

**NİŞASTA BAZLI BİYOPLASTİK  
MALZEMELER**

**Pınar KUZ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ**

**2017**

**T.C.**

**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NİŞASTA BAZLI BİYOPLASTİK MALZEMELER**

**Pınar KUZ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Murat ATEŞ**

**TEKİRDAĞ-2017**

**Her hakkı saklıdır**

Prof. Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Pınar KUZ tarafından hazırlanan “Nişasta Bazlı Biyoplastik Malzemeler” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Yüksel BAYRAK

*İmza :*

Üye : Prof. Dr. Murat ATEŞ

*İmza :*

Üye : Doç. Dr. Esen Gökçe ÖZDAMAR

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## NİŞASTA BAZLI BİYOPLASTİK MALZEMELER

**Pınar KUZ**

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ

Bu tez çalışmasında mısır nişastasından biyoplastik üretimi, kondenzasyon polimerleşmesi ile gerçekleştirildi. Mısır nişastasını biyoplastik bir malzeme haline getirebilmek için gliserin gibi doğal bir pekiştirici kullanıldı. Biyoplastik malzemenin mukavemeti içerisine karbon fiber, titanyumdioksit ve nanokil ilave edilerek, malzemenin karakterizasyonları FTIR-ATR, SEM, EDX, TGA-DTA ve eğilme-basınç deneyleri ile gerçekleştirildi. Biyopolimerler, canlı organizmalar tarafından üretilen yeni nesil polimerler sınıfından olup selüloz, protein, DNA, RNA, peptidler, nişasta ve kitin gibi malzemeler örnek olarak verilebilir. Biyopolimer olarak adlandırılan maddelerin çevreye zarar vermeden ambalaj sanayinde kullanılabileceği literatür bilgilerine dayanarak bu çalışmamızda göstermek en büyük amacımızdır. Plastikler, çok sağlam malzemeler olarak bilinen ve farklı yöntemlerle elde edilip, ekstrüder gibi cihazlarla kolayca şekillendirilebilen, diğer birçok malzemedен daha hafif ve daha ucuz olan malzemelerdir. Son yıllarda biyoplastik olarak bilinen malzemeler ise yenilenebilen hammaddelerden yapılan yenilikçi plastiklerdir. Bazı mikroorganizmalar toprağa karışan biyoplastik içindeki nişastaya ulaşmak için enzim salgılayarak plastiği parçalamaktadır. Bu nedenle çevre dostu malzemeler olarak söylenebilir. Günümüzün en büyük problemlerinden biri olan çevre kirliliği bu malzemelerle önlenmiş olabilir. Nişasta haricinde selüloz, naylon, lignin, polietilen, polilaktik asit, polipropilen ve Polihidroksialkanatlar (PHA) gibi polimerler de biyoplastik üretimi için biyolojik olarak sentezlenmeye başlanmıştır. Mısır nişastasından başlayarak elde ettiğimiz biyoplastik malzemeye göre karbon fiber, titanyum dioksit ve nanokil ile katkılanmış kompozit malzemelerin termal ve mekanik açıdan daha üstün oldukları tespit edilmiştir. Ambalaj sektöründe bu tür kompozitlerin kullanılabileceği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Biyoplastik, biyobozunur malzemeler, ambalaj sanayi, titanyumdioksit, karbon fiber, mısır nişastası

**2017, 52 sayfa**

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

### **STARCH-BASED BIOPLASTIC MATERIAL**

**Pınar KUZ**

Namık Kemal University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Murat ATEŞ

In this thesis, bioplastic production from corn starch was carried out by condensation polymerization. A natural enhancer such as glycerin was used to make the corn starch into a bioplastic material. Carbon fiber, titanium dioxide and nanoclay were added to improve the strength of the bioplastic materials. The characterizations of the bio-materials were made by FTIR-ATR, SEM, EDX, TGA-DTA and bending-pressure experiments. Biopolymers are a new generation of polymers produced by living organisms, examples of which are cellulose, protein, DNA, RNA, peptides, starch and chitin. The main aim of this study is to show bioplastics used as a package material in industry but it does not show harmful effect on the environment. Plastic materials which are known as very robust, lighter and cheaper materials than the others. Bioplastics can be formed by different methods and can be easily shaped via extruders. The materials known as bioplastic in recent years are innovative plastics made from renewable raw materials. Some microorganisms secrete enzymes to break down the plastic in order to reach the starch in the bioplastic involved in the soil. For this reason, it can be said as eco-friendly materials. One of today's biggest problem is the environmental pollution that have been prevented by these materials. In addition to starch, polymers such as cellulose, nylon, lignin, polyethylene, polylactic acid, polypropylene and polyhydroxyalkanes (PHA) have also begun to be biologically synthesized for bioplastic production. According to the bioplastic material obtained from starch of corn, other materials such as carbon fiber, titanium dioxide and nanoclay were used to dopant material in bioplastic to enhance the thermal and mechanical properties of polymers. It has been seen that such composites can be used in the packaging sector.

**Keywords:** Bioplastic, biodegradable materials, packaging industry, titanium dioksit, carbon fiber, corn starch.

**2017, 52 pages**

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>x</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1.Polimerler.....	1
<b>2.LİTERATÜR TARAMASI</b> .....	<b>3</b>
2.1.Biyoplastikler.....	3
2.2.Biyoplastik İçeren Nanokompozitler.....	3
2.3.Biyoplastiklerin Önemi.....	4
2.4.Biyoplastiklerin Plastiklere Olan Üstünlükleri.....	5
2.5.Biyoplastiklerin Mısır Nişastasından Eldesi.....	6
2.6.Biyoplastiklerin Farklı Bitkilerden Eldesi.....	6
2.7.Ambalaj Sektöründe Kullanılan Biyoplastik Malzeme.....	7
<b>3.MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>8</b>
3.1.Kullanılan Materyaller.....	8
3.2.Kullanılan Cihazlar.....	8
3.3.Kullanılan Genel Teknikler.....	8
3.3.1.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	8
3.3.2.Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX).....	9
3.3.3.Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	11

3.4. Biyoplastik Kompozit Malzeme Sentezi.....	12
3.5.Biyoplastik Malzemelerin Karakterizasyonları.....	12
<b>4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>13</b>
4.1.Biyoplastiğin Sentezi.....	13
4.2.Biyoplastiğin SEM Görüntüleri.....	14
4.3.Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri.....	15
4.4.Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüleri.....	16
4.5.Biyoplastikten Yapılmış Numunenin Beton Örneğinin Görüntüsü.....	17
4.6.%1 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin Sem Görüntüleri.....	18
4.7.%1 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri.....	19
4.8.%1 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüleri.....	20
4.9.%1 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastikten Yapılmış Beton Örneğinin Görüntüleri.....	20
4.10.%3 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin Sentezi.....	21
4.11.%3 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri.....	21
4.12.%3 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri.....	23
4.13.%3 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüleri.....	23
4.14.%3 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastikten Yapılmış Beton Örneğinin Görüntüleri.....	24
4.15.%5 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri.....	24
4.16.%5 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri.....	25
4.17.%5 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüleri.....	26
4.18.%5 TiO <sub>2</sub> Katkılı Biyoplastikten Yapılmış Beton Örneğinin Görüntüleri.....	27
4.19.%0.2 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin Sentezi.....	27
4.20.%0.2 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri.....	28
4.21.%0.2 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri.....	29
4.22.%0.2 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüleri.....	29
4.23.%0.2 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastikten Yapılmış Beton Örneğinin Görüntüleri.....	30
4.24.% 0.5 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri.....	30

4.25.% 0.5 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri.....	31
4.26.% 0.5 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüleri.....	32
4.27.% 1 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri.....	32
4.28.% 1 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri.....	33
4.29.% 1 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüleri.....	33
4.30.% 1 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastikten Yapılmış Beton Örneğinin Görüntüleri.....	34
4.31.%1 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri.....	34
4.32.%1 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri.....	35
4.33.%1 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin EDX Görüntüleri.....	36
4.34.%3 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri.....	37
4.35.%3 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri.....	38
4.36.%3 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin EDX Görüntüleri.....	38
4.37. %5 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri.....	39
4.38. %5 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri.....	40
4.39. %5 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin EDX Görüntüleri.....	41
<b>5.SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>42</b>
<b>6.KAYNAKLAR.....</b>	<b>47</b>
<b>7.TEŞEKKÜR.....</b>	<b>51</b>
<b>8.ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>52</b>



## ÇİZELGE DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 4.1 : Şahit numune içeriği.....	17
Çizelge 5.1 : Biyoplastik Malzemelerin Tg ve Te Sıcaklıkları.....	44
Çizelge 5.2 : Eğilme-basınç deney sonuçları.....	45

## ŞEKİL DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1 : Biyoplastiğin SEM görüntüleri.....	9
Şekil 3.2 : %3 TiO <sub>2</sub> içeren biyoplastiğin EDX görüntüsü .....	10
Şekil 3.3 : Biyoplastik FTIR-ATR görüntüsü .....	12
Şekil 4.1 : Biyoplastiğin sentezinin görüntüleri .....	14
Şekil 4.2 : Biyoplastiğin SEM görüntüleri .....	14
Şekil 4.3 : Biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.....	15
Şekil 4.4 : Biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü .....	16
Şekil 4.5 : Şahit numunenin beton görüntüsü.....	17
Şekil 4.6 : Biyoplastikten elde edilen beton örneğinin görüntüsü .....	17
Şekil 4.7 : %1 TiO <sub>2</sub> katkılı Biyoplastiğin SEM görüntüleri .....	18
Şekil 4.8 : %1 TiO <sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.....	19
Şekil 4.9 : %1 TiO <sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü.....	19
Şekil 4.10 : %1 TiO <sub>2</sub> katkılı biyoplastikten yapılmış beton örneğinin görüntüsü.....	20
Şekil 4.11 : %3 TiO <sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin sentezi.....	20
Şekil 4.12 : %3 TiO <sub>2</sub> katkılı Biyoplastiğin SEM görüntüleri.....	21
Şekil 4.13 : %3 TiO <sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.....	22
Şekil 4.14 : %3 TiO <sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü.....	23
Şekil 4.15 : %3 TiO <sub>2</sub> katkılı biyoplastikten yapılmış beton örneğinin görüntüsü.....	23
Şekil 4.16 : %5 TiO <sub>2</sub> katkılı Biyoplastiğin SEM görüntüleri.....	24
Şekil 4.17 : %5 TiO <sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.....	25
Şekil 4.18 : %5 TiO <sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü.....	25
Şekil 4.19 : %5 TiO <sub>2</sub> katkılı biyoplastikten yapılmış beton örneğinin görüntüsü.....	26
Şekil 4.20 : %0.2 KF katkılı biyoplastiğin sentezi.....	27
Şekil 4.21 : %0.2 KF katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri.....	27
Şekil 4.22 : %0.2 KF katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.....	28

Şekil 4.23 : %0.2 KF katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü.....	29
Şekil 4.24 : %0.2 KF katkılı biyoplastiğin beton görüntüsü.....	29
Şekil 4.25 : %0.5 KF katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri.....	30
Şekil 4.26 : %0.5 KF katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.....	31
Şekil 4.27 : %0.5 KF katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü.....	31
Şekil 4.28 : %1 KF katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri.....	32
Şekil 4.29 : %1 KF katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.....	33
Şekil 4.30 : %1 KF katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü.....	33
Şekil 4.31 : %1 KF katkılı biyoplastikten yapılmış beton örneğinin görüntüsü.....	33
Şekil 4.32 : %1 Nanokil katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.33 : %1 Nanokil katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.....	35
Şekil 4.34 : %1 Nanokil katkılı biyoplastiğin EDX görüntüsü.....	35
Şekil 4.35 : %3 Nanokil katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri.....	36
Şekil 4.36 : %3 Nanokil katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.....	37
Şekil 4.37 : %3 Nanokil katkılı biyoplastiğin EDX görüntüsü.....	38
Şekil 4.38 : %5 Nanokil katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.39 : %5 Nanokil katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.....	40
Şekil 4.40 : %5 Nanokil katkılı biyoplastiğin EDX görüntüsü.....	40
Şekil 5.1 : Biyobozunur malzemenin a) %95-97 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , b) %37 HCl, c) %99,9 Asetonitril, d) %99 NaOH, e) %99,8 Etanol içerisindeki çözünürlük görüntüleri.....	42
Şekil 5.2 : Biyoplastik ve %1 karbon fiber, %5 nanokil, %5 TiO <sub>2</sub> içeren biyoplastik numunelerinin FTIR-ATR görüntülerinin toplu hali.....	43
Şekil 5.3. a) Biyoplastik, b) %1 TiO <sub>2</sub> , c) %1 KF ve d) %1 Nanokil içeren biyoplastik kompozitlerin SEM görüntüleri.....	43

## KISALTMALAR

HCI	: 3,4-etilendioksitiyofen
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışınları analizi
TiO <sub>2</sub>	: Titanyumdioksit
CFME	: Karbon Fiber Mikro Elektrot
FT-IR	: Fourier Dönüşümü-Kızılötesi Spektroskopi
MMT	: Montmorillonite
XRD	: X Işınları Kırınımı
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
Tg	: Camı Geçiş Sıcaklığı

## ÖNSÖZ

Tez kapsamında Mısır nişastasından biyoplastik elde edildi. Elde edilen biyoplastiğe farklı konsantrasyonlarda  $TiO_2$ , Karbon fiber ve nano kil eklenerek nanokompozitler oluşturuldu. Oluşturulan bu kompozitlerin karakterizasyonları Fourier-transform infrared reflektans spektroskopisi (FTIR-ATR), Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı X-ışınları analizi (SEM-EDX), TGA-DTA ve eğilme-basınç testleri gibi yöntemlerle gerçekleştirildi.

Mısır nişastasından elde edilecek ekolojik açıdan dost malzemelerin sentezine yönelik biyoplastik ve Karbon Fiber,  $TiO_2$  ile nanokil katkılı nanokompozitlerin ambalaj sektöründe kullanılabileceği gözlemlenmiştir.

Aralık, 2017

Pınar KUZ

## 1. GİRİŞ

Nişasta dñnyadaki en çok bulunan polimerdir. 2012 verilerine göre tüm dñnyada farklı üretimlerle 75 milyon ton nişasta üretilmiştir (Knauer 2014).

Literatürde mısır nişastası ve yapı malzemeleri üzerine kum ve su ile karışımı sonucu malzeme eldesi üzerine çalışılmıştır (Kulshreshtha ve ark.2017).

Nişasta yarı kristal bir malzeme olup, kristal ve amorf bölgeler içerir (Ratnayake ve Jackson 2006). Nişasta bir polisakkarit olarak önemli miktarda glikoz üniteleri ve birlikte bağlı  $\alpha$  (1,4) bağları içerir. Heterojen bir malzeme olarak lineer ve dallı olarak amiloz ve amilopektin molekülleri içerir (Wang ve ark. 1998). Nişastanın bileşiminde %75 amilopektin ve %25 amiloz bulunur (Regina ve ark. 2014).

Titani ve ark. (2016) tapioka nişastasının karışımından biyoplastik elde etmiştir. Bu malzemenin sentezinde asetik asit kataliz olarak kullanılırken, gliserol ve plastikleştirici karışımına ilave edilmiştir. Optimum koşullarda fiziksel ve mekanik özellikleri çalıştırılmıştır (Titani ve ark. 2016).

### 1.1.Polimerler

Polimerler, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından bir çok noktada meydana geldikleri monomerlerden farklılık gösterirler. Literatürde, 1826 yılında Faraday'ın yaptığı teriminin kökenini araştırmak için yapay polimerlerin geçmişine bakmamız daha yararlı olacaktır. 1826 yılında Faraday'ın yaptığı çalışmada, etilen gazına basınç altında ışın enerjisi verilmiş ve gazın bir kısmının sıvılaştığı saptanmıştır. Ayrılan sıvı fazın çok uçucu, elemental etilen bileşiminde, fakat etilenin iki katı molekül ağırlığında bir bileşik olduğu gözlenmiştir. Elemental bileşimi bir diğer madde ile aynı olan bir maddenin 'polimer' terimiyle tanımlanabileceğini açıklamıştır (Beşergil 2008).

Polimerler; metallere göre daha hafif, pahalı olmayan, metalik özellikleri bakımından yeterli, iletken türlerinde elektrik özellikleri üstün olan kolay şekillendirilebilen, şekillendirildiklerinde plastik olarak adlandırılan, değişik amaçlarla kullanılan, kimyasal açıdan inert ve antikorozyon özelliğe sahip, son yılların da popüler malzemelerindedir. Bu açıdan disiplinler arası birçok anabilim dalının çalışma konuları arasındadır. Polimerlerle kimya mühendisleri, makine, tekstil, endüstri ve malzeme mühendisleri ilgilenmektedir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji, polimer mühendisliği son yıllarda yoğun olarak polimerlerle çalışmaktadır (Saçak 2015).

Polimer, en az on monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu makro moleküllerdir. Bir polimerde bir çok polimer zinciri olup, zincir uzunluğu ve yenilenen birimin kontrol edilmesi kolay değildir. Polimerler; sentez yöntemlerine göre genel olarak basamaklı ve katılma polimerizasyonu olarak ikiye ayrılırlar.

Basamaklı polimerizasyonda; Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, Micheal katılması, üretan oluşumu ve kondenzasyon oluşum türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. En çok kullanılan kondenzasyon polimerleridir. Tez çalışmamızda biyoplastik sentezimizi bu yöneme göre gerçekleştirdik. Bu yöntemde fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ) birleşmesi şeklinde gerçekleşir.

Diğer bir polimerizasyon türü olan katılma polimerizasyonunda ise, monomerler büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Başlatıcı ile serbest radikaller oluşturulur. Bu serbest radikallerin monomer moleküllerine katılması ile polimer zincirleri büyür. Örneğin; polietilen, polistiren, poli (vinil asetat) sentezlenebilir (Saçak 2015).

Tezimizdeki ana amacımız ambalaj malzemesine yönelik mısır nişastasından bir biyoplastik sentezlemektir. Biyoplastiğin mekanik özelliklerinin iyi olmasını, ucuz ve kolay elde edilmesini hedefledik. Bu amaçla literatürde bilinen poliamitler basamaklı polimerizasyon ile elde edilir. En önemli örneklerinden biri olan naylon 6-6 poli (heksametilenadipamid)diamin ile dikarboksilik asitlerin kondenzasyonundan elde edilir. Naylon 6-6 gibi ambalajda kullanacağımız malzeme elde edilmiş olacaktır.

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

### 2.1. Biyoplastikler

Biyoplastik polimer olarak yeni nesil plastik üretiminde birçok doğal polimer (selüloz, nişasta) doğada çözünmeye müsait bitkisel hammaddeler olarak kullanılır. 2014 yılı literatür bilgilerine göre, üretilen toplam plastik kapasitesi 1,67 milyon ton iken 643.000 tonu biyobozunur plastiklerdir. 2018'e kadar 6 milyon tonun üzerinde üretim kapasitesi beklenmektedir. Bunun 1,06 milyon tonunun biyobozunur plastik olması hedeflenmektedir (Aranda-Garcia ve ark. 2015). Dünyada üretilen biyoplastiğin ana kaynağı mısır, şeker kamışı, patates ve hint yağıdır. Selüloz ve mısır sapı ile hayvan yemi önemli bir hammaddedir. Endonezya'da nişasta içeren biyoplastik üretimi fazla olduğundan biyoplastik üretimi gelişmiştir (Maulida ve ark. 2016).

Biyoplastik malzemelerin biyobozunurluğu fiziksel ve kimyasal yapısından yüksek oranda etkilenir. Aynı zamanda konuldukları çevre koşulları biyobozunurluklarında önemli rol oynar (Emadian ve ark. 2016). Çevre koşulları, ortam pH'sı, nem, oksijen oranı ve sıcaklık biyoplastiklerin biyobozunurluğunda önemli rol oynar. Şeker oranı arttıkça biyobozunurluk artabilir.

### 2.2. Biyoplastik İçeren Nanokompozitler

Düşük mekanik özellikleri arttırmak için TiO<sub>2</sub>, karbon fiber ve nanokil gibi malzemeler polimer matrisi içerisine ilave edilebilir (Dufresne ve ark. 2000, John ve Thomas 2008). Çevre kirliliğini azaltmak ve düşük üretim maliyetleri ve işlem sıcaklığını sınırlandırıp 200°C'nin altında tutmak temel amaçlarımızdandır.

Biyoplastik malzemeleri alfa selüloz fiberi gibi katkılama malzemeler ile güçlendirerek mekanik, termal ve su tutma davranışları yüksek özelliklerde nano kompozitler yapılmıştır. (Belhassen ve ark.2009, Wollerdorfer ve Bader 1998, Alvarez ve ark. 2004, Alvarez ve ark. 2006).

Borchani ve ark. (2015) alfa fiber katkılı biyoplasik malzemeler sentezleyerek morfolojik, mekanik özelliklerini incelemiştir. Biyobozunur termoplastik bazlı poli(butilen tereftalat-ko-butilen adipat) ve nişasta içeren biyoplastikler ile çalışmıştır. Çalışmada alfa fiber katılması ile kristallenme hızı ve termal dayanıklılık bazik ortamda önemli ölçüde



yükselmiştir. Fiber ilavesiyle esneklik ve gerilme direnci yükselmiş, dayanıklılık ve uzama esnasındaki kırılma düşmüştür. SEM analizlerinde ise polimer matrisi ile alfa fiberler arasında iyi bir adhezyon olduğu tespit edilmiştir.

Nişastanın termoplastik malzemedan son ürüne dönüşümü sırasında düşük bozunma ve yüksek stabiliteye ihtiyaç vardır (Ching ve ark.1993, Forssell ve ark. 1997). Buna karşılık, bu tarz bir biyoplastik yüksek yumuşaklık ve düşük direnç gösterir. Bu durum önemli bir dezavantajdır (Van Soest ve Knooren 1997, Lourdin ve ark.1997). Bu dezavantajı gidermek için nişasta bazlı polimer matrisi katkılama malzemeleri ile kuvvetlendirilebilir. Fiberler çevreye pozitif yarar sağlayan ve bu amaçla kullanılan katkılama malzemelerinden biridir (Averous ve Boquillon 2004, Soykeabkaew ve ark. 2004).

Liu ve ark. (2010) gliserol/nişasta/Na<sup>+</sup> montmorillonite (MMT) nanokompozit biyoplastik malzemesini sentezlemiştir. Çalışmada X ışınları kırınımı (XRD), FTIR, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Proton Nükleer Magnetik Rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) ölçümleri alınmıştır. Sonuçta, DSC ölçümlerine göre, gliserol miktarının artışına bağlı olarak camı geçiş sıcaklığı (Tg) düşmüştür. MMT nanokil kristallenme sıcaklığını ve örneğin genel kristalitesini düşürmüştür (Liu ve ark. 2010).

Biyoplastik malzemelerde fiyat ve termomekanik özellikler biyobozunur malzeme elde etmek için önemli bir dezavantajdır. Fiber katkılama ile biyobozunurluk önlenmektedir (Singh ve ark. 2003, Di Franco ve ark. 2004).

Ekonomik olarak biyopolimerler nişastadan doğal olarak üretilir ve kolay biyobozunur olmaları nedeniyle son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir (Guimaraes ve ark. 2010). Ambalaj sanayinde kullanılabilir.

### **2.3. Biyoplastiklerin Önemi**

Plastik malzemeler çevre kirliliği, toksik madde birikimine neden olma gibi dezavantajlarına rağmen; elastikiyet, kolay şekil alma ve ucuzluk gibi nedenlerden dolayı tercih edilen malzemeler olmuşlardır. Ancak, plastiğin taşımacılıktaki kolaylığı, tek kullanımlık ve gündelik hayatta yoğun kullanımından dolayı çevre kirliliği artmıştır.

Labaratuarda elde ettiğimiz polimerler kısa zaman içinde bozunamadıkları için doğaya zararlı olup, çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bundan dolayı biyobozunur polimerlerin üretimi son yıllarda önem kazanmış ve petrol kökenli polimerlerin yerine doğal bitkilerden yararlanılan biyoplastik üretimine yönelik çalışmalar artmıştır.

Biyoplastikler, mekanik ve su absorplama özellikleri ile birçok uygulama alanları bulmaktadırlar. Örneğin; ambalaj sanayinde kullanılabilirler. Bu nedenden dolayı literatürde patates ve pirinç proteinleri düşünülerek biyoplastikler üretilmiştir. Proteinler farklı gliserol konsantrasyonlarında karıştırılarak termal bozunumu 60 ile 180°C arasında değişen malzemeler üretilmiştir (Gomez-Heincke ve ark. 2017).

#### **2.4. Biyoplastiklerin Plastiklere Olan Üstünlükleri**

Plastikler, organik ve anorganik maddelere göre sağlam malzemeler olarak bilinir. Farklı şekillerde sentez edilmelerinin dışında diğer birçok malzemeden daha hafif ve daha ucuzdur. Yenilenebilir hammaddelerden yapılan yenilikçi biyoplastik malzemelerdir. Daha önce kullanılan fosil tabanlı üretilen plastiklerin ve diğer plastik malzemelerin yerini günümüzde alabilmektedir.

Biyoplastiklerin geleneksel plastiklere göre avantajları ise başlıca;

1. Üretimlerinde daha az enerjiye ihtiyaç duymaları,
2. Kolay biyobozunma, (Felix ve ark. 2017)
3. Petrol gibi fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmaları neticesinde insan sağlığı açısından daha çevre dostu ve sağlıklı olmasıdır.

Bazı mikroorganizmalar toprağa karışan biyoplastik içindeki nişastaya ulaşmak için enzim salgılayarak plastiği parçalamaktadır. Sonuç olarak mikroorganizma amacına ulaşır, biyoplastik ise toprakta ayrışıp kaybolur ve böylece çevre kirliliği önlenmiş olur. Nişasta haricinde selüloz, lignin, naylon, polietilen, polipropilen, polilaktik asit ve polihidroksi alkanatlar (PHA) gibi polimerler de biyoplastik üretimi için biyolojik olarak sentezlenmeye başlanmıştır.

Ekonomik gelişme ve kentleşmenin hızla gelişmesinden dolayı, plastik tüketimi gelişmekte olan ülkelerde dünya ortalamasının üzerinde rapor edilmiştir (Muenmee ve Chiemchaisri 2016). Örneğin; Çin, Endonezya, Filipinler, Sri Lanka ve Vietnam'da denizden toplanan plastik atıklar %50'den fazladır (Li ve ark.2016).

## 2.5. Biyoplastiklerin Mısır Nişastasından Eldesi

Çalışmamızda mısır nişastasından biyoplastik eldesi sonucu birçok uygulama yapılabilir. Örneğin, tekstil kâğıdı yapmak, mukavva karton, yapıştırıcı, vb. (Rouger ve Mutje 1984). Nişastanın erime sıcaklığı (Te) 200°C civarındadır.

Ambalaj sanayinde biyo-bozunur plastikler ve yenilikçi malzemeler önemlidir. Mısır ve patatesten elde edilen biyoplastikler karşılaştırıldığında her ikisinin de avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin, mısır nişastasından elde edilen biyoplastik, patatesten elde edilen biyoplastiğe göre ekonomiktir.

Nişasta düşük fiyatından dolayı biyoplastik üretiminde kullanılan biyobozunur polimer elde edilen bir malzemedir (Mose ve Maranga 2011). Nişastadan biyoplastik üretiminin iki açıdan dezavantajı vardır: Zayıf mekanik özellikler ve yüksek nem absorblama gibi. Bu dezavantajları gidermek için alternatif kompozit malzemeler geliştirilmesi önemlidir (Wittaya 2009).

## 2.6. Biyoplastiklerin Farklı Bitkilerden Eldesi

Literatürde, pirinç bitkisinden nanokristal selüloz ve matris olarak nişasta temelli biyoplastik üretimi vardır. Selüloz nanokristaller; sülfürik asit hidrolizi, sonikasyon gibi işlemlerle izole edilir. Elde edilen selüloz nanokristal (CNC) parçacıklarının çapı 10-12 nm, kristallenme indeksi ise %76,1 dir. Çalışmada farklı oranlarda nişasta/CNC oranı ile çözelti hazırlanmıştır. Mekanik testler uygulanmıştır. Katkı maddesi olarak selüloz umut vaat eden bir malzemedir. Mikrokrystal selüloz kullanılarak film yapılmıştır ( Psomiadou 1996). Bu durum mekanik özellikleri ve yüksek nemliliği gidermiştir. Selülozda OH gruplarından dolayı güçlü hidrojen bağları biyoplastikle bağ yapar. Bu açıdan mekanik özellikler iyileşmektedir.

Patatesten elde edilen biyoplastik denemeler ilk kez Japonların Osaka Ulusal Araştırma Enstitüsü'nde Hiromasa Ogawa tarafından gerçekleştirilmiştir. Ambalaj malzemesi olarak mekanik özellikleri yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Ticari olarak kullanılan biyoplastikler sentetik polimerlerden (polivinil alkol, poliester, poliesteramit) ve yenilenebilir enerji kaynaklarından olan nişasta ve türevleri, selüloz, polihidroksikokonat, polilaktik asit son yıllarda ilgi çekmektedir (Sawpan ve ark. 2002, Singh ve ark. 2003, Iannace ve ark. 2004, Di Franco ve ark. 2004, Johnson ve ark. 2005, Rudnic 2007, Belhassen ve ark. 2009, Majhi ve ark. 2010).

Patates nişastası kâğıt, tekstil, ilaç ve ambalaj sektörünün önemli malzemelerinden biri olup, patatesten elde edilen biyoplastik malzemelerin birçok avantajı mevcuttur. Patatesten elde edilecek plastiklerin en önemli özelliği değişen koşullarda bile toksik etki göstermeyişidir. Kimyasal değişime uğramalarına rağmen doğada mikroorganizmalar tarafından yok edilmeleri onları geleceğin çevreci malzemeleri arasına katar.

## **2.7. Ambalaj Sektöründe Kullanılan Biyoplastik Malzeme**

Mısır nişastasının eldesinin kolay olması ve maliyetinin düşük olması endüstrinin dikkatini çekmiştir. Tezde mısır nişastasından elde edilecek biyoplastik ile ambalaj sektöründe çevre dostu malzemelerin gelişmesine yol açabilecektir.

Paket atığı 2003 yılı USA verilerine göre, %31,6 toplam atık içerisinde 78,81 milyon tondur. 2005 verilerine göre Avrupa'da toplam atığın %2,5'i ve 56,3 milyon ton, Avustralya'da ise 2004 yılı verilerine göre toplam atık oranının %10'u ve 3,3 milyon tondur. Bu istatistiki verilere göre paketlenme ve ambalaj sektöründe atık miktarı oldukça yüksektir. Polilaktit ve polihidroksibutirat gibi biyoplastikler yiyecek, tıp ve alışveriş paket uygulamalarında önemli ölçüde kullanılmaktadırlar. Yeşil çevre ve yeşil market logosu ile çevre kirliliğini azaltmak ve maliyetleri düşürmek amaçlı biyobozunur plastik üretimi son derece önemlidir (Kale ve ark. 2007).

Paketlenme malzemeleri kâğıt, plastik, metal ve cam paket olarak dört gruba ayrılır. Yalnız kâğıt ve bazı plastik paketler biyobozunur türdendir. Birçok biyoplastik karışım halinde sentetik bileşenler olarak polimer ve katkı maddeleri içerirler. Ürünün fonksiyonel özelliğini arttırmak için ve birçok uygulama alanında kullanılırlar (Siracusa ve ark. 2008). Katkı ve pigmentler yenilenebilir kaynaklardan kullanılır ve biyobozunur bileşiğin yaklaşık %100 ağırlıkta polimer olması sağlanır. Genel olarak ambalaj malzemelerinde soft olması ve ışığı yansıtması istenir. Biyobozunur plastik kullanılmamasından dolayı, ciddi çevre problemleri söz konusudur.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Materyaller

Mısır nişastası (Ticari olarak marketten temin edildi), Deiyonize saf su cihazı (purelab Option-Q, ELGA, DV25, Elga LLC, Illinois, USA), HCl (Sigma-Aldrich, %37), gliserin (Bikar, Eczaneden temin edildi), küçük piknik tüp (biyoplastiğin hazırlanmasında karışımı kaynatma amaçlı kullanıldı), petri kabı ve saklama kaplama (İsolab), TiO<sub>2</sub> (nanopartikül, ~21 nm partikül boyutu, ≥ 99.5 % , Sigma Aldrich), Karbon fiber (SCL Sıgrafil C 320 B, Yüksek direnç, yüksek elastikiyet modüllü ve yüksek elektrik iletkenliği, SGL Carbon Group. Çapı 7 µm olan filament halledir), nanokil (yüzey modifiye, Sigma Aldrich), Gıda katkı boyası (aktardan temin edildi, KRK Gıda) kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

SEM-EDX cihazı (FEI, QUANTA FEG250), etüv (DRY-Line VWR, VWR International Ltd. Leicestershire, England), TGA-DTA ölçümleri (TGA-DTA, EXSTAR 6300), Mekanik Testler, FTIR-ATR (Perkin Elmer Spectrum One B) analizleri yapıldı.

#### 3.3. Kullanılan Genel Teknikler

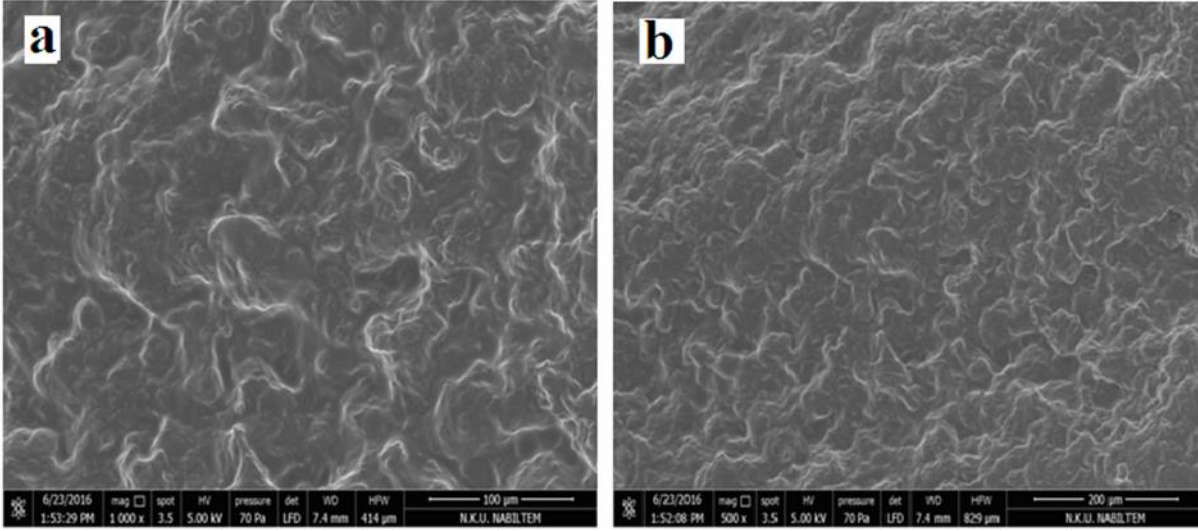
##### 3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda, bulanık bir örneğin yüzeyi ince bir elektron demeti ile taranır; örnek önceden bir ışık iletici film ile kaplanmıştır. Demet örneğe çarptığı zaman çıkan ikincil elektronlar (geri saçılan elektronlar) veya X-ışını fotonlarının (elektron mikrosropta) toplanmasıyla oluşan bir sinyal, bir televizyon tüpünde elektron demetinin şiddetini düzeltmede kullanılır ve mikroskop demetiyle senkronize bir tarama yapmaktadır.

Bu sinyal örneğe göre geniş mesafelerde küçük olduğundan, görüntülerin derinliği büyüktür ve üç boyutlu bir görüntü vermektedir (Beşergil 2008).

Tipik Uygulamaları;

- Mikroskopik özellik ölçümü
- IC hatası analizi
- Kırılma karakterizasyonu
- Yüzey kirliliği muayenesi
- Mikroyapı çalışmaları
- İnce kaplama değerlendirmeleri



**Şekil 3.1.** Biyoplastiğin SEM görüntüleri

Biyoplastik sentezinin sonucu karakterizasyon aşamasında SEM analizleri yapının morfolojik analizleri ve por büyüklükleri homojen dağılım olup olmadığı hakkında önemli bilgiler verir.

### 3.3.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX)

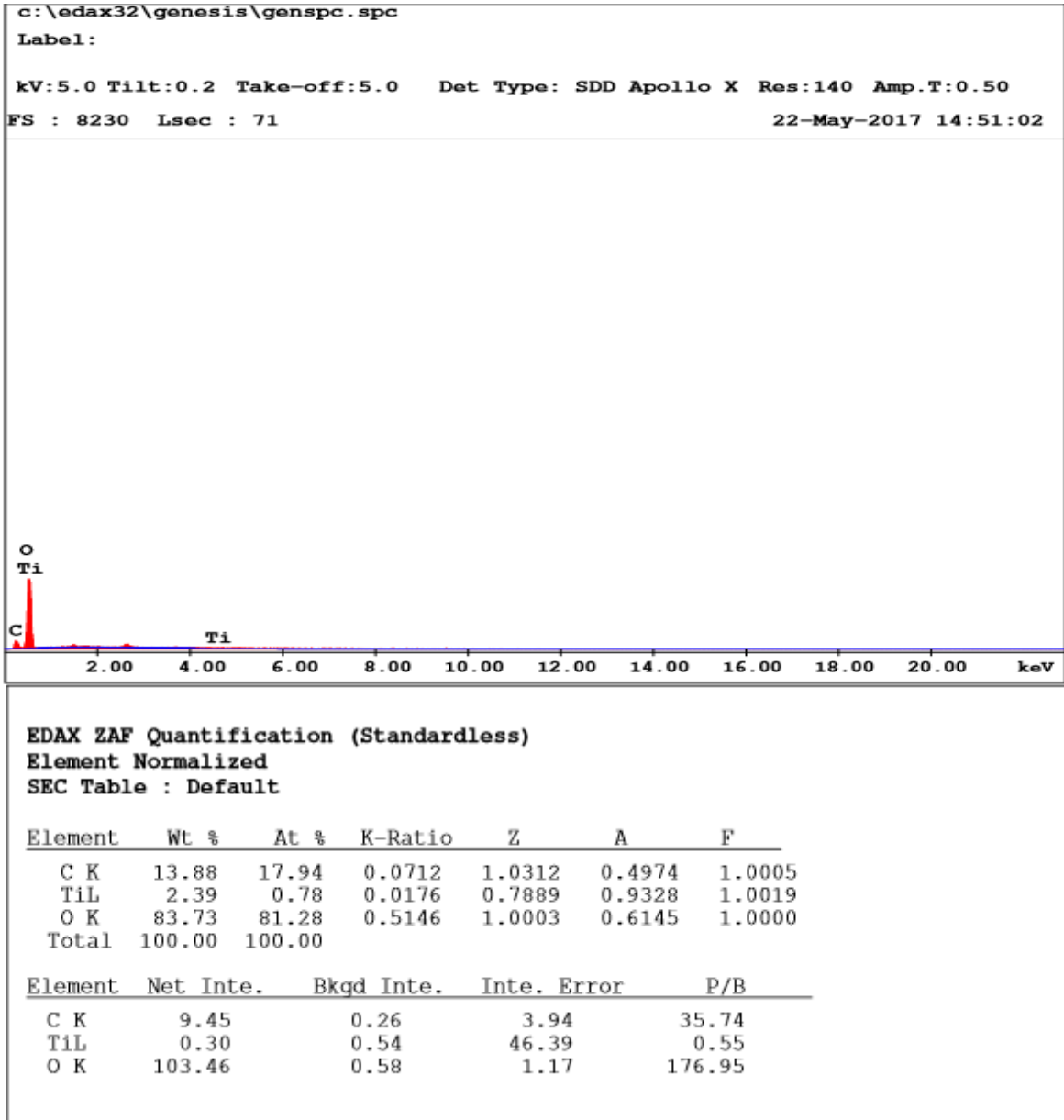
Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS veya EDX), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile birlikte kullanılan niteliksel bir kimyasal mikro analiz tekniğidir. EDS tekniği, analiz edilen hacmin temel bileşimini karakterize etmek için bir elektron demeti ile bombardıman sırasında numuneden çıkan X-ışınlarını tespit eder. 1 µm veya daha küçük boyutlardaki özellikler veya fazlar analiz edilebilmektedir.

Numune SEM'in elektron ışını tarafından bombardıman edildiğinde, elektronlar numunenin yüzeyini içeren atomlardan atılır. Elde edilen elektron boşlukları daha yüksek bir seviyedeki elektronlarla doldurulur ve iki elektronun yükleri arasındaki enerji farkını dengelemek için bir X-ışını yayılır. X-ışını enerjisi, yaydığı elementin karakteristiğidir.

Tipik Uygulamaları;

- Yabancı malzeme analizi
- Faz tanımlama ve dağıtım
- Korozyon değerlendirmesi
- Küçük bileşenli malzeme analizi
- Kaplama bileşimi analizi

➤ Hızlı malzeme alaşımı tanımlaması



Şekil 3.2. %3 TiO<sub>2</sub> içeren biyoplastiğin EDX görüntüsü

### 3.3.3. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümü-Kızılötesi Spektroskopi (FTIR), organik (bazı durumlarda inorganik) malzemelerin tanımlanması için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik, dalga boyuna karşı numune malzemesi tarafından kızılötesi ışınım emilimini ölçer. Kızılötesi absorpsiyon bantları moleküler bileşenleri ve yapıları belirler.

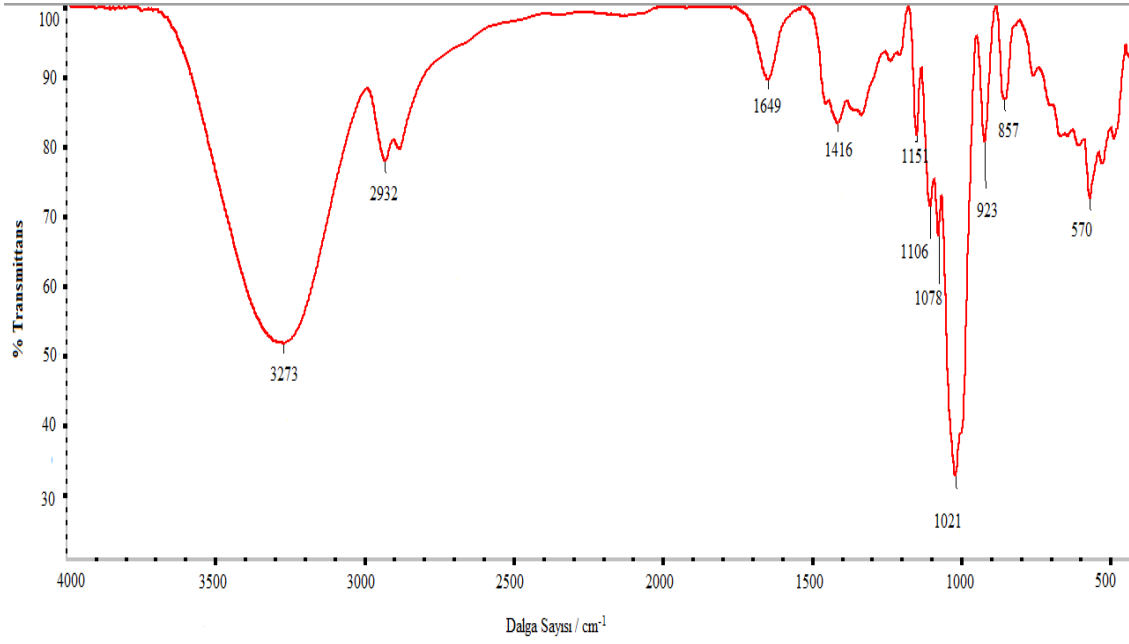
Bir malzeme kızılötesi radyasyonla ışınlandığında emilen IR ışını genellikle molekülleri daha yüksek bir titreşim haline uyarır. Belirli bir molekül tarafından absorbe edilen ışığın dalga boyu, dinlenme ve uyarılmış titreşim durumları arasındaki enerji farkının bir fonksiyonudur. Numune tarafından absorbe edilen dalga boyları, moleküler yapısının karakteristikleridir.

FTIR spektrometresi, geniş bant kızılötesi bir kaynaktan dalga boyunu modüle etmek için bir interferometre kullanır. Bir dedektör dalga boyunun bir fonksiyonu olarak iletilen veya yansıyan ışığın yoğunluğunu ölçer. Dedektörden elde edilen sinyal, bir tek-ışınlı kızılötesi spektrum elde etmek için Fourier dönüşümleri kullanan bir bilgisayar ile analiz edilmesi gereken bir interferogramdır. FTIR spektrumu genellikle dalga boyuna karşı şiddet aralığı ( $\text{cm}^{-1}$  cinsinden) olarak sunulmaktadır. Dalga boyunun karşılıklı olduğu dalga sayısıdır. Yoğunluk, her dalga sayısında ışık geçirgenliği veya absorbans yüzdesi olarak çizilebilir.

Tipik Uygulamaları;

- Yabancı maddelerin tanımlanması
  - Polimer
  - Lifler
  - Artıklar
  - Partikülatlar
- Dökme malzeme bileşiklerinin tanımlanması
- Silikonun, esterlerin vb. çeşitli malzemelere bulaşma olarak ölçülmesi
- Çok tabakalı malzemelerde bileşenlerin tanımlanması





Şekil 3.3. Biyoplastik FTIR-ATR görüntüsü

### 3.4. Biyoplastik Kompozit Malzeme Sentezi

Daha sonra ise bu şekilde hazırlanan karışıma, kaynatma işleminden önce sırasıyla; %1 TiO<sub>2</sub>, %3 TiO<sub>2</sub>, %5 TiO<sub>2</sub>, %0,2 KF, %0,5 KF, %1 KF, %1 Nanokil, %3 Nanokil, %5 Nanokil nanomalzemeleri eklenerek kaynatma işlemleri gerçekleştirilecektir. Aynı şekilde etüvde karışımın suyu gidene kadar kurutulacaktır. Çalışmanın ön denemeleri laboratuarda gerçekleştirilmiştir.

### 3.5. Biyoplastik Malzemelerin Karakterizasyonları

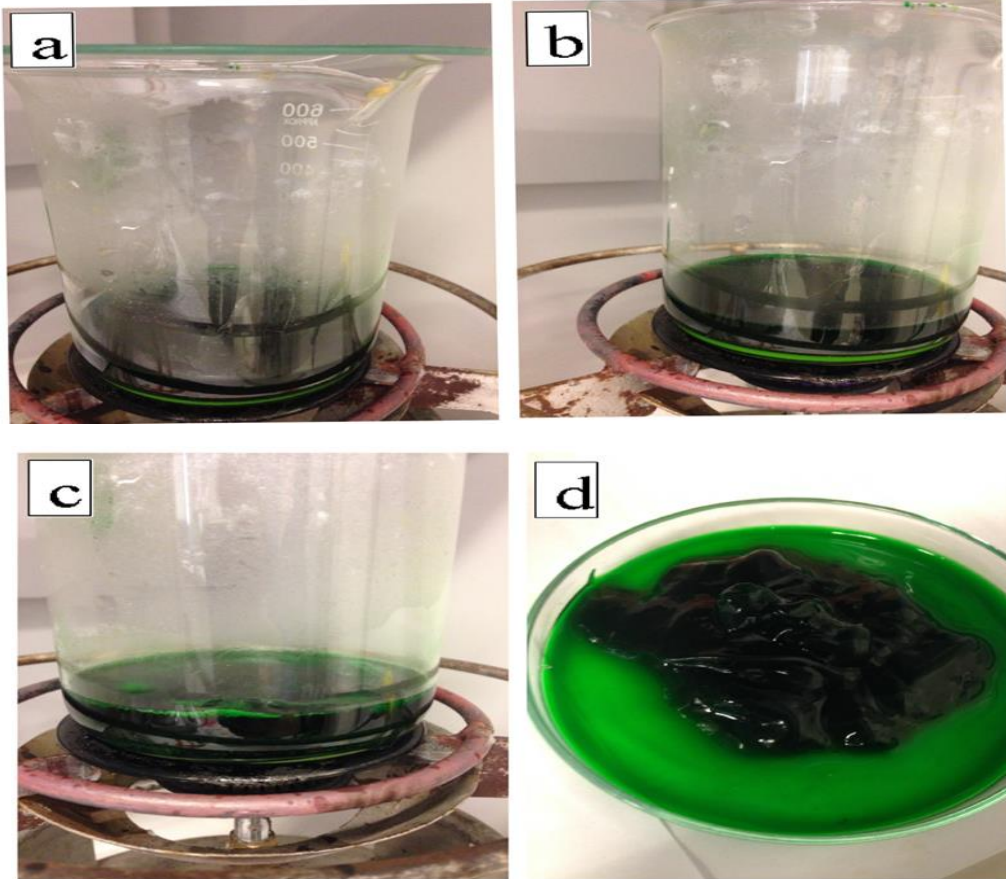
Elde edilecek biyoplastik ve bunlara katılacak farklı kompozisyonlardaki (%1, %3 ve %5 TiO<sub>2</sub>), (%0,2, %0,5 ve %1 KF) ve (%1, %3, %5 Nanokil) SEM-EDX, FTIR-ATR, TGA-DTA ve eğilme-basınç testleri alınarak aralarında karşılaştırması yapılacaktır. TGA-DTA ölçüm parametreleri, eğilme-basınç testler için şahit numune hazırlandı (kum, çimento, silis dumanı, kireç, selüloz, polimer, biyopolimer, su) verilerek FTIR-ATR ölçümleri kendi aralarında ve ilerideki bir çalışmada literatürdeki mevcut gıda ambalaj malzemeleriyle kıyaslanarak yazılacak.

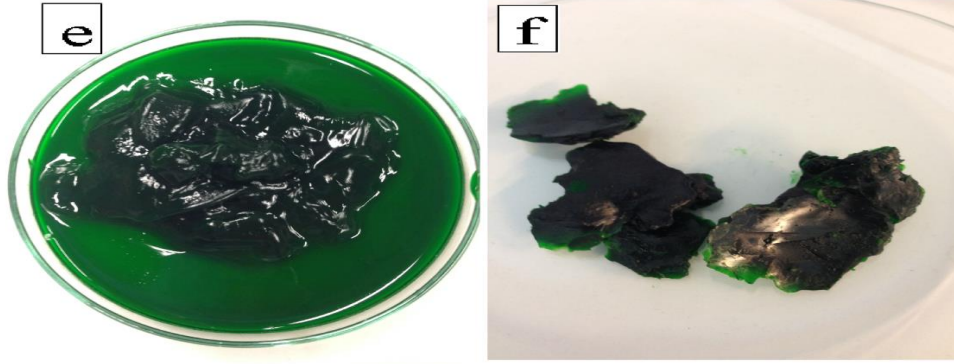
## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Biyoplastiğin Sentezi

25 g nişasta tartılarak bir behere konur. Üzerine 250 ml saf su, 30 ml 0.1M HCl ve 20 ml gliserin eklenir. Tüpün üzerinde yaklaşık 15 dk. kaynatılır. Karışımımız bu işlem sonucunda viskozitesi yüksek bir hal almıştır. Bir petri kabına dökülerek, ilk numunelerin kurutmaları oda sıcaklığında, sonraki numunelerin kurutması ise 30°C sıcaklığındaki etüvde yapıldı.

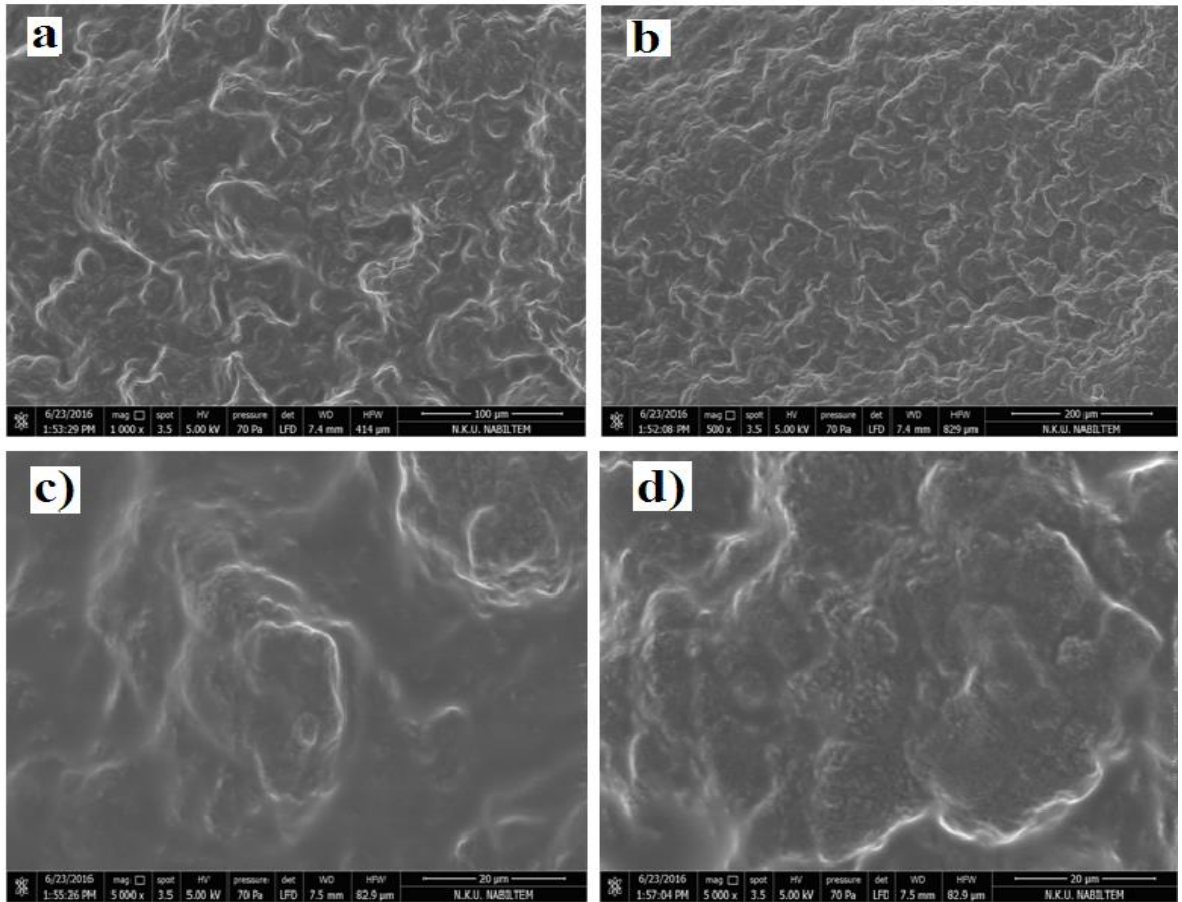
Daha sonra ise bu şekilde hazırlanan karışıma, kaynatma işleminden önce sırasıyla; %1 TiO<sub>2</sub>, %3 TiO<sub>2</sub>, %5 TiO<sub>2</sub>, %0,2 karbon fiber, %0,5 karbon fiber, %1 karbon fiber, %1 nanokil, %3 nanokil, %5 nanokil nano malzemeleri eklenerek kaynatma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde etüvde suyu buharlaşana kadar kurutulmuştur.





**Şekil 4.1.** Biyoplastiğin sentezinin görüntüleri. a) Tüm malzemeler karıştırılarak kaynatmaya başlanır, b) Numunemizin kaynatma anındaki görüntüsü, c) 15 dakikalık kaynama süresi dolduktan sonra petri kabına alınmış hali, d) Petri kabında yaklaşık olarak 1 gün bekleddikten sonraki hali, e) Numunemizin yaklaşık olarak 5 gün beklemiş hali, f) Numunemizin ölçümlerini aldığımız son hali

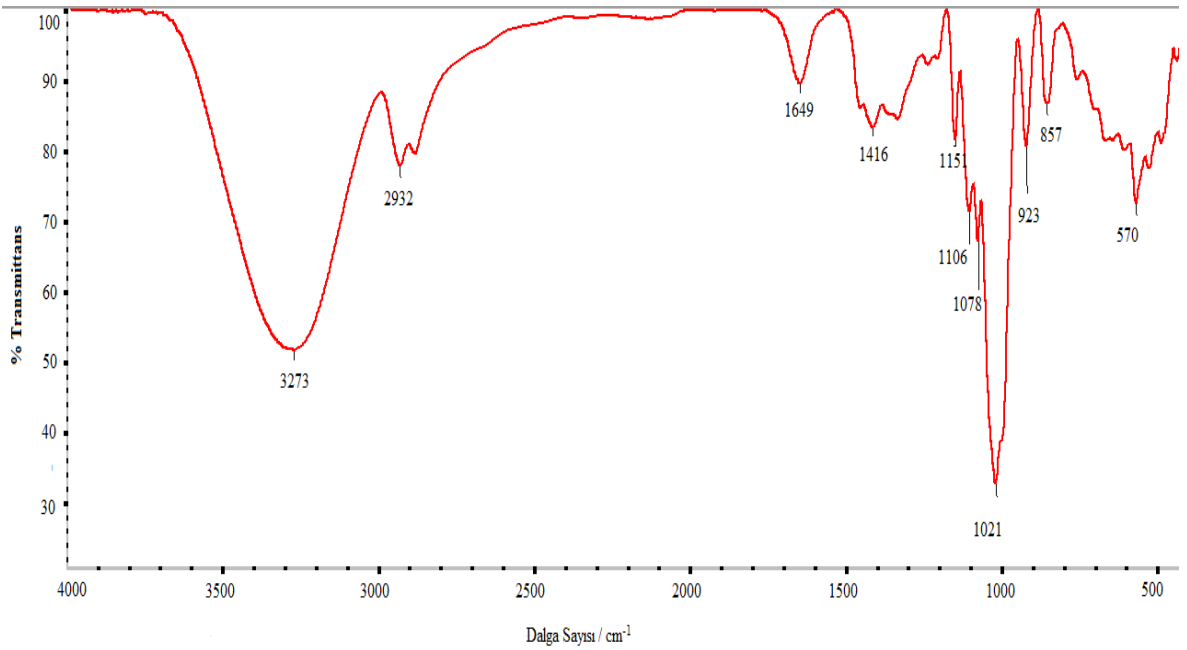
#### 4.2. Biyoplastiğin SEM görüntüleri



**Şekil 4.2.** Biyoplastiğin SEM görüntüleri, a) 100 µm, b) 200 µm, c) 20 µm, d) 20 µm.

SEM görüntüsünden biyoplastiğin dalgalı ve homojen bir yapı gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.2. a – d). SEM görüntüleri incelendiğinde mısır nişastasından hazırlanan örneklerde pürüzlü bir yüzey gözlenmektedir. Bu durum granüllü yapıların yüzeyde tamamen erimemesinden kaynaklanıyor olabilir (Sagnelli ve ark. 2016). Deneyler kontrollü nişasta örneklerinde nispeten homojen ve pürüzsüz yüzey görüntüleri elde edilebilmektedir. Nişasta tek, jelatinimsi granüllü yapıda gözlemlenmektedir (Şekil 4.2). Biyoplastik (polimer karışımı) yer yer kırılğan bir yüzeye sahiptir. Saf malzemeye karbon fiber kattığımızda ise daha rijit bir yapı elde edilmesi beklenmektedir.

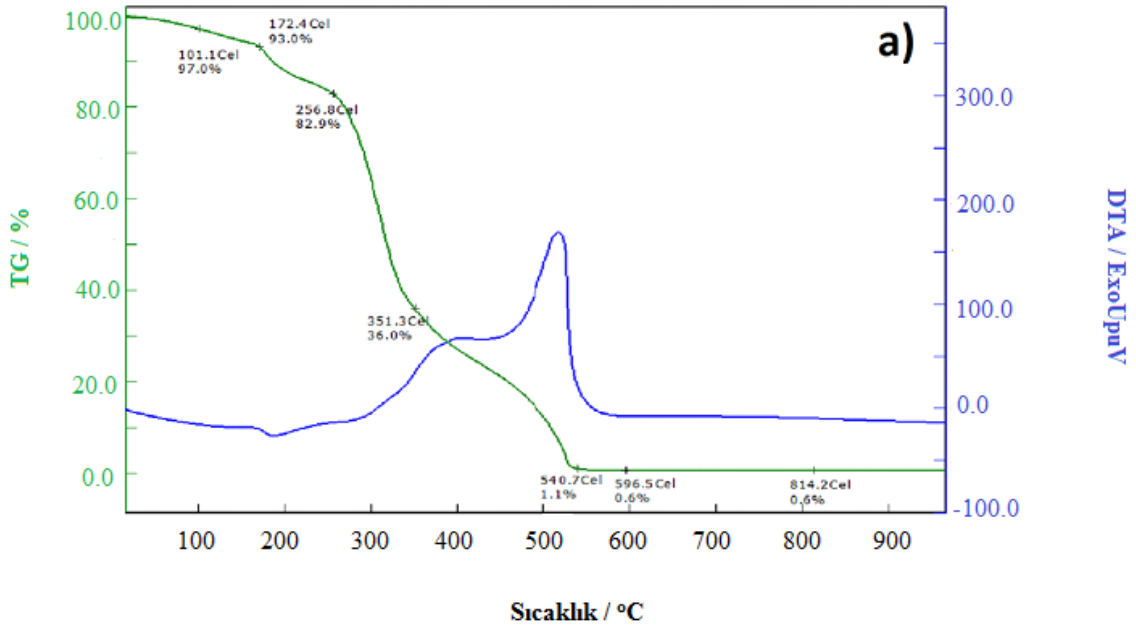
### 4.3. Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri



Şekil 4.3. Biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü

FTIR-ATR analiz sonuçları incelendiğinde 3273 cm<sup>-1</sup>'deki geniş pik O-H gerilmesi C-C ve C-O gerilme pikleri 1416 cm<sup>-1</sup> ve 1151 cm<sup>-1</sup> (Maulida 2016) sırasıyla gözlemlenmiştir (Rowe ve ark. 2016). 2932 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon piki C – H gerilmesine aittir. 1651 cm<sup>-1</sup>'deki pik C = C bağına aittir.

#### 4.4. Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüleri



Şekil 4.4. Biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü

TGA'lar 7 farklı biyoplastik malzemesi için 25°C/min ısıtma hızı ile termal dekladasyon gözlemek amacı ile oda sıcaklığından başlanarak 1000°C'ye kadar alındı. TGA sonuçları göstermiştir ki 300°C ve ötesinde biyoplastik malzemeler sıcaklıkta hızlı bir düşüş göstermiştir.

Referans olarak ele aldığımız biyoplastik malzemenin TGA analizinde, 101.1 °C 'de yalnızca %3 madde kaybı varken 256.8'de %82,9, 351.3 °C 'de %36, 546.7 °C'de ise %1,1 madde kalmıştır. 596.5 °C'de madde miktarı %0,6'ya düşmüştür. Bu şekilde maddenin bitmiş olduğu gözlemlenir. Literatürde, ağırlık kaybındaki ani düşüşler, biyomalzemelerde nem bulunduğunu belirtmiştir (Makhtar ve ark. 2013). Nişasta içeren biyoplastik malzememizin camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 195 °C, tespit edilen erime sıcaklığı 510 °C'dir.

DTA ölçümleri göstermiştir ki, endotermik bir reaksiyon söz konusudur (Pereira ve ark. 2009). DTA analizlerinden Tg / Te oranı yaklaşık 2 / 3 ilişkisi olduğu ve erimenin sürdüğü sıcaklık aralığının polimer türüne bağlı olarak 10°C yayılabildiği literatürde bilinmektedir. Biyoplastik malzeme içine eklediğimiz TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri ve KF malzemeleri ile polimer matrisinde serbest hacim azalması meydana gelmiştir. Buna bağlı olarak Tg ve Te sıcaklıklarında yaklaşık 35-40°C 'lik artış miktarına bağlı olarak artmalar gözlemlenmiştir.

#### 4.5. Biyoplastikten Yapılmış Numunenin Beton Örneğinin Görüntüsü

Çizelge 4.1. Şahit numune içeriği

<b>Kum</b>	<b>650</b>
<b>Çimento</b>	<b>300</b>
<b>Silis dumanı</b>	<b>25</b>
<b>Kireç</b>	<b>25</b>
<b>Selüloz</b>	<b>3</b>
<b>Polimer</b>	<b>5</b>
<b>Biyopolimer</b>	<b>15</b>
<b>Su</b>	<b>% 26</b>



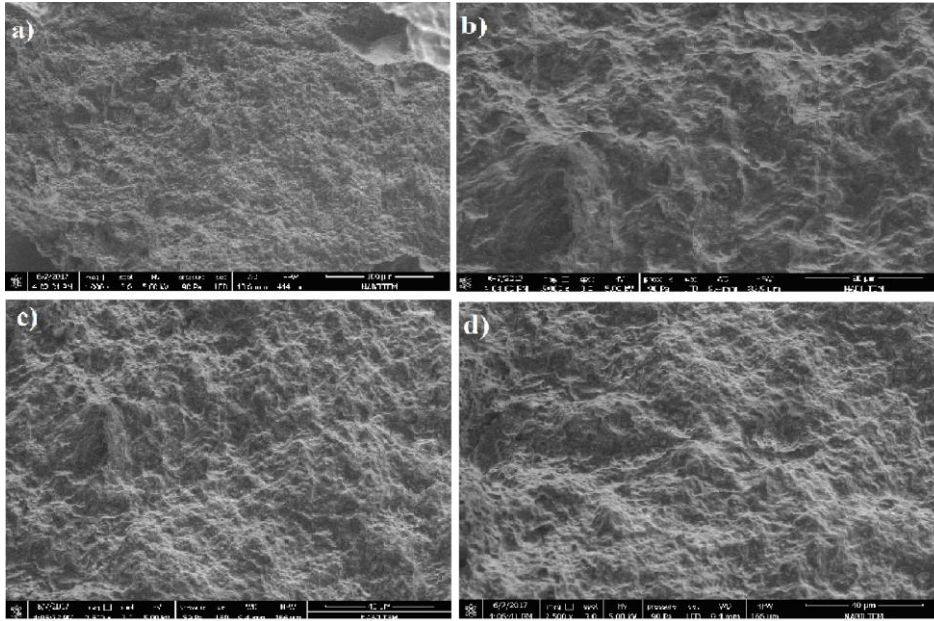
Şekil 4.5. Şahit numunenin beton görüntüsü

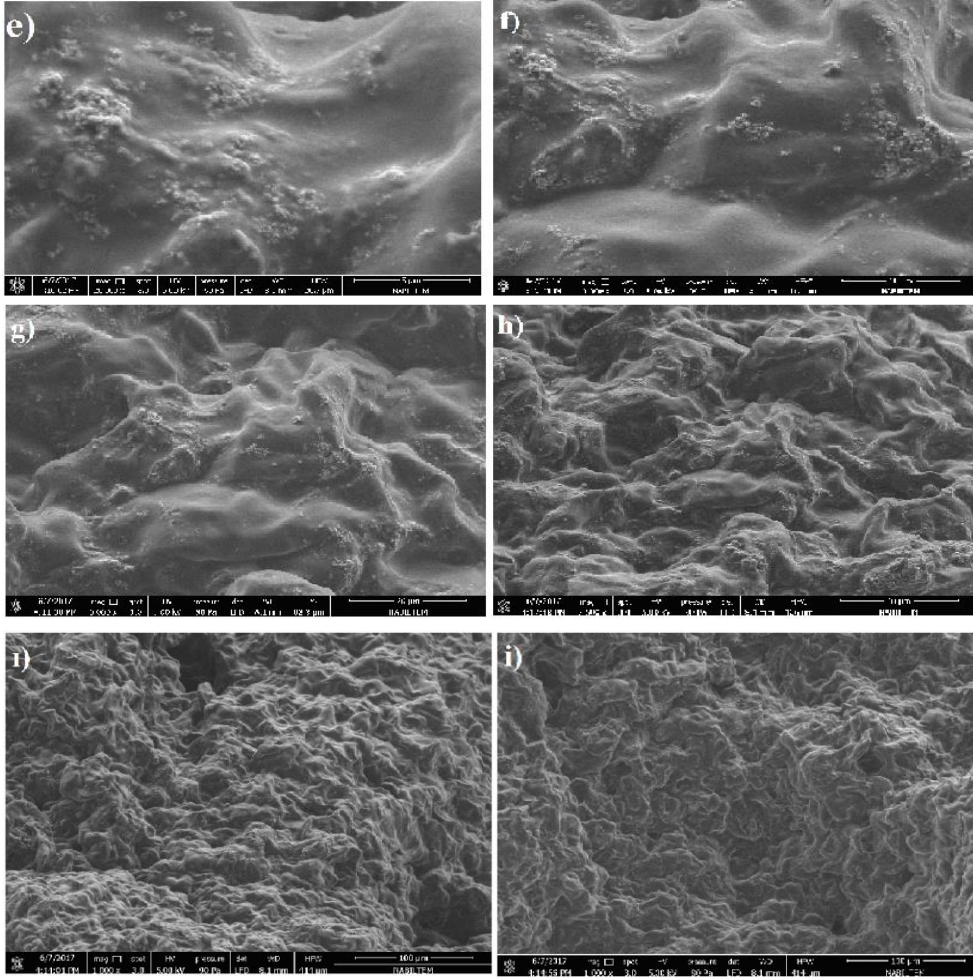


**Şekil 4.6.** Biyoplastikten yapılmış numunenin beton örneğinin görüntüsü

Dufresne ve Vignon çalışmalarında nişasta/fiber kompoziti raporlamışlar, selüloz fiberleri ile plastik malzemeyi karıştırdıkları zaman termomekanik özellikler iyileşmiş, nem hassasiyeti düşmüş ve daha uzun dayanımlı biyobozunur malzeme elde etmişlerdir.

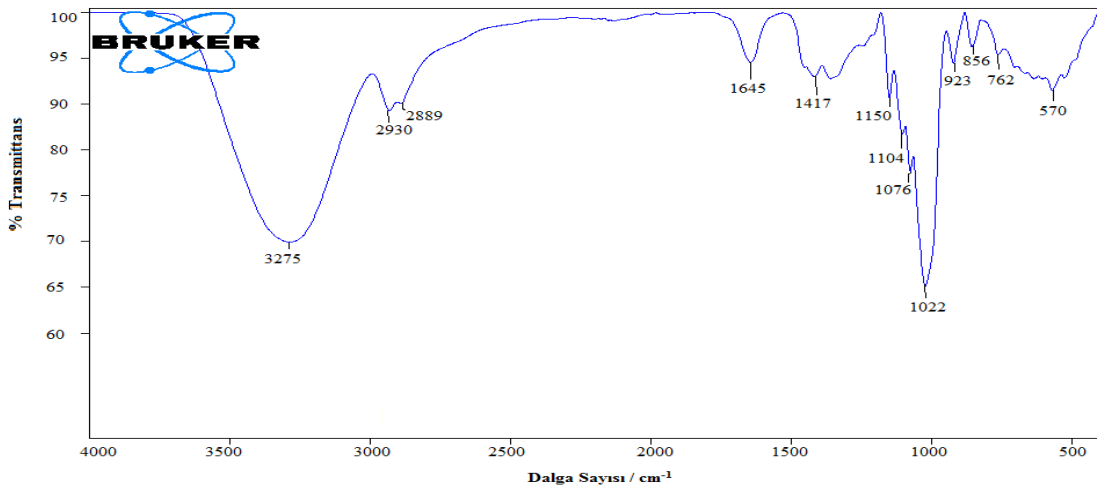
#### 4.6. %1 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri





Şekil 4.7. %1 TiO<sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri a) 100 μm, b) 20 μm, c) 40 μm, d) 40 μm, e) 5 μm, f) 10 μm, g) 20 μm, h) 40 μm, i) 100 μm, i) 100 μm

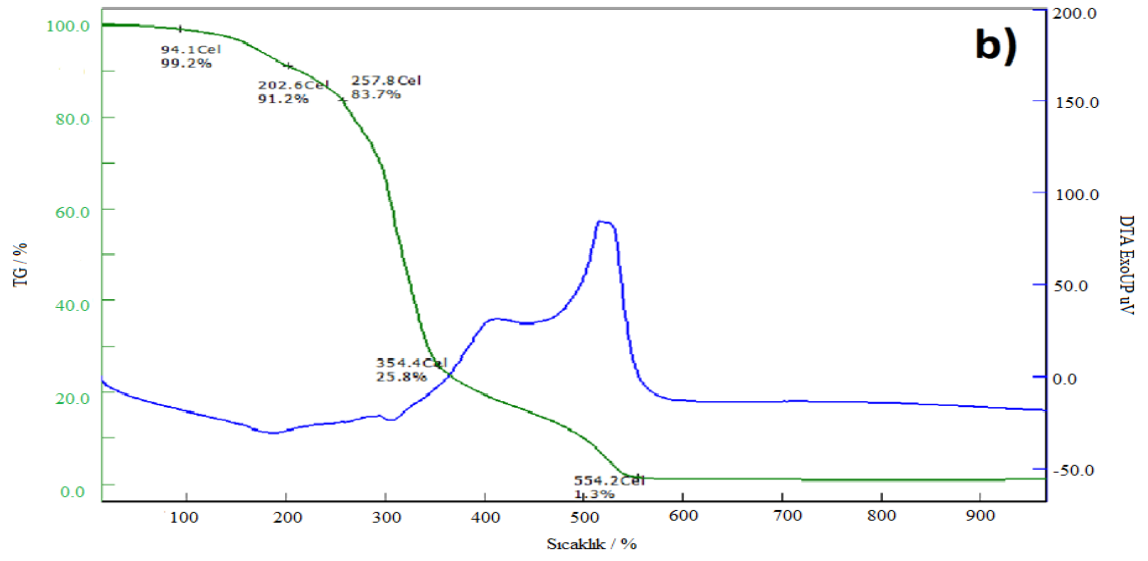
#### 4.7. %1 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüsü



Şekil 4.8. %1 TiO<sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü



#### 4.8. %1 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüsü



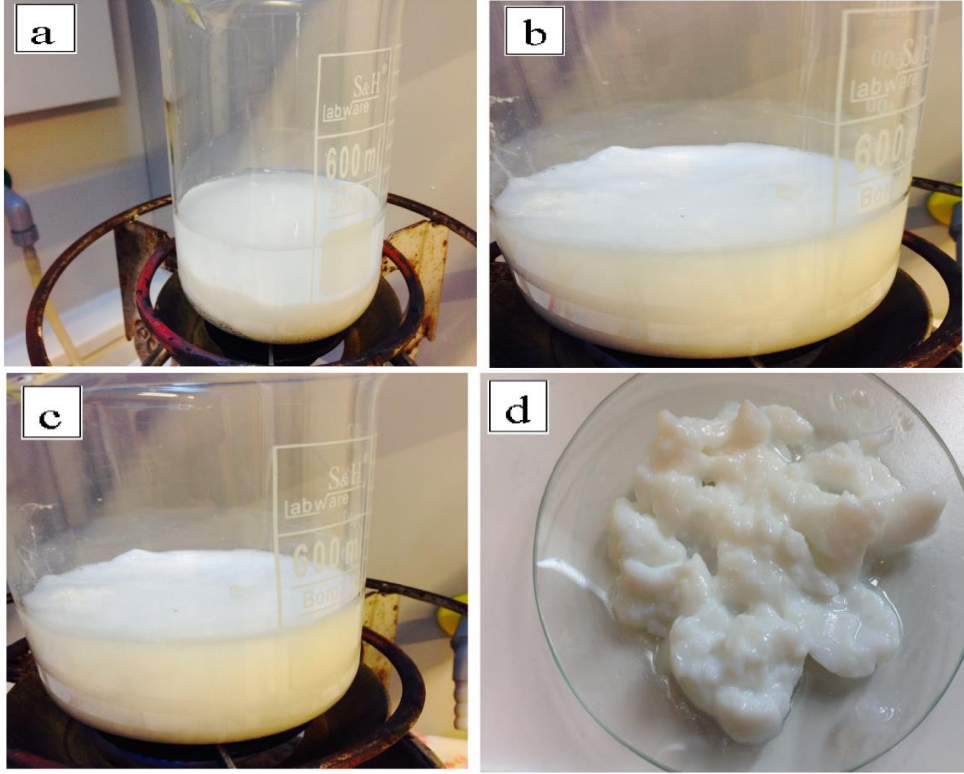
Şekil 4.9. %1 TiO<sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü

#### 4.9. %1 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastikten Yapılmış Beton Örneğinin Görüntüsü



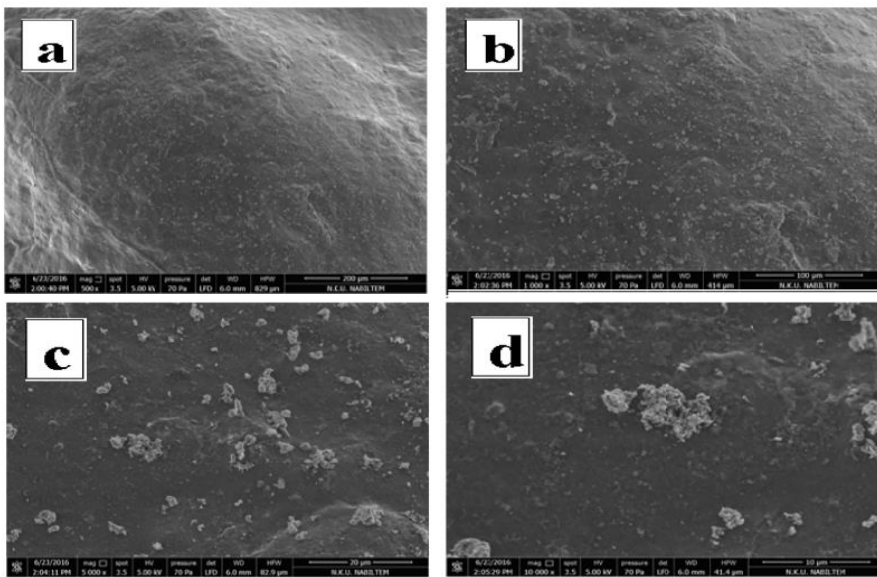
Şekil 4.10. %1 TiO<sub>2</sub> katkılı biyoplastikten yapılmış beton örneğinin görüntüsü

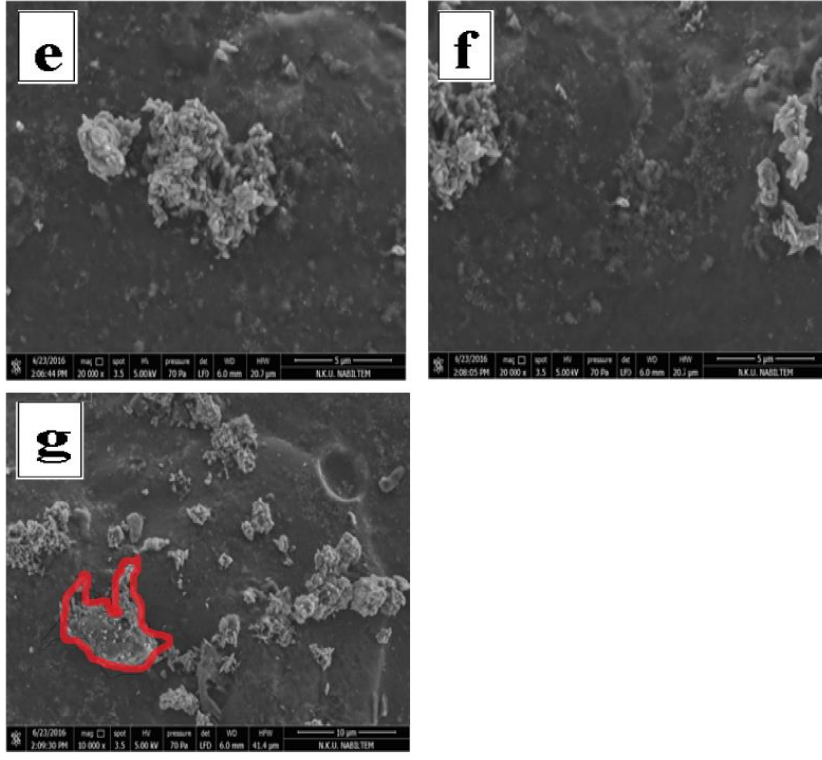
#### 4.10. %3 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin Sentezi



Şekil 4.11. a) Tüm malzemeler karıştırılarak numune kaynamaya hazır hale getirilir, b) Numunemizin kaynama anındaki görüntüsü, c) 15 dakikalık kaynama süresi bittikten sonraki görüntüsü, d) Numunemizin görüntülerini aldığımız son hali

#### 4.11. %3 TiO<sub>2</sub> katkı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri



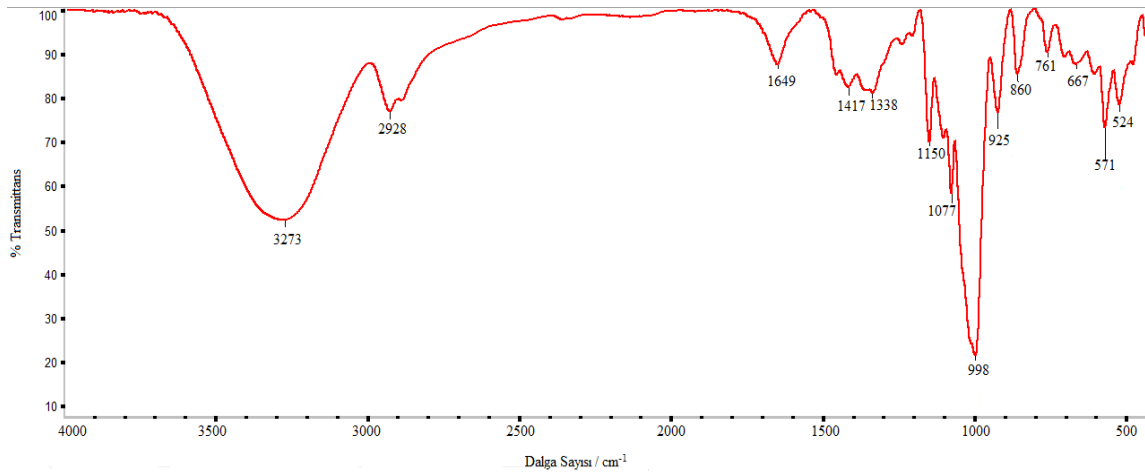


**Şekil 4.12.** %3 TiO<sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri a) 200 µm, b) 100 µm, c) 20 µm, d) 10 µm, e) 5 µm, f) 5 µm, e) 10 µm.

%3 TiO<sub>2</sub> nanopartikülünün biyoplastik malzemesine ilave edilmesiyle oluşan kompozitin içindeki granüllerin çapı 2,72 ile 9 µm arasında değişmektedir (Şekil 4.11.a-g). TiO<sub>2</sub> nanopartikülü içermeyen biyoplastiğin SEM görüntüsü ile TiO<sub>2</sub> içeren kompozit malzemenin SEM görüntüleri farklıdır. TiO<sub>2</sub> içeren kompozit malzemede granüller heterojen olarak yapıya dağılmıştır.

TiO<sub>2</sub> ilave edilmiş nanokompozit biyoplastik malzemelerin SEM görüntülerinden daha porlu ve granüllü yapılar elde edilmiştir. Bu por yapıları ve çukurlar muhtemelen yapıdaki suyun buharlaştırılması sırasında elde edilmiştir. Literatürde %30-40 oranında gliserol olarak plastikleştirici madde ilavesi ile işlem yapılan biyoplastik malzemeler elde edilmiştir (Perez ve ark. 2016).

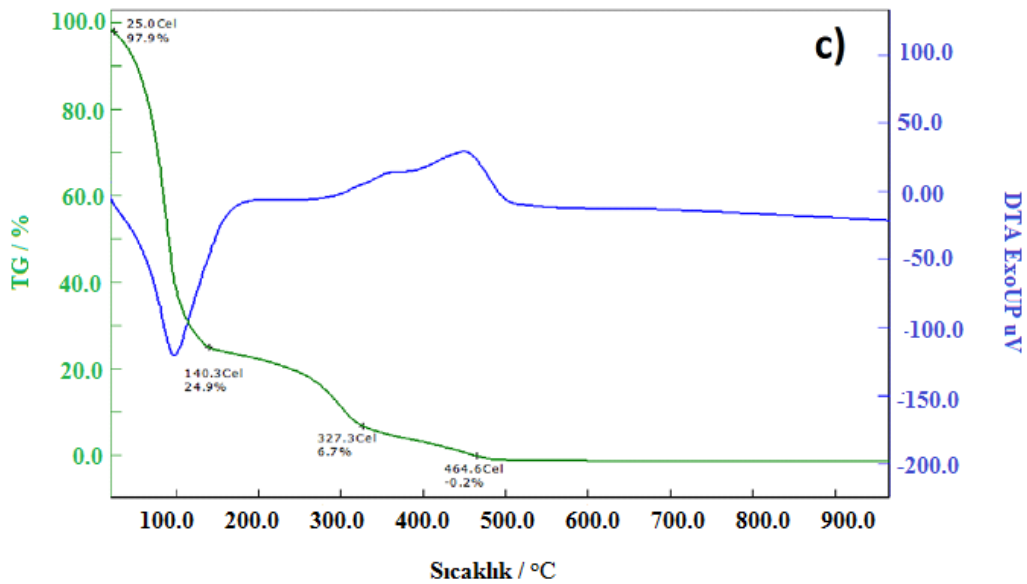
#### 4.12. %3 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüsü



Şekil 4.13. %3 TiO<sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü

FTIR-ATR analiz sonuçları incelendiğinde 3273 cm<sup>-1</sup>'deki geniş pik O-H gerilmesi, C-C ve C-O gerilme pikleri 1416 cm<sup>-1</sup> ve 1151 cm<sup>-1</sup> sırasıyla gözlemlenmiştir (Rowe ve ark. 2016). 2932 cm<sup>-1</sup> 'deki absorpsiyon piki C – H gerilmesine aittir. Absorbans değerinin 500 cm<sup>-1</sup>'den 900 cm<sup>-1</sup>'e artması ile polimer matrisine TiO<sub>2</sub> girdiğini gösterir. Bu pikler Ti – O ve O – Ti – O bağ vibrasyonundan kaynaklanmaktadır (Liu ve ark. 2015).

#### 4.13. %3 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüsü



Şekil 4.14. %3 TiO<sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü

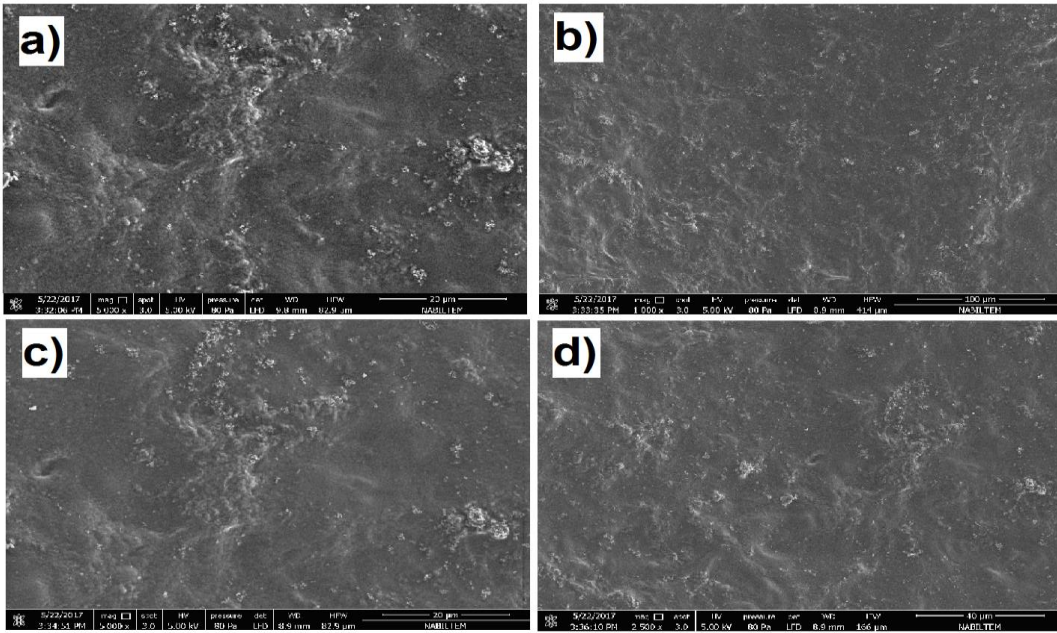
%3 TiO<sub>2</sub> katkılı biyoplastik malzeme, 140,3 °C'ye kadar aniden ağırlıkta azalma (%24,9 kalan), 300 °C'den sonra ısı ile ağırlık kaybı daha da azalarak 327,3 °C %6,7 oranında madde kalmıştır. 464.6 °C'de ise madde hemen hemen bitmiştir. Bu dereceden 1000 °C'ye kadar % ağırlıkta bir değişme saptanmamıştır.

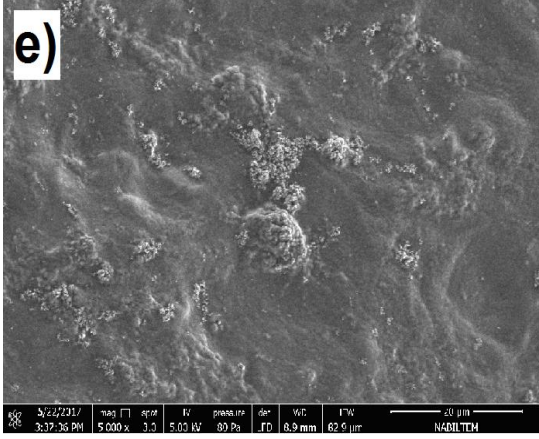
#### 4.14. %3 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin Beton Örneği



Şekil 4.15. %3 TiO<sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin beton örneğinin görüntüsü

#### 4.15. %5 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri

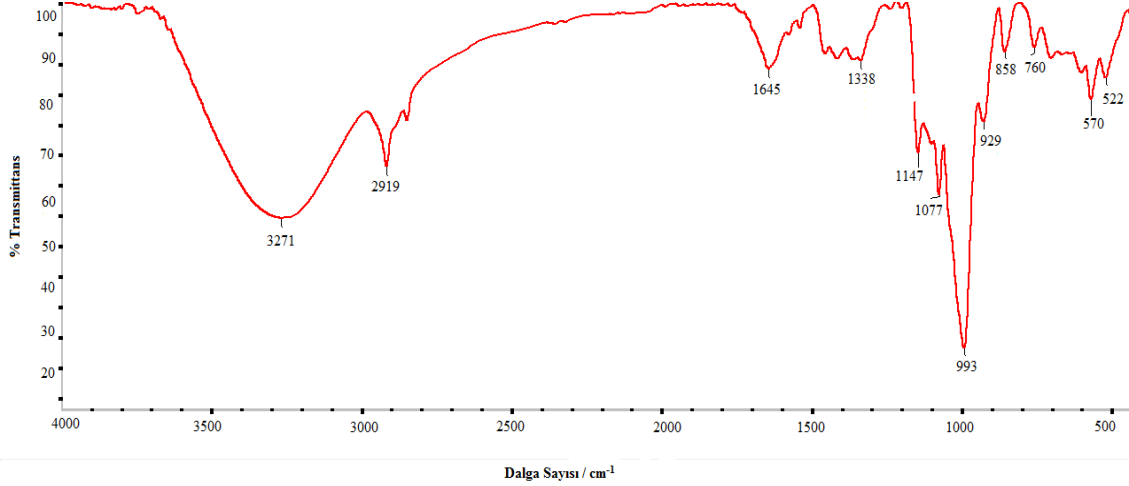




**Şekil 4.16.** %5 TiO<sub>2</sub> katkıli biyoplastiğin SEM görüntüleri a) 20 µm, b) 100 µm, c) 20 µm, d) 40 µm, e)20 µm

%5 TiO<sub>2</sub> nanopartikülünün biyoplastik malzemesine ilave edilmesiyle oluşan kompozitin SEM görüntüleri verilmiştir (Şekil 4.15.a-e). TiO<sub>2</sub> nanopartikülü içermeyen biyoplastiğin SEM görüntüsü ile TiO<sub>2</sub> içeren kompozit malzemenin SEM görüntüleri farklıdır. TiO<sub>2</sub> içeren kompozit malzemede granüller heterojen olarak yapıya dağılmıştır.

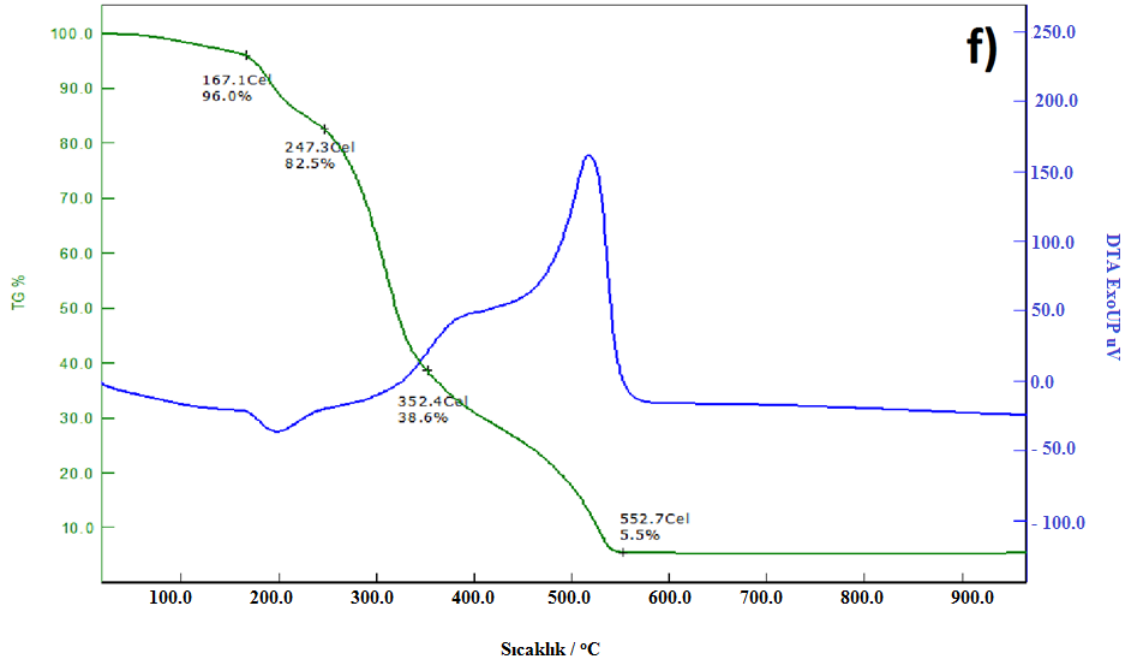
#### 4.16. %5 TiO<sub>2</sub> Katkıli biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü



**Şekil 4.17.** %5 TiO<sub>2</sub> katkıli biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü.

FTIR-ATR analiz sonuçları incelendiğinde 3271 cm<sup>-1</sup>'deki geniş pik O-H gerilmesi, C-C ve C-O gerilme pikleri 1416 cm<sup>-1</sup> ve 1147 cm<sup>-1</sup> sırasıyla gözlemlenmiştir. 2919 cm<sup>-1</sup> 'deki absorpsiyon piki C – H gerilmesine aittir. Absorbans değerinin 500 cm<sup>-1</sup>'den 900 cm<sup>-1</sup>'e artması ile polimer matrisine TiO<sub>2</sub> girdiğini gösterir. Bu pikler Ti – O ve O – Ti – O bağ vibrasyonundan kaynaklanmaktadır.

#### 4.17. %5 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüsü



Şekil 4.18. %5 TiO<sub>2</sub> katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü

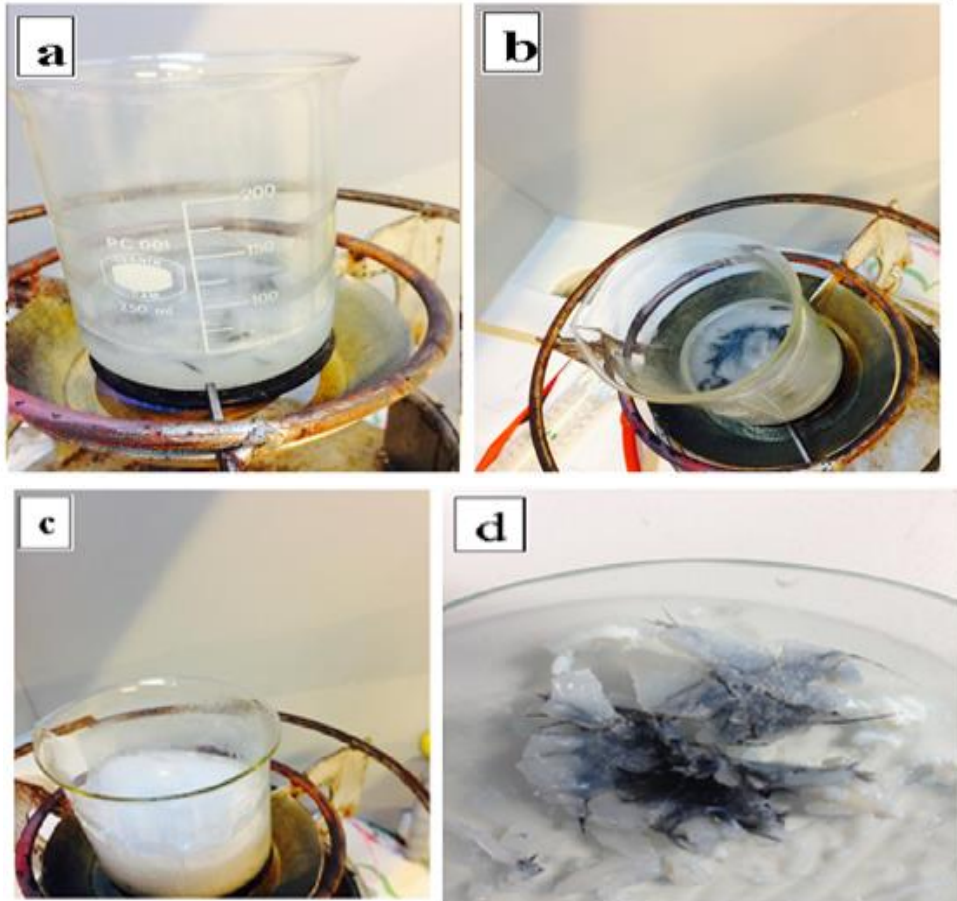
TiO<sub>2</sub> miktarı arttırıldığında (%5'e çıktığında) 167,1 °C'de yalnızca %4 ısısal ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. 247,3 °C'de ağırlık kaybı 17,5 g'a çıkmaktadır. 352,4 °C'de ise yalnızca ağırlıkça %38,6 madde kalmaktadır. Malzemenin tamamen bitme sıcaklığı 552,7 °C'dir. Görüldüğü üzere TiO<sub>2</sub> miktarını %3'ten %5'e çıkarttığımızda biyoplastik malzeme üzerindeki ısısal mukavemet artmakta, yaklaşık 88 °C maddenin bitme miktarı ötelenmektedir. Bu durum TiO<sub>2</sub> maddesinin biyoplastik malzeme ile birleşmesinin sonucudur.

#### 4.18. %5 TiO<sub>2</sub> Katkılı Biyoplastikten Yapılmış Beton Örneğinin Görüntüsü



Şekil 4.19. %5 TiO<sub>2</sub> katkıli biyoplastikten yapılmış beton örneğinin görüntüsü

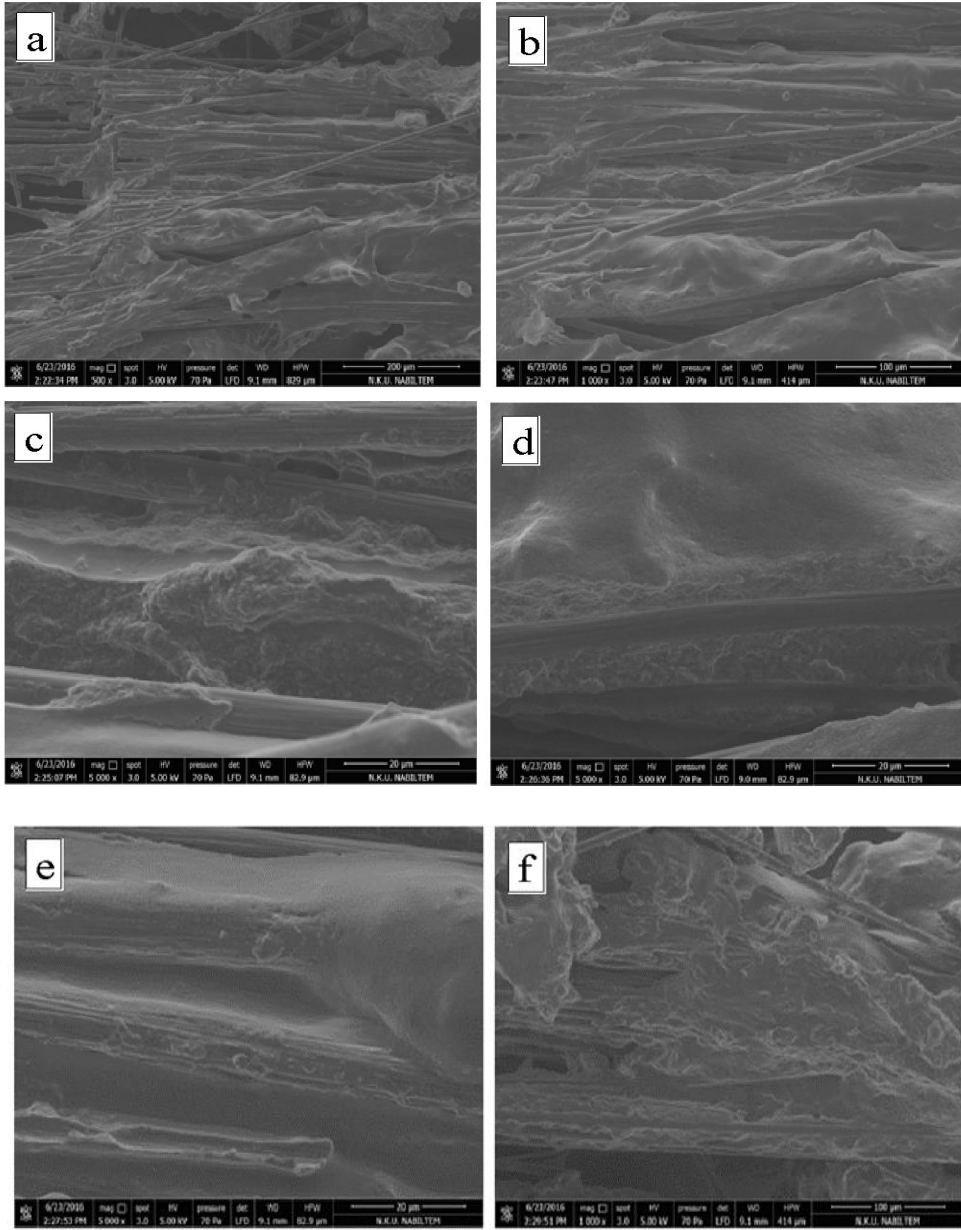
#### 4.19. %0,2 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin Sentezi



Şekil 4.20. a) Numune için hazırlanan karışımın görüntüsü, b) Karışımın ısıtılmaya başlama anındaki görüntüsü, c) Karışımın kaynama anındaki görüntüsü, d) Numunemizin görüntülerini aldığımız son hali



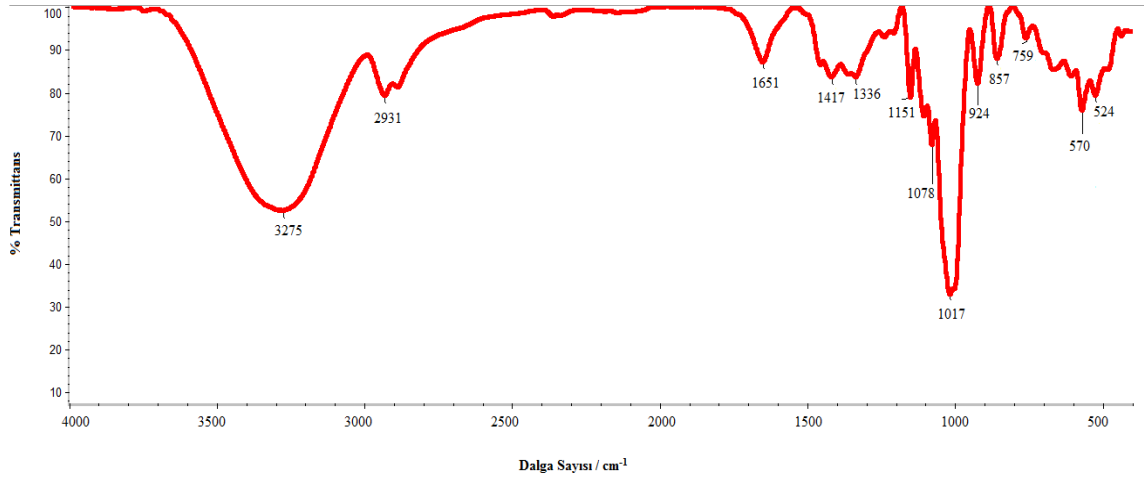
#### 4.20. %0.2 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri



**Şekil 4.21.** %0,2 karbon fiber katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri a) 200 µm, b) 100 µm, c) 20 µm, d) 20 µm, e) 20 µm, f) 100 µm

SEM görüntüsünden ipliksi olarak karbon fiber varlığı görülmektedir (Şekil 4.20). SEM görüntüleri göstermiştir ki, plastik matris ile karbon fiberler arasında iyi bir kaynaşma olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde, Borchani ve ark. larının yaptığı çalışmada morfolojik yönden benzer bir durum mevcuttur. (Borchani ve ark.2015).

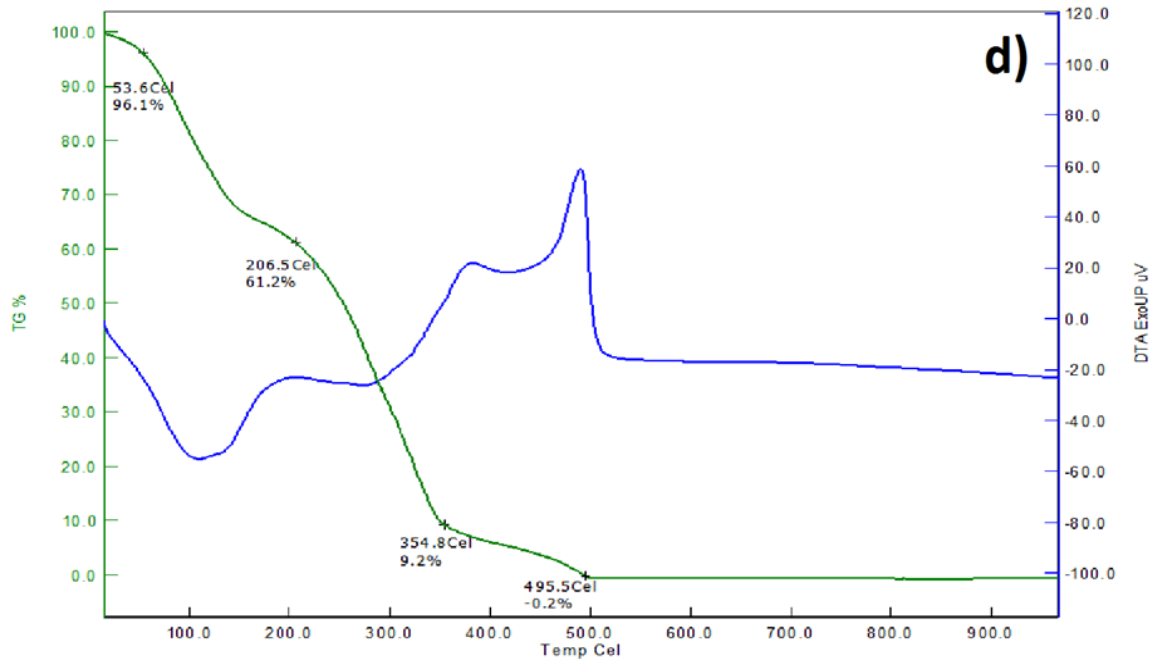
#### 4.21. %0,2 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüsü



Şekil 4.22. %0,2 karbon fiber katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü

FTIR-ATR analiz sonuçları incelendiğinde  $3275\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş pik O-H gerilmesi, C-C ve C-O gerilme pikleri  $1417\text{ cm}^{-1}$  ve  $1151\text{ cm}^{-1}$  sırasıyla gözlemlenmiştir.  $2931\text{ cm}^{-1}$  'deki absorpsiyon piki C – H gerilmesine aittir.

#### 4.22. %0,2 Karbon Fiber katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü



Şekil 4.23. %0,2 karbon fiber katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü

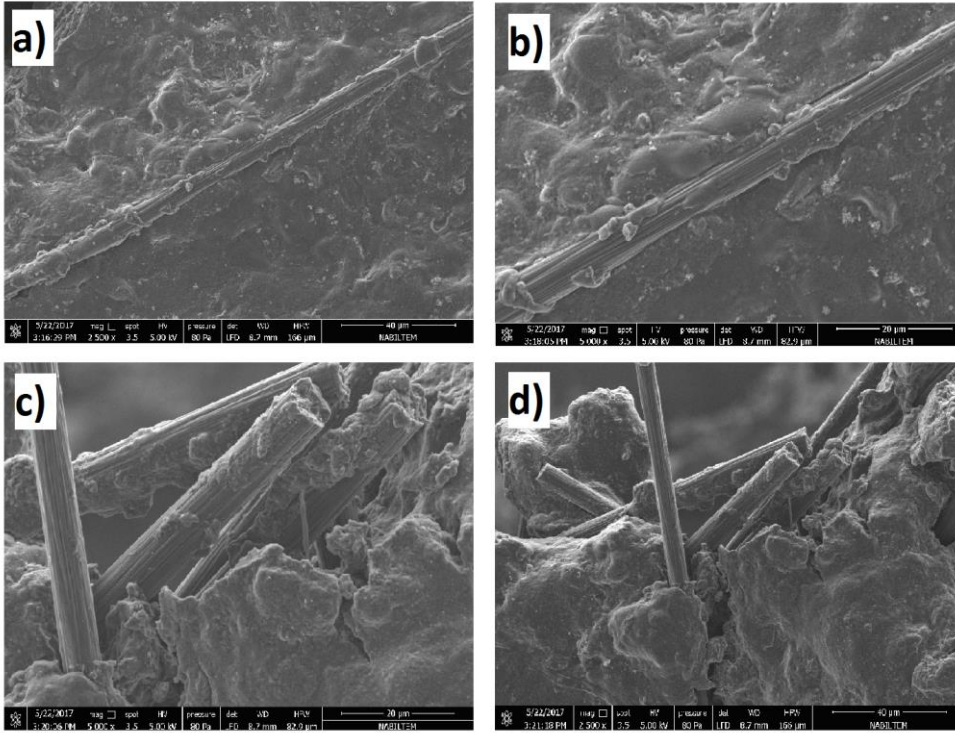
%0,2 KF içeren biyoplastiğin TGA'sında 206.5 °C 'de %61,2 madde bulunurken, 354.8 °C'de %9,2 ye 495.5 °C'de ise madde hemen hemen bitmiştir.

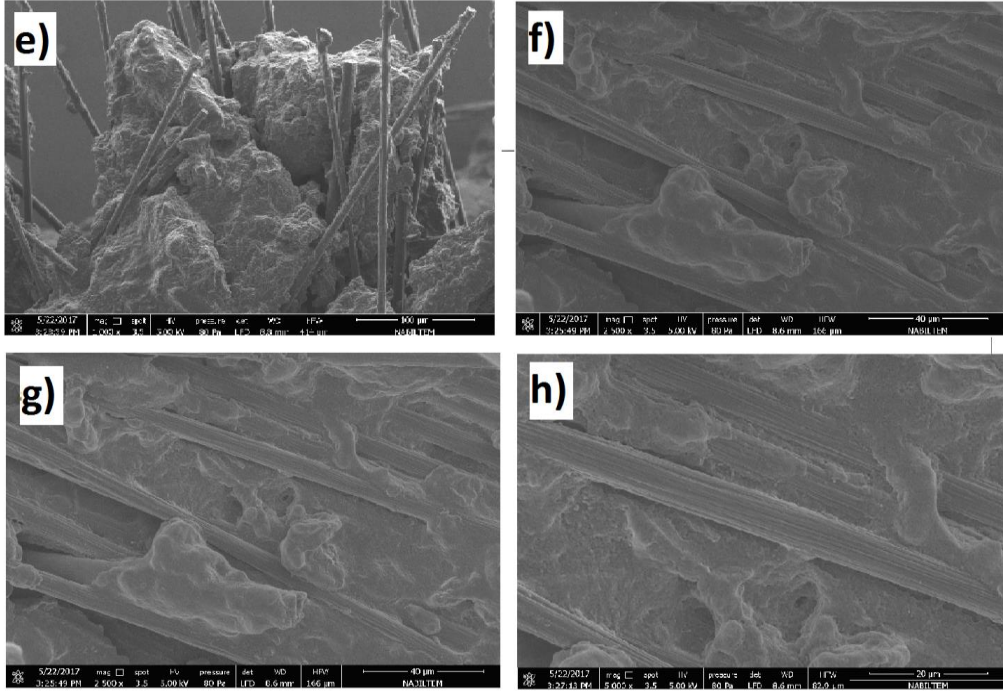
#### 4.23. %0,2 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastikten Yapılmış Beton Örneğinin Görüntüleri



Şekil 4.24. %0,2 karbon fiber katkıli biyoplastikten yapılmış beton örneğinin görüntüsü

#### 4.24. %0,5 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri

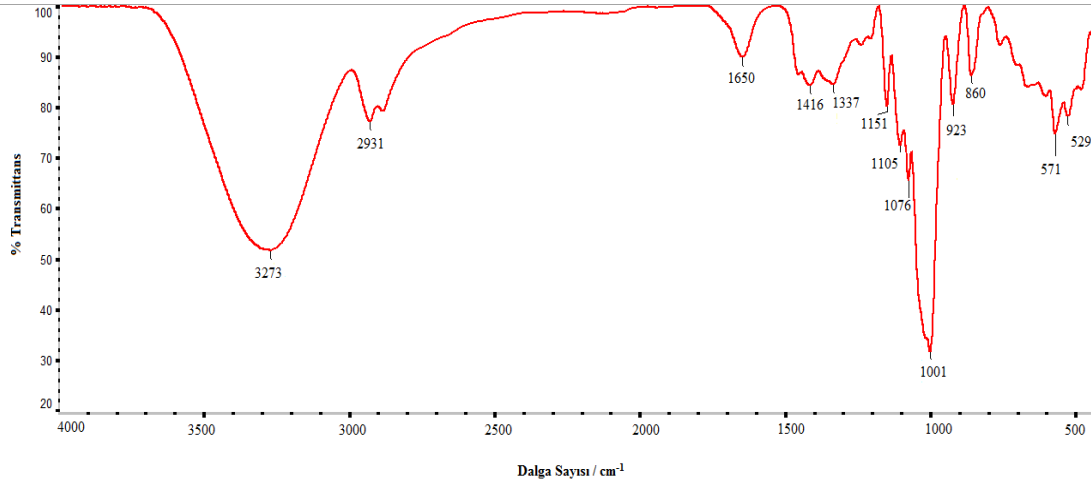




**Şekil 4.25.** %0,5 karbon fiber katkıli biyoplastiğin SEM görüntüleri a) 40 µm, b) 20 µm, c) 20 µm, d) 40 µm, e) 100 µm, f) 40 µm, g) 40 µm, h) 20 µm

SEM görüntüsünden ipliksi olarak karbon fiber varlığı görülmektedir (Şekil 4.25).

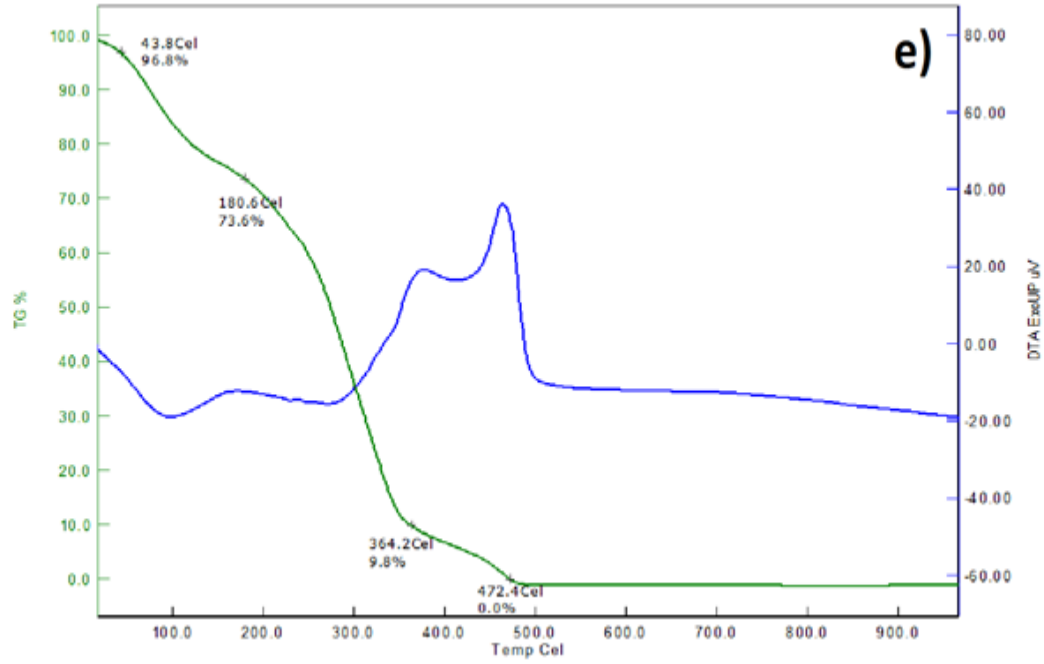
#### 4.25. %0,5 Karbon Fiber Katkıli Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri



**Şekil 4.26.** %0,5 karbon fiber katkıli biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü

FTIR-ATR analiz sonuçları incelendiğinde  $3273 \text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş pik O-H gerilmesi, C-C ve C-O gerilme pikleri  $1416 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1151 \text{ cm}^{-1}$  sırasıyla gözlemlenmiştir.  $2931 \text{ cm}^{-1}$  'deki absorpsiyon piki C – H gerilmesine aittir.

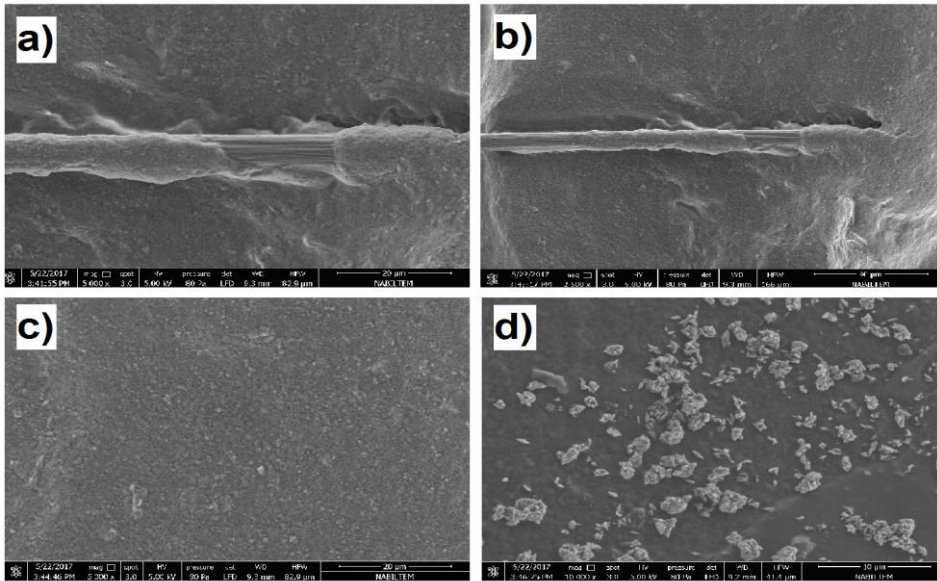
#### 4.26. %0,5 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüleri

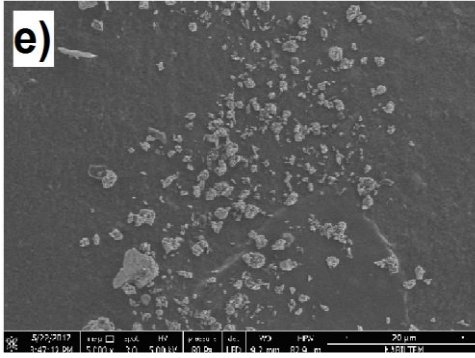


Şekil 4.27. %0,5 karbon fiber katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü.

%0,5 KF içeren biyoplastiğin TGA'sında 180,6 °C'de %73,6 madde bulunurken, 364,2 °C'de %9,8 madde bulunduğu gözlenmiştir. 472,4 °C'de ise maddenin tamamen bittiği söylenebilir.

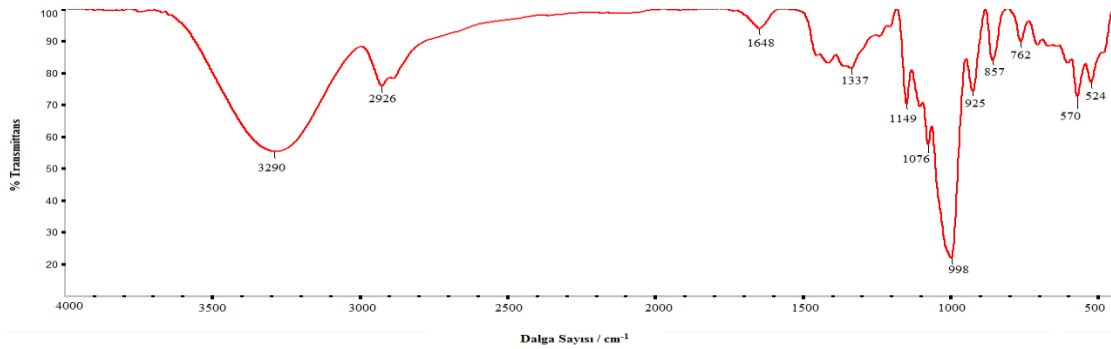
#### 4.27. %1 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri





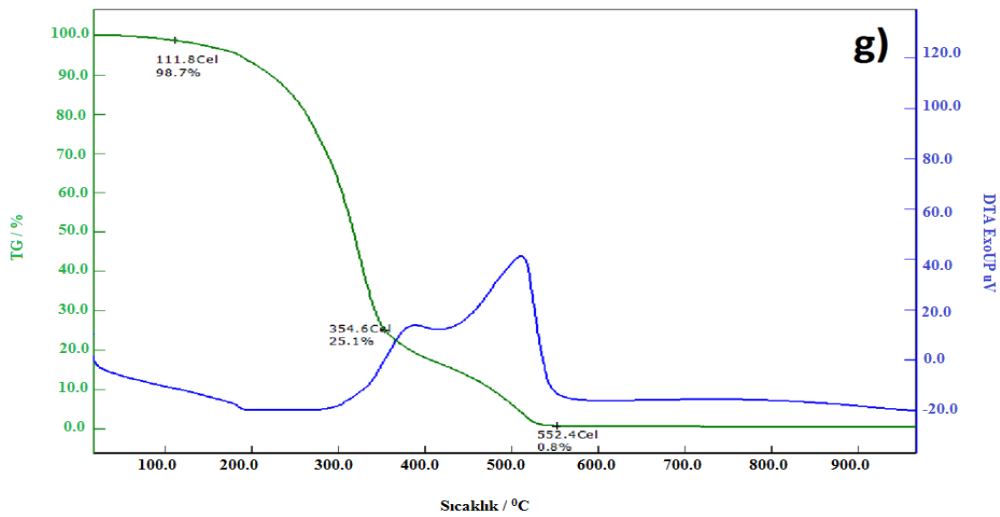
**Şekil 4.28.** %1 karbon fiber katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri, a) 20 μm, b) 40 μm, c) 20 μm, d) 10 μm, e) 20 μm

#### 4.28. %1 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri



**Şekil 4.29.** %1 karbon fiber katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü

#### 4.29. %1 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin TGA-DTA Görüntüleri



**Şekil 4.30.** %1 karbon fiber katkılı biyoplastiğin TGA-DTA görüntüsü

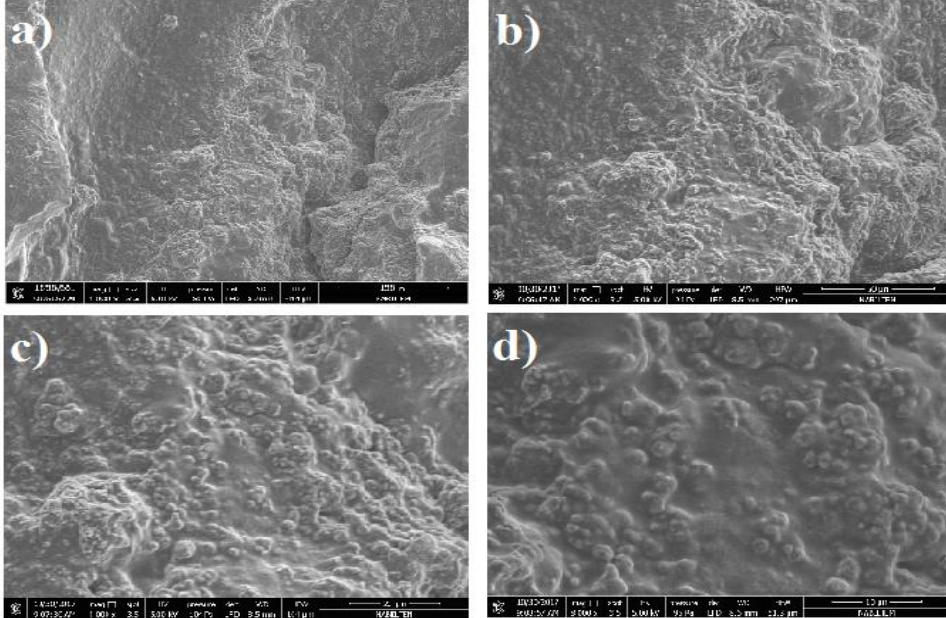
%1 KF içeren biyoplastik malzemenin 354.6 °C'de %25.1 madde bulunurken, 552.4 °C'de ise maddenin bittiği gözlenmiştir.

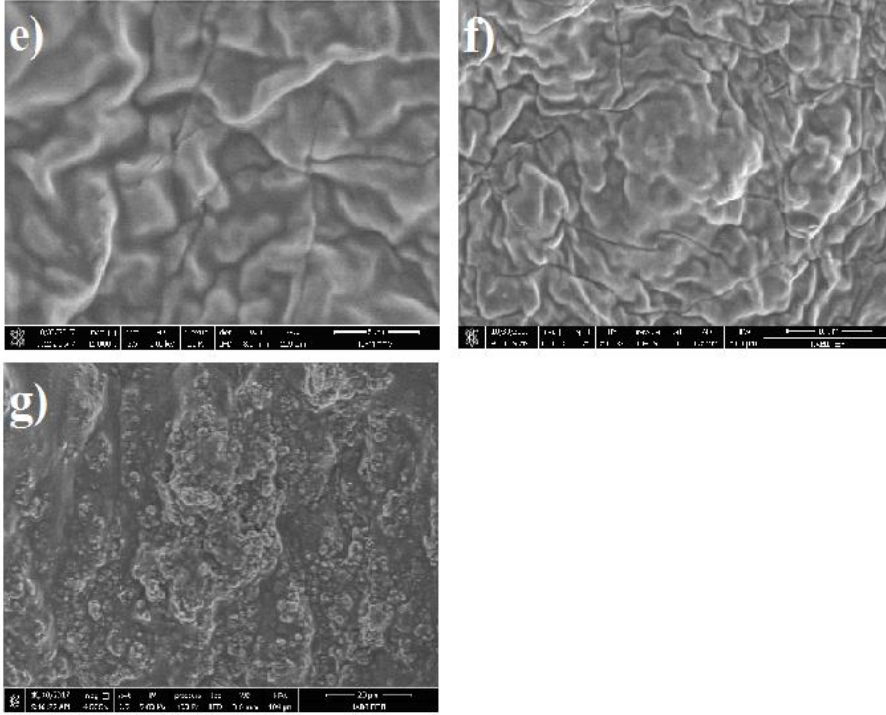
#### 4.30. %1 Karbon Fiber Katkılı Biyoplastiğin Beton Görüntüsü



Şekil 4.31. %1 karbon fiber katkıli biyoplastiğin beton görüntüsü

#### 4.31. %1 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri

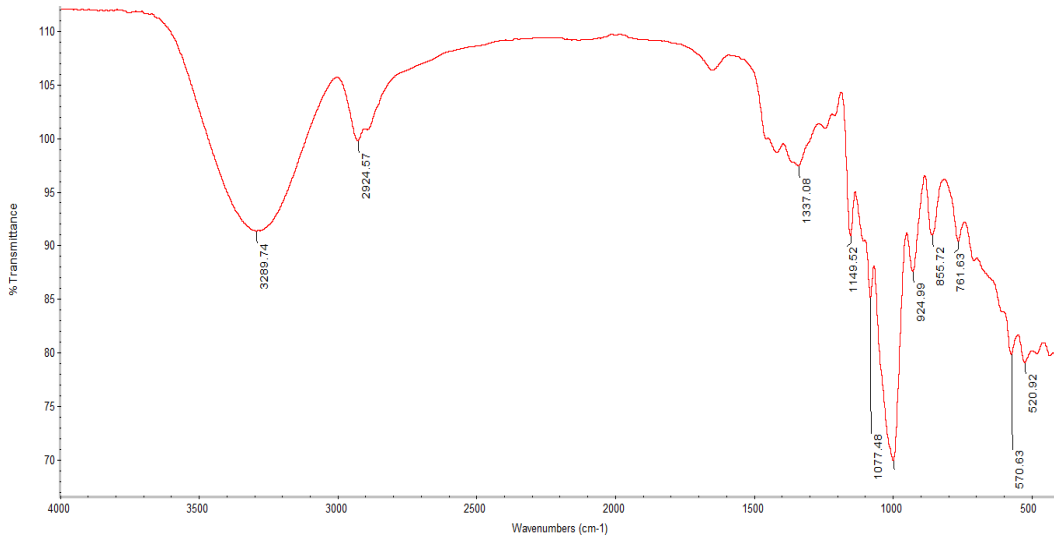




**Şekil 4.32.** %1 nanokil katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri a) 100 μm, b) 50 μm, c) 20 μm, d) 10 μm, e) 5 μm, f) 10 μm, g) 20 μm

SEM görüntüleri %1 nanokil ihtiva eden kompozitte  $TiO_2$  ve KF içeren kompozite göre daha belirgin olarak kil görülmektedir. İçi dolu vadiyi andıran, 5 μm ve 10 μm'lik görüntülerde ise az da olsa malzemede çatlama olduğu gözlenmektedir.

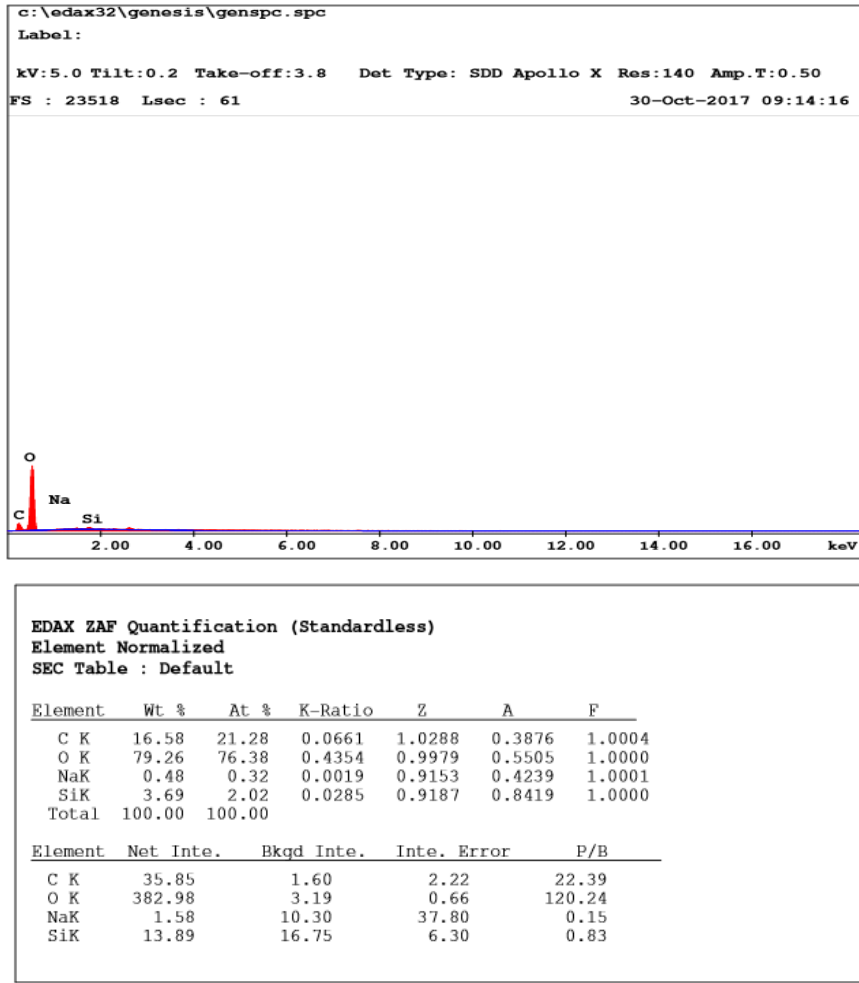
#### 4.32. %1 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri



**Şekil 4.33.** %1 nanokil katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü



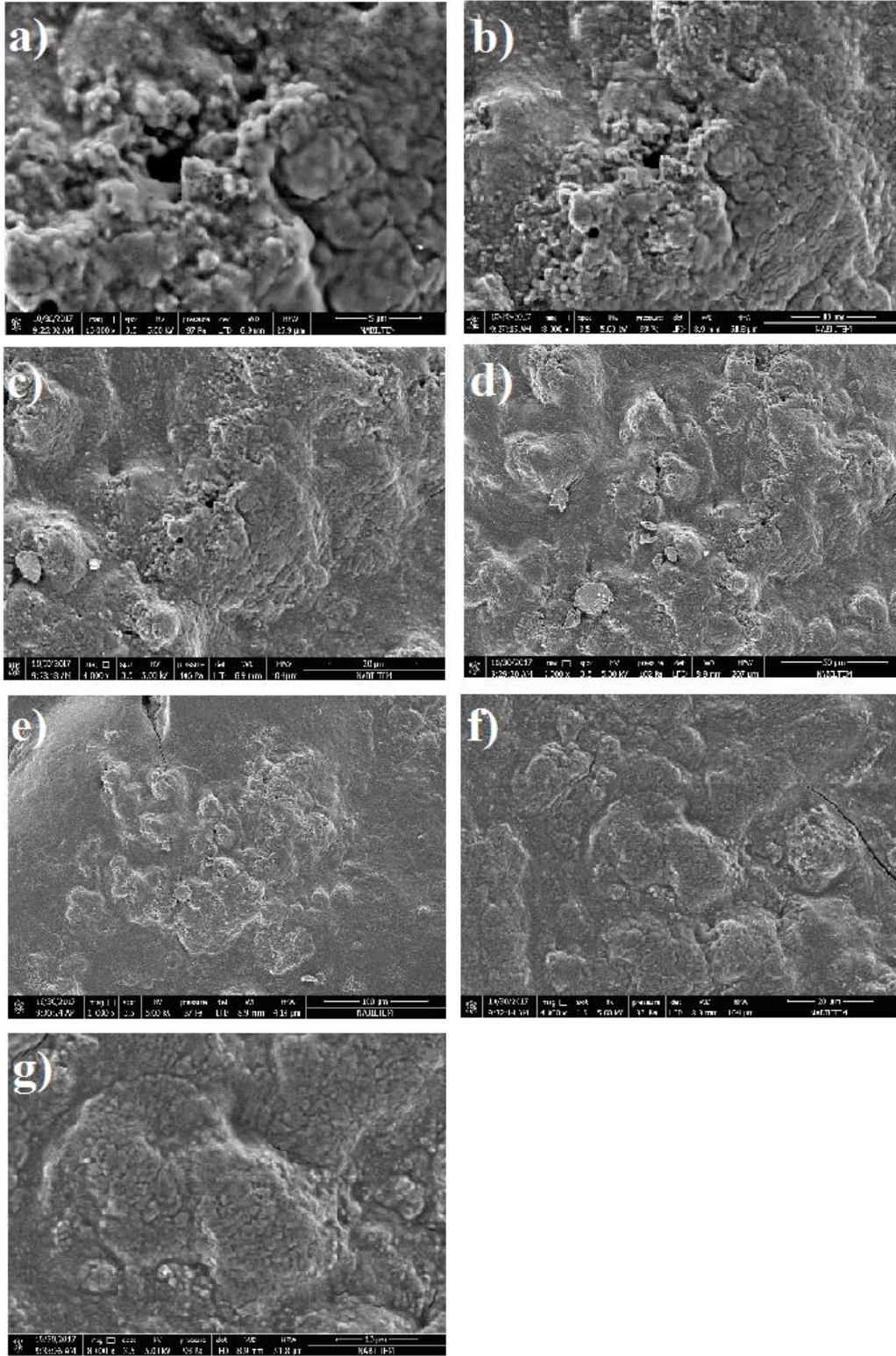
### 4.33. %1 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin EDX Görüntüleri



Şekil 4.34. %1 nanokil içeren biyoplastiğin EDX görüntüsü

EDX analizlerinden Si, Na elementlerinin varlığı yapıya nanokil girdiğini göstermektedir (Şekil 4.34).

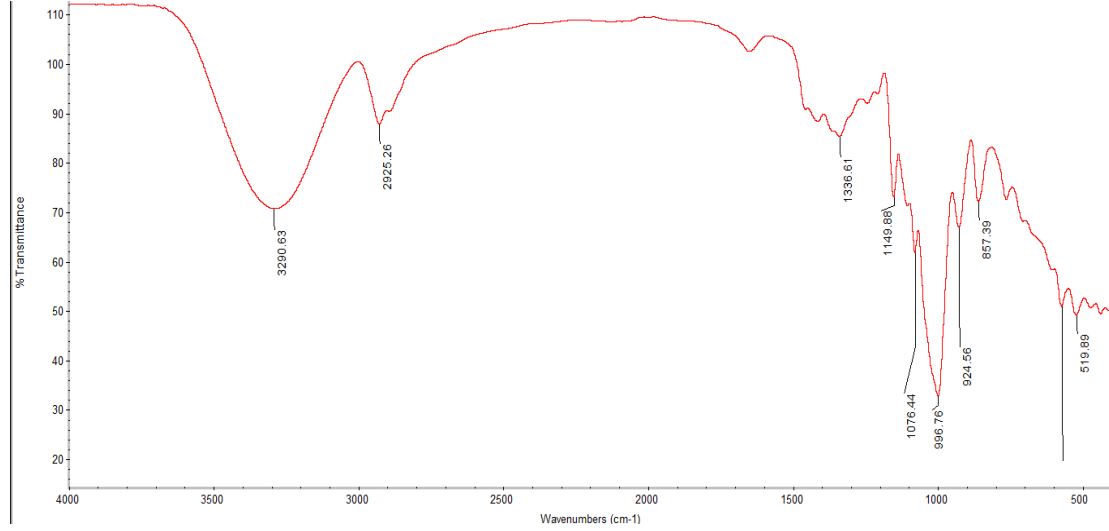
#### 4.34. %3 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri



Şekil 4.35. %3 nanokil katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri a) 5 µm, b) 10 µm, c) 20 µm, d) 50 µm, e) 100 µm, f) 20 µm, g) 10 µm

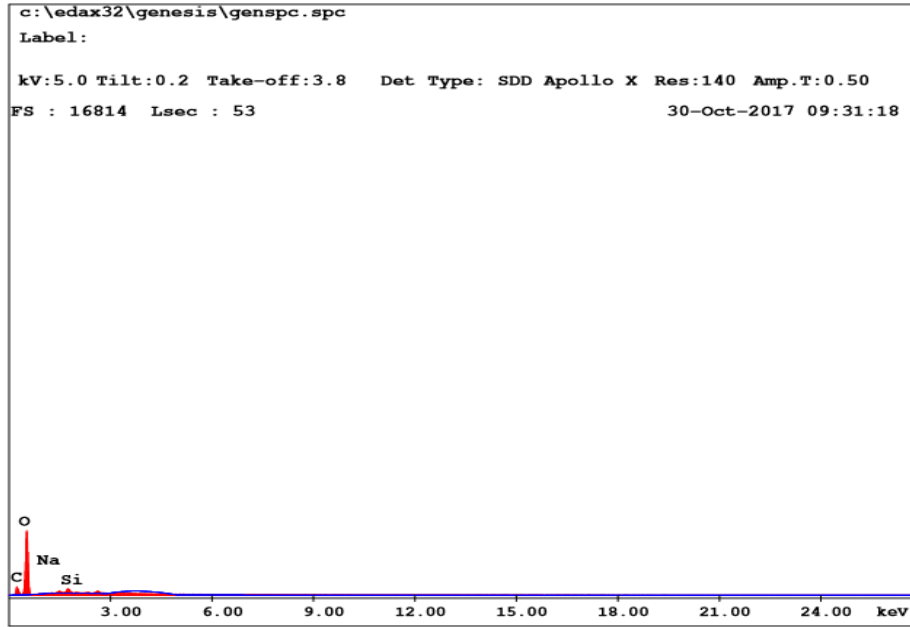
SEM görüntüleri %3 nanokil ihtiva eden kompozitte TiO<sub>2</sub> ve KF içeren kompozite göre daha belirgin olarak kil görülmektedir (Şekil 4.35).

#### 4.35. %3 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri



Şekil 4.36. %3 nanokil katkıli biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü

#### 4.36. %3 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin EDX Görüntüleri

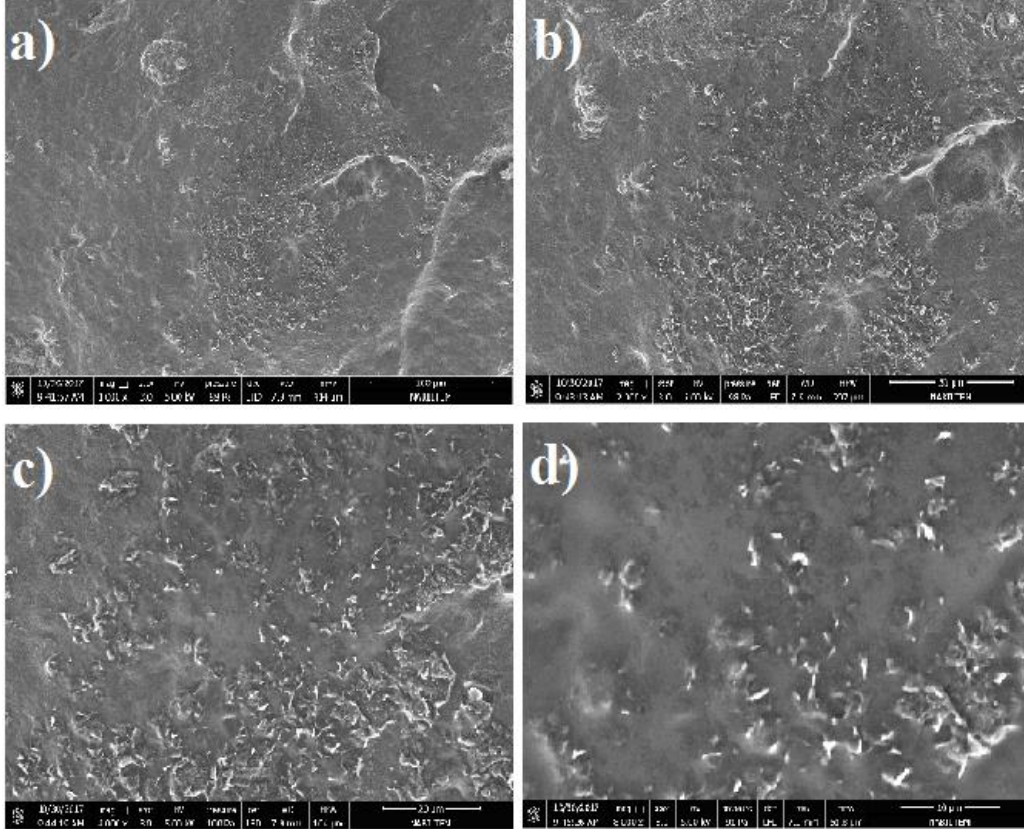


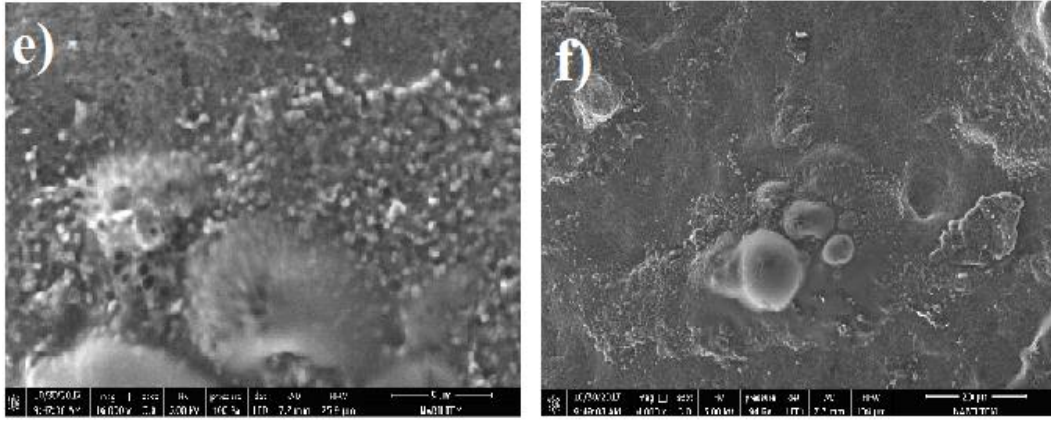
EDAX ZAF Quantification (Standardless)						
Element Normalized						
SEC Table : Default						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	17.36	22.59	0.0594	1.0314	0.3316	1.0004
O K	74.73	72.99	0.3774	1.0005	0.5047	1.0000
NaK	0.17	0.12	0.0007	0.9177	0.4349	1.0001
SiK	7.73	4.30	0.0606	0.9211	0.8509	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B		
C K	27.41	0.93	2.69	29.44		
O K	282.50	1.92	0.82	147.30		
NaK	0.50	9.05	117.06	0.06		
SiK	25.12	14.90	4.03	1.69		

Şekil 4.37. %3 nanokil katkıli biyoplastiğin EDX görüntüsü

EDX analizlerinden Si, Na elementlerinin varlığı yapıya nanokil girdiğini göstermektedir (Şekil 4.37).

#### 4.37. %5 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin SEM Görüntüleri

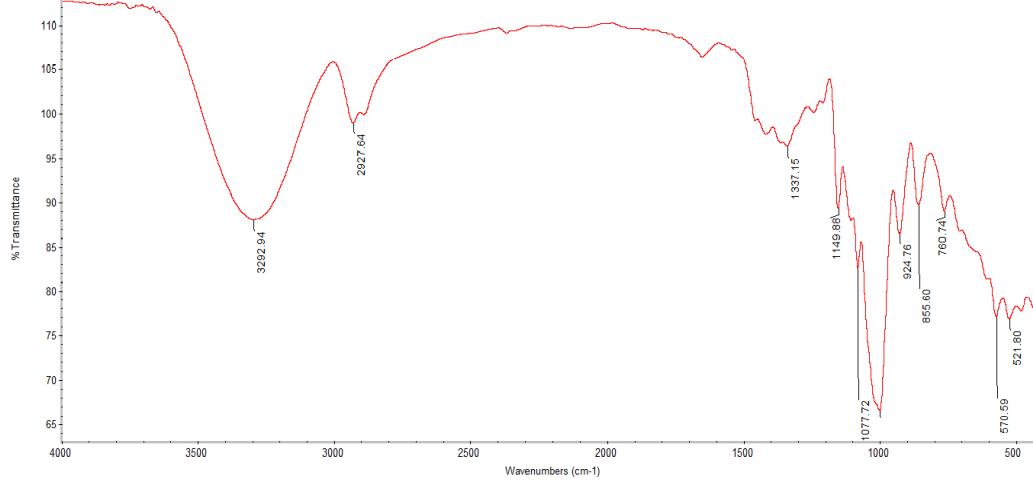




**Şekil 4.38.** %5 nanokil katkılı biyoplastiğin SEM görüntüleri, **a)** 100  $\mu\text{m}$ , **b)** 50  $\mu\text{m}$ , **c)** 20  $\mu\text{m}$ , **d)** 10  $\mu\text{m}$ , **e)** 5  $\mu\text{m}$ , **f)** 20  $\mu\text{m}$ .

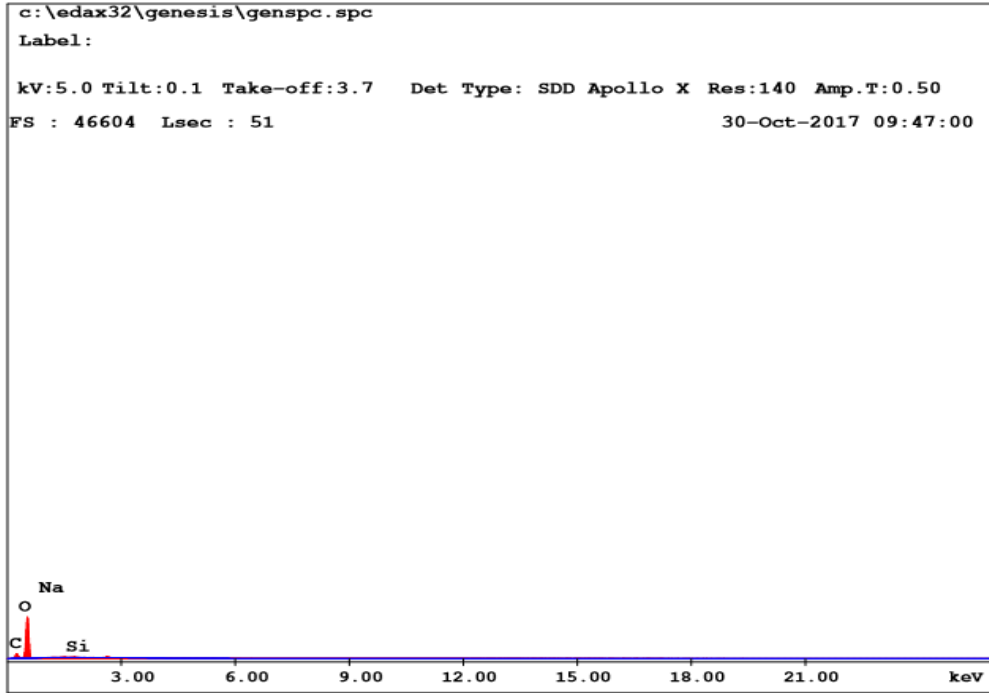
SEM görüntüleri %5 nanokil ihtiva eden kompozitte  $\text{TiO}_2$  ve KF içeren kompozite göre daha belirgin olarak kil görülmektedir (Şekil 4.38).

#### 4.38. %5 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin FTIR-ATR Görüntüleri



**Şekil 4.39.** %5 nanokil katkılı biyoplastiğin FTIR-ATR görüntüsü

#### 4.39. %5 Nanokil Katkılı Biyoplastiğin EDX Görüntüleri



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized  
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	16.52	21.06	0.0705	1.0275	0.4153	1.0004
O K	81.01	77.53	0.4544	0.9966	0.5628	1.0000
NaK	0.51	0.34	0.0019	0.9142	0.4130	1.0000
SiK	1.96	1.07	0.0150	0.9175	0.8353	1.0000
Total	100.00	100.00				

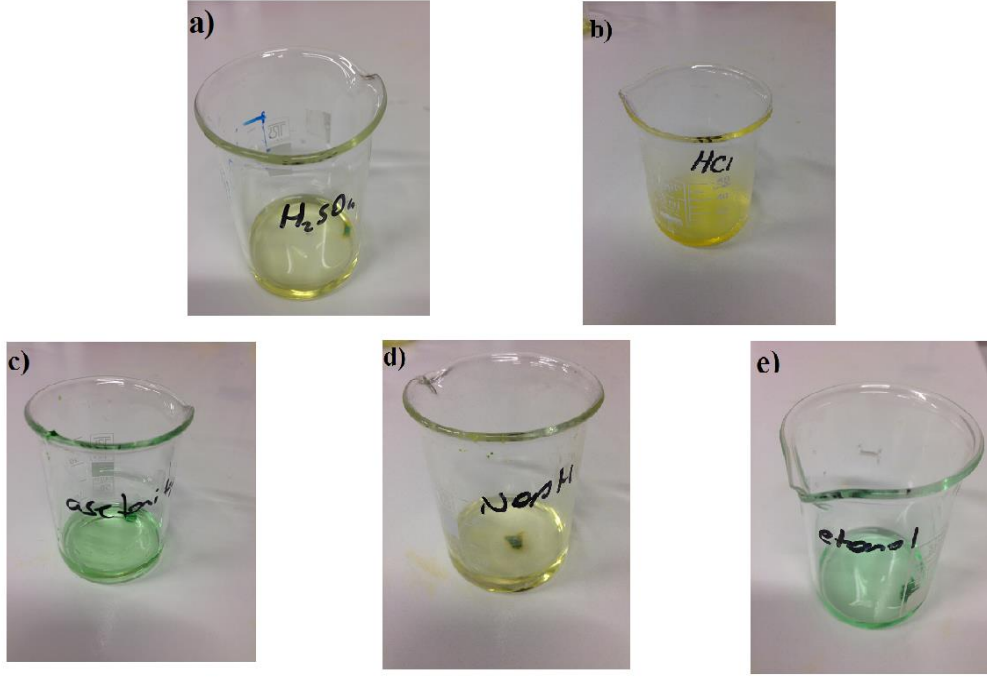
Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	45.05	1.62	2.14	27.79
O K	474.41	3.24	0.64	146.30
NaK	1.95	13.40	38.21	0.15
SiK	8.76	19.53	10.96	0.45

Şekil 4.40. %5 nanokil katkılı biyoplastiğin EDX görüntüleri

%1, 3 ve 5 nanokil ihtiva eden kompozit malzemelerden EDX analiz sonuçlarına göre Si element %'si %3,69, 7.73 ve 8.76'ya nanokil ilavesiyle artmıştır. Bu da yapıya nanokil girdiğini göstermektedir.

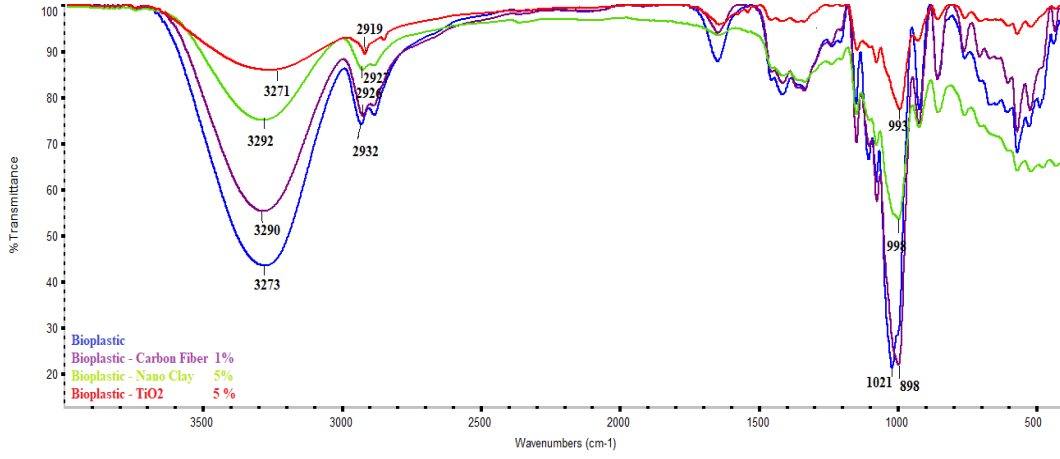
## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Mısır nişastasından elde edilen biyoplastik malzemenin farklı çözeltilerdeki çözünürlük testleri yapılmıştır.



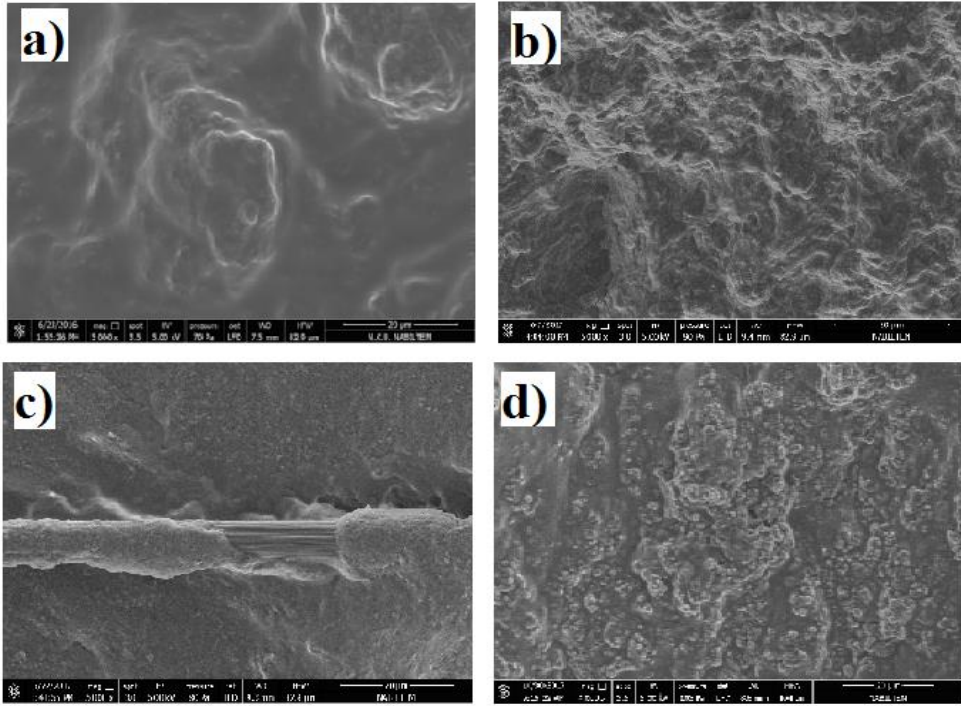
**Şekil 5.1.** Biyobozunur malzemenin a) %95-97 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) %37 HCl, c) %99,9 Asetonitril, d) %99 NaOH, e) %99,8 Etanol içerisindeki çözünürlük görüntüleri

Malzeme farklı çözücülerde farklı renklerde çözünmektedir. Örneğin; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ve NaOH çözücülerinde sarının değişik tonlarında elde edilirken, asetonitril ve etanolde yeşil renginin değişik tonlarında elde edilmiştir. Sonuçta biyobozunur malzeme olan mısır nişastası biyoplastiğimizin ambalaj sektöründe kullanılabileceği fikrini güçlendirmiştir.



**Şekil 5.2.** Biyoplastik ve %1 karbon fiber, %5 nanokil, %5 TiO<sub>2</sub> içeren biyoplastik numunelerinin FTIR-ATR görüntülerinin toplu halı

PLA miktarının artışıyla T<sub>g</sub> düşer.



**Şekil 5.3.** a) Biyoplastik, b) %1 TiO<sub>2</sub>, c) %1 KF ve d) %1 Nanokil içeren biyoplastik kompozitlerin SEM görüntüleri

SEM görüntüleri gösteriyor ki biyoplastik malzemeye TiO<sub>2</sub>, KF ve nanokil ilave edildiğinde daha sıkı bir görüntü mevcuttur. KF'nin yapıya tam olarak girdiği görülmektedir. TiO<sub>2</sub> ve nanokilli yapılar ise birbirine benzerlik göstermektedir.



**Çizelge 5.1.** Biyoplastik malzemelerin, Tg ve Te sıcaklıkları

MADDE	Tg °C	Te °C
1. Nişasta	195	510
2. %1 TiO <sub>2</sub> içeren biyoplastik malzeme	170	430
3. %3 TiO <sub>2</sub> içeren biyoplastik malzeme	180	460
4. %5 TiO <sub>2</sub> içeren biyoplastik malzeme	200	520
5. %0,2 KF içeren biyoplastik malzeme	190	475
6. %0,5 KF içeren biyoplastik malzeme	195	475
7. %1 KF içeren biyoplastik malzeme	195	510

Çizelge 5.1'e göre TGA-DTA analiz sonuçları gösteriyor ki, %5 TiO<sub>2</sub> içeren malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime sıcaklığı (Te) diğerlerinden daha fazladır. Buna karşılık en düşük Tg=170 °C ve Te=430 °C ile %1 TiO<sub>2</sub> içeren biyoplastik malzeme için elde edilmiştir.

**Çizelge 5.2. Eğilme-basınç deney sonuçları**

DENEY SONUÇLARI									
Numune Cinsi	Deneyin Adı	FİZİKSEL ÖZELLİKLER				EĞİLME Dayanımı N/mm <sup>2</sup>	BASINÇ Dayanımı N/mm <sup>2</sup>	KIRILMA Kuvveti N	Ort.hız
		En	Boy	Alan	Yüksek				
		W mm	L Mm	So mm <sup>2</sup>	h mm			Fmax	
Biopolimer 1	Eğilme	40	160	6400	40	1.77			
	Basınç	40	40	1600	40		3.62		
	Basınç	40	40	1600	40		3.65		
Biopolimer 2	Eğilme	40	160	6400	40	2.16			
	Basınç	40	40	1600	40		8.41		
	Basınç	40	40	1600	40		8.36		
Biopolimer 3	Eğilme	40	160	6400	40	1.84			
	Basınç	40	40	1600	40		4.01		
	Basınç	40	40	1600	40		4.07		
Biopolimer 4	Eğilme	40	160	6400	40	2.2		940.	16.94
	Basınç	40	40	1600	40		6.73	10763.	308.51
	Basınç	40	40	1600	40		6.64	10618.	264.62
Biopolimer 5	Eğilme	40	160	6400	40	2.45		1047.	17.97
	Basınç	40	40	1600	40		7.72	12344.	367.71
	Basınç	40	40	1600	40		7.25	11602.	364.43
Biopolimer Şahit	Eğilme	40	160	6400	40	3.77			
	Basınç	40	40	1600	40		10.14	16217.	430.75
	Basınç	40	40	1600	40		10.26	16411.	446.61

Biyopolimer 1: Biyoplastik Malzeme, Biyopolimer 2: %1 TiO<sub>2</sub> İçeren Biyoplastik Malzeme, Biyopolimer 3: %3 TiO<sub>2</sub> İçeren Biyoplastik Malzeme, Biyopolimer 4: %0,2 KF İçeren Biyoplastik Malzeme, Biyopolimer 5: %0,5 KF içeren Biyoplastik Malzeme. (Kalıp 256 cm<sup>3</sup> hacminde döküldü.)

Biyoplastik malzemeler çimentonun içinde bir yapı malzemesi olarak kullanıldığında, çimentonun reaksiyonunu ve hidratasyonunu engellediği görülür. Prizi ve ısıyı geciktirmek için katkı olarak kullanılabilir. Ancak bizim numunelerde, eğilme dayanımlarında şahit numuneye göre diğer malzemelerde düşüş gözlemlendi, biyopolimerin etrafında çatlamalara neden olduğu için 15/1000 malzeme de eğilme, basınç dayanımı ve kırılma kuvvetleri düşmüştür. Çimento pH'ı  $\approx 10-11$  civarındadır.

Sonuç olarak mısır nişastasından elde edilen biyoplastik malzeme ve 3 farklı malzeme ile  $TiO_2$ , KF ve Nanokil kompozit haline getirdiğimiz malzemeler beton malzemesi olarak kullanımının zorluğu eğilme, basınç ve kırılma testlerinden düşük sonuç bulunması nedeniyle gözlemlenmiştir.

## 6.KAYNAKLAR

- Alvarez VA, Kenny JM, Vazquez, A (2004). Creep behavior of biocomposites based on sisal fiber reinforced cellulose derivatives/starch blends. *Polymer Composites*. 25(3):280-288.
- Alvarez VA, Ruseckaite RA, Vazquez, A (2006). Degradation of sisal fibre/Mater Bi-Y biocomposites buried in soil. *Polymer Degradation and Stability*. 91(12): 3156-3162.
- Aranda-Garcia FJ, Gonzalez-Nunez R, Jasso-Gastinel CF, Mendizabal E (2015). Water Absorption and Thermomechanical Characterization of Extruded Starch/Poly(lactic acid)/Agave Bagasse Fiber Bioplastic Composites. *International Journal of Polymer Science*, Article number: 343294
- Averous L, Boquillon N (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*. 56(2), 111-122.
- Belhassen R, Boufi S, Vilaseca F, Lopez JP, Mendez J A, Franco E, Pelach MA, Mutje P (2009). Biocomposites based on Alfa fibers and starch-based biopolymer. *Polymers For Advanced Technologies*. 20(12): 1068-1075.
- Beşergil B (2008). *Polimer Kimyası*, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Gazi Kitabevi, 2. Baskı, 1s, Ankara, Türkiye.
- Borchani KE, Carrot C, Jaziri Mohamed (2015). Biocomposites of Alfa fibers dispersed in the Mater-Bi type bioplastic: Morphology, mechanical and thermal properties. *Composites: Part A.*, 78,371-379.
- Ching C, Kaplan DL, Thomas E L (1993). *Biodegradable Polymers and Packaging*, Technomic publication, Basel.
- Di Franco CR, Cyras VP, Busalmen JP, Ruseckaite RA, Vazquez A (2004) Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. *Polym Degrad Stab* ;86:95-103.
- Dufresne A, Dupeyre D, Vignon MR (2000). Cellulose Microfibrils from Potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76: 2080-2092.
- Emadian SM, Onay TT, Demirel B (2016). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management*, 59: 526-536.
- Felix M, Perez-Puyara V, Romero A, Guerrero A (2017). Development of protein-based bioplastics modified with different additives, *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (42) Article number: 45430.
- Forssell PM, Mikkila M, Moates GK, Parker R (1997). *Carbohydrate Polymers*. 34(4), 275-282.
- Gomez-Heincke D, Martirez I, Stading M, Gallegos C, Partal P (2017). Improvement of

- mechanical and water absorption properties of plant protein based bioplastics, *Food Hydrocolloids*, 73,21-29.
- Guimaraes JL, Wypych F, Saul CK, Ramos LP, Satyanarayana KG (2010). Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. *Carbohydrate Polymers*, 80: 130 – 138.
- Iannace S, Ali R, Nicolais L (2001). Effect of processing conditions on dimensions of sisal fibers in thermoplastic biodegradable composites. *J Appl Polym Sci.*,79:1084-91.
- John MJ, Thomas S (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71: 343-364.
- Johnson M, Tucker N, Barnes S, Kirwan K (2005). Improvement of the impact performance of a starch based biopolymer via the incorporation of *Miscanthus giganteus* fibres. *Ind Crops Prod.* 22:175-86.
- Kale G, Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, Selke SE, Singh SP (2007). Compostability of bioplastic packaging materials: an over view, *Macromolecular Bioscience.* 7(3) 255-277.
- Knauer M (2014) Our place in Materials, MSC Thesis, Carleton University, [http://curve.carleton.ca/system/files/etd/64214\\_eob-1d01-4f6e-92bf](http://curve.carleton.ca/system/files/etd/64214_eob-1d01-4f6e-92bf). Erişim Tarihi: 28.09.2017.
- Kulshreshtha Y, Schlangen E, Jonkers HM, Vardon PJ, Van Paassen LA (2017). Concrete: A corn starch based building material, *Construction and Building Materials.* 154, 411-423.
- Li WC, Tse HF, Fok L (2016). Plastic waste in the marine environment: a review of sources, occurrence and effects. *Sci. Total Environ.* 566,333-349.
- Liu H, Chaudhary D, Yusa S, Tade MO (2010). Glycerol/ starch/Na<sup>+</sup>-montmorillonite Nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and <sup>1</sup>H NMR study. *Carbohydrate Polymers*, 83(2011) 1591-1597.
- Liu Y, Sun D, Askari S, Patel J, Macias – Montero M, Mitra S, Zhang R, Lin WF, Mariotti D, Maguire P (2015). Enhanced dispersion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a TiO<sub>2</sub>/PEDAT: PSS hybrid nanocomposite via plasma liquid interactions, *Scientific Reports* 5, 15765-15776.
- Lourdin D, Coignard L, Bizot H, Colonna P (1997). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer.*38(21), 5401-5406.
- Makhtar NSM, Rodhi MNM, Musa M, Hamid KHK (2013). Thermal Behavior of *Tacca leontopetaloides* Starch-Based Biopolymer. *International Journal Of Polymer Science.* Article Number: 373854.
- Majhi SK, Nayak SK, Mohanty S, Unnikrishnan L (2010). Mechanical and fracture behavior of banana fiber reinforced Polylactid acid biocomposites. *Int J Plast Technol.*14:57-75.

- Maulida, Siagian M, Tarigan P (2016). Production of Starch Based Bioplastic from Cassava Peel Reinforced with Microcrystalline Cellulose Avicel PH101 Using Sorbitol as Plasticizer. 4TH International conference on Science & Engineering in Mathematics, Chemistry and Physics 2016 (Sciotech 2016).
- Maulida, Siagian M, Tarigan P (2016). Production of Starch Based Bioplastic from Cassava Peel Reinforced with Microcrystalline Cellulose Avicel PH101 Using Sorbitol as Plasticizer. *Journal of Physics*, 701 (2016) 012012.
- Mose BR, Maranga SM (2011). A review on starch based nanocomposites for bioplastic materials. *J Mat Sci. Eng.* 1, 239-245.
- Muenmee S, Chiemchaisri W, (2016). Enhancement of Biodegradation of plastic wastes via methane oxidation in semi-aerobic landfill. *Int. Biodeterior. Biodegr.* 113, 244-255.
- Pereira AGB, Gollveia RF, de Carvalho GM, Rubira AF, Muniz EC (2009). Polymer blends based on PEO and starch: Miscibility and spherulite growth rate evaluated through DSC and optical microscopy. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic And Supramolecular Systems.* 29(2): 499-504.
- Perez V, Felix M, Romero A, Guerrero A (2016). Characterization of pea protein-based bioplastics processed by injection moulding. *Food and Bioproducts Processing*, 97: 100-108.
- Psomiadou E (1996) Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols.-Part 2. *Carbohydrate Polymers*, 32(4): 193-204.
- Ratnayake WS, Jackson DS (2006). Gelatinisation and solubility of corn starch during heating in excess water: new insights, *J. Agric. Food Chem.*, 54(10), 3712-3716.
- Regina A, Li Z, Morell MK, Jobling SA (2014). Chapter 2-Genetically modified starch: State of Art and Perspectives, *Starch polymer*, Elsevier B.V., pp.13-29.
- Rouger J, Mutje P (1984). Correlation Between The Cellulose Fibers Beating And The Fixation Of A Soluble Cationic Polymer. *British Polymer Journal.* 16(2), 83-86.
- Rowe MD, Ersan E, Walters KB (2016). Bio-based plasticizer and thermoset polyesters: A green polymer chemistry approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 43917.
- Rudnic E (2007). Thermal properties of biocomposites. *J Therm Anal Calorim.* 88:495-8.
- Saçak M (2015). *Polimer Kimyası*, Ankara üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, 7. Baskı, 1-21s, Ankara, Türkiye.
- Sagnelli D, Hebelstrup KH, Leroy E, Rolland-Sabate A, Guilois S, Kirkensgaard JJK, Mortensen K, Lourdin D, Blennow A (2016). Plant-crafted starches for bioplastics production. *Carbohydrate Polymers.* 152: 398-408.
- Sawpan MA, Pickering KL, Fernyhough A (2002). Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites. *Composites Part*

A.42:310-9.

- Singh RP, Pandey JK, Rutot D, Degee Ph, Dubois Ph (2003). Biodegradation of poly (ε-caprolactone/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer. *Carbohydr Res.*338:1759-69.
- Siracusa V, Rocculi P, Romani S, Rosa (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review, *Trends in Food Science Technology.* 19, 634-643.
- Soykeabkaew N, Supaphol P, Rujiravanit R (2004) Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams. *Carbohydrate Polymers.* 58(1), 53-63.
- Titani FR, Haryanto (2016). *Bioplastics from Tapioka and Corn Starch*, Edited by: Hamka H M, *Proceeding of the 1st International Conference of Engineering and Applied Science.* 33-37.
- Van Soest JJG, Knooren N (1997). Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging, *Appl J. Polym.Sci.* 64(7), 1411-1422.
- Wang TL, Bogracheva TY, Hedley CL (1998). Starch a simple as A,B,C. *J. Exp.Bot.*, 49(320), 481-502.
- Wittaya T (2009). Microcomposites of rice starch film reinforced with microcrystalline cellulose from palm pressed fiber. *Int. Food. Res. J* 16 493-500.
- Wollerdorfer M, Bader H (1998). Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. *Industrial Crops And Products.* 8(2), 105-112.

## 7. TEŞEKKÜR

Beni yüksek lisans öğrencisi olarak kabul ettiği için ve güzel bir konuyu öğrenmemde yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, saygıdeğer hocam, danışmanım Prof. Dr. Murat ATEŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu zorlu süreçte bana desteklerini esirgemeyen laboratuvar çalışma arkadaşlarımı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bana maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem Şahsine ÖZCAN ve eşim Süleyman KUZ'a teşekkürlerimi sunarım.



## 8. ÖZGEÇMİŞ

Pınar KUZ 25/06/1985 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve ortaöğretimini İncecik İlköğretim Okulu'nda bitirdi. Lise öğretimini, Çorlu Kız Meslek Lisesi Kimya Bölümü'nde tamamladı. Lisans eğitimini ise Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Eğitim Alanları-Kimya Öğretmenliği Bölümü'nde tamamladı. 2015 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fizikokimya Bölümü'nde yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi. Evli ve iki çocuk annesidir.