındaki (t_0) ve dört hafta (t) sonundaki kütleleri.

Darshan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada plastikleştirici olarak gliserol ve su kullanılmış ve kirlenmiş topraktan izole edilen mikroorganizmalar tarafından bozunması incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda nişasta bazlı biyoplastiğin mikroorganizmalar tarafından %58 oranında bozunduğu tespit edilmiştir [35].

Marichelvam ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada paketleme uygulamalarında kullanılabilmesi ve biyolojik olarak parçalanabilmesi hedeflenen, farklı bileşimlerde mısır ve pirinç nişastasına gliserol, sitrik asit ve jelatin eklenerek termoplastik nişasta filmleri hazırlanmış ve biyobozunurluk testleri için azotlu bakteriler bakımından zengin bir toprağa farklı derinliklerde gömme işlemi yapılmıştır. Seçilen örnekten numuneler 2 cm ve 3 cm derinliğe gömülerek 15 gün boyunca tartım yapılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Ayrıca örneklerin testten önce ve 15. Günün sonunda SEM mikrografları da çekilmiştir. Mikrograflar incelendiğinde örneklerin yüzey yapısının değiştiği ve bozulmanın görüldüğü bildirilmiştir. Ayrıca örneklerde testin sonunda gözle görülen değişiklikler olduğu ve temas edilen örneklerin parçalandığı görülmüştür. Çalışmanın sonunda 3 cm derinliğe yerleştirilen numunede 15 günde %48,73 oranında bozunma tespit edilmiştir [29].

Sari ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışmada biyoplastik sentezi sırasında sıcaklık taraması gerçekleştirilmiş ve biyoplastikler gliserol kullanılarak 80 °C-95°C sıcaklık aralığında sentezlenmiştir [56]. Yapılardaki kütle azalışı nişasta bazlı biyoplastik malzemelerin mikroorganizmalar tarafından monomerlere parçalanmasından

kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada kullanılan yöntemle farklı karıştırma sıcaklıklarında sentezlenen örnekler 2-8 gün içerisinde bozunmuş ve sentez sıcaklığının biyobozunma sürecinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

Yapmış olduğumuz toprakta bozunma testlerine göre gliserol konsantrasyonunun artması örneğin bozunmasında olumlu bir etki yaratmaktadır. Sorbitol içeren örnekler gliserol içeren örneklerle kıyasla toprak altında daha iyi korunmuştur.

Literatürde yapılan çalışmalarla çapraz bağlayıcı ajan konsantrasyonunun artmasıyla biyoplastiklerin bozunma sürecinin hızlandığı görülmüştür. Gliserol veya sorbitol kullanılarak sentez yapılan nişasta bazlı biyoplastik numunelerinde her iki kimyasalında suda kolaylıkla çözünmesi bozunma süresini ve ağırlığının azalması hızlanmaktadır. Gliserol ile sentezlenen biyoplastikler, gliserolün sorbitol ile karşılaştırıldığında suda daha fazla çözünmesi nedeniyle daha kolay parçalanmaktadır [57]. Gerçekleştirilen deney sonuçları bu veriyle uyumludur.

4.6.2. Suda Bozunma Testi

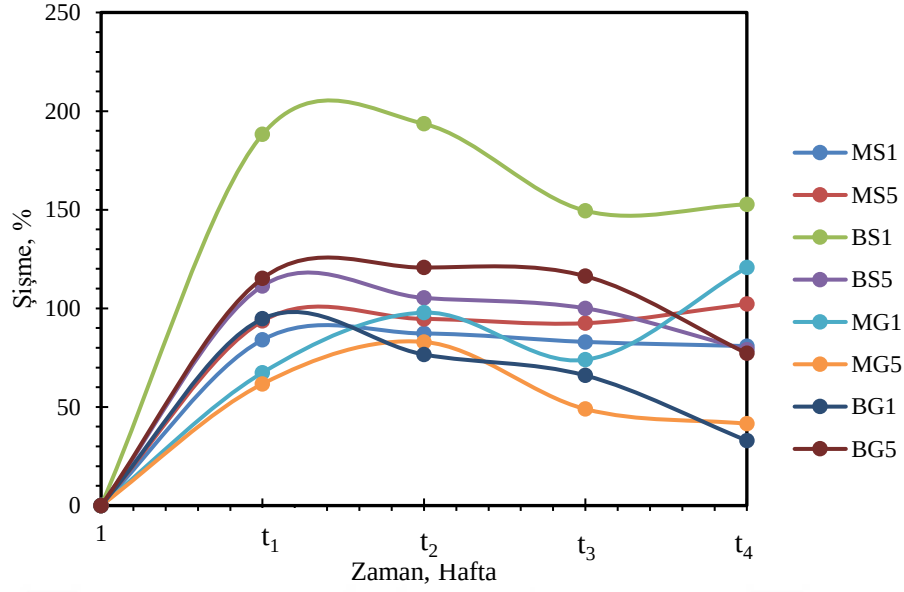
Mekanik olarak test edilebilir olan MS1, MS5, BS1, BS5, MG1, MG5, BG1 ve BG5 örneklerinden bir parça alınarak suda bozunması test edilmiştir. Örnekler ilk tartım ardından 100 mL su içerisine gömülmüştür. Örnekler birer hafta arayla sudan çıkarılarak tartılmış ve yeniden suya gömülmüştür. Dört hafta süreyle örneklerin sudaki davranışları izlenmiştir. Çizelge 4.3.'te 4 haftalık izleme süreci boyunca örneklerin tartım sonuçları gösterilmiştir. Örneklerin kütle kaybını tespit edebilmek için aşağıdaki formül kullanılmıştır [29].

Eşitlik 4.3.
$$\text{Kütle Kaybı}(\%) = \frac{\text{Son tartım (g)} - \text{İlk Tartım (g)}}{\text{İlk Tartım (g)}} \times 100$$

Çizelge 4.3. Seçilen örneklerin başlangıç anından itibaren dört hafta boyunca tartılan kütleleri.

Zaman	MS1	MS5	BS1	BS5	MG1	MG5	BG1	BG5
t ₀	0,94	0,93	0,93	0,95	0,92	0,94	0,94	0,92
t ₁	1,73	1,80	2,68	2,01	1,54	1,52	1,83	1,98
t ₂	1,76	1,81	2,73	1,95	1,82	1,72	1,66	2,03
t ₃	1,72	1,79	2,32	1,90	1,60	1,40	1,56	1,99
t ₄	1,70	1,88	2,35	1,70	2,03	1,33	1,25	1,63

Seçilen örnekler t₀ anında suya atılan örnekler ilk andan itibaren suda şişme davranışı göstermiştir. Birinci haftanın sonunda BS5 örneği yaklaşık %112 oranında şişme davranışı göstermiştir. İkinci haftanın sonunda BS1 örneği yaklaşık %194 oranında şişme göstermiş olup BS5 ve BG1 örneklerinin içinde bulundukları suda bulanık görüntü gözlemlenmiş ve MG5 örneğinde lokal bir alanda küflenme belirtilerine rastlanmıştır. Üçüncü haftanın sonunda örneklerin şişme davranışında azalma gözlemlenmiş olup BS1 örneği başlangıç durumuna göre yaklaşık %150'lik şişme davranışı ile diğer örneklerle kıyasla en fazla şişen örnek olma durumunu sürdürmüştür. BG1 örneğinde su bulanıklığı artmış, BS5 örneğinde sudaki bulanıklığın yanı sıra bakteriyel bozulmanın gerçekleştiğini gösteren kötü koku da tespit edilmiştir. MG5 örneğinde tespit edilen lokal küf ise belirginleşmiş ve daha geniş alana yayılım göstermiştir. Dördüncü tartım gerçekleştirildiğinde ise BS1 bir önceki haftaya göre yaklaşık %3 oranında şişme artışı gerçekleştirmiştir. MG1 örneği ise dördüncü haftanın sonunda en çok şişen ikinci örnek olmuştur. Dördüncü haftanın sonunda BG1 ve BS5 örneklerinin suları bulanık ve belirgin bir kötü koku izlenmiş olup, BG5 örneğinin ise suyu bulanıktır. MG5 örneğinde küflenme artmış ve örnekte parçalanmalar meydana gelmiştir. İlerleyen haftalarda örneklerin suda parçalanması artmış ve tartım için örneklerin sudan ayrıştırılması zorlaşmıştır. Bazı örneklerin sularında mukus benzeri yapılar tespit edilmiş ve bunun bakteri kolonilerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Örneklerin sudaki şişme davranışı Şekil 4.18.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Suda bozunma davranışı gözlenen örneklerin zaman içerisinde su adsorplama yüzdesi.

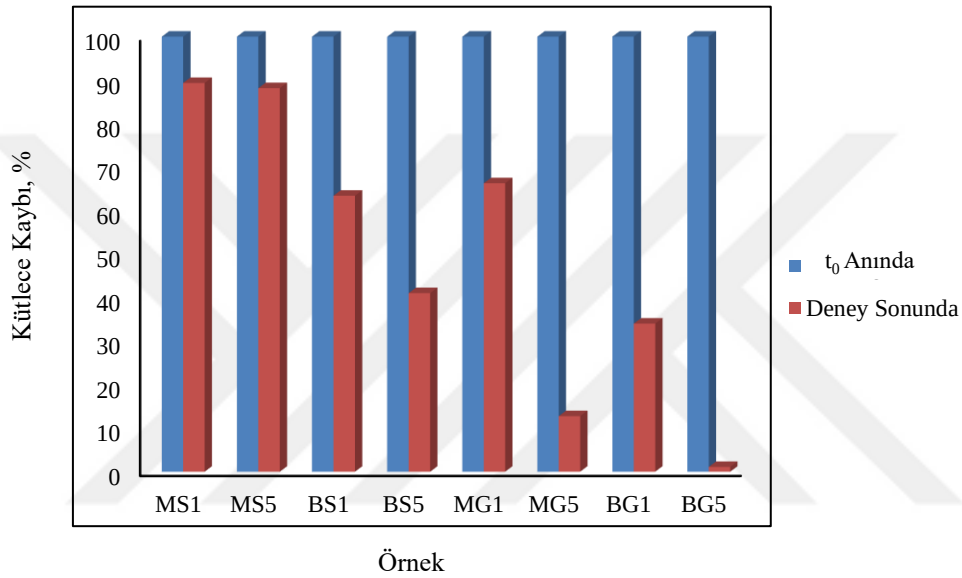
Örneklerin sudan ayrışabilen kısımları 45 günün sonunda süzgeç kağıdına alınmış ve 5 gün oda sıcaklığında örnekler sabit tartıma ulaşana kadar kurumaya bırakılmıştır. Örneklerin başlangıç anı ve kuruma sonrasındaki kütleleri Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Seçilen örneklerin başlangıç anı ve kırk beş gün sonunda sudan çıkarılarak beş gün boyunca kurutulmuş halinin tartılan kütlesi.

Zaman	MS1	MS5	BS1	BS5	MG1	MG5	BG1	BG5
Başlangıç Anı	0,94	0,93	0,93	0,95	0,92	0,94	0,94	0,92
Kurutma Sonrası	0,84	0,82	0,59	0,39	0,61	0,12	0,32	0,01

Seçilen numuneler arasından BG5 örneği incelendiğinde yaklaşık %99 oranında kütle kaybı tespit edilmiştir. Bu örneği yaklaşık %88'lik kütle azalışı ile MG5 izlemiştir. MG5 örneğinde ikinci haftadan itibaren küflenme gözlenmiş ve bakteriyel oluşum tespit edilmiştir. Kütlece en az azalma yaklaşık %11 oranı ile MS1 örneğinde görülmüştür. MS1'in sudaki şişme davranışı, diğer örneklerle kıyasla nispeten yekpare formunu koruyabilmesi gibi etkilerin bozunmayı geciktirdiği düşünülmüştür. MS1'de karşılaşılan durum MS5 örneğinde de görülmektedir. MS5 örneği de diğer örneklerle kıyasla şişme davranışı ve parçalanma bakımından daha kontrollü bir örnek olup yaklaşık %12 oranında kütlece azalma tespit edilmiştir. Gliserolün ve sorbitolün nişasta ile güçlü hidrojen bağları

oluşturduğu ve su molekülünün yapıya dahil olmasını zorlaştırdığı bilinmektedir. Burada sorbitolün gliserole kıyasla daha fazla hidrojen bağı yapabilecek fonksiyonel gruplara sahip olması nedeniyle sorbitol içeren örneklerin suya dayanımının gliserol içeren örneklerle kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür. BG1, BS5 örneklerinin içinde bulunduğu suların ikinci hafta itibariyle bulanıklaşması ve devam eden süreçte kötü koku oluşumu bakteriyel olarak parçalanmanın bir göstergesi olarak görülmüştür. Bu örneklerin ikinci haftadan itibaren şişme davranışları azalmış, su bulanıklığı ve kötü koku artmıştır. Suda bozunma davranışı Şekil 4.19.'da sunulmuştur.



Şekil 4.19. Suda bozunma davranışı gözlenen örneklerin başlangıç ve elli gün sonrasındaki kütleleri.

Genel olarak birincil malzemesi buğday nişastası olan biyoplastiklerin birincil malzemesi mısır nişastası olan biyoplastiklere oranla suda bozunmaya daha yatkın olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum için MG5 örneği istisna oluşturmuş bunun da gliserol konsantrasyonunun fazla olması ile ilintili olduğu düşünülmüştür. Çapraz bağlayıcı ajanların biyoplastiklerin yapısına katılmasıyla polimer ağının üç boyutlu moleküler organizasyonunun değiştiğini, moleküller arası çekim kuvvetlerinin azaldığını ve sistemin serbest hacminin büyüdüğünü söylemek mümkündür [49]. Gliserol konsantrasyonunun artmasının film kalınlığını, nem içeriğini ve sudaki çözünürlüğü arttırdığı; yoğunluk ve su emiliminde azalmaya neden olduğu yapılan literatür çalışmalarında tespit edilmiştir [49]. Ayrıca yapıda ikinci hafta itibariyle gözlemlenen küflenme sebebiyle de bozunma sürecinin hızlandığı düşünülmüştür. Gliserol içeriği olan örneklerin sorbitol içeriği olan örneklerle kıyasla suda bozunmaya daha yatkın olduğu

tespit edilmiştir. Bunun sebebinin sorbitolün mikroorganizmalar tarafından kolay fermente edilemeyen yapıya sahip olması, suda çok iyi çözünebilmesi, nişasta ile daha fazla sayıda hidrojen bağı oluşturabilmesi ve nem tutma özelliği olması sebebiyle hem hidrofilik hem de higroskopik özellik göstermesi olduğu düşünülmüştür [58].



5. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında mısır ve buğday nişastasına gliserol ve sorbitol çapraz bağlayıcı ajanları eklenerek biyoplastik sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen biyoplastiklerin mekanik, morfolojik, termal ve spektroskopik yöntemler aracılığı ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiş; nihai polimerlerin sahip olduğu özellikler tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen tüm veriler aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

- Yapılan literatür araştırmaları sonucunda nişasta bazlı biyoplastiklerin spektrumlarında $572\text{-}924\text{ cm}^{-1}$ aralığında nişasta piranoz halkası titreşimi, $3277\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ aralığında -OH grubu gerilmesi, $2875\text{-}2914\text{-}2936\text{ cm}^{-1}$ aralığında -CH grubu gerilme titreşimi olduğu görülmüştür. $1148\text{-}1153\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-O(H) grubuna ait gerilme piki görülürken $993\text{-}1012\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-O-C gerilme titreşimi olduğu bildirilmiştir. Bu bilgilerden yola çıkılarak gerçekleştirilen sentez çalışmaları sonrasında örneklerin kimyasal bağ yapısı ATR-FTIR ile incelenmiştir. Gerek plastikleştirici içeren örneklerin gerekse plastikleştirici bulunmayan kontrol numunelerinin literatür ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçtan yola çıkılarak sentezlenen polimerlerin literatürde yer alan çalışmalarla benzer yapısal özellikler taşıdığı ve polimer sentezinin başarıyla gerçekleştiği teyit edilmiştir. FTIR spektrumu polimerin karakterizasyonu için tek başına yeterli olmayacağından sentezlenen örneklerin bir sonraki aşamada termal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.
- TGA ile yapılan termal karakterizasyon hem başlangıçta kullanılan nişasta kaynaklarının hem de sentezlenen polimerlerin termal davranışlarını analiz etmek için gerçekleştirilmiştir. Hammadde olarak seçilen mısır ve buğday nişastasının ikisinde de yaklaşık %10 oranında su bulunduğu ve $280\text{-}290\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığındaki kütle kaybı tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklar nişastanın bozunma sıcaklığına denk gelmektedir ve veriler literatür ile uyumlu bulunmuştur. Bu sıcaklıklarda buğday nişastasının yaklaşık %70, mısır nişastasının ise yaklaşık %80 kütle kaybı olduğu görülmüştür. Çapraz bağlayıcı ajan içeren örneklerde kütle kaybının %80-%90 olduğu tespit edilmiştir. Gerek hammaddelerde nem bulunması gerekse sentez aşamasında kullanılan su nedeniyle tüm örneklerde ortalama $20\text{ }^{\circ}\text{C}\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında suyun buharlaştığı görülmüştür. FTIR spektrumunda da görülen bağlı suyun yapıdan uzaklaşmasının da $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolaylarında olduğu görülmüştür.

Plastikleştirici ajan olarak kullanılan gliserol ve sorbitolün kaynama noktaları birbirine oldukça yakındır. 125-290 °C aralığındaki kütle kaybının gliserolün ve sorbitolün buharlaşması ile ilgili olduğu düşünülmüştür. 300 °C'den itibaren yaklaşık olarak %70-80 oranında keskin bir kütle kaybı görülmüştür. 300 °C- 350 °C aralığında bozunma olduğu düşünülmüştür. Sentezlenen polimerlere gliserol ve sorbitol gibi çapraz bağlayıcı ajanlar eklendiğinde maksimum bozunma hızı sıcaklığında kayma olduğu görülmüştür. Plastikleştiricilerin termal karalılığı olumlu yönde etkilediği görülmüş ve bu veri literatürle uyumlu bulunmuştur.

- Mekanik test aşamasında gliserol ve sorbitol içermeyen örneklerin kırılgan olması ve kuruma esnasında bütünlüğünü koruyamaması sebebiyle sadece plastikleştirici içeren örnekler üzerinde mekanik test yapılmıştır. Gliserol ve sorbitolün kırılmanın önüne geçtiği gözle görülür şekilde belirlenmiştir. Test sonucunda en iyi sonuç veren örnek MG1 olarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda plastikleştirici miktarının artmasıyla mekanik özelliklerin arttığı görülmüş ancak sentezlenen örneklerde bu durumun dışında sonuçlar elde edilmiştir. Bunun nedeninin nişasta kaynaklarının içerdiği farklı oranlarda amilaz ve amilopektin miktarları olduğu ve kurutma aşamasında her örnek için suyun uzaklaşma miktarının aynı olmaması olduğu düşünülmüştür. Ayrıca örneklerin morfolojik analizleri sırasında bazı örneklerde nişasta granüllerinin dağılmadan yüzey üzerinde kaldığı görülmüş ve bu durumun mekanik özellikleri olumsuz etkilediği belirlenmiştir.
- Çapraz bağlayıcı ajan içeren örneklerin morfolojik analizleri SEM ile yapılmış ve BG1, MS5, MG1 ve BS5 örneklerinin diğer örneklerle kıyasla nispeten daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu mikrograflarda görülmüştür. Bu örneklerin mekanik testlerinde diğer örneklerle kıyasla daha iyi sonuç elde edilmesi homojen bir dağılım olduğunu gösterir niteliktedir. Ayrıca nişasta kaynağının içerdiği amilaz ve amilopektin oranına bağlı olarak yüzey pürüzsüzlüğünün etkileneceği ve çalışmanın belirgin bir sıcaklıkta değil de bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilmesi gerektiği SEM analizi ile de kesinleştirilmiştir.
- Sentezlenen biyoplastiklerin evrensel çözücü olan suyun içerisinde şişme deneyi gerçekleştirilmiştir. Gliserol ve sorbitol içermeyen örneklerden içerisinde mısır nişastasası örneklerinin, buğday nişastasası ile sentezlenen örneklerle kıyasla ilk dakikalardan itibaren çok daha hızlı şiştiği gözlemlenmiştir. Çapraz bağlayıcı ajan

içermeyen örneklerin kontrolsüz bir şişme davranışı sergilemesi ve malzemelerin hızlı şekilde suya geçmesi gibi sebeplerle örneklerin homojen bir yapıda olmadığı sonucuna varılmıştır. Çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak sentezlenen örneklerin zaman içerisinde şişme davranışı sergilemesiyle hidrofilik olduğu kanıtlanmıştır. Çapraz bağlayıcıların konsantrasyonunun artmasının şişme oranını düşürdüğü tespit edilmiştir. Bunun sentezlenen nişasta bazlı biyoplastiklerde gliserol ya da sorbitol oranının artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun da artması nedeniyle olduğu düşünülmüştür. Nişasta tipinin değişmesi ile şişme oranlarının da değişebildiği gösterilmiştir.

- Çevresel testler iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Gliserol ve sorbitol kullanılarak sentezlenmiş biyoplastiklerin hem toprakta hem de suda zamanla bozunma durumu gözlemlenmiştir. Toprağa ve suya gömülen örnekler 4 hafta boyunca oda sıcaklığında tutulmuş ve haftalık tartım yapılarak son duruma ilişkin bilgi edinilmiştir. Toprakta bozunma testlerinde en iyi sonuç MG5 numunesinde elde edilirken bu örneği ikinci sırada BG5 numunesi izlemiştir. Suda bozunma testlerinde en iyi sonuç BG5 numunesinde elde edilmiş ikinci en iyi sonuç elde edilen örnek ise MG5 olmuştur. Yapmış olduğumuz toprak ve suda bozunma testlerine göre gliserol konsantrasyonunun artması örneğin bozulmasında olumlu bir etki yaratmıştır. Sorbitol içeren örnekler gliserol içeren örneklere kıyasla numuneleri su ve toprak altında daha iyi korunmuştur. Çapraz bağlayıcı ajan olarak seçilen gliserol ve sorbitol hidrofilik özelliktedir. Ancak gliserolün suda sorbitole kıyasla daha iyi çözünmesi nedeniyle gliserol ile sentezlenen örnekler çevresel testlerde daha hızlı parçalandığı görülmüştür..

6. KAYNAKLAR

- [1] N. Özdemir, J. Erkmen, Yenilenebilir Biyoplastik Üretiminde Alglerin Kullanımı, Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 3:89-104, (2013).
- [2] W. Zhang, Y. Zhang, J. Cao, Improving the Performance of Edible Food Packaging Films by Using Nanocellulose as an Additive, International Journal of Biological Macromolecules, 166: 288-296, (2020).
- [3] Ö. Köksal, B. Aydın Er, Y. Ardalı, M. Sağlam, Biyoplastiklerin Biyodegradasyonu, Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 4:151-167, (2019).
- [4] V. Siracusa, P. Rocculib, S. Romanib, M. D. Rosa, Biodegradable Polymers for Food Packaging: a Review, Trends in Food Science & Technology, 19: 634-643, (2008).
- [5] B. Tajeddin, M. Arabkhedri, Polymer Science and Innovative Applications, Elsevier, p. 525-543, (2020).
- [6] M.P. Arrieta, E. Fortunati, N. Burgos, M.A. Peltzer, J. López, L. Peponi, Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements, Elsevier, p.205-252, (2016).
- [7] P. Cazón, M. Vázquez, G. Velazquez, Cellulose-Glycerol-Polyvinyl Alcohol Composite Films for Food Packaging: Evaluation of Water Adsorption, Mechanical Properties, Light-Barrier Properties and Transparency, Carbohydrate Polymers, 195: 432-443, (2018).
- [8] İ. Çelik, G. Tümer, Gıda Ambalajlamada Son Gelişmeler, Akademik Gıda, 14 (2):180-188, (2016).
- [9] I. Paul-Pont, J.-F. Ghiglione vd., Discussion About Suitable Applications for Biodegradable Plastics Regarding Their Sources, Uses and End of Life, Waste Management, 157:242–248, (2023).
- [10] S. Tabasum, M. Younas vd., A Reviewon Blending of Corn Starchwith Natural and Synthetic Polymers, and Inorganic Nanoparticles with Mathematical Modeling, International Journal of Biological Macromolecules, 122: 969–996, (2019).
- [11] F. Özdemir, D. Ramazanoğlu, Farklı Biyokütlelerden Elde Edilen Nişasta ile Akıllı Biyoplastik Malzeme ve Odun Biyoplastik Kompozit Üretimi, Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 19: 377-385, (2019).

- [12] J. A. Diaz-Baca, P. Fatehi, Production and Characterization of Starch-Lignin Based Materials: A Review, *Biotechnology Advances*, 70:1-30, (2024).
- [13] D. R. Lu, C. M. Xiao, S. J. Xu, Starch-Based Completely Biodegradable Polymer Materials, *eXPRESS Polymer Letters*, 3(6): 366–375, (2009).
- [14] X. Tang, S. Alavi, Recent Advances in Starch, Polyvinyl Alcohol Based Polymer Blends, Nanocomposites and Their Biodegradability, *Carbohydrate Polymers*, 85: 7–16, (2011).
- [15] Y. Xie, S. Gao, D. Zhang, C. Wang, F. Chu, Bio-Based Polymeric Materials Synthesized from Renewable Resources: A Mini-Review, *Resources Chemicals and Materials*, 2: 223–230, (2023).
- [16] M. J. Miles, V. J. Morris, P. D. Orford, S. G. Ring, The Roles of Amylose and Amylopectin in the Gelation and Retrogradation of Starch, *Carbohydrate Research*, 135: 271-281, (1985).
- [17] H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen, L. Li, Thermal Processing of Starch-Based Polymers, *Progress in Polymer Science* 34: 1348–1368, (2009).
- [18] Z. Y. Ben, H. Samsudin, M. F. Yhaya, Glycerol: Its Properties, Polymer Synthesis, and Applications in Starch Based Films, *European Polymer Journal* 175: 1-16, (2022).
- [19] P. G. Seligra, C. M. Jaramillo, L. Famá, S. Goyanes, Biodegradable and Non-Retrogradable Eco-Films Based on Starch–Glycerol with Citric Acid as Crosslinking Agent, *Carbohydrate Polymers*, 138: 66-74, (2016).
- [20] Anonim, https://www.atamanchemicals.com/sorbitol_u23226/?lang=TR (Erişim Tarihi: **10 Ocak 2024**).
- [21] C. Mutlu, M. Erbaş, D-Glikozdan D-Sorbitol ve L-Askorbik Asit Üretimi: Bu Bileşiklerin Özellikleri, Kullanım Alanları ve Sağlık Üzerine Etkileri, *GIDA*, 45 (1): 92-102, (2020).
- [22] B.S. Sheet, N. Artik, M. A. Ayed, O. F. Abdulaziz, Some Alternative Sweeteners (Xylitol, Sorbitol, Sucralose and Stevia): Review, *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 4 (1), 63-70, (2014).
- [23] R. Pareta, M. J. Edirisinghe, A Novel Method for the Preparation of Starch Films and Coatings, *Carbohydrate Polymers*, 63: 425–431, (2006).

- [24] P. R. Fitch-Vargas, I. L. Camacho-Hernández, F. Martínez-Bustos, A. R. Islas-Rubio, K. I. Carrillo-Cañedo, A. Calderón-Castro, N. Jacobo-Valenzuela, A. Carrillo-López, C. I. Delgado-Nieblas, E. Aguilar-Palazuelos, Mechanical, Physical and Microstructural Properties of Acetylated Starch-Based Biocomposites Reinforced with Acetylated Sugarcane Fiber, *Carbohydrate Polymers*, 219: 378-386, (2019).
- [25] H. Cheng, L. Chen, D. J. McClements, T. Yang, Z. Zhang, F. Ren, M. Miao, Y. Tian, Z. Jin, Starch-Based Biodegradable Packaging Materials: A Review of Their Preparation, Characterization and Diverse Applications in the Food Industry, *Trends in Food Science & Technology*, 114: 70-28, (2021).
- [26] E. M. Salmoral, M. E. Gonzalez, M. P. Mariscal, L. F. Medina, Comparison of Chickpea and Soy Protein Isolate and Whole Flour as Biodegradable Plastics, *Industrial Crops and Products*, 11: 227-236, (2000).
- [27] M. B. Agustin, B. Ahmmad, S. M. M. Alonzo, F. M. Patriana, Bioplastic Based on Starch and Cellulose Nanocrystals from Rice Straw, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1-9, (2014).
- [28] M. Hasan, R. F. I. Rahmayani, Munandar, Bioplastic from Chitosan and Yellow Pumpkin Starch with Castor Oil as Plasticizer, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 333: 1-7, (2017).
- [29] M. K. Marichelvam, M. Jawaaid, M. Asim, Corn and Rice Starch-Based Bio-Plastics as Alternative Packaging Materials, *Fibers*, 7/2: 1-14, (2019).
- [30] A. Hartiati, B. A. Harsojuwono, H. Suyanto, I. W. Arnata, Characteristics of Starch-Based Bioplastic Composites in the Ratio Variations of the Polysaccharide Mixture, *International Journal of Pharmaceutical Research*, 13/2: 1500-1512, (2021).
- [31] S. Gujar, B. Pandel, A. S. Jethoo, Effect of Plasticizer on Mechanical and Moisture Absorption Properties of Eco-friendly Corn Starch-based Bioplastic, *Nature Environment and Pollution Technology an International Quarterly Scientific Journal*, 13/2: 425-428, (2014).
- [32] P. Sonawane, A. Panchal, S. Naik, B. Mundaye, U. Padalia, Potato Starch Based Bioplastic as Alternative Packaging Materials, *African Journal of Biological Sciences*, 3/3 :111-113, (2021).

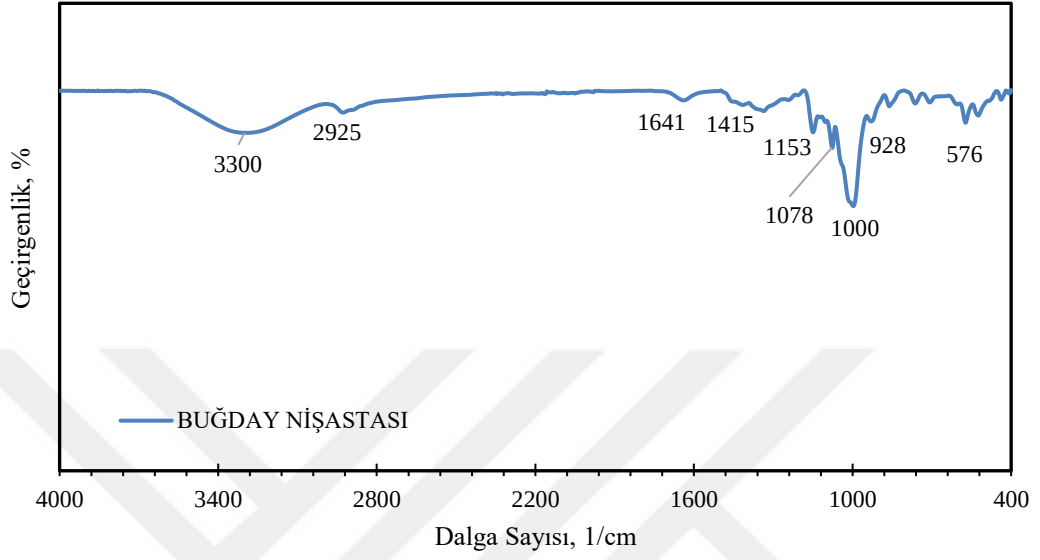
- [33] N. F. K. Sultan, W. L. W. Johari, The Development of Banana Peel/Corn Starch Bioplastic Film: A Preliminary Study, *Bioremediation Science and Technology Research*, 5/1 :12-17, (2017).
- [34] G. Singan, L. K. Chiang, The Relationship Between Absorbency and Density of Bioplastic Film Made from Hydrolyzed Starch, *Advanced Materials for Sustainability and Growth*, 130015-1–130015-7, (2017).
- [35] T. Tamara, Sumari, Nazriati, S. Arni, Properties of Cassava Starch-Based Bioplastics and CMC with Sorbitol as a Plasticizer, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 456: 1-7, (2019).
- [36] H. Suryanto, A. W. Rahmawan, Solichin, R. T. Sahana, M. Muhajir, U. Yanuhar, Influence of Carrageenan on the Mechanical Strength of Starch Bioplastic Formed by Extrusion Process, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 494:1-6, (2019).
- [37] Mehta, Varda, M. Darshan, D. Nishtith, Can a Starch Based Plastic be an Option of Environmental Friendly Plastic?, *Journal of Global Biosciences*, 3: 681-685, (2014).
- [38] R. F. Santana, R. C. F. Bonomo, O. R. R. Gandolfi, L. B. Rodrigues, L. S. Santos, A. C. D. S. Pires, C. P. D. Oliveira, R. D. C. I. Fontan, C. M. Veloso, Characterization of Starch-Based Bioplastics from Jackfruit Seed Plasticized with Glycerol, *Journal of Food Science and Technology*, 55:278-286, (2018).
- [39] M. Ateş, P. Kuz, Starch-Based Bioplastic Materials for Packaging Industry, *Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies*, 5: 399-406, (2020).
- [40] S. Mali, M. V. E. Grossmann, M. A. Garcia, M. N. Martino, N. E. Zaritzky, *Food Hydrocolloids*, 19:157-164, (2005).
- [41] J. Sahari, S. M. Sapuan, E. S. Zainudin, M. A. Maleque, Thermo-Mechanical Behaviors of Thermoplastic Starch Derived from Sugar Palm Tree (*Arenga Pinnata*), *Carbohydrate Polymers*, 92: 1711-1716, (2013).
- [42] M. M. İbrahim, H. Moustafa, E. N. A. E. Rahman, S. Mehanny, M. H. Hemida, E. El-Kashif, Reinforcement of Starch Based Biodegradable Composite Using Nile Rose Residues, *Journal of Materials Research and Technology*, 9/3: 6160-6171, (2020).
- [43] P. E. Imoisili, T.-C. Jen, Synthesis and Characterization of Bioplastic Films from Potato Peel Starch; Effect of Glycerol as Plasticizer, *Materials Today: Proceedings*, 1-5, (2023).

- [44] V. Ciaramitaro, E. Piacenza, P. L. Meo, C. Librici, M. M. Calvino, P. Conte, G. Lazzara, D. F. C. Martino, From Micro to Macro: Physical-Chemical Characterization of Wheat Starch-Based Films Modified with PEG200, Sodium Citrate, or Citric Acid, *International Journal of Biological Macromolecules*, 253: 1-13, (2023).
- [45] J. F. Mendes, R. T. Paschoalin, V. B. Carmona, A. R. S. Neto, A.C.P. Marques, J. M. Marconcini, L. H. C. Mattoso, E. S. Medeiros, J. E. Oliveira, Biodegradable Polymer Blends Based on Corn Starch and Thermoplastic Chitosan Processed by Extrusion, *Carbohydrate Polymers*, 137:452-458, (2016).
- [46] I. Dankar, A. Haddarah, F. E. L. Omar, M. Pujolà, F. Sepulcre, Characterization of food additive-potato starch complexes by FTIR and X-ray diffraction, *Food Chemistry*, 260: 7-12, (2018).
- [47] B. González-Torres, M. A. Robles-García, M. Gutiérrez-Lomelí, J. J. Padilla-Frausto, C. L. Navarro-Villarruel, C. L. Del-Toro-Sánchez, F. Rodríguez-Félix, A. Barrera-Rodríguez, M. Z. Reyna-Villela, M. G. Avila-Novoa, F. J. Reynoso-Marín, Combination of Sorbitol and Glycerol, as Plasticizers, and Oxidized Starch Improves the Physicochemical Characteristics of Films for Food Preservation, *Polymers*, 1-13, (2021).
- [48] J. F. Mano, D. Koniarova, R. L. Reis, Thermal Properties of Thermoplastic Starch/Synthetic Polymer Blends with Potential Biomedical Applicability, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14: 127-135, (2003).
- [49] J. Tarique, S. M. Sapuan, A. Khalina, Effect of Glycerol Plasticizer Loading on the Physical, Mechanical, Thermal, And Barrier Properties of Arrowroot (*Maranta Arundinacea*) Starch Biopolymers, *Scientific Reports*, 11: 1-17, (2021).
- [50] H. Ç. Aslan, M. A. Kaya, Production of Thermoplastic Starch for Polymer Blending and Determination of Morphological, Thermal, and Rheological Properties of Thermoplastic Starch/Polyethylene Blends, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 38/3: 1547-1560, (2023).
- [51] H. Çelebi, S. Dehmen, Synthesis and Characterization of Starch/Polycaprolactone Based Biodegradable Nanocomposites, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 53-62, (2013).

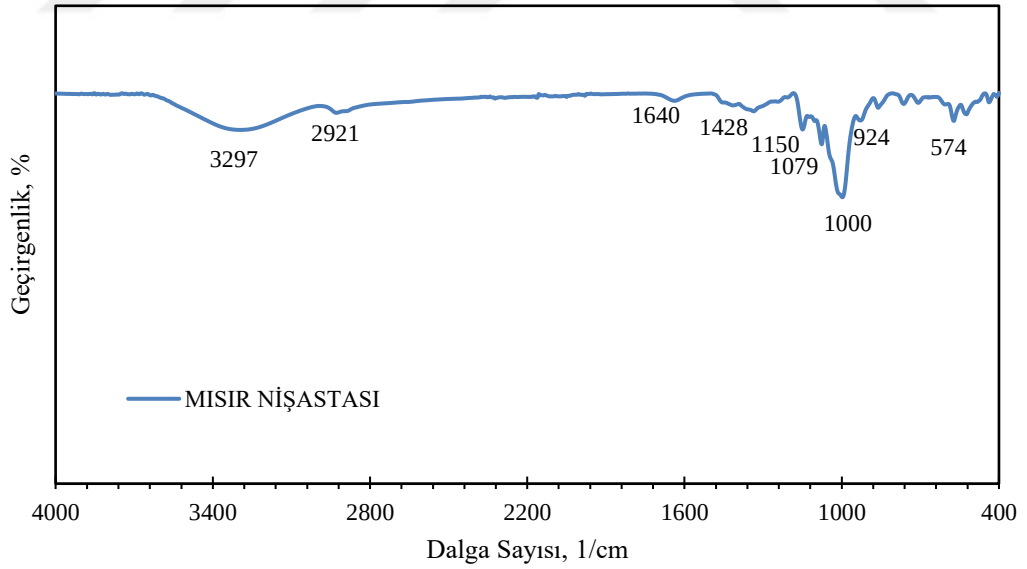
- [52] J. M. Petry, M. C. G. Pella, O. A. Silva, J. Caetano, D. C. Dragunski, Plasticizer Concentration Effect on Films and Coatings Based on Poly(Vinyl Alcohol) and Cationic Starch Blends, *Food Chemistry*, 438: 1-14, (2024).
- [53] C. Chale'at, P. J. Halley, R. W. Truss, Mechanical Properties of Starch-Based Plastics, *Starch Polymers*, 187-209, (2014).
- [54] M. Esmaeili, G. Pircheraghi, R. Bagheri, Optimizing the Mechanical and Physical Properties of Thermoplastic Starch via Tuning the Molecular Microstructure Through Co-Plasticization by Sorbitol and Glycerol, *Polymer International*, 66: 809–819, (2017).
- [55] R. Mohamed, N. M. N. Nurazzi, M. I. S. Aisyah, F. M. Fauzi, Swelling and tensile Properties of Starch Glycerol System with Various Crosslinking Agents, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 223: 1-7, (2017).
- [56] L. Sari, U. Fitrass, E. Sedyadi, I. Nugraha, D. Krisdiyanto, The Effect of Stocking Temperature on Biodegradable Plastic Characteristics of Suweg Tuber (*Amorphophallus campanulatus*) with Addition of Glycerol and CMC (Carboxy Methyl Cellulose), *Proceedings of the International Conference on Science and Engineering*, 2: 207-212, (2019).
- [57] S. W. Lusiana, D. Putri, Z. Ida, Nurazizah, Bahrudin, Bioplastic Properties of Sago-PVA Starch with Glycerol and Sorbitol Plasticizers, *Journal of Physics: Conference Series*, 1351: 1-8, (2019).
- [58] Anonim, <https://www.nantekimya.com/tr/product/330/sorbitol> (Erişim Tarihi: **15 Mart 2024**).

EKLER

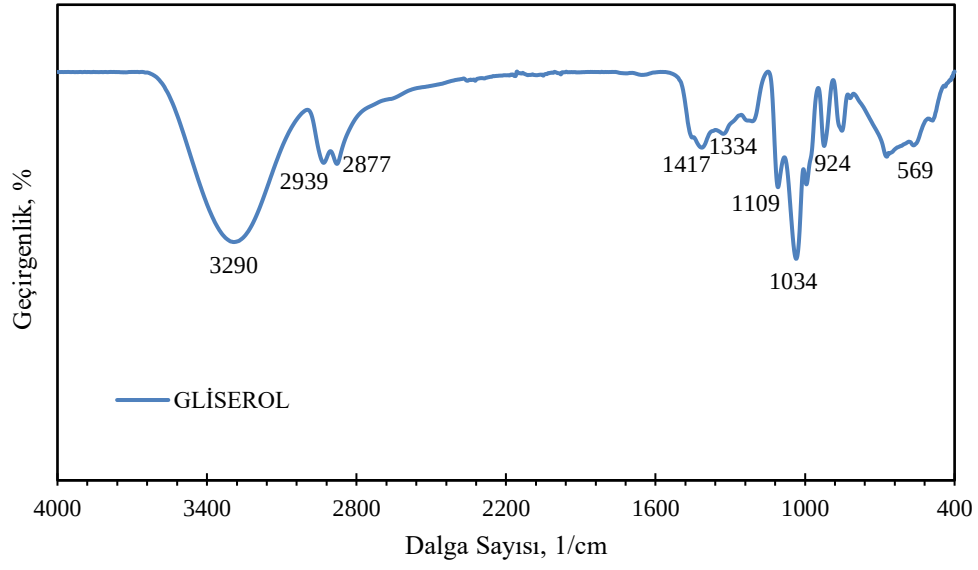
EK 1 – Polimer Sentezinde Kullanılan Hammaddeler ve Çapraz Bağlayıcı Ajan İçermeyen Örneklerin FTIR Spektrumları



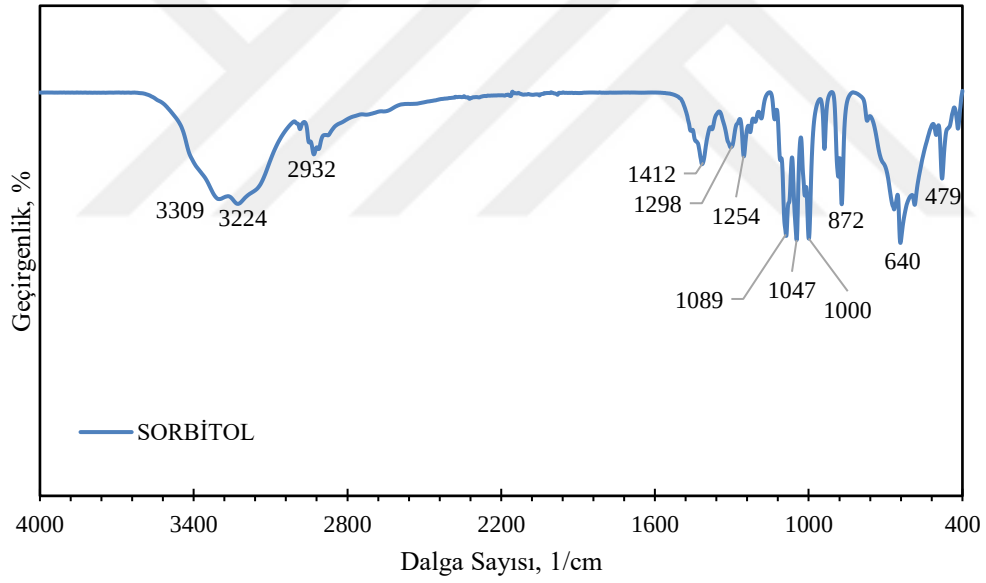
Ek1.1. Buğday nişastasının FTIR spektrumu.



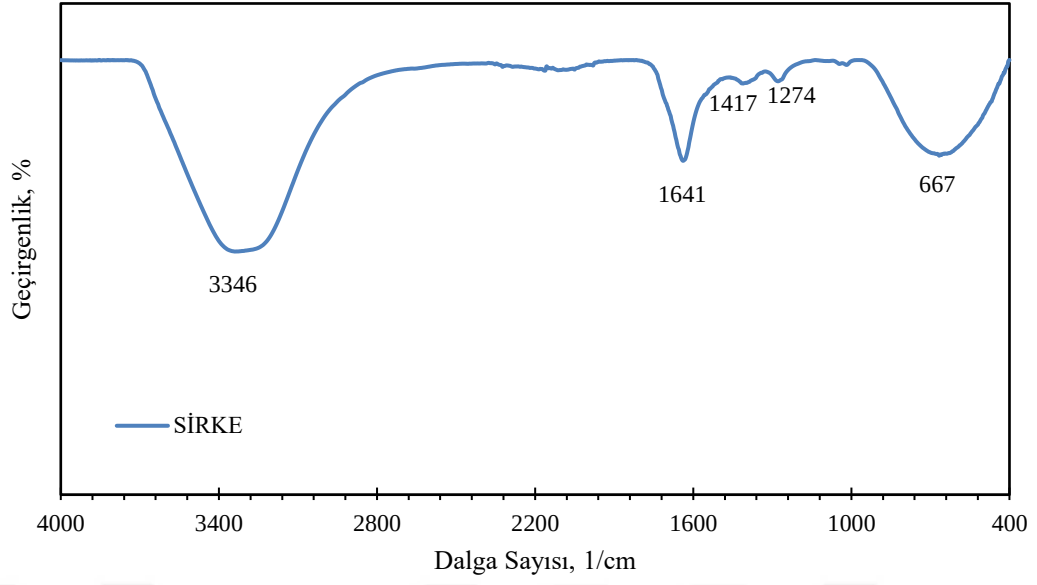
Ek1.2. Mısır nişastasının FTIR spektrumu.



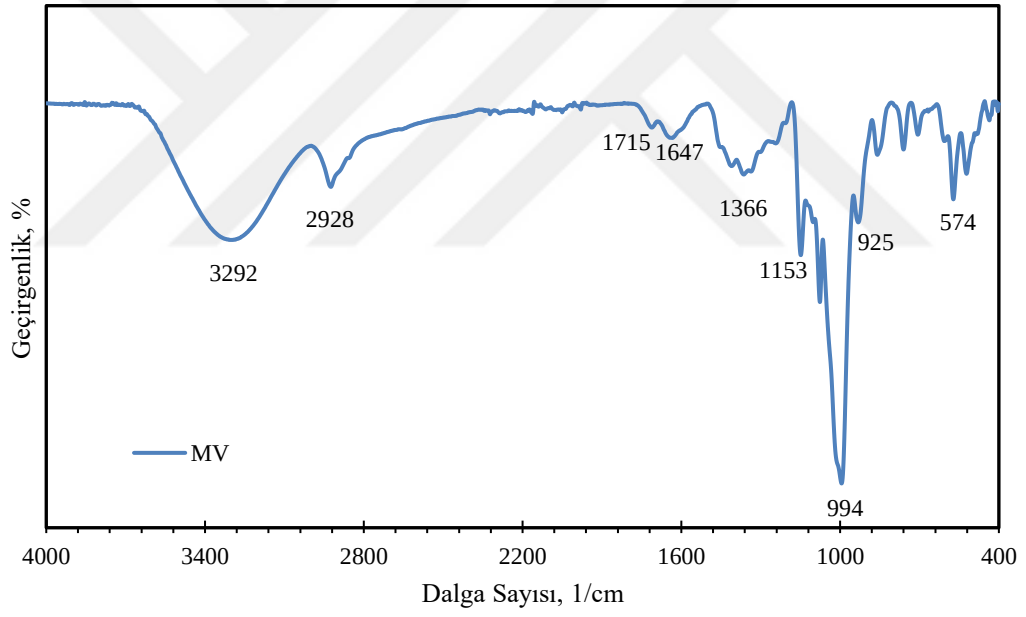
Ek1.3. Gliserolün FTIR spektrumu.



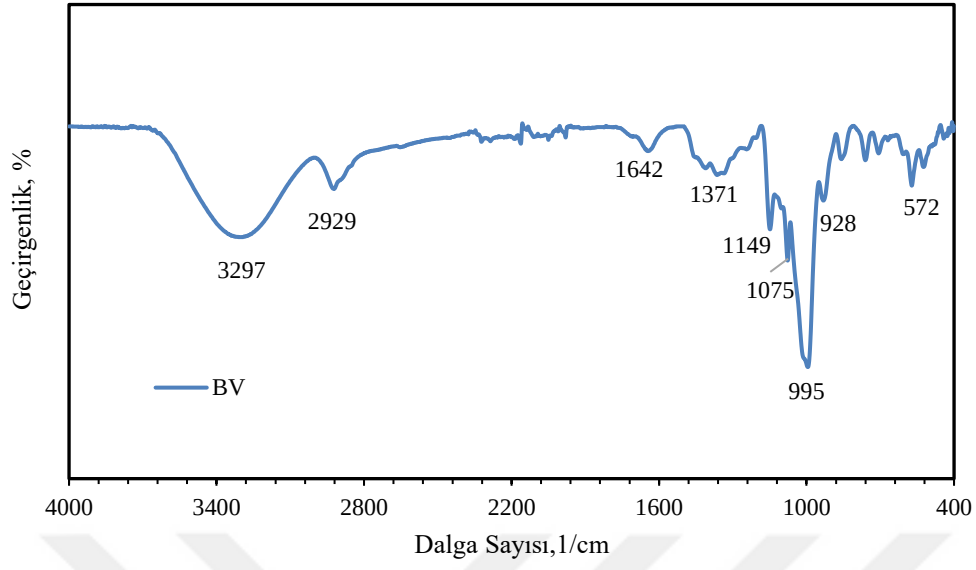
Ek1.4. Sorbitolün FTIR spektrumu.



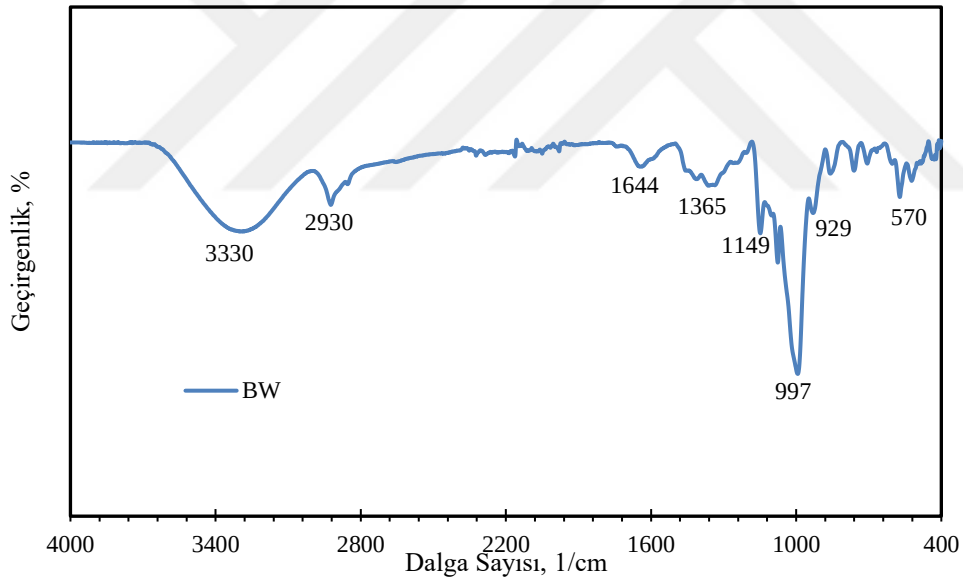
Ek1.5. Üzüm sirkesinin FTIR spektrumu.



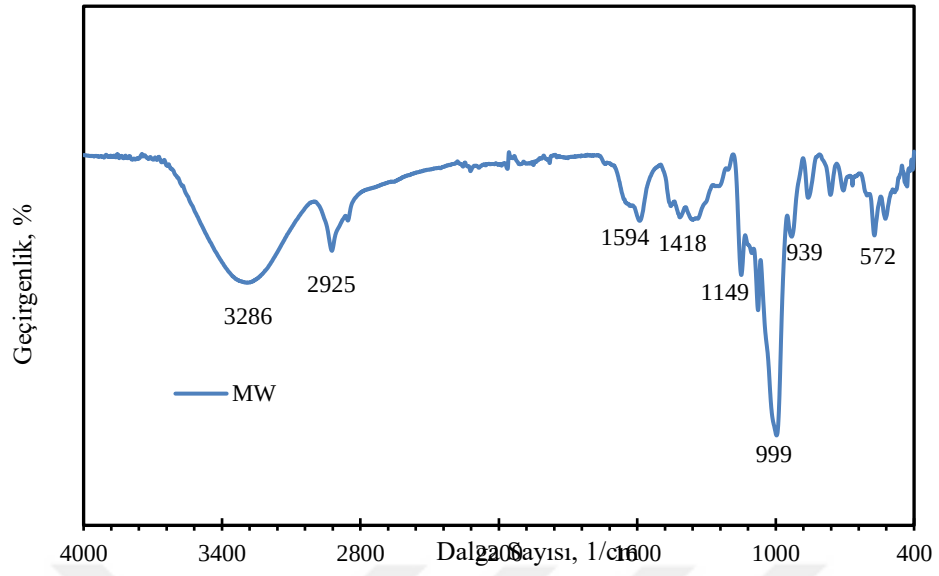
Ek1.6. Mısır nişastası ve üzüm sirkesi ile hazırlanan örneklerin FTIR spektrumu.



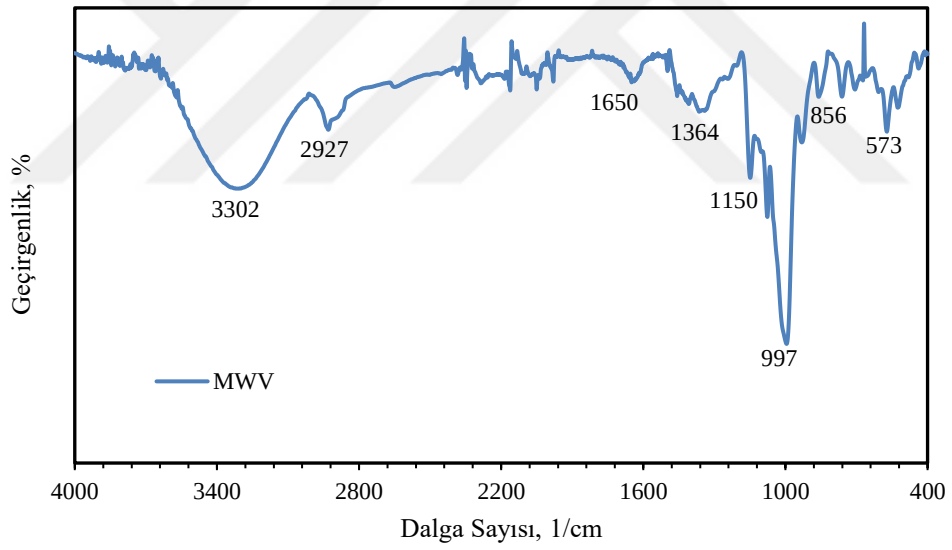
Ek1.7. Buğday nişastası ve üzüm sirkesi ile hazırlanan örneklerin FTIR spektrumu.



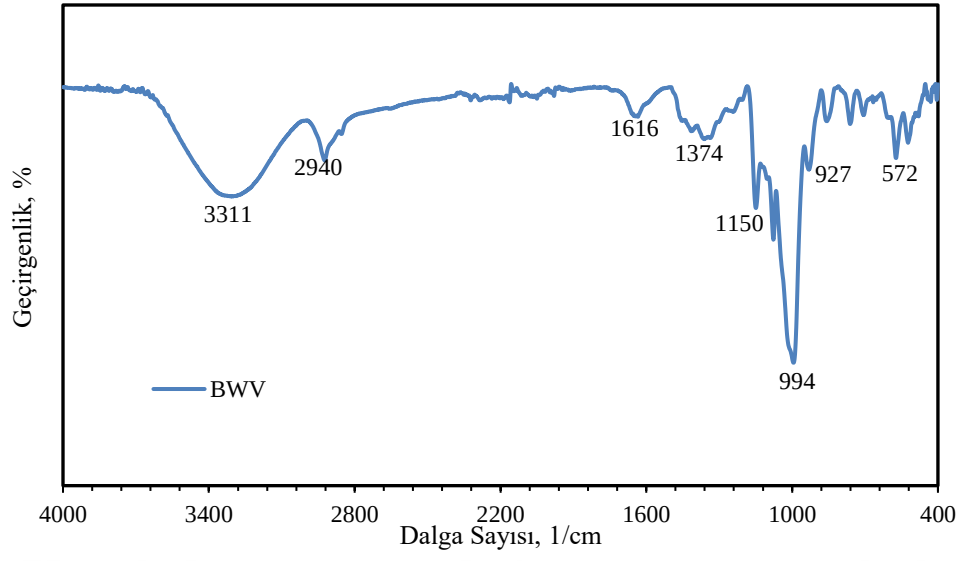
Ek1.8. Buğday nişastası ve su ile hazırlanan örneklerin FTIR spektrumu.



Ek1.9. Mısır nişastası ve su ile hazırlanan örneklerin FTIR spektrumu.

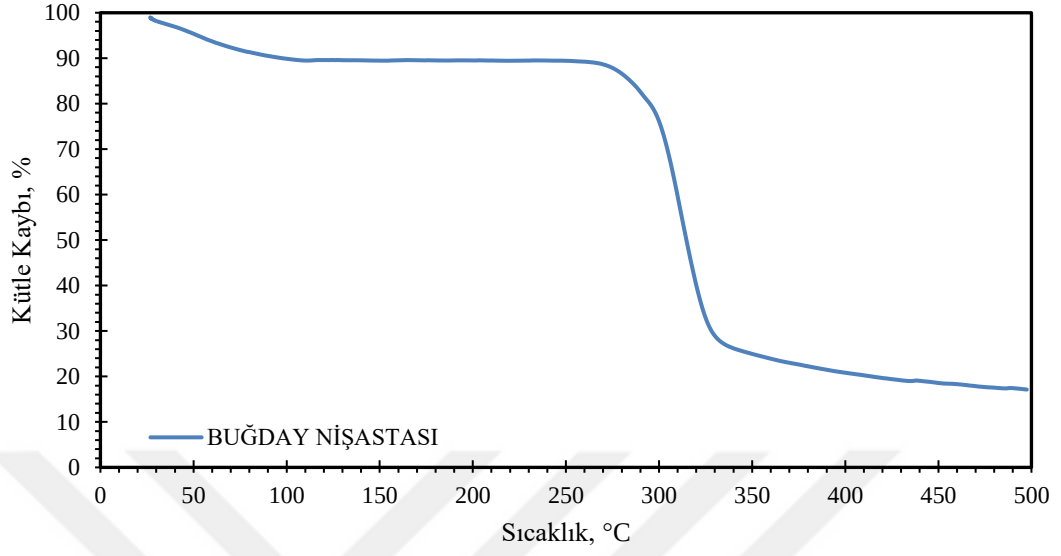


Ek1.10. Mısır nişastası, sirke ve su ile hazırlanan örneklerin FTIR spektrumu.

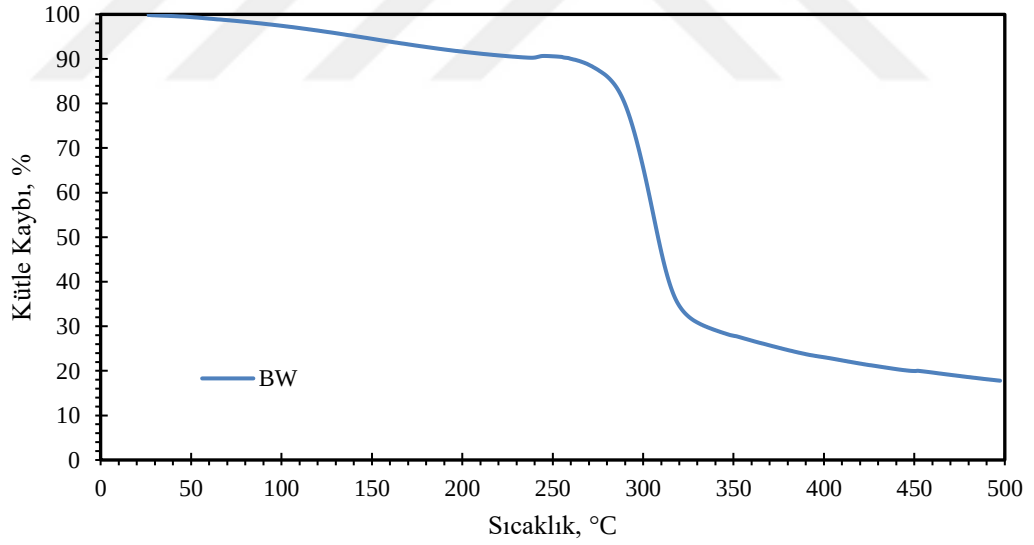


Ek1.11. Buğday nişastası, sirke ve su ile hazırlanan örneklerin FTIR spektrumu.

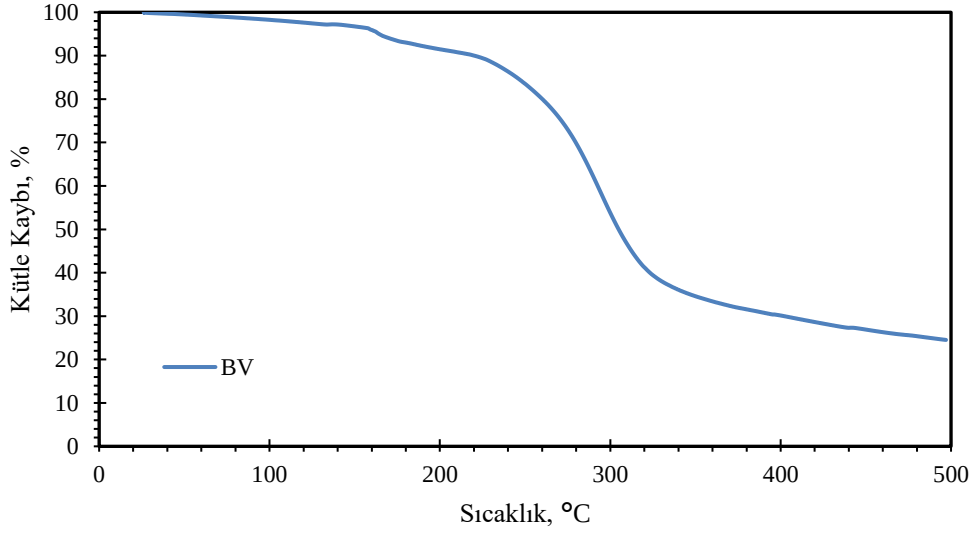
EK 2 – Nişasta Kaynakları ve Sentezlenen Örneklerin Termogramları



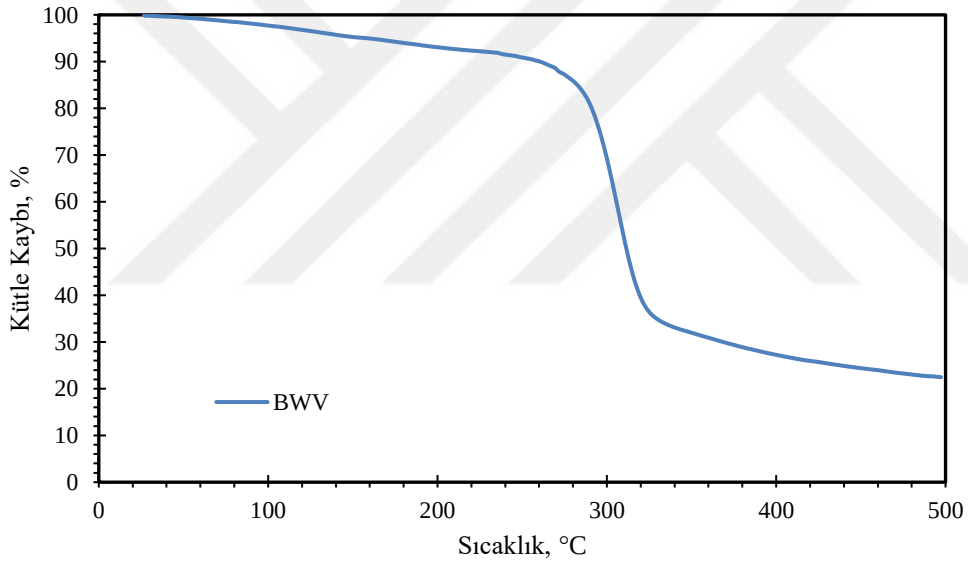
Ek 2.1. Buğday nişastasının termogramı.



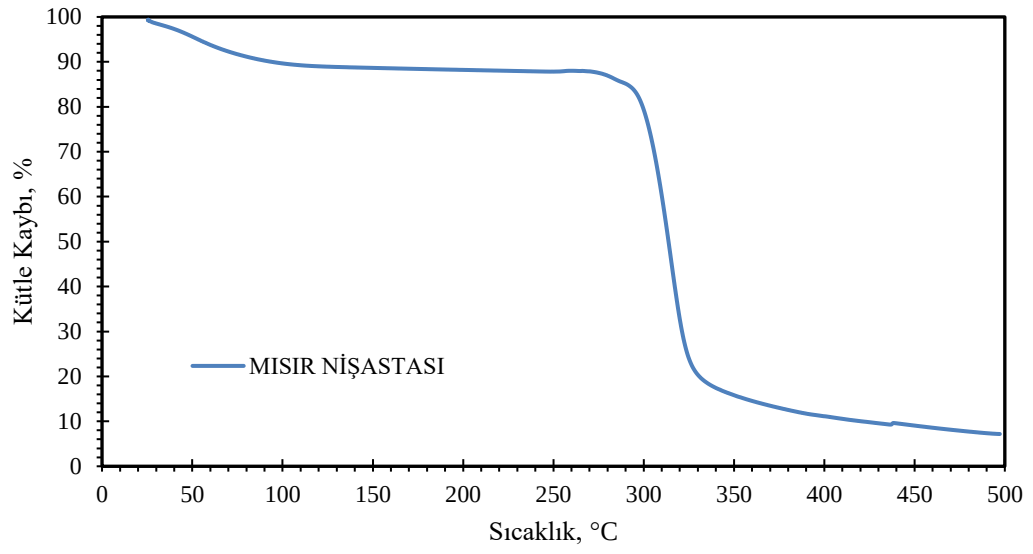
Ek 2.2. Buğday nişastası ve su kullanılarak hazırlanan örneğin termogramı.



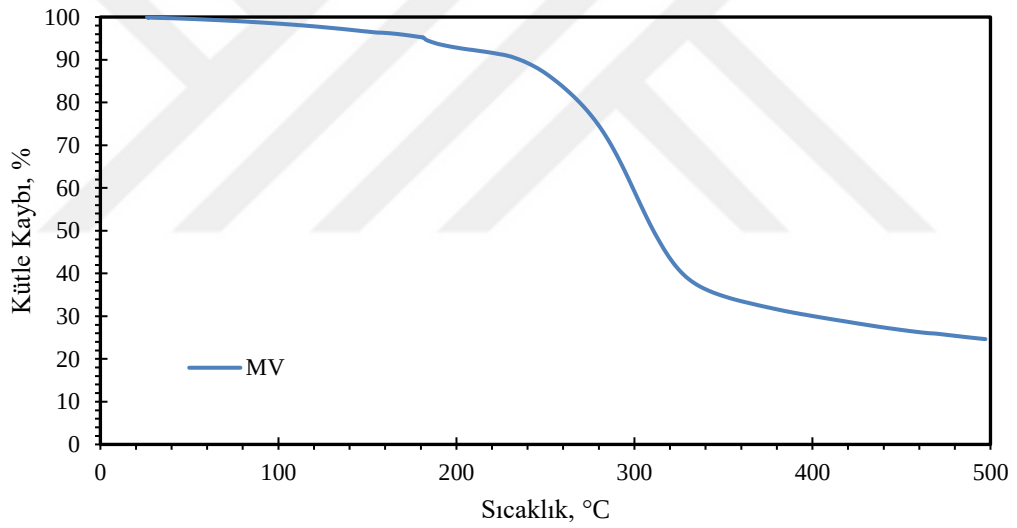
Ek 2.3. Buğday nişastası ve sirke kullanılarak hazırlanan örneğin termogramı.



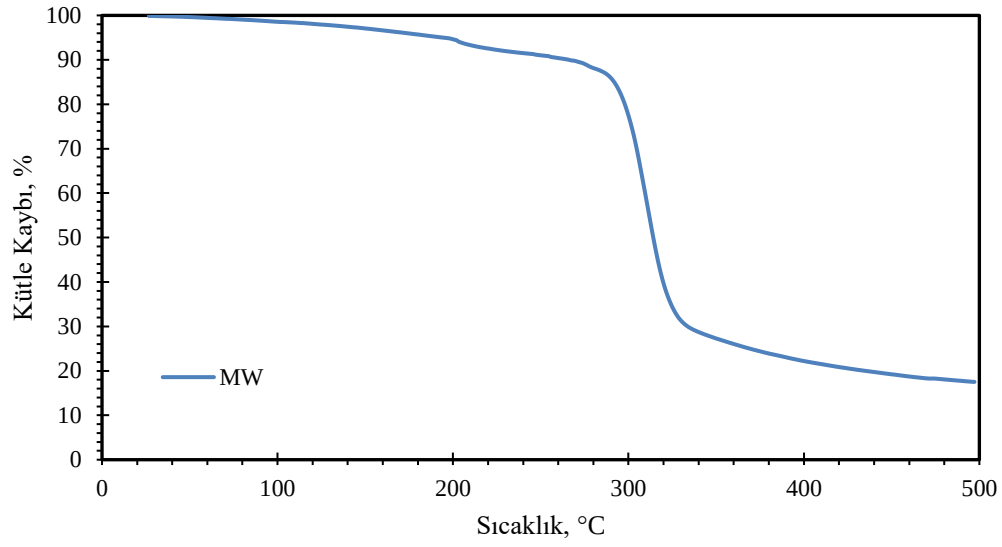
Ek 2.4 Buğday nişastası, su ve sirke kullanılarak hazırlanan örneğin termogramı.



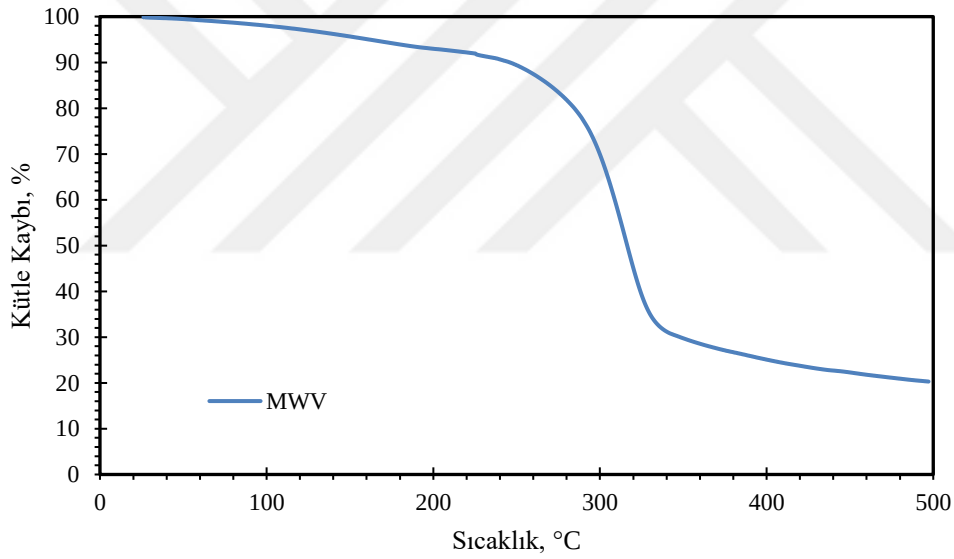
Ek 2.5. Mısır nişastasının termogramı.



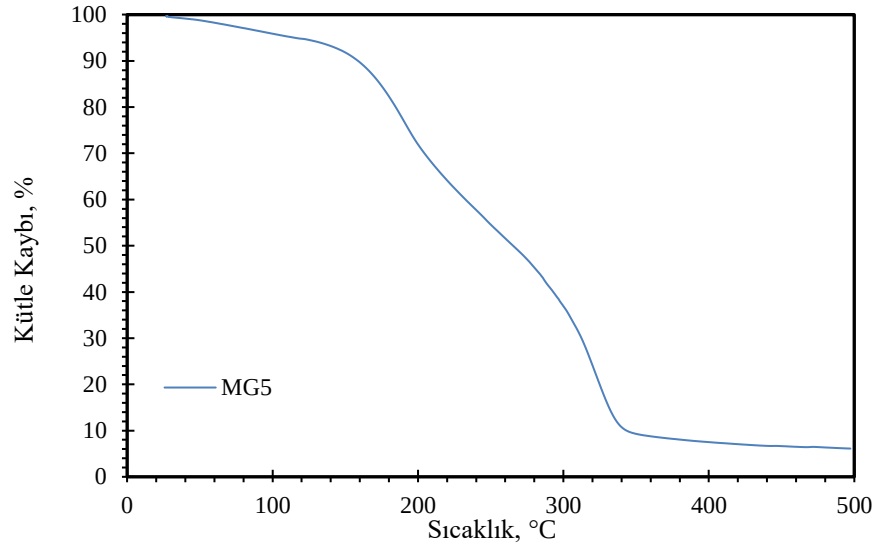
Ek 2.6. Mısır nişastası ve sirke kullanılarak hazırlanan örneğin termogramı.



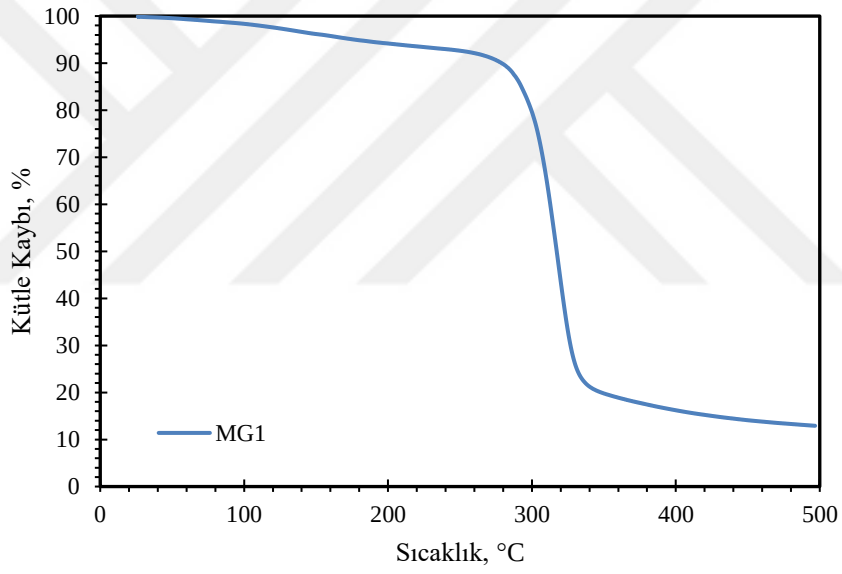
Ek 2.7. Mısır nişastası ve su kullanılarak hazırlanan örneğin termogramı.



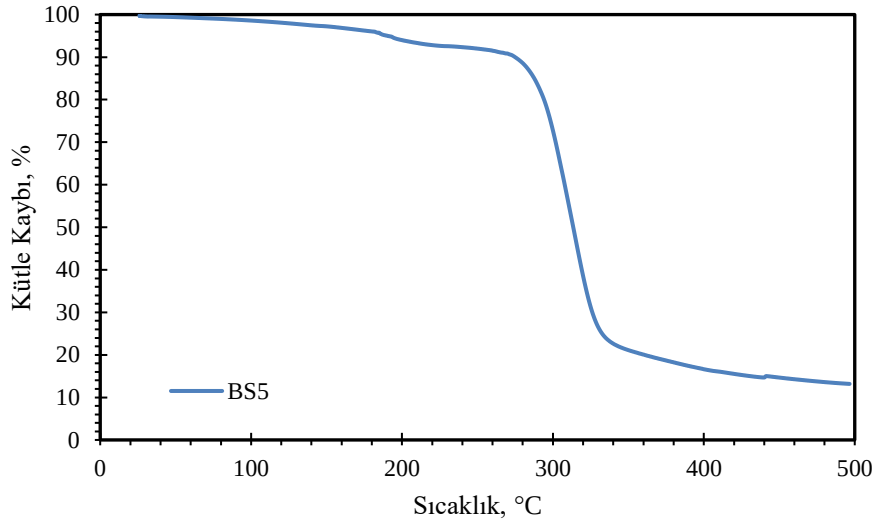
Ek 2.8. Mısır nişastası, su ve sirke kullanılarak hazırlanan örneğin termogramı.



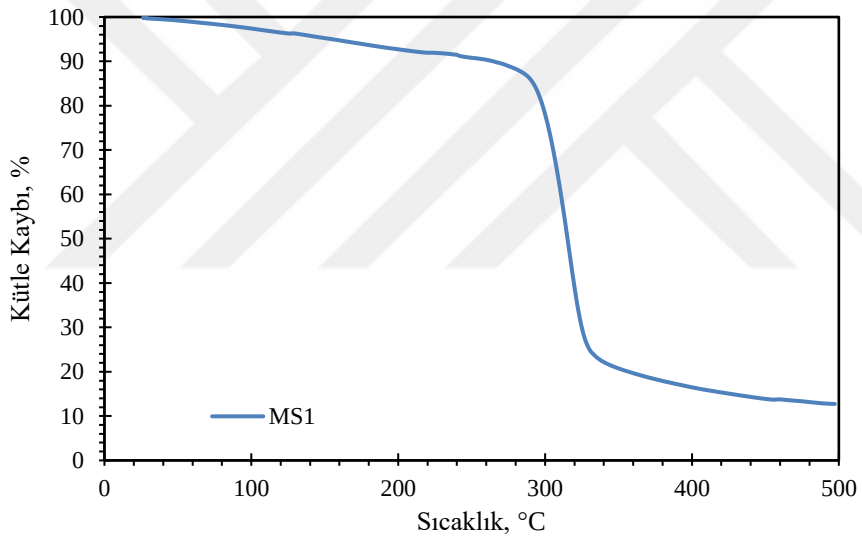
Ek 2.9. MG5 örneğinin termogramı.



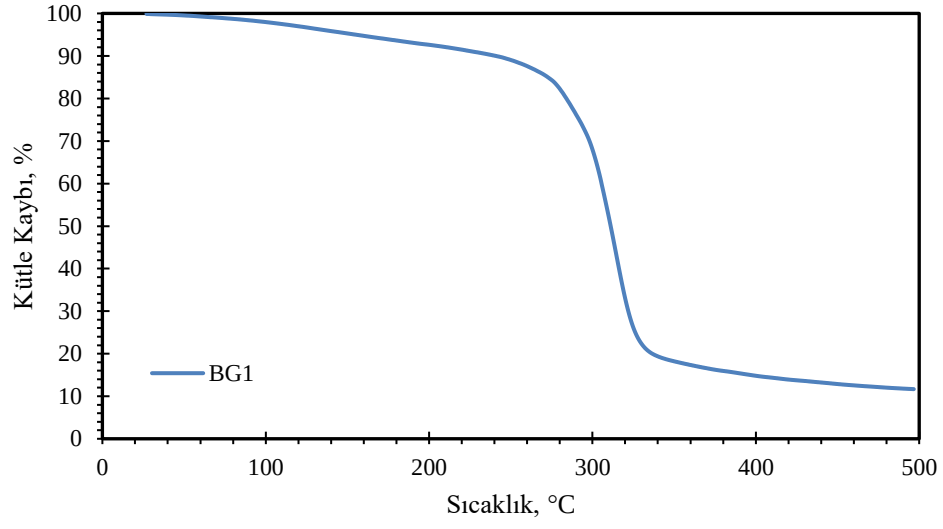
Ek 2.10. MG1 örneğinin termogramı.



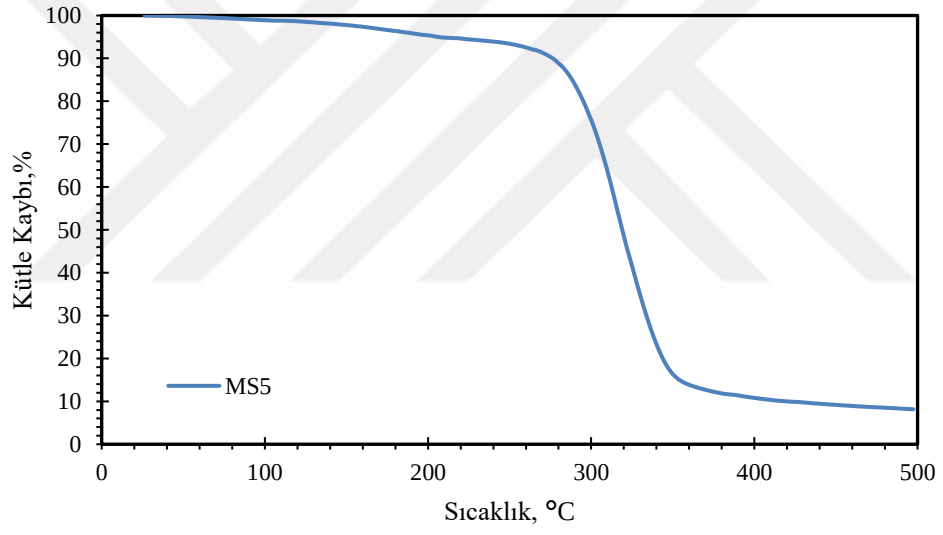
Ek 2.11. BS5 örneğinin termogramı.



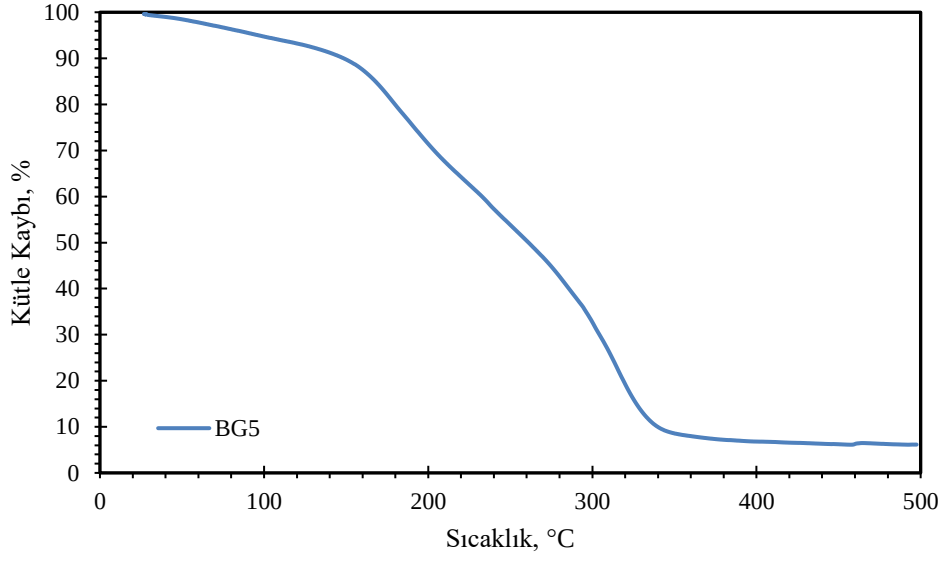
Ek 2.12. MS1 örneğinin termogramı.



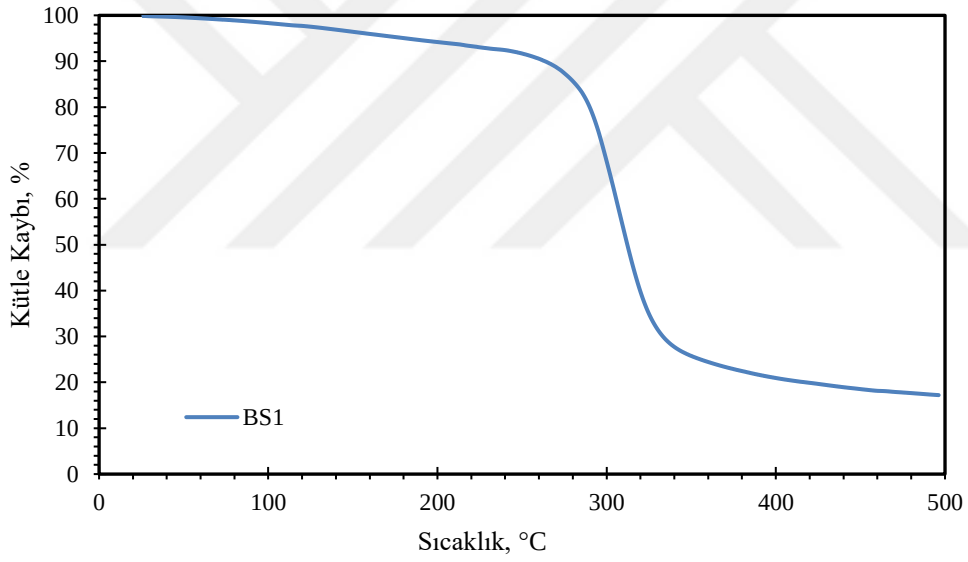
Ek 2.13. BG1 örneğinin termogramı.



Ek 2.14. MS5 örneğinin termogramı.

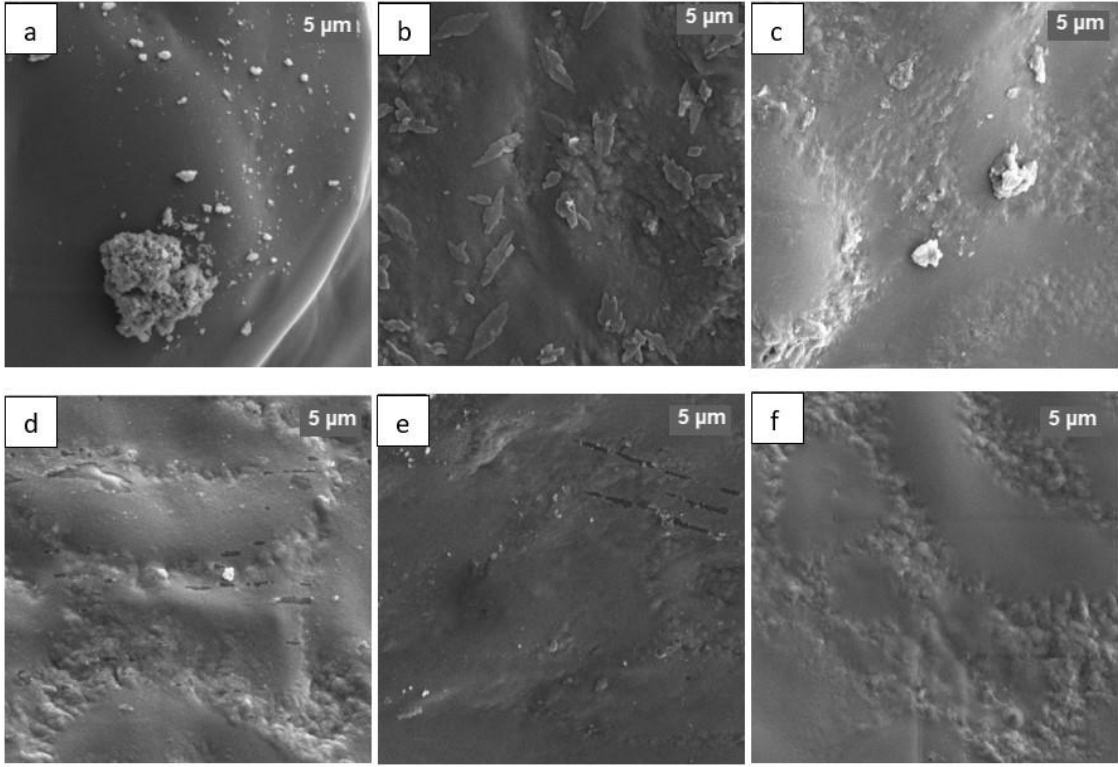


Ek 2.15. BG5 örneğinin termogramı.



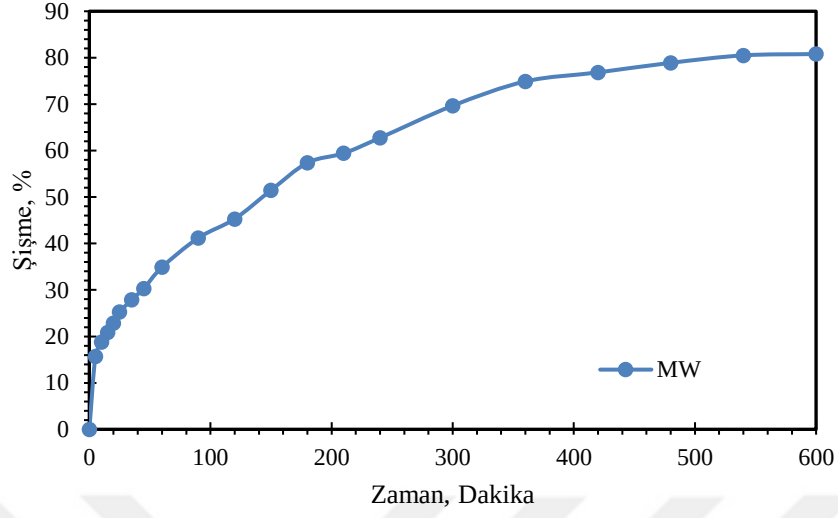
Ek 2.16. BS1 örneğinin termogramı.

EK 3 – Çapraz Bağlayıcı Ajan İçermeyen Örneklerin SEM Mikrografları

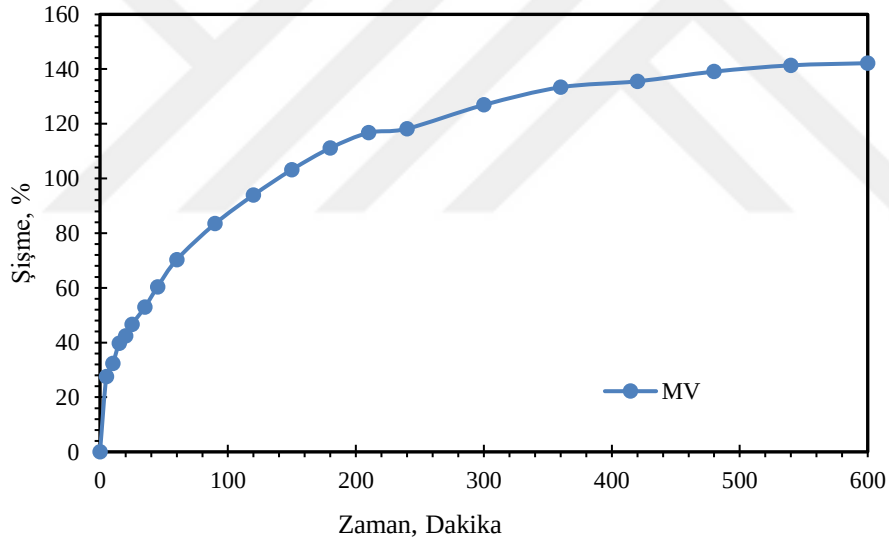


Ek 3.1 Çapraz bağlayıcı ajan içermeyen numunelere ait görüntüler (a) BV, (b) MV, (c) BW, (d) MW, (e) BWV, (f) MWV.

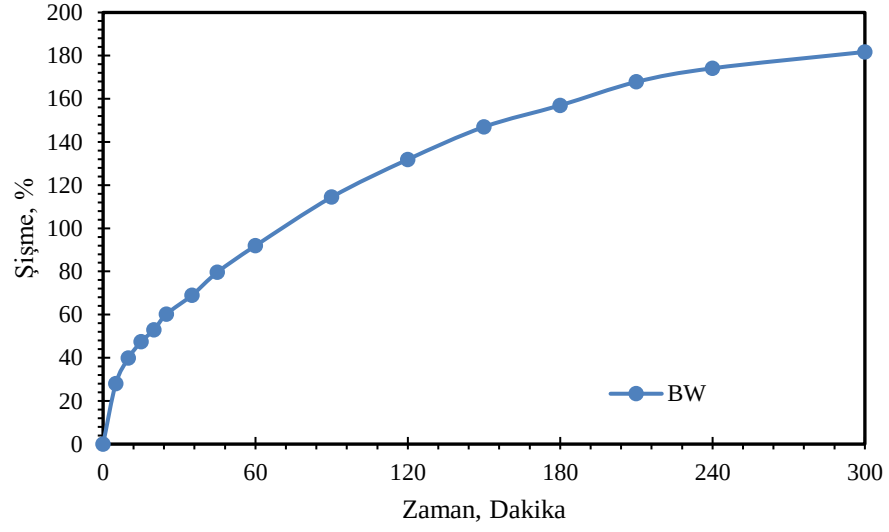
EK 4 – Çapraz Bağlayıcı Ajan İçermeyen Örneklerin Şişme Testi Grafikleri



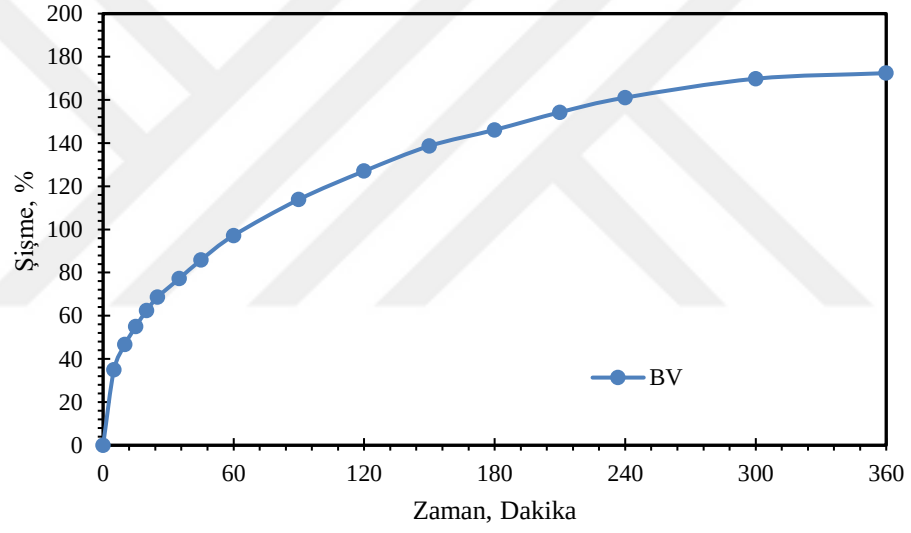
Ek 4.1 MW örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.



Ek 4.2 MV örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.



Ek 4.3 BW örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.



Ek 4.4 BV örneğinin zamana bağlı su emme kapasitesi.