



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**ATIK POLİ(LAKTİK ASİT) ESASLI DENİZ ÇAYIRI VE
LEONARDİT KATKILI BİYOKOMPOZİT MALÇ FİMLERİN
ÇÖZELTİDEN DÖKÜM YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATİH KÜÇÜKUYSAL

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ MİTHAT ÇELEBİ

**YALOVA
MAYIS 2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ATIK POLİ(LAKTİK ASİT) ESASLI DENİZ ÇAYIRI VE LEONARDİT KATKILI
BİYOKOMPOZİT MALÇ FİMLERİN ÇÖZELTİDEN DÖKÜM YÖNTEMİ İLE
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATİH KÜÇÜKUYSAL
195101024

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ MİTHAT ÇELEBİ

YALOVA
MAYIS 2023

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “ATIK POLİ(LAKTİK ASİT) ESASLI DENİZ ÇAYIRI VE LEONARDİT KATKILI BİYOKOMPOZİT MALÇ FİLMLEİN ÇÖZELTİDEN DÖKÜM YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Fatih KÜÇÜKUYSAL

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan, yol gösteren sayın danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Mithat ÇELEBİ'ye teşekkür ederim. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA ve Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ hocalarıma da kıymetli zamanlarını ayırdıkları ve katkıları için teşekkür ederim. Teorik ve pratik çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Sinan ŞEN, Doç. Dr. İdris KARAGÖZ, Doç. Dr. Alper KAŞGÖZ ve Doç. Dr. Emre TEKAY hocalarıma ve ders aldığım bilgilerinden yararlandığım tüm hocalarıma teşekkür ederim. T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Yalova Meteoroloji Müdürlüğü'ne ilgili meteorolojik bilgileri verdiği için teşekkür ederim. Yalova Bahçe Kùltürleri Merkez Araştırma Enstitüsü çalışanlarından yüksek ziraat mühendisi Dr. İbrahim SÖNMEZ'e ziraat alanındaki bilgi desteğinden dolayı teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan aileme de teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2022/YL/0007) teşekkür ederim.

Mayıs – 2023

Fatih KÜÇÜKUYSAL



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Biyobozunur Malç Filmler	3
2.2. Poli(laktik asit)	6
2.2.1. PLA'nın genel özellikleri	6
2.2.2. PLA'nın biyobozunurluğu	11
2.2.3. PLA'nın geri ve ileri dönüşümü	15
2.2.4. PLA esaslı filmlerin çözelti döküm yöntemi ile hazırlanması: Literatür çalışmaları	16
2.3. Deniz Çayırı	19
2.4. Leonardit	20
2.5. Plastikleştiriciler	25
3. MALZEME ve YÖNTEM	27
3.1. Malzemeler	27
3.2. Malzeme Hazırlama Yöntemleri	29
3.2.1. Çözeltiden döküm yöntemi	29
3.2.2. Malç film hazırlanması	30
3.2.3. Karışımların film haline getirilmesi	31
3.3. Görüntüleme ve Analizde Kullanılan Yöntemler	33
3.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR)	33
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	34
3.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	35
3.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA)	36
3.3.5. Çekme testi	36
3.3.6. Su tutma kapasite testi	37



3.3.7. Speküler parlaklık özelliklerinin tespiti.....	37
3.3.8. Biyobozunurluk özelliklerinin tespiti	38
4. BULGULAR.....	41
4.1. Kimyasal Yapı Özellikleri.....	41
4.2. Morfolojik Özellikler	47
4.3. Termal Özellikler	50
4.4. Mekanik Özellikler.....	55
4.5. Su Tutma Özellikleri	57
4.6. Speküler Parlaklık Özellikleri	58
4.7. Biyobozunurluk Özellikleri.....	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	71



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

°C	: Derece santigrad
d	: Yoğunluk
E	: Elastik modül
ϵB	: Kopma uzaması
ΔH_m	: Erime entalpisi
T_c	: Kristallenme sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
V	: Çözelti hacmi (mL)
%	: Yüzde
μ	: Mikron
σM	: Çekme dayanımı
Xc	: Kristalizasyon oranı

KISALTMALAR

cm	: Santimetre
DCM	: Diklorometan
dak	: Dakika
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
Kat	: Katalizör
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
mm	: Milimetre
mm-Hg	: Milimetre civa
MPa	: Megapascal
Ort	: Ortalama
PBS	: Poli(bütilen süksinat)
PBAT	: Poli(bütilen adipat tereftalat)
PCL	: Poli(epsion-kaprolakton)
PE	: Polietilen
PET	: Poli(etilen terafitalat)
PHA	: Poli(hidroksi alkanoat)
PLA	: Poli(laktik asit)
PP	: Polipropilen
s	: Saniye
sa	: Saat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TPS	: Termoplastik Nişasta
UV	: Ultraviyole
vb	: Ve benzeri
vd	: Ve diğerleri

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Laktit tipine göre PLA özellikleri (Zaaba & Jaafar, 2020).....	8
Tablo 2.2. Biyobozunur polimerlerin avantaj, dezavantajları (Zaaba & Jaafar, 2020).....	9
Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan malzemelere ait bilgiler	27
Tablo 3.2. Örnek hazırlama ve film oluşturma araçlarının teknik bilgileri	31
Tablo 3.3. Örnek malç filmlerin kodları ve içerikleri	31
Tablo 3.4. Görüntülemeye kullanılan cihazların teknik bilgileri	33
Tablo 3.5. Yalova ili 2022 yılına ait meteorolojik veriler.....	39
Tablo 4.1. FT-IR spektrumunda PLA yapılarına ait atanan dalga sayıları	41
Tablo 4.2. Filmlerin başlangıç ve 12 ay sonraki karbonil indeksi	46
Tablo 4.3. PLA ve biyokompozitlerinin DSC verileri	50
Tablo 4.4. PLA ve biyokompozitlerinin termal bozunma verileri	52
Tablo 4.5. PLA ve biyokompozitlerinin mekanik özellikleri	55



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Malçlama tipine göre sera gazı ve verim karşılaştırılması.....	3
Şekil 2.2. Biyobozunur malç film ve sıfır atık araştırmaları.....	4
Şekil 2.3. Laktit izomerleri (Raquez vd., 2013).....	7
Şekil 2.4. Laktitten PLA sentezi (Raquez vd., 2013).....	7
Şekil 2.5. Laktik asitten PLA sentez yöntemleri (Farah vd., 2016).....	8
Şekil 2.6. Biyobozunur polimerlerin piyasadaki oranları (Zaaba & Jaafar, 2020).....	9
Şekil 2.7. PLA'nın endüstriyel kullanım alanları (Zaaba & Jaafar, 2020).....	10
Şekil 2.8. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması (Ullah vd., 2022).....	13
Şekil 2.9. Hümkik asitin molekül yapısı (Yang & Antonietti, 2020).....	21
Şekil 3.1. Atık PLA (a), LEO (b), ham SG (c) ve öğütülmüş SG (d) bileşenleri.....	28
Şekil 3.2. Deniz çayırının toplandığı konumun uydu fotoğrafı.....	28
Şekil 3.3. Kaynatma (a), kurutma (b), eleme (c) ve öğütme (d) araçları.....	30
Şekil 3.4. Manyetik çubuklu karıştırıcı (a) ve düzlemsel karıştırıcı (b) araçları.....	32
Şekil 3.5. Film haline getirmede aplikatör (a) ve cam yüzey (b) araçları.....	32
Şekil 3.6. SEM cihazı.....	35
Şekil 3.7. DSC (a) ve TGA (b) cihazları.....	36
Şekil 3.8. Aylara göre ortalama yağış miktarı ve nem oranı.....	39
Şekil 3.9. Aylara göre ortalama güneş süresi ve sıcaklık miktarı.....	40
Şekil 4.1. PLA'nın 12 ay öncesi ve sonrasına ait FT-IR spektrumları.....	41
Şekil 4.2. PEG içeren ve içermeyen SG filmlerin FT-IR spektrumları.....	42
Şekil 4.3. PLA ile SG ve LEO kompozitlerinin FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 4.4. LEO kompozitlerin öncesi ve sonrasına ait FT-IR spektrumları.....	44
Şekil 4.5. PEG'li LEO filmlerin öncesi ve sonrasına ait FT-IR spektrumları.....	45
Şekil 4.6. aPLA'nın toprağa gömülmeden (a) ve gömüldükten 12 ay sonraki (b) SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.7. SG kompozitlerin PEG'siz (a) ve PEG'li (b) SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.8. LEO kompozitlerin toprağa gömülmeden (a) ve gömüldükten 12 ay sonraki (b) SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.9. PEG'li LEO kompozitlerin toprağa gömülmeden (a) ve gömüldükten 12 ay sonraki (b) SEM görüntüleri.....	49
Şekil 4.10 DSC başlangıç termogramları.....	51
Şekil 4.11 DSC final termogramları.....	51
Şekil 4.12. TGA spektrumları.....	53
Şekil 4.13. DTG spektrumları.....	54



Şekil 4.14. Ağırlık kaybına göre DTG spektrumları.....	54
Şekil 4.15. Kompozitlerin katkı yüzdelere göre mukavemetleri	56
Şekil 4.16. Filmlerin su tutma kapasiteleri	57
Şekil 4.17. PLA, deniz çayırı yüzdeleri ve % 20 PEG ile parlaklık değerleri	58
Şekil 4.18. PLA, leonardit yüzdeleri ve % 20 PEG ile parlaklık değerleri.....	58
Şekil 4.19. Aylara göre örneklerin bozunma fotoğrafları	60
Şekil 4.20. Filmlerin bir yıl boyunca toprakta biyobozunma yüzdeleri.....	61





ATIK POLİ(LAKTİK ASİT) ESASLI DENİZ ÇAYIRI VE LEONARDİT KATKILI BİYOKOMPOZİT MALÇ FİMLERİN ÇÖZELTİDEN DÖKÜM YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Yeterli gıdanın sağlanması için kimyasal gübre, pestisit ve petrol türevli malç filmlerin kullanımı ile sera gazı salınımı, ürün güvenliği ve plastik kirliliği arasındaki ilişki tartışılmaktadır. Son zamanlarda toprak-bitki koruyuculuk ve verimlilik açısından düzenli artan miktarda kullanılan petrol türevli malç filmler toprak kirliliğine yol açmaktadırlar. Petrol kaynaklı polimerlere alternatif olarak biyobozunur polimerlerin ve biyokompozitlerinin araştırılması ve kullanılması da artmaktadır. Atık sorununa geri ve ileri dönüşümle çözüm bulmak döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir kalkınma açısından en büyük değer olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmada, 3B yazıcı poli(laktik asit) (PLA) filament atıkları değerlendirilmiştir. PLA, deniz çayırı (Seagrass/Posidonia oceanica), leonardit ve Polietilen Glikol (PEG) 6000 ile farklı bileşimlerde filmler çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu filmlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) ile yapı tayini, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile film yüzeylerinin morfolojik ve glossmetre ile parlaklık özellikleri incelenmiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile termal özellikleri araştırılmıştır. Çekme testi ile mekanik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, toprağa gömme testi ile filmlerin biyobozunurluk özellikleri incelenmiştir. İlave edilen dolgular ile PLA'nın biyobozunurluğu artırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık PLA, Biyobozunurluk, Malç film, Sıfır atık, Leonardit



PREPARATION OF WASTE POLY(LACTIC ACID) BASED SEAGRASS AND LEONARDITE ADDED BIOCOMPOSITE MULCH FILMS FROM SOLUTION CASTING METHOD AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

ABSTRACT

The relationship between the use of chemical fertilizers, pesticides, and petroleum-derived mulch films for ensuring an adequate food supply, greenhouse gas emissions, product safety, and plastic pollution is being discussed. Recently, the increasing use of petroleum-derived mulch films for soil protection and productivity has led to soil pollution. Consequently, there has been a growing interest in researching and utilizing biodegradable polymers and biocomposites as alternatives to petroleum-based polymers. Finding solutions to waste issues through recycling and upcycling emerges as a significant value in the context of circular economy and sustainable development.

In this study, waste poly(lactic acid) (PLA) filament from 3B printing machines was evaluated. Films with different compositions of PLA, seagrass (*Posidonia oceanica*), leonardite, and Polyethylene Glycol (PEG) 6000 were prepared using a solution casting method. The structure of these films was determined using a Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR), the morphological properties of the film surfaces were examined using a Scanning Electron Microscope (SEM), and the gloss qualities were evaluated using a glossmeter. The thermal properties were investigated through Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The mechanical properties were determined through tensile testing. Furthermore, the biodegradability properties of the films were examined through soil burial testing. The addition of fillers enhanced the biodegradability of PLA.

Keywords: Waste PLA, Biodegradability, Mulch film, Zero waste, Leonardite



1. GİRİŞ

İklim değışikliğı ve gıda güvenliğı 21. yüzyılın iki kritik sorunudur. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü tarafından 2020 yılında dünyada gıda güvenliğı ve beslenme özelinde yayınladığı bildiriye göre; 2019 yılında nüfusun %8,9'unu oluşturan yaklaşık 690 milyon insan açlıktan ölmüştür. Tarım, artan dünya nüfusu için yeterli gıdayı sağlarken çevre üzerinde olumsuz etkilere de neden olabilmektedir. Bunları azaltmak için günümüzde büyük bir emek harcanmaktadır (Guo & Liu, 2022).

Malçlama yabancı otların önlenmesi, toprak neminin korunması ve erozyonun önlenmesi gibi birçok önemli role hizmet ederek tarımın önemli bir bileşenidir (Dharmalingam vd., 2015). Çalışmalar, polimerik veya doğal malçlamanın tarımsal ürün verimliliğini %20-50 oranında artırabileceğini göstermektedir (Gao vd., 2019).

Polimerik malzemeler, hafif, düşük maliyetli, hidrofobik, kolay şekillendirilebilir ve dayanıklı olma gibi mekanik ve kimyasal avantajları nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Jiang vd., 2022). Tarım sektörü yaklaşık 70 yıl önce “plastikültür” olarak adlandırılan petrol türevli polimer kullanımıyla tanışmıştır (Merino vd., 2019). En yaygın polimerik malç hammaddesi olan polietilen (PE), ucuz olmasına karşın biyobozunur olmamasından dolayı plastik kirliliğine neden olmaktadır. Petrol türevli olduğundan sürdürülebilir olmaması da dezavantajlarından biridir (Dharmalingam vd., 2015). Dünyanın en büyük polimerik malç kullanıcısı Çin’de 1991’den 2017’ye kadar tarımda uygulanan petrol türevli plastik malç film miktarı, yaklaşık 3×10^5 tondan $14,7 \times 10^5$ tona çarpıcı bir biçimde artmıştır. Alan olaraksa 184×10^5 hektar değerine ulaşmıştır (Gao vd., 2019).

Toprakta bozunmayan polimerik malçların geri kazanılması emek yoğun ve ekonomik olmadığından çoğu zaman uygulanmamaktadır (Finkenstadt & Tisserat, 2010). Geri dönüşüme tabi tutulmuş PE ürün, rejenere olduğundan dolayı orijinal malzeme özelliklerine tam olarak sahip değildir. Almanya, Fransa, Kanada gibi sadece birkaç ülkede etkili geri dönüşüm sistemi kurulmuştur (Yang vd., 2020). PE malçlarda bitki artığı, kir, toprak gibi organik ve inorganik yabancı maddelerden arındırma için kapsamlı bir yıkama işlemi de gerekmektedir (Mayanti & Helo, 2022). Malçlamada plastik kirliliğine çözüm, etkili geri dönüşüm veya biyobozunur polimer ürünler kullanılmasıdır (Yang vd., 2020).

Sürdürülebilirlik üzerine son 20 yılın yayınlarında bir artış olmuştur. Sürdürülebilirlik, sayısız yorumla açık bir kavram olsa da genel olarak sosyal, ekonomik ve ekolojik üç faktörün kesişimi olarak tanımlanmaktadır (Purvis vd., 2019). Tarımsal ürün verimliliği artırılırken iklim değişikliğine neden olabilen sera gazı salınımının azaltılmasının yollarını bulmak, sürdürülebilirlik açısından günümüzde çok önemlidir (Guo & Liu, 2022).

Petrolün sürdürülebilir bir kaynak olmaması ve fiyatının çok yükselmesine ek olarak plastik kirliliğine karşı küresel farkındalık ve biyobozunur polimerik ürünlere ilgi her geçen gün artmaktadır (Glaskova-Kuzmina vd., 2021). Geri dönüşümün zorlukları ve maliyetinden dolayı biyobozunur malzemeler giderek daha fazla ilgi görmektedir. Sürdürülebilirliği teşvik eden bu doğa dostu malzemelerin gelecekte daha çok kullanılır olması beklenmektedir (Yang vd., 2020). Poli(laktik asit) (PLA), yenilenebilirliği, biyolojik parçalanabilirliği, çekici mekanik özellikleriyle biyobozunur polimerlere öncü görülmektedir (Raquez vd., 2013). PLA'nın düşük dayanıklılık, yavaş biyolojik bozunma oranı ve görece yüksek maliyet gibi dezavantajları da vardır (Zaaba & Jaafar, 2020).

Bu tez çalışmasında 3B yazıcılarının atığı olan filament PLA matris olarak seçilmiştir. Mekanik, ekonomik ve pratik yönden daha yararlı olması içinse sahile vurup kirlilik oluşturan deniz çayırı organik dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda literatürde ve piyasada benzer ürünlerde çok görülmeyen organik gübre özellikli leonardit de dolgu maddesi olarak kullanılmış ve aralarında kıyaslama yapılarak biyokompozit malç film elde edilmesi amaçlanmıştır. Sıfır atık, ileri dönüşüm ve sürdürülebilirlik perspektifinde iklim değişikliği ve tarım sorunlarına doğrudan veya dolaylı çözüm olabilecek, dışa bağımlılığı olmayan ve atıktan sentezlenen bir biyobozunur polimerik malzeme, makine gerektirmeyen çözümlerden döküm tekniği yöntemiyle elde edilmesi de amaçlanmıştır.

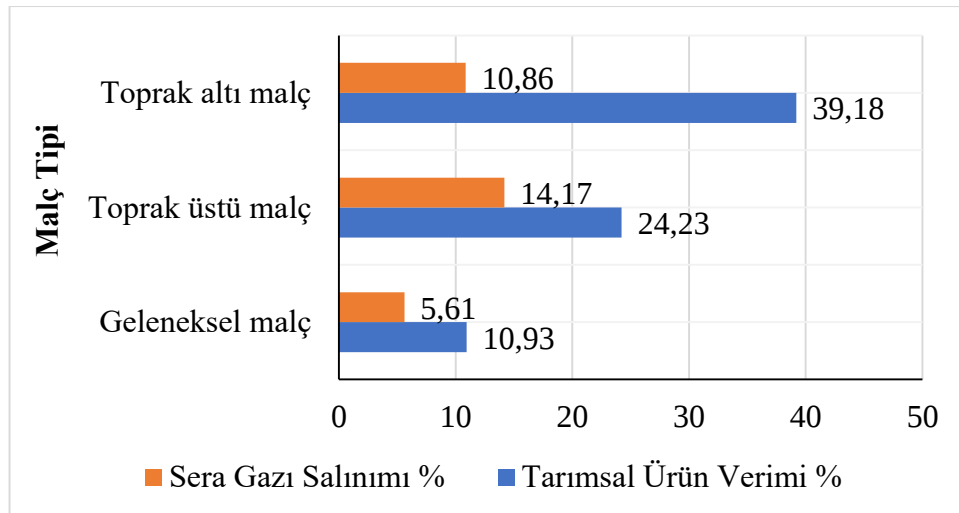
Atık PLA'nın deniz çayırı gibi organik atıklarla biyobozunurluğunu artırıp maliyetini düşürmeye ek olarak leonardit gibi bitkiler için gübre özellikli olacak bir polimerik malç malzemeyi sentezlemek ileri dönüşüme örnektir. Sıfır atık politikalarına uygun PLA gibi değerli bir polimerin atıklarını değerlendirip yine atık bir organik ürünle fiziksel, mekanik ve ekonomik özelliklerini iyileştirerek ileri dönüşüm bir biyobozunur malç film yapılabilirliğini göstermek bu tezin hipotezini oluşturmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyobozunur Malç Filmler

Malçlamanın tarımsal ürün verimliliğine katkıları kışın toprak sıcaklığını arttırması, yazın ve kuraklık zamanlarında toprak nemini koruması, topraktan dışarı azot akışını azaltması ve toprak işleme kalitesini iyileştirmesi sayılabilir. Malçlama, yabani ot gelişimini de azaltmaktadır (Gao vd., 2019). Kurak ve yarı kurak bölgelerde özellikle mısır ve buğday için toprak altında düz tam malçlama ve damla sulama tavsiye edilmektedir. Nemli bölgelerde sera gazlarına neden olan azotu optimize etmek ve pirinç verimini korumak için de malçlama tavsiye edilmektedir. Böylece toprak sıcaklığı ve nemi artmakta, bitki köklerinin ve toprak mikroorganizmalarının solunum yapması için elverişli bir ortam sağlanmaktadır. Malçlamayla bitkilerin topraktan azot emilimi artmaktadır (Guo & Liu, 2022).

Geleneksel malçlamada genellikle saman gibi bitkisel atık ürünler kullanılmaktadır. Bu durumda sera gazı salınımı az olsa da tarımsal ürün verimi düşük olmaktadır. Çünkü bir polimerik film gibi tam örtü sağlayamamaktadır. Polimerik filmin toprağın altında veya üstünde olmasına göre verim belirgin oranda artmaktadır. Bunun nedeni dış koşullardan ve tarım kimyasallarından en az etkilenme olmasıdır. Şekil 2.1’de toprak altı ve toprak üstü polimerik malçlama ile geleneksel doğal malçlamanın tarımsal ürün verimi ve sera gazı salınımına etkisi gösterilmektedir (Guo & Liu, 2022).

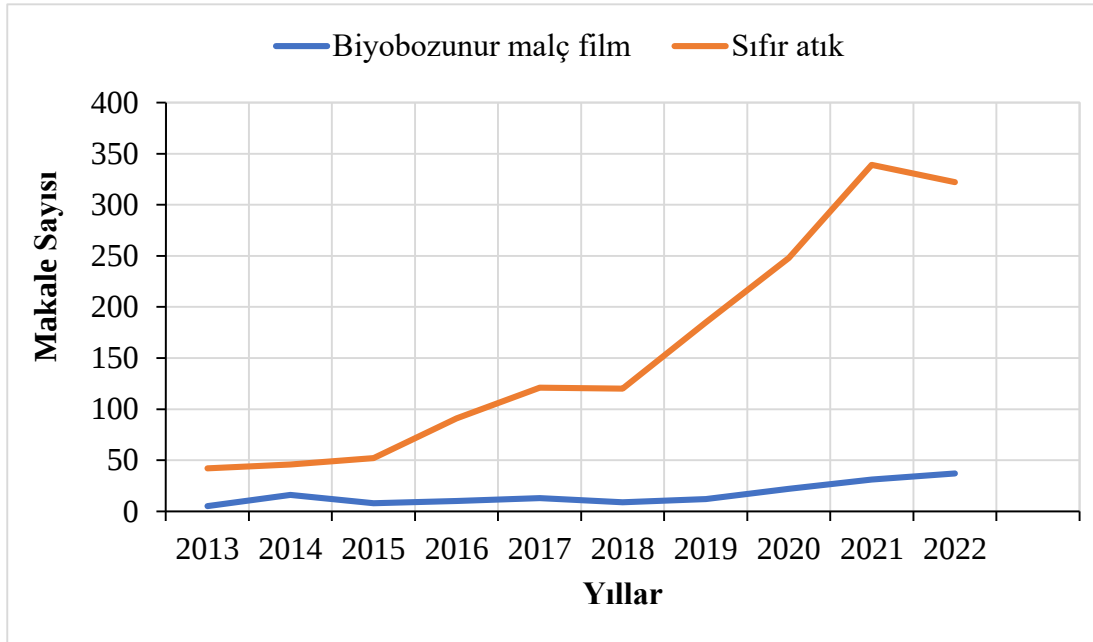


Şekil 2.1. Malçlama tipine göre sera gazı ve verim karşılaştırılması

Biyobozunur malç filmler kütlece %75-95 oranında polimerik hammaddelerden oluşmaktadır. Oluşum süreçleri biyolojik veya fosil bazlı olabilmektedir. Kalan kütle yüzdesi genellikle dolgu maddeleri, plastikleştiriciler, ultraviyole dengeleyiciler, üretime yardımcı maddeler ve malç film mekanik özelliklerini geliştiren çekirdekleştirici ajanlar gibi katkı maddelerinden oluşmaktadır (Madrid vd., 2022).

Birçok saha çalışması, biyobozunur malç film performansının, yabancı ot yönetimi, toprak sıcaklığı modifikasyonu, toprak nemi muhafazası ve ürün verimini artırma açısından polietilen (PE) malç filmlerle karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir. PE malç filmlerin sürdürülebilir bertaraf yollarının olmaması nedeniyle ekonomik ve ekolojik sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bunları hafifletmek için alternatif malçlama malzemesi olarak biyobozunur malç filmler 1980 yıllarının başlarından itibaren her geçen gün daha görünür olmaktadır. Teknoloji ve araştırmalardaki gelişmelerle birlikte daha güvenilir malç film formülasyonlarının geliştirilmesi hızlanmakta ve büyüyen küresel bir pazar oluşmaktadır (Madrid vd., 2022).

Son on yılda yapılan araştırmalara göre biyobozunur malç filmler ve sıfır atık konularında yapılan bilimsel çalışmalara (web of science) dair grafik Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Biyobozunur malç film ve sıfır atık araştırmaları

ASTM D6400 standartizasyonu, bir biyobozunur malç filmin endüstriyel kompostlama koşulları altında biyolojik olarak parçalanabilir olduğunu doğrulamak için standart testleri ve teknik şartnameleri özetlemektedir. Filmlerin saha koşullarında gerçekten biyolojik olarak parçalanabilir olmasını sağlamak için geliştirilen Avrupa standardı ise EN 17033 olarak kısaltılır. EN 17033, filmlerin bir tarım alanı veya orman sahasında toprağa dâhil edildikten sonra 2 yıl içinde 20–28 °C'de aerobik koşullarda polimerik hammaddenin %90'a eşit veya daha fazla biyolojik bozunmasının elde edilmesini gerektirir. Bununla birlikte, EN 17033 yalnızca polimerik hammaddeler için geçerlidir. Malç filmin üretim ve filmleştirme süreçlerine katılan küçük katkı maddelerini dikkate almamaktadır (Madrid vd., 2022).

Biyobozunur malç filmlerin toprak kalitesi üzerindeki uzun vadeli etkisini analiz eden çalışmalar sınırlıdır. 4 yıldan daha az olan kısa süreli zirai saha çalışmaları, topraktaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler üzerinde olumsuz bir etkinin olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte yavaş ve/veya tamamlanmamış biyobozunmayla ilgili bir takım endişeler vardır. Bunlar görece daha soğuk bölgeler ile kuru veya neme doymuş topraklar için daha fazladır. Sintim vd. (2017) tarafından saha çalışması bulguları, art arda dört mevsimden sonra biyobozunur malç filmlerin toprak ve yeraltı suyu kalitesi üzerinde zararlı bir etkisinin olmadığını bildirmektedir. Ayrıca toprak mikrobiyal topluluk yapısı ve işlevi üzerinde minimal bir etkiye sahip olduğu bildirilmektedir. Bu tip malç filmlerin sürdürülebilirliğini görmek ve çevre üzerinde istenmeyen sonuçlara yol açıp açmayacağını belirlemek için daha uzun vadeli saha çalışmaları gereklidir (Madrid vd., 2022).

Polimerik malç filmlerin kuraklık riskinin olduğu günümüzde tarımsal ürün verimliliğini artıran önemli bir polimer teknolojisi ürünü olduğu görülmektedir (Gao vd., 2019). Sürdürülebilir tarım uygulamalarında poli(Laktik Asit) (PLA) malç filmler iyi alternatiflerdendir. PLA toksik değildir ve bazı durumlarda bitki büyümesini teşvik edebilir (Finkenstadt & Tisserat, 2010).

2.2. Poli(laktik asit)

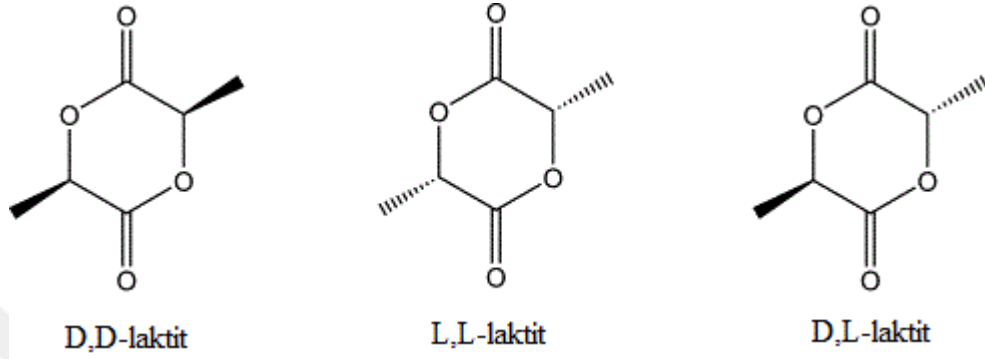
2.2.1. PLA'nın genel özellikleri

PLA, genellikle mısır nişastası veya peynir altı suyundan laktik aside fermente edilen ve daha sonra polimerize edilen, sürdürülebilir tarıma uygun hidrofobik bir polimerdir. Ekstrüde edilebilir ve enjeksiyonla kalıplanabilir (Finkenstadt & Tisserat, 2010). PLA, uygun üretim maliyeti ve işlenebilirlik özellikleriyle ticari olarak en çok üretilen ikinci biyopolimerdir. Petrol bazlı polimerlere alternatif uygun bir seçenek olarak kabul edilir (Ullah vd., 2022). PLA'nın yaklaşık 3 GPa'lık Young modülü, 50-70 MPa arasında çekme mukavemetinde yaklaşık %4 uzama ve 2,5 kJ/m²'ye yakın bir darbe dayanımı görülür. PE, PP, PS ve PET gibi emtia polimerlerle karşılaştırıldığında, yarı kristalin PLA'nın mekanik özellikleri, özellikle de Young modülü sayesinde, onu mükemmel bir ikame malzeme haline getirmiştir. Ancak PS gibi PLA da düşük darbe dayanımına sahip kırılabilir bir malzemedir. PLA'nın diğer polimerler veya dolgu maddeleriyle karışımı, özellikle de nanokompozit malzemeleri son yıllarda araştırılmaktadır (Raquez vd., 2013).

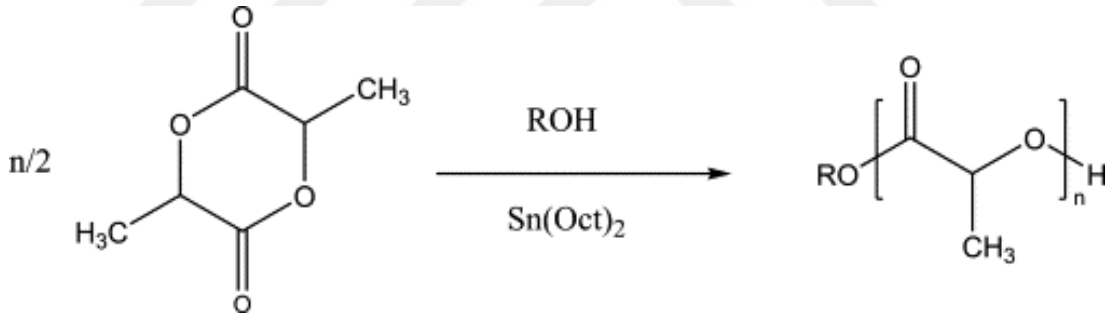
Polilaktit olarak da adlandırılan PLA, biyolojik olarak parçalanabilen bir alifatik polyesterdir. Muadilleri ile karşılaştırıldığında, yüksek mekanik dayanım, yüksek Young modülü, biyobozunurluk, biyouyumluluk, şeffaflık ve kolay işlenebilirlik gibi çok sayıda iyi bir polimer malzeme olma özelliğine sahiptir. Sürdürülebilir bir biyoekonomi inşa etmede kilit rol oynayacak potansiyele sahip PLA'nın biyobozunurluğu, plastik atık sorunu ve ciddi enerji krizinin hafifletilmesi için çok önemlidir. Tarımsal malç filmler, biyomedikal cihazlar, ambalaj ve otomotiv endüstrileri gibi birçok alanda geniş potansiyel uygulamalar gösteren PLA, günümüzde popüler polimerik malzemelerden biridir (Qi vd., 2017).

PLA'nın polimerizasyonu için en sık kullanılan yöntemler doğrudan polimerizasyon ve halka açılma polimerizasyonudur. İlki, laktik asidin kontrollü bir sıcaklık ve katalizör altında dehidrasyon-kondenzasyon reaksiyonu ile üretilmesidir. İkincisi, laktik asidin önce sıcaklığı ve katalizörü yükselterek laktit üretimi, ardından kontrollü bir sıcaklık ve katalizör altında halka açılma polimerizasyonu ile laktitten elde edildiği yöntemidir. Isıya dayanıklı modifikasyon, kopolimerizasyon ve harmanlama modifikasyonu gibi PLA uygulamaları, son yıllarda iyileştirilerek geliştirilmektedir (Qi vd., 2017).

Laktik asit, tarımsal kalıntılar, atıklar ve yan ürünler üzerinden biyoteknolojik olarak elde edilebilen, PLA üretiminde kullanılan platform bir kimyasaldır. Günümüzde %90'dan fazlası laktik asit bakterileriyle üretilmektedir (Djukic-Vukovic vd., 2019). Şekil 2.3'te laktit izomerleri, Şekil 2.4'te laktitten halka açılma polimerizasyonu yöntemi ile PLA eldesi gösterilmiştir.

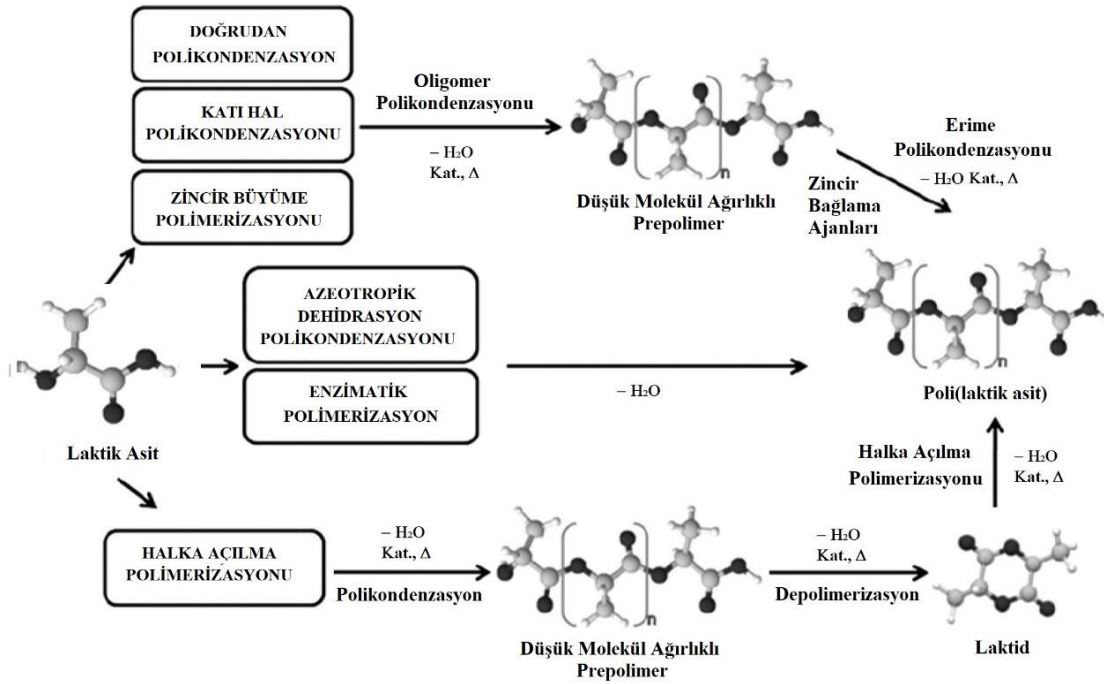


Şekil 2.3. Laktit izomerleri (Raquez vd., 2013)



Şekil 2.4. Laktitten PLA sentezi (Raquez vd., 2013)

Şekil 2.5'te laktik asitten üç temel yöntemle PLA sentez yöntemleri ayrıntılı gösterilmiştir. Birincisinde doğrudan polikondenzasyon, katı hal polikondenzasyonu ve zincir büyüme polimerizasyonu ile önce düşük molekül ağırlıklı bir ön polimer ve daha sonrasında zincir bağlama ajanları yardımıyla PLA edilmesi görülmektedir. Ortadaki ikinci yöntemde azeotropik dehidrasyon polikondenzasyonu ve enzimatik polimerizasyon ile doğrudan PLA eldesi görülmektedir. Üçüncüdeyse halka açılma polimerizasyonu ayrıntılı görülmektedir (Farah vd., 2016).



Şekil 2.5. Laktik asitten PLA sentez yöntemleri (Farah vd., 2016)

Tablo 2.1’de D, L ve DL tipi laktitlerden elde edilmiş PLA’nın fiziksel ve mekanik özellikleri gösterilmiştir (Zaaba & Jaafar, 2020).

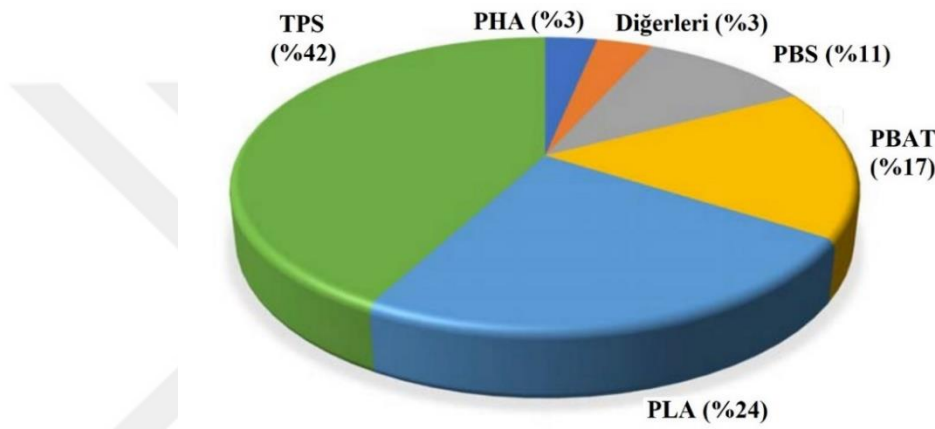
Tablo 2.1. Laktit tipine göre PLA özellikleri (Zaaba & Jaafar, 2020)

PLA Özellikleri	PLA	D-PLA	L-PLA	DL-PLA
Kristal yapı	Yarı kristalin	Kristalin	Yarı kristalin	Amorf
T _g (°C)	60–65	50–65	50–65	50–60
T _m (°C)	150–162	120–150	170–200	–
Gerilim modülü (GPa)	2,7–16	7–10	7–10	1,5–1,9
Gerilim direnci (MPa)	21–60	15,5–150	15,5–150	27,6–50
Kopma uzaması (%)	10–100	20–30	12–26	30–35
Yoğunluk (g/cm ³)	1,21–1,25	1,248	1,24–1,30	1,25–1,27

PLA’nın şeffaflık, sertlik gibi performans özellikleri onu petrol bazlı plastiklerle karşılaştırılabilir hale getirmiştir. PLA’nın toprağa veya çevreye zararlı olmaması, tam tersi kompostlanabilir olduğundan faydalıdır. Buna karşın şuan için petrol türevli polimerlere göre daha yüksek maliyeti, dezavantajlarından biridir (Zaaba & Jaafar, 2020). PLA, düşük darbe dayanımına sahip kırılgan bir malzemedir. PLA’nın düşük kristalleşme derecesi onu endüstride önemli ölçüde sınırlandırmaktadır. Bunu aşmak

için son yıllarda PLA matris içine nano veya diğer boyutlu takviyelerin dâhil edilerek oluşturulan kompozit malzemeler araştırılmaktadır (Raquez vd., 2013).

Termoplastik nişasta (TPS) ve karışımları biyobozunur polimer olarak en büyük miktarda üretilir. Bunu takip eden laktik asitten üretilen PLA gelmektedir. Diğerleri poli(hidroksi alkanoat) (PHA), poli(bütlen süksinat) (PBS), poli(kaprolakton) (PCL), poli(bütlen adipat tereftalat) (PBAT) polimerleri sayılabilir (Zaaba & Jaafar, 2020). Bu polimerlerin piyasada kullanılma yüzdeleri Şekil 2.6'da, avantaj ve dezavantajları ise Tablo 2.2'de verilmiştir.

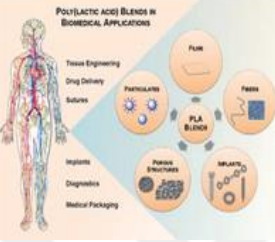


Şekil 2.6. Biyobozunur polimerlerin piyasadaki oranları (Zaaba & Jaafar, 2020)

Tablo 2.2. Biyobozunur polimerlerin avantaj, dezavantajları (Zaaba & Jaafar, 2020)

Polimer Tipi	Avantajları	Dezavantajları
TPS/PLA	Düşük maliyetli	Oda sıcaklığında kırılgan
PLA	Kompostlanabilir	Oda sıcaklığında bozunmaz, kırılgan
PHA	İşlemeye uygun, neme dirençli	Pahalı, düşük kararlılıkta
PBS	Kompostlanabilir, esnek,	İşleme eriyik viskozitesinde yetersiz
PCL	Su, yağ, klora dirençli	Yavaş bozunur, zayıf mekanik özelliklerde
PBAT	Esnek ve dayanıklı	Kristalleşemez, düşük elastik modülde ve sert

PLA'nın endüstriyel kullanım alanları ve burada tercih edilme nedenleri Şekil 2.7'de gösterilmiştir (Zaaba & Jaafar, 2020).

Alan	Şekil	Avanatajlar	Dezvanatajlar
Ambalaj		Güvenli, Karbon ayakizi azaltıcı	Kırılğan
Biyomedikal		Mükemmel biyouyumlu	Yüksek enerji tüketimli uzun polimerizasyon süreli
Tekstil		Geleneksel Polyester ve Naylon elyaflarla benzer mekanik özelliklere sahip	Kırılğan
Elektronik		Biouyumlu	Parçanın ömrü kısa, Çok düşük Tg
Otomotiv		Geleneksel polimerlere benzer, Düşük maliyetli yeşil malzeme	Parçanın ömrü kısa
Tarım		Kompostlanabilir	Görece yüksek maliyetli

Şekil 2.7. PLA'nın endüstriyel kullanım alanları (Zaaba & Jaafar, 2020)

Mühendislik polimerleri için daha yüksek katma değer söz konusudur. Bu nedenle PLA'nın nanokompozitlerinin yüksek performanslarından dolayı büyük bir potansiyele sahip olduğundan da bahsedilebilir. Özellikle ambalaj, otomotiv, elektrik ve elektronik endüstrileri gibi uygulamalarda petrokimya kökenli yüksek “karbon ayak izi” olan polimer malzemelere alternatif kullanım alanı bulması beklenmektedir. Bu açıdan PLA, tek kullanımlık ürünlerden dayanıklı ürünlere kadar en gelecek vadeden biyobozunur yeşil polimerik malzemeyi temsil etmektedir (Raquez vd., 2013).

2.2.2. PLA'nın biyobozunurluğu

Polimerlerin biyolojik olarak parçalanabilirliği, sadece üretimi için kullanılan hammaddelerine göre değil nihai ürünün kimyasal yapılarına da bağlıdır. Biyobozunur polimer, doğal veya yapay reçinelere dayalı olabilir. Doğal olanlar nişasta gibi yenilenebilir kaynaklardan doğal olarak üretilebilir veya yenilenebilir kaynaklardan sentezlenerek elde edilebilir (Nampoothiri vd., 2010).

Biyobozunma çevresel hava koşulları, polimerik bileşenler, uygulanan tarla bölgeleri, yetiştirilen ürünler ve yıllara göre de değişiklik gösterebilir. Farklı hava koşulları daha fazla kırılganlığa veya toprakta daha hızlı biyobozunmaya yol açabilir. Genel olarak, daha yüksek sıcaklık ve daha fazla toprak mikroorganizma aktivitesinin, aerobik koşullar altında daha hızlı biyobozunma oranlarını desteklediği görülmektedir. Bununla birlikte, bir kompozit film bileşenleri ve oranları, sıcaklıktan olumsuz etkilenebilir. Böylece malç bileşenlerinin farklı oranlarda bozunmasına neden olabilir. Biyobozunma kompostundaki daha yüksek sıcaklıklar (60-70 °C), mikroorganizmaların metabolik hızını hızlandırmaya yardımcı olur. Bu da enzimatik aktiviteyi artırır ve böylece biyolojik bozunma süreci kolaylaşır (Madrid vd., 2022).

Kompostlama sürecinde humus benzeri bir toprak katkısı gübre elde edilmesinin amaçlanır. Aerobik termofilik mikrobiyal bozunma veya çeşitli atıkların mikroorganizmaların oluşturduğu birçok popülasyonu tarafından ekzotermik biyolojik oksidasyon süreci olarak tanımlanır. Uygun mikrobiyal popülasyona ek olarak havalandırma, sıcaklık, nem ve karbon varlığı, kompostlama sürecinin gerekli faktörleridir. Biyolojik bozunmaya katılan mikroorganizmalar bakteriler, aktinomiçesler (Anaerob gram pozitif bir basil türü) ve mantarlardır. Özellikle mikrobiyal birliktelikler komposttaki organik maddeyi oluşturmak ve nemlendirme süreçlerini hızlandırmak için oldukça etkilidir. Olgun bir kompost, düşük kütle

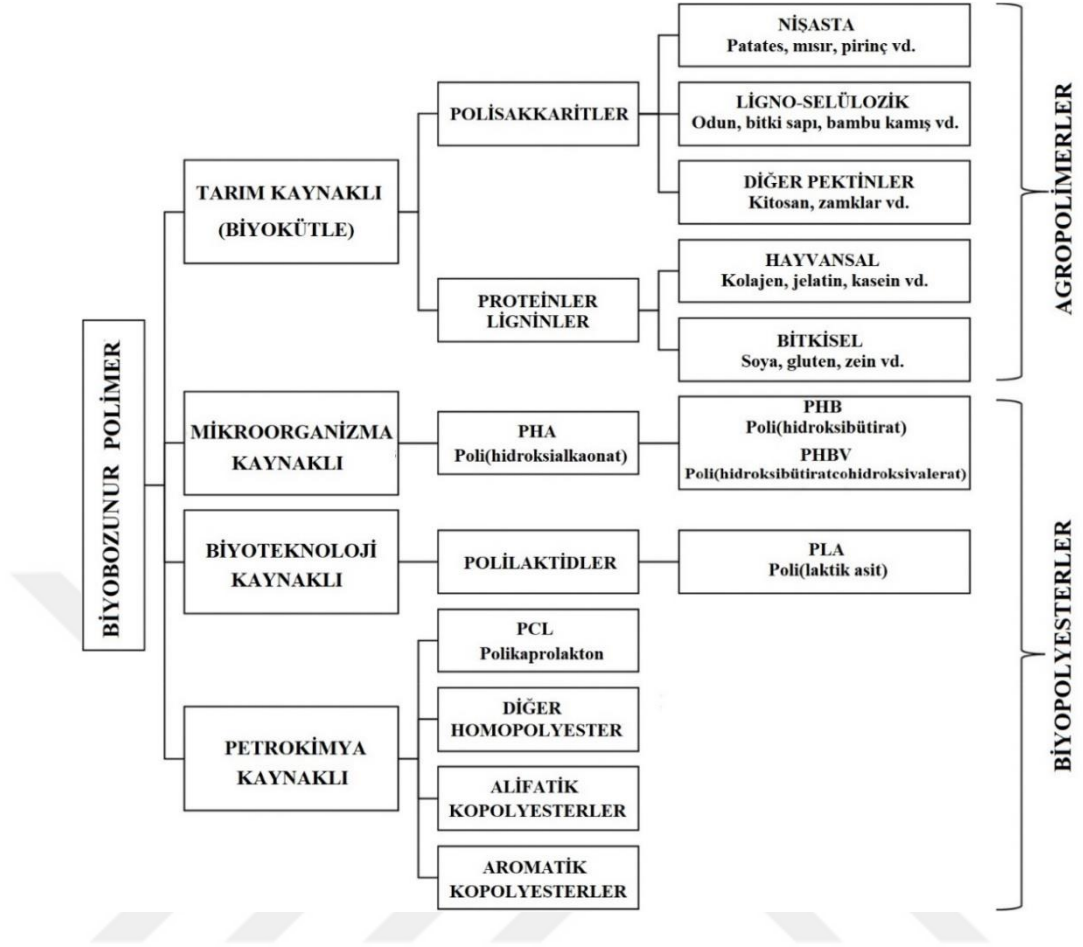
yoğunluğuna, yüksek su tutma kapasitesine, alkali pH değerine ve yüksek organik içeriğe sahiptir. Kompostun olgunluk derecesini belirlemek için aşağıdaki analizler önerilir (Grube vd., 2006).

- i) Fiziksel: Sıcaklık, koku, renk, parçacık boyutu, su, hava içeriği;
- ii) Kimyasal: Katı fazda ve su ekstraktlarında C/N oranı, pH, katyon değişim kapasitesi ile amonyak, hidrojen sülfid, nitrat ve nitritler için testler, organik madde, ham lif analizi;
- iii) Biyolojik: Tohumların çimlenme indeksi, proteinler, lipidler ve ara mikrobiyal metabolitler;
- iv) Mikrobiyolojik: Metabolik aktivite, hücre sayımı ve kolayca biyolojik olarak parçalanabilen bileşenlerin incelenmesi, respirometrik (Aerobik koşullardaki yapının oksijen kullanım hızından faydalanan yöntem) çalışmalar, hidrolitik enzim aktivitesi, hidrolize edilebilir polisakkarit içeriği, toplam organik karbon;
- v) Nemlendirilmiş organik madde çalışmaları: Hümk bileşiklerin polimerizasyon derecesi, hümk ve fülvik asitlerin ve hümk olmayan fraksiyonların içeriği ve oranları.

Bozunma süreçlerinin ve kararlılıklarının geliştirilmesi bilimsel ve endüstriyel açıdan son derece önemlidir. Bozunma süreçlerinin daha iyi anlaşılması, malzemenin kullanma süresinin kontrol edilmesini sağlar. Bu malzemelerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin uzun vadeli performanslarını sağlama bakımından kompozitlerinin araştırılması önemlidir (Glaskova-Kuzmina vd., 2021).

Biyobozunur polimerler, mikrobiyal bozunma faaliyetleriyle çeşitli gazlara (Karbondiyoksit ve azot), su ve biyokütle gibi yapılara ayrılırlar. Bu tip polimerler kaynağına bağlı olarak; Biyolojik olarak bozunur polimerler, (i) Sentetik biyolojik olarak bozunur polimerler, (ii) Doğal biyolojik olarak bozunur polimerler, biyolojik olarak bozunmayan polimerler ile doğal veya sentetik polimer kompozitleri olarak sınıflandırılır (Ullah vd., 2022).

Sentez süreçlerine bağlı olarak, biyolojik olarak bozunur polimerlerin tipik sınıflandırılması Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması (Ullah vd., 2022)

Biyolojik olarak parçalanabilirliği, toksik olmaması, geniş bir uygulama yelpazesi nedeniyle PLA son zamanlarda ekolojik ve pratik popüler bir polimer malzeme haline gelmiştir (Guerrero-León vd., 2021). PLA, geri dönüşüme uygundur ve endüstriyel kompostlama tesislerinde kompostlanabilir. PLA gibi biyolojik bazlı polimerlere olan talebin her geçen gün arttığı görülmektedir (Maga vd., 2019).

PLA, ester bağlarının basit hidroliziyle bozunabilir. PLA bozunma oranı, monomerindeki izomer oranı, hidroliz sıcaklığı, pH, gömme süresi, nem, oksijen ve malzemenin şekli ve boyutu gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. PLA'yı en çok bozunduran enzimatik sonra mikrobiyal mekanizmalardır. Bunlara ek olarak hidrolitik, fotodegradatif, oksidatif, termal ve kimyasal gibi çeşitli mekanizmalar da vardır (Zaaba & Jaafar, 2020).

Mikrobiyal bozunma, organik bileşiklerin laboratuvarında veya doğal ortamda daha kullanışlı formlara mikrobiyal dönüşümü olarak tanımlanmaktadır. Mekanizmaları,

yüksek moleküler ağırlıklı PLA hidrolize girdikten sonra başlar. Mikroorganizmalar önce hücre dışı depolimerazlar salgılar. Süreci etkinleştirmede jelatin, elastin, ipek fibroin, peptitler ve bazı amino asitler gereklidir. PLA molekül içi ester bağları bir depolimeraz tarafından hedeflenip oligomer, dimer ve monomerler üretilir. Hücreler arası enzimler PLA'yı ayrıştırır. Hidrolitik bozunma; emilen su miktarı, polimer içindeki difüzyon hızı, zincir parça katsayısı, bozunma ürünlerinin çözünürlüğü gibi dört temel parametreyle kontrol edilir. Hidrolitik bozunmada PLA neme maruz kaldıktan sonra ana zincirlerindeki ester grupları parçalanır. Fotodegradasyon mekanizmalarıyla polimerin fotoiyonizasyon yoluyla transformasyonu başlar. Bunu polimer zincir bölünmesi takip eder (Zaaba & Jaafar, 2020).

Polimer bozunması kimyasal açıdan üç farklı şekilde olabilir: (i) ana zincirlerin bölünmesi, (ii) yan zincirlerin bölünmesi, (iii) kesişen zincirlerin bölünmesi. PLA'nın biyobozunması, fiziksel açıdan, polimer bozunması, polimerin yüzey ve molekül içi bozunması olarak da adlandırılan heterojen ve homojen bozunmaya ayrılır (Qi vd., 2017). Polimer malzemeler mikrobiyal olarak iki aşamalı bir süreçte parçalanabilir. İlk adımda polimer zincirinin, ikinci adımda mikroorganizmalar tarafından asimile edilebilecek kadar kısa olan düşük moleküler ağırlıklı oligomerler, dimerler ve monomerlere indirgenmesi söz konusudur. Enzimatik ve hidrolitik saldırının yoğunluğuna bağlı olan parçalanma hızı, biyolojik bozunmada çok önemli bir etkidir (Brdlík vd., 2023).

PLA, hidroliz ve enzimatik aktivitenin baskın olduğu bozunma mekanizmaları gösteren bir polyesterdir. Biyobozunma süreci, pH, sıcaklık, nem ve atmosfer bileşimi gibi çevresel özelliklerin etkisine göre birkaç haftadan yıllara kadar değişebilir. Suyun difüzyonu ve enzimatik bozunması öncelikle PLA'nın amorf kısımlarında gerçekleşir. Su molekülleri amorf bölgelerden kolayca yayılır (Brdlík vd., 2023). PLA'nın mikroorganizmalara (aktinomisetler, bakteriler, mantarlar) dayalı biyobozunurluğu ve biyokimyasal bozunma süreçleri son yıllarda ilerlemiştir. Ancak PLA'nın yüksek verimli biyobozunma yöntemleri hala yetersizdir. Modern moleküler biyoloji ve analitik tekniklerin gelişmesiyle birlikte, bazı çalışmalar PLA'nın biyobozunmasında biyokimyasal süreçleri ve mikrobiyal topluluk bileşimini saptamıştır (Qi vd., 2017). PLA'nın bozunması için sıcaklık en kritik parametrelerden biridir. Itavaara vd. (2002) ile Kale vd. (2007), PLA'nın biyobozunmasının mezofilik (orta sıcaklıkta en iyi

büyüyen organizmalar) olanlara kıyasla termofilik (41-122 °C arasında görece yüksek sıcaklıkta en iyi büyüyen organizmalar) koşullarda daha hızlı gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Ortamın yüksek sıcaklığı, daha basit bir hidroliz reaksiyonuna, mikroorganizmaların ve enzimlerin bağlanmasına neden olan moleküller arası bağlanma kuvvetlerinde bir azalmaya neden olabilir. Kolstad vd. (2012) yarı kristalin PLA'nın amorf PLA'ya göre daha zayıf biyobozunurluk sergilediğini bildirmiştir. Amorf bölgeler mikroorganizmalar tarafından kolayca asimile edilir (Brdlík vd., 2023).

2.2.3. PLA'nın geri ve ileri dönüşümü

Plastikler, düşük üretim maliyetleri ve yüksek dayanıklılıkları nedeniyle günlük hayatımızın ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Ancak ticari plastik üretimi sonucu her yıl yaklaşık 31,9 milyon ton plastik atık ortaya çıkmaktadır. Düzenli depolama alanlarında ve okyanuslardaki başlıca kirlilik kaynaklarından biri olan plastik atık, büyük üretim hızı, yüksek dayanıklılık ve mevcut atık yönetimi tekniklerinin kullanılmaması nedeniyle son yıllarda küresel endişeye neden olmaktadır. Plastik kirliliğini azaltmak için geri dönüşüm yöntemleri tercih edilmektedir. Ancak geri dönüşüm tekniklerinin çoğu farklı dezavantajlara sahiptir. Yüksek maliyet ve ürün kalitesinin düşük olması dikkate değer olanlar arasındadır. Buradaki sürdürülebilir seçenek, üretim maliyetini telafi etmek için yüksek katma değerli malzemeler oluşturmak üzere plastik atığı ileri dönüştürmektir (Roy vd., 2021).

PLA, ambalaj, tekstil ve ziraat mühendisliği gibi birçok endüstriyel uygulamada petrol bazlı plastiklerin yerini almak için en iyi biyobozunur polimer alternatiflerinden biridir. PLA'nın yıllık üretiminin 2020 yılına göre %53,8 artışla 2025 yılına kadar 0,56 milyon tona ulaşması beklenmektedir. PLA'nın çeşitli alanlarda geniş çapta yaygınlaşmasıyla birlikte iki ana sorunu vardır. Birincisi; PLA hammaddelerinin kaynağı ve gıda güvenliğidir. PLA'nın ham maddesi olan laktik asit, nişasta ve şeker kamışı gibi şeker içeren maddelerden fermente edilmektedir. İkinci sorun, PLA'nın bozunma verimliliği ve atık PLA'nın değeridir. Yüksek bir karbon kaynağı olan PLA, geri dönüşümü açısından büyük bir atıktır. Ayrıca biyobozunur bir polimer olmasına rağmen bozunma hızı görece yavaştır (Sun vd., 2022).

PLA termal bozunması nedeniyle fiziksel özelliklerinin ve fonksiyonel kalitesinin kötüleşmesi nedeniyle birkaç kez mekanik olarak geri dönüştürülemez. Özellikle optik

ve bariyer özelliklerinin önemli bir rol oynadığı ince filmler söz konusu olduğunda yüksek kalite çok önemlidir. PLA üzerinde 10 ekstrüzyon işleminden sonra, darbe dayanımının %20,2, çekme dayanımının %5,2 ve kopmada çekme dayanımının %8,3 düştüğünü bildirilmektedir. Çözüm olarak serbest radikal kaynaklı zincir bölünmesini önlemek için oksidatif stabilizatörlerin veya bozulmuş moleküler ağırlığın kısmen geri kazanmasına yardımcı olacak zincir uzatıcıların eklenmesi olabilir (Gioia vd., 2021). PLA'nın geri dönüşümünde termal depolimerizasyon, sıkı çalışma koşulları, katalizör kullanımı ve çok aşamalı saflaştırma süreci gibi faktörlerden dolayı pahalı bir tekniktir. Ayrıca PLA ürünlerinin PET bazlı ürünlerden manuel olarak ayrılması, benzer görünümleri nedeniyle çok zordur. PLA atıklarının ekonomik ve ekolojik verimli geri dönüşümü veya ileri dönüşüm yöntemleri önemli gerekliliklerdir (Roy vd., 2021).

PLA'nın katma değerli ürünlerini elde etmek için ileri dönüşümünün yapılması son yıllarda daha çok araştırılmaktadır. Bu yöntemlerden biri alkoliz ile depolimerizasyonu olabilir. Transesterifikasyon katalizörü varlığında çeşitli alkollerin PLA'yı tamamen depolimerize ederek metil, etil ve propil laktat gibi laktat esterlere dönüştürdüğü gösterilmiştir. Laktat esterler, biyolojik türevleri, biyolojik bozunabilirlikleri ve düşük toksisiteleri nedeniyle yeşil çözücüler olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, laktat esterlerinin daha sonra PLA'ya dönüştürülebilen laktide dönüştürülme potansiyeli de vardır. Bu da sıfır atık ve döngüsel ekonomi için en ideal yöntemlerden biri olarak değerlendirilmektedir (Gioia vd., 2021).

2.2.4. PLA esaslı filmlerin çözelti döküm yöntemi ile hazırlanması: Literatür çalışmaları

Özdoğan ve Çelebi (2021) tarafından çözelti döküm yöntemiyle yapılan çalışmada PEG içeren PLA ve montmorillonite karışımı manuel bir film aplikatörü ile düz cam yüzey üzerine dökülmüş ve etanol/su çöktürme banyosuna daldırılıp 2 sa pıhtılaşma banyosunda inkübe edilip kurutulmuştur. PLA'nın biyobozunur karışım ve kompozitlerinin, gelecekte potansiyel uygulamalar için bugün petrolden türetilen polimerlerden daha fazla kullanılacağı tahmin edilmektedir. Guerrero-Leon vd. (2021) tarafından, PLA ve atık Arapey tatlı patates kabuğuyla biyonanokompozitler hazırlanmıştır. Ipomoea batatas'tan elde edilen ekstrakt, yüksek bir antioksidan aktivite ve iyi bir termal kararlılık sergilemiştir. PLA filmlerde nano parçacıklar homojen ve kararlı dağılmış ve antioksidan ekstrakt yüklü nanoparçacıklarla iyi bir uyum

sergilemiştir. PLA filmlerinin mekanik özelliklerinde nanopartiküllerin varlığından dolayı bir gelişme açıkça gözlemlenmiştir. França vd. (2019), PEG içeren PLA ve PBAT polimerlerine babassu bitkisinden elde edilen dolgu maddesi katarak teflona dökmüş ve malç film kompozit filmler hazırlamıştır. İki polimerin 1:1 oranında karıştırılması, saf PLA ile karşılaştırıldığında kopmada %45'lik bir uzama artışına yol açmış, Young modülünde önemli bir düşüş göstermemiştir. Parçacık topaklaşması fark edilse de biyopolimer karışımına %50'ye kadar babassu dolgu maddesi eklenebileceği, bunun da ekonomik, biyobazlı ve biyobozunur bileşiklerin üretimini mümkün kılacağı görülmüştür. Aydın ve Geyikçi (2019), PEG içeren PLA ve pirinç kabuğundan silika ile kompozit filmler hazırlanmıştır. PLA-PEG filmlerine silika eklenmesi filmlerin ısıl kararlılığını iyileştirmiş ve filmlerin su tutma kapasitelerini artırmıştır. Gao vd. (2019), PLA matrisinde mısır sobası lignini kullanıldığında kompozitlerin arasında %4 safsızlık içeren lignin ile üretilenlerin en iyi termal stabiliteye ve gerilme mukavemetine sahip olduğunu görmüştür. Saflaştırılmamış ligninde bulunan safsızlık metallerinin, termal kararlılıkları, reolojik davranışları, mekanik özellikleri ve hidrofobilitesi açısından kompozitlerin performansını önemli ölçüde etkileyebileceği bulunmuştur. Fahim vd. (2019), PLA ekstraksiyonun atık kahve telvesi, kahve kabuğu ve pamuk tarım atıkları ile yapılmasını önermiştir. Geri dönüştürülmüş kompozit malzemeyi üretmek içinse PLA atığını bir kez karbon elyaf atığı ile ve ikinci kez karbon elyaf takviyeli kompozit ile karıştırılarak iki strateji benimsenmiştir. Ayrıca petrol türevi plastiklerin karbon ayak izi ile PLA'nınki karşılaştırılmış ve PLA küresel düzeyde tüm sentetik plastiklerin yerini alsaydı sera gazı salınım etkisinin ne olacağı araştırılmıştır. Adli vd. (2018), PLA matrisinde maliyeti düşürmek ve bozunma oranını artırmak için dolgu maddesi olarak alg kullanırken, esnekliğini artırmak için plastikleştirici olarak epoksilenmiş hurma yağı kullanmıştır. He vd. (2016), deniz tarağı kabuklarından elde edilen kalsine edilmiş kalsiyum oksit tozunu PLA ve iki tip ticari malç filme (PBS ve PBAT) eklemiş, hidroliz ve toprak gömme testleri kullanarak polimerik malçların bozunma davranışını araştırmıştır. Filmlerin test sonuçları, ince tozun bozunma hızını önemli ölçüde hızlandırdığı, eklenen miktar arttıkça film bozunma hızının arttığı tespit edilmiştir. Posada vd. (2016) araştırmasında tarımsal atıklardan elde edilen PLA matrisine bambu guadua angustifolia'dan ahşap olmayan lignoselülozik dolgu maddelerini eklemiş, akışkanlaştırıcı ve viskozite düşürücü olarak gliserol, bağdaştırıcı olarak maleik anhidrit kullanmıştır.

Lignoselülozik materyalin dahil edilmesinin, polimerik biyokompozit elde etmede pozitif bir etki oluşturduğu, delignifikasyon işlemine tabi tutulan liflerin kullanılmasının mekanik dayanımı, PLA matrisinde liflerin yeterli dağılımı ve karışımın viskozitesini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Ali vd. (2016), PLA/nişasta/epoksi hurma yağı karışımları hazırlamış, özelliklerini incelemiş ve karakterize etmiştir. Hurma yağı eklenmesiyle PLA zinciri içindeki moleküller arası kuvvetlerin azaldığı ve dolayısıyla PLA'nın esnekliği ve kopma uzamasının arttığı görülmüştür. Genel olarak, çözelti döküm yöntemiyle elde edilen örneklerin darbe dayanımının eriyik harmanlardan daha iyi değerlere sahip olduğu görülmüştür. Çözelti döküm yöntemiyle elde edilen örnekler saf PLA'nın kopma uzamasını, akma dayanımını ve darbe dayanımını iyileştirmiştir. Eriyik harmanlama yöntemiyle elde edilen örnekler Tg'yi düşürmüştür. Fortunati vd. (2015), deniz çayırı atıklarından ekstrakte edilen selüloz nanokristaller ile güçlendirilmiş PLA nanokompozit filmler üretmiştir. Yüzey aktif madde, polimer matrisindeki nano yapı dağılımını desteklemiş, matris kristalleşmesi için çekirdeklenme etkisini önemli ölçüde artırmış ve plastikleşmesini sağlamıştır. Dharmalingam vd. (2015), dokunmamış tekstil teknolojisi kullanarak oluşturulan PLA ve PHA karışımlarından hazırlanan biyobazlı film ile ticari bir biyobozunur malç filmi karşılaştırmıştır. Malçların 30 haftalık toprağı gömme deneyinde minimum gerilme dayanımının ve kimyasal özelliklerinin değişikliğe uğradığı, simüle edilmiş hava koşulları sırasında büyük fizikokimyasal değişikliklerin olmadığı ve kompostlama koşulları altında biyolojik olarak bozunabilir olduğu tespit edilmiştir. Finkenstadt ve Tisserat (2010), osage orange ahşabını PLA matrisli ürünün maliyeti düşürmek için dolgu maddesi olarak kullanmıştır. Kompozitin mekanik özellikleri, kuru ve ıslak koşullarda değerlendirilmiş, daha yüksek konsantrasyon ve daha büyük partikül boyutlarının özellikle de Young modülü üzerinde daha büyük bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Liu vd. (2009), keten ipliklerinin asit hidroliziyle hazırlanan selüloz nanolif, PEG içerikli PLA ile iyi şeffaflık gösteren kompozit filmler elde etmiştir. Keten selülozun, PLA'nın çekirdeklenmesini ve müteakip kristalleşmesini kristalli kompozitlere göre amorf kompozitlerde daha etkili bir şekilde kolaylaştırdığı görülmüştür. Sarasa vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada PLA ve ağırlıkça %10 mısır unu doldurulmuş PLA'nın 60 °C'deki aerobik çürüme kompost koşullarında 90 gün sonra sırasıyla yaklaşık %60 ve %80 bozunduğu tespit edilmiştir.

2.3. Deniz Çayırı

Deniz çayırı (Seagrass), en bilinen türü *Posidonia oceanica*, sığ kıyı bölgelerinde geniş çayırlar oluşturan, deniz altında birkaç metre kalınlığında, mat olarak bilinen tortular oluşturan Akdeniz'e özgü bir deniz bitkisidir. Kıyı şeridi boyunca yumuşak diplerde bulunur. Organik ve inorganik parçacıkları filtrelediği bilinmektedir (Dahl vd., 2021). Deniz çayırı, kahverengimsi yapraklar ve egargopili toprakları olarak bilinen lifli malzemeden oluşur. Su ekosistemini korudukları ve su canlılarına besin sağladıkları için deniz habitatlarında çok önemli bir rol oynarlar. Ancak fırtınalı hava koşullarından sonra sahile vurarak kıyı şeridinde organik kirliliğe neden olurlar. Çürümeleri kokuya ve görüntü kirliliğine neden olmaktadır. Taşınması emek gücü ve maliyet gerektirmektedir. Turizm bölgelerini de olumsuz etkilemektedir (Kuqo & Mai, 2021).

Azot, fosfor, potasyum eksikliğini gidermenin yanı sıra antioksidan, bitki büyüme hormonu, mineral besin maddeleri ve diğer birçok organik bileşik kaynağı olan yosunlar, biyogübre olarak yüzyıllardır kullanılmaktadır. Yosun özleri bitki için uyarıcı görevi görür. Böylece daha hızlı tohum çimlenme oranı, kök sistemi gelişimi ve bitki gücü gibi parametreler desteklenir. Deniz bitkilerinin bu potansiyeli, inorganik ve hayvansal gübre talebinin arttığı günümüzde çevre dostu alternatif ticari bir ürün olarak öne çıkmaktadır (Yörüklü vd, 2022).

Deniz çayırı lifleri ekolojik ve sürdürülebilir malzemelere yönelik ihtiyacı karşılamak açısından son on yıldır incelenmektedir. İlginç fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Liflerinden yapılan polimer kompozitleri ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Kompozitleri tatmin edici mekanik performans sergilemektedir. Ayrıca atıklarının değerlendirilerek atık yönetimi için de değerli bir çözüm sunmaktadır (Kuqo & Mai, 2021). Deniz çayırı tortusunda mikroplastik tutulduğundan dolayı ekosistem için plastik kirliliği sorununa potansiyel olarak çözüm olabilecek doğal bir lif kaynağıdır. Mikroplastik kirlenmenin biyojeokimyasal ve mikrobiyal süreçleri etkilediği ve karasal topraklarda toprak özelliklerini değiştirdiği öne sürülmektedir (Dahl vd., 2021).

Kuqo vd. (2021) deniz çayırı ve çam ağacı liflerinden oluşan alçı sıvanın mekanik özelliklerini araştırmıştır. Deniz çayırı kompozitleri mukavemette azalma yaratsa da malzemenin yük taşıma kapasitesi tamamen kaybedilmeden emdiğini, kırılma enerjisinin arttığını ve darbe direncinin takviyesiz sıvadan %57 daha yüksek olduğunu

görmüşlerdir. Doğal takviyeli kompozit alçı ürünlerinin ana özelliklerini geliştirmek için sürdürülebilir ve ekolojik bir yol sunduğu görülmektedir. Kaniszewski vd. (2021), kırmızı yonca bitkisinden elde edilmiş gübre ve aynı bitkiden doğal malç ve mineral azot gübresini tarlada karşılaştırmıştır. Organik gübre ve kırmızı yonca malç uygulamalarının kontrol uygulamasına kıyasla üst toprakta organik madde ve organik karbon miktarlarını artırdığı görülmüştür. Balestri vd. (2019), restorasyon uygulamalarının ekolojik sürdürülebilirliğini geliştirmek için sahile vuran deniz çayırı ve biyobozunur polimerik bir kompozitten yapılmış yeni, ekilebilir, biyolojik olarak parçalanabilen bitki implasyonu için deniz ortamına uygun biyokonteyner üretmişler ve iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu kanıtlamışlardır.

2.4. Leonardit

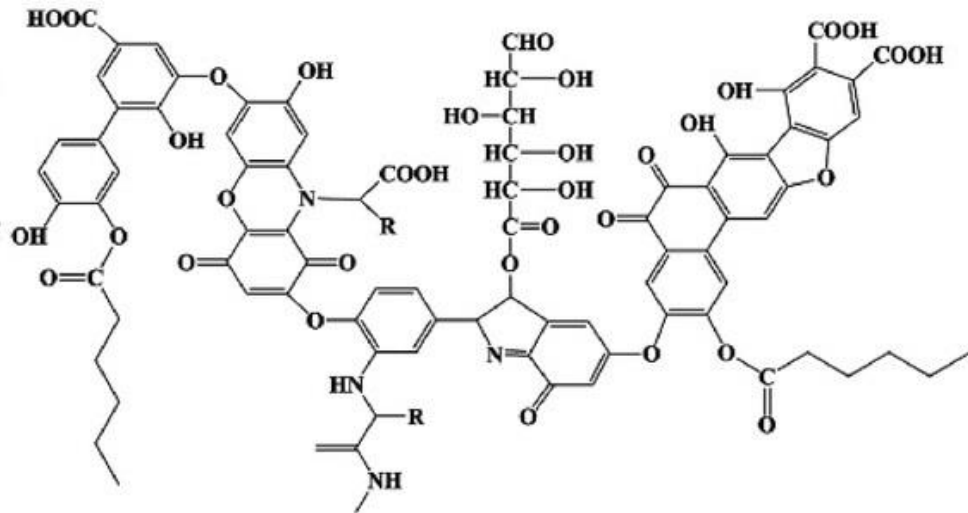
Leonardit (LEO), linyite benzer bir yapıda, linyit madenlerinin çevresinde oluşan organik bir maddedir. İçeriğinde bulunan fazla karboksil ve fenolik grubun neden olduğu daha yüksek oksijen içeriğinden dolayı linyitten farklıdır. Linyit ve kömürle ilgili malzemelerin su bazlı sondaj sıvılarında kil dağıtıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir (Ozuzun & Uzal, 2021). Leonardit, yüksek oranda aktif hümik madde (%20 ila %70'in üzerinde) içeren linyit kömürünün oksidasyon ürünüdür. Tipik olarak, toprak kalitesini iyileştirmek ve ağır metalle kirlenmiş toprakları iyileştirmek için bir toprak düzenleyici olarak tarımda sıklıkla kullanılmaktadır (Wei vd., 2023).

LEO içeriği de olan toprak organik maddesi hümik maddeler, hayvan ve bitki kalıntılarının mikroorganizmalar tarafından ayrışması ve dönüştürülmesiyle oluşur. Toprakta ve suda doğal olarak bulunur. Toprakta enzimatik aktivite ve mikrobiyal çeşitliliği artırır. Ek olarak su tutma ve toprağın fizikokimyasal özelliklerini geliştirmesi ve bitki büyümesi üzerindeki yararlı etkileri nedeniyle literatürde “tarımın kara altını” olarak adlandırılmaktadır (Zhu vd., 2022). Hümik maddeler, büyük ölçüde kara bitkilerinin zamanla bozunmasının birikmiş bir ürünüdür. Doğal koşullarda oluşumu için biyotik ve abiyotik reaksiyonlarla beraber çok uzun yıllar gerekir. İklim değişikliğini iyileştirme potansiyeline de sahiptir. Topraktaki hümik madde konsantrasyonundaki küçük bir artış, iklim sorununu iyileştirirken aynı zamanda tarımsal verimliliği ve gıda güvenliğini artırıcı etkiye sahiptir. Karbon verimi çok yüksektir. Tarımsal organik toprak yapısı, su ve iyon bağlama kapasitesi sayesinde verimlilikte çok olumlu bir etki göstermektedir. Doğal bir organik madde olarak tüm

ekosistemler boyunca dağılmış bulunmaktadır. Hümik maddeler jeokimya ve toprak biliminde iyi araştırılmış olsa da kimyasal modifikasyonu ve malzeme ürün olarak değerlendirilmesi günümüzde büyük ölçüde eksiktir (Yang & Antonietti, 2020).

Hümik madde içeriği hümik ve fülvik asitler, sulu sistemlerde doğal olarak oluşan topraktaki çözünmüş organik maddenin en büyük oranını içeren doğal organik polielektrolitlerdir. İyi tanımlanmış maddeler olmasalar da genellikle üç gruba ayrılabilirler. Bunlar; (i) Tüm pH değerlerinde sulu çözeltilerde çözünmeyen bileşenleri temsil eden hümin. (ii) Alkali çözeltiden zayıf asidik çözeltilere kadar çözünen, ancak pH 2'de veya altında biriken hümik asit. (iii) Tüm pH değerlerinde sulu çözeltilerde çözünen fülvik asit (Katsumata vd., 2008).

Şekil 2.9'da leonarditin temel içeriği olan hümik asitin molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 2.9. Hümik asitin molekül yapısı (Yang & Antonietti, 2020)

Hümik asit geleneksel olarak linyit ve leonardit gibi ucuz hammaddelerden elde edilir. Bunun için leonardit sıcak bir NaOH veya KOH çözeltisine eklenir ve birkaç saat karıştırılmasını takiben sıvının katı kalıntıdan ayrılmasını içeren alkali asit yöntemiyle üretilir. Bu şekilde elde edilen hümik asit güçlü bir şekilde (pH <2) asidiktir. Bu nedenle bu haliyle asidik topraklarda kullanılması uygun değildir (Meng vd., 2017). Ticari olarak temin edilebilen bu asit yalnızca sıcak alkali hidroksit çözeltisiyle işleminden geçirilerek ve çözünmeyen katı kısım ayrılarak yüksek pH'ye sahip bir sıvı sodyum veya potasyum humat olarak üretilir (Ozuzun & Uzal, 2021).

Doğal bir madde olan hümik asit, çeşitli organik bileşiklerle etkileşime girer. Reaktif fonksiyonel gruplarıyla ve iyi bir uyumlulukla dikkat çekmektedir. Siyah homojen bir

çözelti elde etmek için NaOH içinde çözülebilir (Ning vd., 2021). Toprakta standart yöntemlerle ekstrakte edilen hümit asit, asidik karboksil ve fenolat grupları içeren karmaşık polimer bir bileşiktir. Yapısı kaynağına göre belirli bir aralıkta değişir. Ekstrakte edilen hümit maddelerin ortalama özellikleri büyük ölçüde benzerdir ve biyobozunmaya karşı dirençlidir. İçerik bileşenleri o kadar çoktur ki bir çeşit kovalent organik bileşik olarak sınıflandırılabilir. Karboksilik, fenolik ve karbonil gruplarının yanı sıra şeker, peptit parçaları da içeren polifenol veya kinon bazlı aromatik çekirdekli, polielektrolit davranışına sahip rastgele polikondensatlardır. $-O-$, $-CH_2-$, $=CH-$, $-NH-$, $-S-S-$ ve benzeri gruplar gibi çeşitli fonksiyonel gruplarla birbirine bağlanır. İçerdiği kimyasal fonksiyonel gruplar, iyon değişimi, su tutma, dağılma ve kohezyon enerjisinin yanı sıra etkileşimler ve kompleksleşmedeki özelliklerini belirler (Yang & Antonietti, 2020).

Hümit asit, güçlü bazların siyah-kahverengi malzemenin önemli kısımlarını çözdüğü ve yeniden asitlendirmenin çökmeye neden olduğu erken kimyasal oluşumlardan gelir. Diğer küçük parçaları da şişer ama çözünmez. Bu durum, kimyası ve bileşimi geniş polimer malzemelere benzer şekilde daha hidrofobik veya çapraz bağlı kısımların olduğu şeklinde varsayılabilir. Hümit asit büyük ölçüde heteroaromatik veya fenol bazlı olduğundan, yarı iletken polimerlere benzer bir redoks aktivitesi gösterir. Optimize edilmiş bir lityum iyon pil malzemesinin depolama kapasitesinin %15'ine sahiptir. Bol miktarda organik karbon sağlar ve toprak mikrobiyomu için pH ve redoks tamponlu bir ortamın korunmasına yardımcı olur (Yang & Antonietti, 2020).

Ağır metal iyonları için tutucu olarak su arıtımında ve tıpta antiviral, antibakteriyel, UV koruyucu ajan olarak da kullanılan hümit asit çözeltilerinin tarımda toprak düzenleyici ve gübre olarak kullanıldığı bilinmektedir (Ozuzun & Uzal, 2021). Hümit maddelerin toprak verimliliğindeki rolü çok yönlüdür. Hem sulama hem de sentetik gübre uygulamasını azaltılabileceğinden, toprağı eklenmesi günümüzde modern tarım uygulamalarının bir parçasıdır. Tarımda toprağı fosfor, azot, potasyum ve diğer temel elementlerini büyük oranda sağlarken fitohormon olarak da bitki büyümesini destekler. Islanabilirlik gibi fizikokimyasal ve toprak dokusal özelliklerinin yanı sıra su ve iyon bağlama kapasite artışı da sağlar. Topraktaki mineral elementlerini değiştirebilir, adsorbe edebilir ve kompleks haline getirebilir. Topraktaki organik azotun mineralizasyon oranıyla pozitif olarak ilişkilidir. Toprağı katılan gübrenin

ayrışmasını yavaşlatarak bitki için etkin hale gelmesine yardımcı olur. Ayrıca, fosforun topraktaki hareketliliğini artırabilir ve yeniden mineralizasyon sürecini yavaşlatabilir. Tüm bunlar hümik asidi iyi bir gübre sinerjisti yapar (Yang & Antonietti, 2020).

Azot gübrelerinin uçmasını engelleyebilir. Bitkilerin topraktan potasyum emilimini destekleyebilir. Böylece ürün gelişimi ve topraktaki mikrobiyal faaliyetlerin artması için elverişli bir gübre potansiyeline sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı hümik asit içerikli leonardit, biyobozunur malç ürünlerde kullanılması fayda sağlayabilir. Selülozun modifikasyonu ve malç filmin özelliklerini geliştirmek için önemli bir görevi olabilir (Ning vd., 2021).

Kirlenmiş toprak için de faydalı olan hümik maddeler, ağır metal kirliliğini iyon değişimi, kompleksleştirme ve yüzey adsorpsiyonu ile azaltılabilir. Kalıcı organik kirleticileri bile önce adsorbe edip ardından redoks işlemleriyle ayrıştırabilir. Ayrıca sudaki organik kirleticileri hidrofobik ve ikincil etkileşimler yoluyla bağlayabilir ve uçuculuklarını azaltabilir. İçeriğindeki huminlerin aromatik çekirdek yapısı, organik moleküller için bağlanma bölgesi sağlayıp toksisiteyi azaltabilir. Yüzeyle bağlanma yoluyla moleküler çözünürlüğü azaltır. Hümik maddeye yönelik bağlanma sabiti ne kadar yüksekse, toksisite o kadar düşük olacaktır (Yang & Antonietti, 2020).

Sürdürülebilir yapı malzemesi olarak da eski kültürlerde kullanılan kil-hasır tuğlalar incelendiğinde leonardit içeriğindeki hümik asitlerin kil parçacıklarına bağlandığı, böylece tokluğu ve plastikliği artırdığı tespit edilmiştir. Bu nedenle fosil kaynaklı ticari doku katkı maddelerinin yerini alabilir. Karbon ayak izinde önemli bir potansiyel azalma da sağlayabilir. Çok güçlü iyon bağlama özelliği göz önüne alındığında genel olarak kristal morfosentezinde anahtar bir rol oynayabilir (Yang & Antonietti, 2020).

Hümik maddeler, klorlu sudaki klor ile reaksiyona girebileceklerinden dolayı potansiyel olarak kanserojen klorlu organik bileşikler oluşturabilir. Bu yüzden özellikle içme suyu kaynaklarından uzak tutulması tavsiye edilir (Katsumata vd., 2008). Ayrıca atık sularda hümik asit gibi organik maddelerin bulunması, su arıtma işlemini zorlaştırabilir. Güçlü tutucu özelliklerinden dolayı ağır metallerin ve diğer toksinlerin sudan arıtılmasını önemli ölçüde önleyebilir ve su sağlığı için risk oluşturabilir (Zhu vd., 2023).

Lu vd. (2023) tarafından yapılan çalışmada tarım alanlarındaki kalıntı film kirliliğini çözüme ve domates kalitesini iyileştirme amaçlanmıştır. PE filmler ile PBAT/PLA/lignin ve PBAT/PLA/hümik asit kompozit biyobozunur filmlerin mekanik özellikleri ve biyobozunmaları karşılaştırılmıştır. Leonardit hammaddesi hümik asit içeren malç filmlerin, bozunduğu toprağın elektrik iletkenliğini ve organik madde içeriğini önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. Bu film ile kaplanan domates bitkilerinin verimi, çözünür kuru madde miktarı, C vitamini, çözünür şeker ve likopen oranlarının, PE film ile kaplanan bitkilere göre önemli ölçüde artığı bulunmuştur. Yang vd. (2022), karbon tutulmasını iyileştirmek için saha denemesi (2016-2018) yaparak hümatın çıplak toprakta saman ve polimerik malç film durumlarını incelemiştir. Hümat ve saman uygulamaları, boş uygulamalardan daha etkili bulunmuştur. Hümat ve saman, toprak ve mikrobiyal süreçleri sinerjik olarak düzenleyerek agregaların fiziksel korumasını verimli bir şekilde arttırmıştır. Hümat, kuru topraklarda karbon tutulmasını verimli bir şekilde artırmak için samana yeni bir ekonomik alternatif olacağı tespit edilmiştir. Yang ve Antonietti (2020), tarımsal yan ürünlerin yapay hümik asitlere kimyasal olarak dönüştürülmesiyle yapılan teknolojik uygulamalara ek olarak iklim değişikliğini azaltmada bir araç olarak kullanımını tartışmışlardır. Ning vd. (2020), kitosan ve NaOH/hümik asit/üre içinde çözünmüş selüloz ile faz ters çevirme işlemiyle siyah malç filmler oluşturmuştur. Filmlerin iyi mekanik özelliklere, termal kararlılığa, ışık geçirgenlik performansına, su direncine, toprak nemi tutmasına ve yüksek biyobozunmaya sahip olduğu bulunmuştur. Rocha vd. (2016), Brezilya'da guava meyve kalitesi ve veriminin hümik maddeden yapılmış malçlamayla nasıl değiştiğine dair deneyler yapmıştır. Hümik madde içeren malçlama, meyve üretimini daha verimli bir şekilde artırmıştır. Susic (2016) tarafından yapılan çalışmada, ticari şeker kamışı malç ve yosun özleri ile hümik asit içeriği analiz edilmiştir. Ekstraktlardaki hümik asitlerin toprağa ulaşmadan önce yaşanan bitki ve alglerde oluştuğu, daha sonra toprağa güçlü bir şekilde bağlandığı ve ayrıca mikrobiyal metabolizmaya dirençli olduğu tespit edilmiştir.

2.5. Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, çoğunlukla düşük molekül ağırlıklı polimerler veya oligomerler olarak polimer zincirleri arasındaki moleküller arası boşlukları işgal ederek makromoleküler mesafenin artmasına, moleküller arası kuvvetlerin ve moleküler hareket enerjisinin azalmasına, sonuç olarak sistemin hareketliliğinin artmasına yardımcı olurlar. Camsı geçiş sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara indirip kırılabilirliği azaltabilirler. Plastikleştiriciler yaygın olarak ağırlıkça yüzde 5-20 oranlarında kullanılır. Daha düşük plastikleştirici konsantrasyonu, daha düşük bir yer değiştirme (göç) potansiyeli ve matrisle daha iyi karışabilirlik sağlayabilir. Plastikleştiricilerde göz önünde bulundurulması gereken diğer bir yön ise filmlerin yapı düzeni (kristallik derecesi) üzerindeki etkileridir. Plastikleştiricilerin kimyasının, polaritesinin, içeriğinin ve moleküler ağırlığının termal, mekanik ve bariyer özelliklerinin yanı sıra göç üzerindeki etkisi biyobozunurluk çerçevesinde tartışılmaktadır. Plastikleştiricilerin polar karakteri, son zincir grubu, oksijen geçirgenliği ve hidrofobikliği etkiler. Biyobozunmayı etkileyen diğer bir kritik faktör de plastikleştiricilerin kimyasal bileşimidir (Brdlík vd., 2023).

PLA'nın görece yüksek T_g , yüksek Young modülü ve düşük kristallik değeri nedeniyle mekanik özelliklerini iyileştirmek için plastikleştirilmesi gerekmektedir. Sünekliğini ve kristalleşmesini arttırmak için kullanılan en yaygın plastikleştiriciler, farklı moleküler ağırlıkta poli(etilen glikol) (PEG), poli(propilen glikol) (PPG), sitrat esterler, glikoz, gliserol, monoesterler, oligomerik laktik asit ve dietil bishidroksimetil malonat oligomerleridir. PLA'nın plastikleştirilmesi esnekliğini artırırken plastifiyan tipine ve içeriğine bağlı olarak rijitliğini ve çekme dayanımını azaltır (Ullah vd., 2022). PLA ile bir polimer karışımı oluşturmak üzere PEG plastikleştirici olarak kullanılabilir çünkü PEG, PLA ile iyi karışabilirliğe sahiptir. PEG, iyi uyumluluk ve karışabilirliğe sahip olduğu için PLA'yı plastikleştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. PEG belirli bir konsantrasyonda ayrılma fazı göstermez (Yuniarto vd., 2016).

Fitalik asit, 21. yüzyılda çok kullanılan plastikleştiricilerden biri olsa da bozunması ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle tercih edilmemektedir. Son yıllarda PEG'e ek olarak asetil tributil sitrat (ATBC) ve dikarboksilik asit esterleri gibi yeşil plastikleştiriciler araştırılmaktadır. PEG, suda çözünür hidrofilik bir plastikleştiricidir.

Hidrofilik karakteri PLA filmlerde su ve oksijen geçirgenliğini artırabilir. Bu nedenle, PEG, PLA'nın parçalanma ve biyobozunurluk oranını artırabilir (Brdlík vd., 2023).

Cao vd. (2009) ile Laboufie vd (2013), su geçirgenliğinin PEG moleküler ağırlığına bağlı olduğunu bildirmiştir. Bunun nedeni plastikleştiricilerin polar grupları (-OH) ile PLA arasındaki hidrojen bağı etkileşimi olabilir. Yüksek moleküler ağırlıklı PEG'ler, polimerlerle yeterli hidrojen bağları oluşturmak için kendilerini konumlandıramayabilirler. Plastikleştiricilerin PLA'nın biyobozunmasını nasıl etkilediği henüz tam olarak açıklanamamıştır. Plastikleştiricilerin molekül ağırlığının biyolojik bozunma hızı üzerindeki belirleyici etkisi olduğu bilinmektedir. ATBC ve PEG plastikleştiricilerin kullanıldığı PLA filmlerin kopmada uzamasında artışlara neden olduğu bildirilmiştir (Brdlík vd., 2023). Courgneau vd. (2011) ağırlıkça %13'ten daha düşük konsantrasyonlarda iki filmin eşit etkinlikte olduğunu bildirmiştir. Emad vd. (2010) epoksilenmiş hurma yağı ile plastikleştirilmiş PLA'nın mekanik özelliklerini değerlendirmiştir. Verdi vd. (2017) epoksilenmiş pamuk tohumu yağı ilavesiyle PLA'nın sünekliğinde dikkate değer bir artış bulmuştur. Değerlendirilen sonuçlardan zincir hareketliliğindeki artışa bağlı olarak tüm plastikleştiricilerin daha fazla yapısal değişikliğe neden olduğu açıktır.

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Deneylerde kullanılan malzemelerin teknik bilgileri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan malzemelere ait bilgiler

Malzemeler	Teknik Bilgi
Atık PLA	3B yazıcısı atık filamenti
Deniz Çayırı	Marmara Denizi Yalova ili sahili
Leonardit	Kazdağı Organik Fosil Power aktif leonardit (Türkiye)
DCM	Daejung Metilen klorür (Diklorometan) 3030-4404
PEG 6000	ZAG Kimya polietilen glikol 6000
PEG 1500	ZAG Kimya polietilen glikol 1500

3B yazıcıların atıklarını değerlendirmek ve petrol türevli polimerlere alternatif olarak filament atığı PLA seçilmiştir. PLA’yı çözüldüğü döküm tekniği için çözmek için öncelikle sağlık riski olmayan yeşil çözücüler araştırılmış ancak maliyetinin yüksek ve ulaşılabilirliğinin zor olması nedeniyle seçilmemiştir. Literatüre de bakılarak PLA için en uygun çözücünün diklorometan (DCM) olduğuna karar verilip kullanılmıştır.

DCM, tatlı bir kokuya sahip, renksiz, sağlık riski olan uçucu bir bileşiktir. Farmasötik, kimya, tekstil, metal işleme ve petrol endüstrilerinin atık sularında bulunabilen DCM, suda yaşayan organizmaların büyümesini engelleyebilir. Plastik, doğal kauçuk, selüloz ester, yağ, boya, vernikler için çözücü olarak ve uçucu yağların ekstraksiyonu için yaygın olarak kullanılır (Shestakova & Sillanpää, 2020).

Atık deniz çayırı, PLA'nın normal şartlar altında bozunmaya uğraması çok az olduğundan biyobozunurluğunu artırmak ve ekonomik hale getirmek için sıfır atık yaklaşımı amacıyla dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Deniz çayırı, lignoselülozik güçlü lif yapısı ve çevre kirliliğine de neden olabilecek bir atık olması nedeniyle seçilmiştir. Gıdanın değerli olduğu günümüzde bir bitkisel hammadde, dolgu malzemesi olarak seçilmek istenmemiştir. Leonardit, malç filme toprak zenginleştirici ve bitki için organik gübre özelliği katmak ve PLA biyokompozitlerini deniz çayırı ile karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Şekil 3.1’de matris malzeme atık PLA (a), biyokompozit bileşenleri olan leonardit/LEO (b), atık ham deniz çayırı/SG (c) ve öğütülmüş deniz çayırı/SG (d), Şekil 3.2’de deniz çayırının toplandığı konumun google earth uydu fotoğrafı gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Atık PLA (a), LEO (b), ham SG (c) ve öğütülmüş SG (d) bileşenleri



Şekil 3.2. Deniz çayırının toplandığı konumun uydu fotoğrafı

Polietilen glikol (PEG-6000) filmin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla plastikleştirici katkı maddesi olarak kullanılmıştır. PEG-1500 ise örnek filmlerin mekanik özelliklerini incelerken kıyaslamak için kullanılmıştır.

PEG, $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$, 200 ila 10 binler arasında çeşitli molekül ağırlıklarında değişik formda olan polimerik bir maddedir. Sıvı PEG suda her oranda, katı PEG ise suda yüksek oranda çözünür. Daha düşük molekül ağırlıklarında sıvı PEG'ler, su eklenerek veya eklenmeden kendi başlarına çözücü olarak kullanılabilir. Biyolojik olarak parçalanabilir. PEG'ler, FDA (ABD Gıda ve İlaç Dairesi) tarafından dahili tüketim için onaylanmıştır. GRAS (Genel Olarak Güvenli Olarak Tanınan Bileşikler) listesindedir. PEG'in sulu çözeltileri biyouyumludur (Chen vd., 2005).

3.2. Malzeme Hazırlama Yöntemleri

3.2.1. Çözeltiden döküm yöntemi

Malzemeleri uygun bir çözücüde çözerek düz cam bir yüzeye döküp sonrasında çözeltilerin buharlaştırılmasına dayanan çözeltiden döküm tekniği yöntemi kullanılmıştır. 400 mikronluk aplikatör ile malç film toprak örtüsü ürünler elde edilen bu çalışmada bu yöntemin seçilme nedenleri ile görülebilecek avantaj ve dezavantajları şunlardır;

Avantajlar:

- PLA biyokompozit bileşenlerinin ekstrüder makinesine hasar verme olasılığı,
- Bu yöntemle ilgili literatürde fazla sayıda çalışma olmaması,
- Yeterince homojen olmayan malç filmlerin daha hızlı bozunma olasılığı,
- Makine gerektirmeyen bir yöntemle prosesin her yerde uygulanabilir olması.

Dezavantajlar:

- Sentezlenen malç filmin geniş tarım alanlarını örtecek bir ürün olamaması. Ancak sadece fidelerin çıktığı yerin 20 cm kadar çevresine bir malç film serilmesi durumunda bu bir dezavantaj olmayacaktır.
- Malç filmlerde kompozitin yeterince homojen olmaması sonucu mukavemetinin daha düşük olması. Ancak kısa sürede bozunur bir malç isteyen çilek gibi ürünler için bu bir dezavantaj olmayacaktır.

- Makine olmaması nedeniyle seri üretime geçilememesi. Ancak böylece çözelti döküm tekniği makinelerini araştırmak, varsa onlarla deneme yapmak, yoksa tasarım ve üretiminin yapılmasına olanak sağlayabilir.
- PLA çözmede kullanılan neredeyse tüm çözücülerin sağlık ve çevre riski taşıması. Ancak PLA ve diğer organik dolgulara uygun yeşil çözücülerin araştırılması ve denenmesi, yoksa sentezinin yapılmasına olanak sağlayabilir.

3.2.2. Malç film hazırlanması

Atık PLA malzeme her deney öncesi içinde istenmeyen madde olmadığı kontrol edildikten sonra 25 °C 30 dak etüvde bekletildi. Sahile vurmuş deniz çayı toplandı. Deniz suyu ve üzerindeki maddelerden arındırmak için musluk suyunda yıkandı. Elle karışımı sağlandıktan sonra süzülde ve kaynatıcı bir düzenekte 85 °C 2 sa kaynatıldı. Süzülen örnek önce açık havada bir gün sonra etüvde 40 °C 8 sa kurutuldu. Arınmayan malzeme elle ayrıştırıldı. Tekrar etüve konulup 2 sa daha bekletildi. Deniz çayı arındırılıp kurutulduktan sonra yüksek devirli bıçaklı öğütme makinesinde 5 dak öğütüldü. Öğütülen örnekler önce 77µ (200 mesh) elekten sonra da 45µ (300 mesh) elekten geçirilerek toz haline getirildi. 33µ (400 mesh) denendi ancak tam elenmediği görüldü. Leonardit de aynı şekilde elekten geçirilerek biyokompozit dolgu malzemesi olarak toz haline getirildi. İçindeki nemi arındırmak için 85 °C 1 sa etüvde kurutulduktan sonra öğütme makinesinde 5 dak öğütüldü. Şekil 3.3'te deniz çayı ve leonardit dolgu maddelerini hazırlamada kaynatma (a), kurutma-etüv (b), mikron boyut eleme yapan elek (c) ve bıçaklı öğütücü (d) araçları gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Kaynatma (a), kurutma (b), eleme (c) ve öğütme (d) araçları

3.2.3. Karışımların film haline getirilmesi

Atık PLA biyokompozitleri hazırlama ve malç film haline getirmede kullanılan araçların teknik bilgileri Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Örnek hazırlama ve film oluşturma araçlarının teknik bilgileri

Araçlar	Teknik Bilgi
Film Aplikatörü	HDK205/5 silindirik dört köşeli aplikatör
Manyetik Karıştırıcı	Daihan msh-20d set ısıtıcılı manyetik karıştırıcı
Düzlemsel Karıştırıcı	Mazerustar, KK-250S
Bıçaklı Öğütücü	Renas RBT IC-25B yüksek devirli öğütücü
Kaynatıcı	Işıkgaz Silverinox elektrikli kazan
Etüv	Binder E 28 etüv
Elek	Akyol Loyka U-1967 400-300-200 mesh analiz elekleri

Formülasyonların kodu ve bileşenlerin kısaltmaları Tablo 3.3’te verilen % 15’lik (ağırlık/hacim) atık PLA (aPLA) çözeltileri DCM’de manyetik karıştırıcı ile 12 sa karıştırılmasıyla hazırlandı. aPLA’ya katılan dolgu ve katkı maddelerinden deniz çayı (SG-Seagrass), leonardit (LEO), PEG-6000 (PEG) kısaltmalarıyla gösterilmiştir.

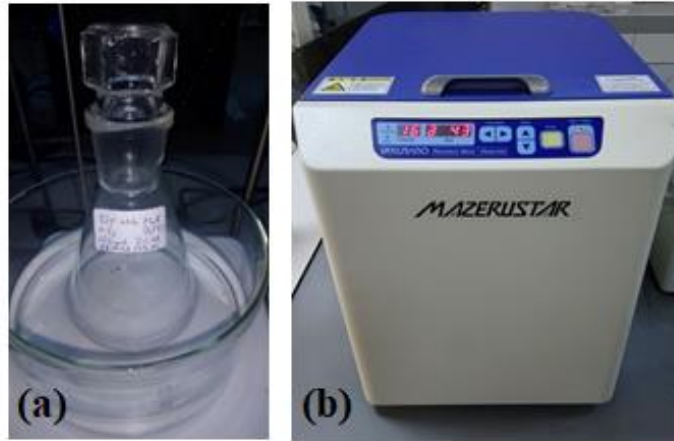
Tablo 3.3. Örnek malç filmlerin kodları ve içerikleri

Örnek Kodu	Atık PLA (%)	SG (%)	LEO (%)	PEG(6000/1500) (%)
aPLA	100	-	-	-
aPLA/SG10	90	10	-	-
aPLA/SG20	80	20	-	-
aPLA/SG20/6000PEG20	60	20	-	20 (6000)
aPLA/SG20/1500PEG20	60	20	-	20 (1500)
aPLA/SG30	70	30	-	-
aPLA/SG40	60	40	-	-
aPLA/SG40/PEG20	40	40	-	20 (6000)
aPLA/LEO10	90	-	10	-
aPLA/LEO20	80	-	20	-
aPLA/LEO20/6000PEG20	60	-	20	20 (6000)
aPLA/LEO30	70	-	30	-
aPLA/LEO40	60	-	40	-
aPLA/LEO40/PEG20	40	-	40	20 (6000)

Miktar olarak 4,5 g PLA, 30 mL DCM çözeltilerine %10, %20, %30, %40 (ağırlık/hacim) olacak şekilde SG ve LEO katıldı. Bunlardan en uygununun 1,8 g

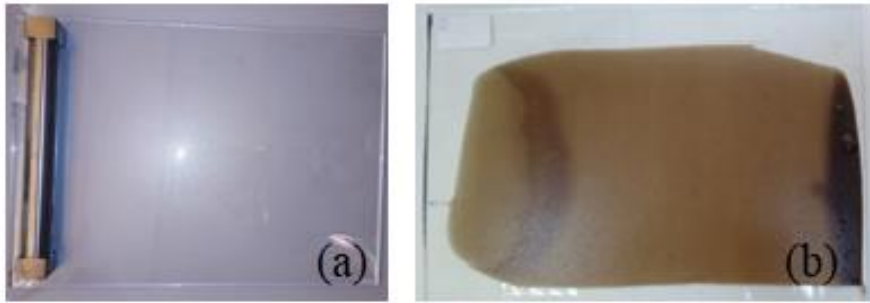
olarak katılan %40'lık katkı maddelerinin malç için uygun olduğuna karar verildi. Plastikleştirici olarak PEG-6000 % 20'lik olacak şekilde 0,9 g katıldı. Sırasıyla SG ve LEO içeren çözeltiler 45 °C su banyosunda manyetik karıştırıcı ile 12 sa karıştırılarak hazırlandı.

Çözeltilerinin her biri düz cam yüzeye film olarak dökülmeden önce homojenize edici bıçaksız düzlemsel karıştırıcı cihazında 45 s karıştırıldı. Şekil 3.4'te manyetik çubuk karıştırıcısı (a) ve bıçaksız düzlemsel karıştırma cihazı (b) gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Manyetik çubuklu karıştırıcı (a) ve düzlemsel karıştırıcı (b) araçları

Düzlemsel bıçaksız karıştırıcı cihazında örneklerin çözeltileri bıçaksız zıt eksenlerde döndürme yaparak karıştırma yapıldı. Karışımlar 90 s boyunca 9000 devirde 7000 dönüş yapılarak homojenize edildi. Kompozit çözeltiyi cam yüzeye homojen ve eş kalınlıkta yaymak için Şekil 3.5'te gösterilen 100-200-300-400 mikronluk aplikatörün (a) 400 mikronluk köşesi kullanıldı. Filmi düz yüzey alanında elde etmek için 40x60 cm boyutlarında cam malzeme (b) kullanıldı.



Şekil 3.5. Film haline getirmede aplikatör (a) ve cam yüzey (b) araçları

Cam yüzeye dökülen örnekler çeker ocakta 12 sa bekletildi. Çeker ocaktan alınan filmler, cam yüzeyden uygun şekilde çıkması için 10 dak su banyosunda bekletildi. Su banyosundan çıkarılan filmler dikkatlice kurulandı ve tamamen kuruması için laboratuvar ortamında açık alanda 1 sa bekletildi ve kompozit malç filmler çözeltiden döküm yöntemiyle elde edilmiş oldu.

3.3. Görüntüleme ve Analizde Kullanılan Yöntemler

Örnek filmlerin DSC, TGA, FT-IR ve çekme testleri 2022/YL/0007 nolu proje ödeneği ile Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde, SEM testi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde, deney uygulamaları Yalova Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği laboratuvarında yapılmıştır.

Malç filmleri görüntüleme ve analiz etmede kullanılan araçların teknik bilgileri Tablo 3.4'te gösterilmiştir.

Tablo 3.4. Görüntülemede kullanılan cihazların teknik bilgileri

Test	Cihazların Teknik Bilgisi
SEM	ZEISS Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer
DSC	Seiko Diferansiyel Taramalı Kalorimetre DSC 7020
TGA	Seiko TG/DTA 6300, Seiko Instruments
Glossmetre	Elcometer micro-gloss 600 glossmetresi
Çekme	Zwick Roell Z1.0

3.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR)

Kızılötesi (Infrared-IR) ışınların kullanıldığı Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR), özellikle organik malzemeleri tanımlamak için yaygın olarak kullanılan analitik bir tekniktir. Polimerin hem kimyasal hem de fiziksel doğasının karakterizasyonu için çok önemlidir. Polimerin kimyasal bileşim, konfigürasyon, konformasyon, kristallik gibi yapısal özellikleri hakkında bilgi verir. Belirli bir titreşen grubun dipol momentindeki değişikliklere IR spektroskopisinin yüksek duyarlılığı nedeniyle yoğun olarak polar grup ölçümü için kullanılır. Titreşim spektroskopisi kullanılarak polimerin karakterizasyonu, IR spektrumlarının ampirik yorumuna dayanır. Oluşan bantlar makromoleküldeki fonksiyonel grubun bağımsız titreşimine

göre oluşur (Yuniarto vd., 2016). IR ışın örneğe çarptığında, örnek yapısındaki kimyasal bağlar gerilir, büzülür ve bükülerek atanmış bir dalga sayısında IR radyasyonunu emmesine neden olur. Ortaya çıkan grafik, dalga sayısına karşı soğurma (veya geçirgenlik) grafiğidir. Zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) FT-IR'da, gelen IR ışını önce bir çinko, selenyum, germanyum veya elmas kristalinden geçer ve tekniğin yüzey hassasiyetini geliştirir (Goddard & Hotchkiss, 2007). Atık malzemeler söz konusu olduğunda, kompost olgunluğunu belirlemek, kompost ve anaerobik ayrışan atıklarda bulunan hümit maddeleri karakterize etmek ve bir depolama alanından atılan atıklarda bulunan bilinmeyen malzemeleri belirlemek için de FT-IR spektroskopisi kullanılır. Karmaşık kompozit bileşenleri hakkında birçok bilgi elde etmek mümkün olabilir. Plastiklerin yüzeyinde bile mikroorganizmaların varlığını ve biyobozunma izlerini doğrulayan değişiklikler gözlemlemek de mümkündür (Markowicz & Szymańska-Pulikowska, 2020).

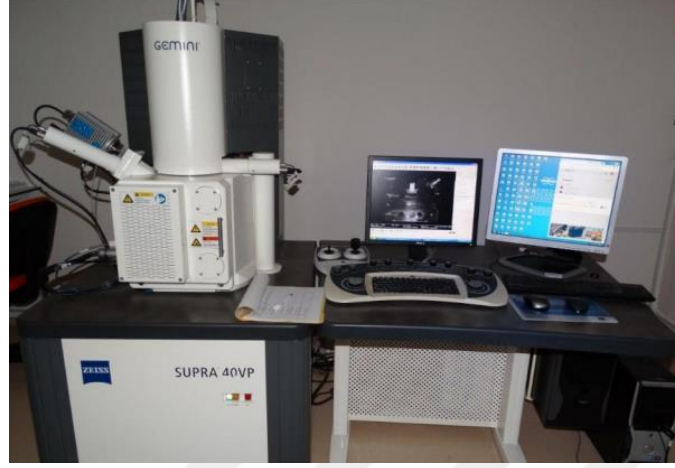
FT-IR analizleri, ATR aparatına sahip Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazı ile 4000 ve 400 cm^{-1} arasında tespit edilmiştir.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örnekleri görüntülemek ve karakterize etmek için bir elektron kaynağı kullanır. Örnek bir elektron ışını ile bombardıman edilir ve gelen elektronların incelenmekte olan örnek ile etkileşiminin bir sonucu olarak yüzeyden yayılan elektronlar tespit edilir (Suri vd. 2019). Örnek, elektronlarla bombardıman edildiğinde ikincil elektronlar ve X-ışınları yayar. İkincil elektronların yoğunluğu, yüksek çözünürlüklü üç boyutlu bir yüzey görüntüsü oluşturmak için tespit edilir. SEM, diğer teknikler kadar yüzeye duyarlı değildir. İletken olmayan polimerler, analizden önce püskürtme işlemiyle kaplanmalıdır (Goddard & Hotchkiss, 2007).

SEM, örnekleri görüntülemeye bir elektron kaynağından gönderilen elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demetiyle bombardıman edilen örneklerle etkileşiminden ortaya çıkan ışımlar ya da geri yansıyan elektronların sayılması prensibine göre çalışır. Örnek yüzeylerini 100x-5Kx arasındaki büyütme oranıyla görüntülemek için SEM mikrografları kullanıldı. Örnek filmler mikroskop camları üzerinde biriktirildi ve 50 °C'de 24 sa vakumla kurutuldu. Örnekler, bir iyon püskürtmeli kaplayıcı kullanılarak altınla kaplandı ve 7 kV'da çalıştırılan alan emisyon tabancasına sahip

taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelendi. Örneklerin morfolojik analizleri Şekil 3.6’da gösterilen SEM cihazı ile tespit edilmiştir.



Şekil 3.6. SEM cihazı

3.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Termal kararlılık, polimer malzemenin yüksek sıcaklıklarda bozunmaya karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilir. Bozunma sıcaklıklarının artması polimer malzemenin termal kararlılığının arttığını göstermektedir. Polimerlerde amorf ve kristal yapı katı hal düzeninde görülmektedir. Amorf yapıda polimerik molekül zincirleri gelişi güzel şekilde birbiri içine girmiş yumaklar şeklinde olurken kristal yapıda bütün zincirler belli bir düzene girmiş veya kristalleşmiştir. Amorf yapıdaysa camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında sert ve kırılgan bir durum görülmektedir. Bu değerin üzerine çıkıldığında polimerik yapı kauçuğumsu bir hal almaktadır (Saçak, 1998).

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi, T_g , erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m) gibi fonksiyonlarla karakterize edilen erime işlemleriyle temsil edilen soğuk kristalleşme işlemiyle birlikte polimer zincir kırılmasıyla ilgili değişiklikleri izlemek için kullanılır (Mosnackova vd., 2019).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{f \cdot \Delta H_{om}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

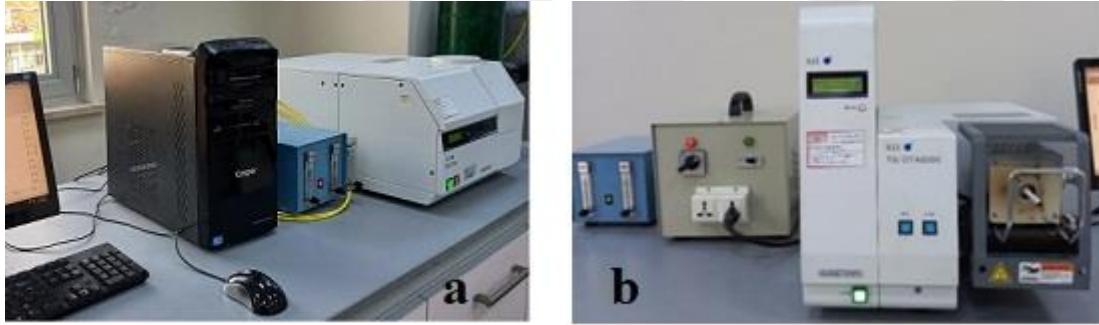
Yukarıdaki Denklem (3.1) kullanılarak soğutma döngüleri sırasında eriyik kristalleşmesinin yüzdeleri (X_c), ısı entalpisine dayalı olarak hesaplandı. Denklem (3.1)'de ΔH_{om} örnekteki %100 kristalin PLA'nın erime entalpi değeridir (93,7 J/g olarak alınmıştır). f ise örnekteki PLA'nın ağırlık oranıdır (Wang vd., 2022).

PLA ve biyokompozitleri için DSC analizleri, azot atmosferinde 10 °C/dak ısıtma ve soğutma hızında 25 °C ile 200 °C sıcaklıkları arasında yapılmıştır.

3.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde, malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı ölçülürken malzemenin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği izlenebilir. Bu çalışmada termogravimetrik analiz, tüm örnekler için oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızında ve azot atmosferi koşullarında yapılmıştır.

Örneklerin DSC ve TGA termal analizleri Şekil 3.7'de gösterilen DSC (a) ve TGA (b) cihazları ile tespit edilmiştir.



Şekil 3.7. DSC (a) ve TGA (b) cihazları

3.3.5. Çekme testi

Çekme özelliği ölçümleri, çekme dayanımı, elastik modül, kopma uzaması, kırılma enerjisi gibi parametreleri içerir. Çekme dayanımı (σ_M), bir örneğin kırılmadan dayanabileceği maksimum stres olarak tanımlanır. Elastik modül (E), bir malzemenin sertliğini (rijitlik) temsil eden fiziksel bir niceliktir. Gerilim-gerinim eğrisine teğet bir çizginin eğimi ölçülerek belirlenir. Kırılma enerjisi, gerilme-uzama eğrisini entegre ederek malzemenin tokluğunu gösterir (Liu vd., 2005).

PLA ve biyokompozit filmlerinin gerilme özellikleri, 50 mm/dak çekme hızında 1 kN nominal kuvvete sahip ASTM D882 uyumlu üniversal test makinesi kullanılarak belirlenmiştir.

3.3.6. Su tutma kapasite testi

Örneklerin su tutma kapasitesi gravimetrik yöntemle tespit edilmiştir. 10x10 mm filmler kullanılmıştır. Sabit ağırlığa kadar 80 °C'de 12 sa vakumlu etüvde kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra tartılmış ve başlangıç ağırlıkları kaydedilmiştir. Örnekler saf su içeren kapalı cam kaplarda bekletildi. Her süre sonunda örnekler bir bezle kurutulup tartıldı ve her bir filmin su emme kapasitesi, örnekteki kütle farkı kullanılarak belirlendi. Tartım sırasında klima ve havalandırmalar kapatıldı. Her biri distile su dolu kaplarda oda sıcaklığında bekletilirken düzenli aralıklarla tartıldı. Su emme durumu sabit olunca tartım bitirildi. Denklem (3.2)'de her bir film örneğinin su absorpsiyon kapasitesi (W_a water absorbed) yüzdesi belirlendi. Formülde W_f ıslak olan son ağırlığı, W_i ise kuru olan ilk ağırlığı belirtmektedir (Aydın & Geyikçi, 2019).

$$W_a(\%) = \left[\frac{(W_f - W_i)}{W_i} \right] \cdot 100 \quad (3.2)$$

3.3.7. Speküler parlaklık özelliklerinin tespiti

PLA'ya katılan deniz çayırı, leonardit partiküllerin ve PEG plastikleştiricisinin malç filmlerin parlaklığına etkisini incelemek için farklı yüzdelerde dolgu içeren örnekler glossmetre kullanılarak 60° açıdaki speküler (ayna) parlaklık değerleri ölçülmüştür.

Bir polimerik filmin parlaklığı, yüzey pürüzlülüğü ile ilgili bir yüzey özelliğidir. Yüzeyin ışığı aynasal olarak yansıtma gücünü tanımlar. En sık kullanılan parlaklık türü aynasal parlaklıktır. Aynasal parlaklık, ışığı aynasal bir yönde yansıtmak için yüzey kapasitesini tanımlar. Yüzey ideal olarak pürüzsüzse, yansıyan ışığın tamamı aynasal yöndedir. Aydınlatma açısı, yani yüzey normali ile gelen ışık arasındaki açı, incelenen yüzeye bağlı olarak yüksek parlaklıkta 20°, yarı parlaklıkta 60° ve düşük parlaklıktaki örnekler için 85° kullanılır. 60° ile ölçülen parlaklık için Speküler parlaklık denetimi için en yaygın kullanılan standart (ISO) 2813'tür. Birimi GU (Gloss

Unit) olarak kısaltılır. Çok parlak siyah cam için parlaklık değeri 100 GU olarak tanımlanır. Speküler parlaklığın incelenmesi karmaşıktır çünkü ışının geliş açısı, ışığın polarizasyonu, ortamın karmaşık kırılma indeksi, yüzey pürüzlülüğü ve rengi parlaklık üzerinde etkilidir (Kuivalainen, 2011).

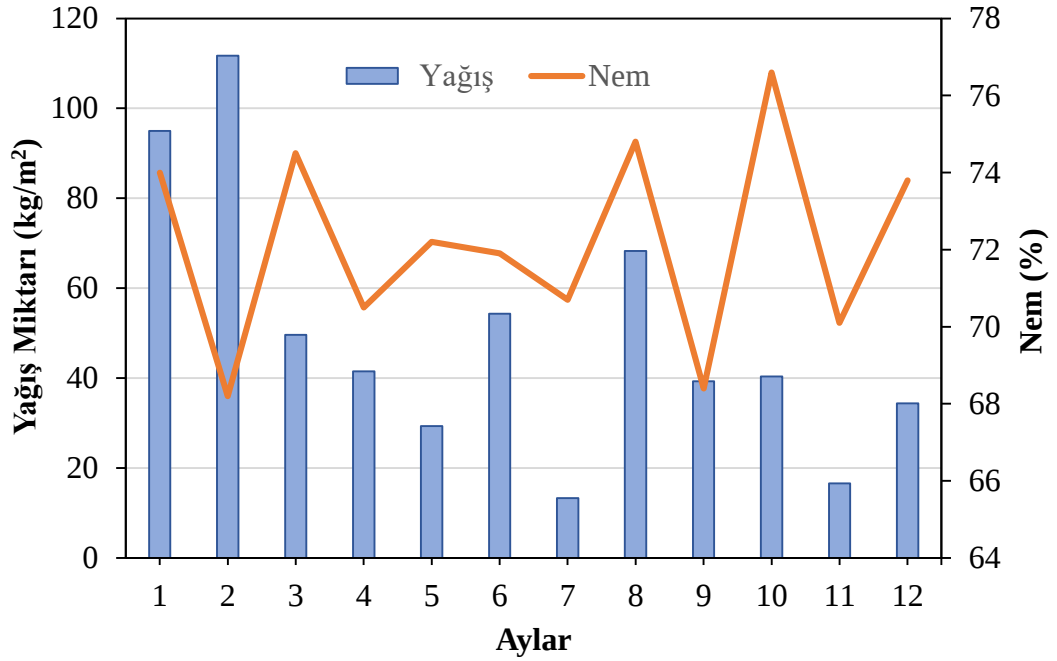
3.3.8. Biyobozunurluk özelliklerinin tespiti

Altı adet örnek için 1 kg'lık kompost bahçe toprağından oluşan saksılar hazırlandı. Öncelikle topraktan nemi arındırmak için malç filmlerin gömüleceğı topraklar etüvde 110 °C sıcaklıkta 24 sa bekletildi. Saat başı tartımlar yapılarak miktarın sabitlenmesi gözlemlendi ve toprak içindeki nem yüzdesi tespit edildi. Çeşme suyu ilavesi ile toğrağın nem yüzdesi % 50'ye ayarlandı. Hazırlanan topraklar ilk 6 ay için üniversitenin kapalı depo alanında oda sıcaklığında bekletilmek üzere hazır hale getirildi. 6 adet örnek, derinliğı 10 cm olacak şekilde yatay biçimde toprağına gömüldü. Her bir örnek 15 günde bir 10 mL musluk suyu (pH:6) ile sulandı. Örnekler her ay topraktan dikkatlice çıkarılıp üzerindeki topraktan arındırıldıktan sonra nemden arındırılması için 35 °C 20 mm-Hg basınçtaki vakumlu etüvde 4 sa bekletildi. Örnek filmler, 6 ay üniversite deposunda ve sonraki 6 ay üniversite terasında saksının içinde bekletildi. Örnek filmlerin bulunduğu saksının toprak pH değeri 6-7,2 değerlerinde idi. Örnek filmleri içeren saksıların güneşe maruz kalma süresi boyunca ölçümleme koşullarına ait Yalova ili 2022 yılı meteorolojik verileri, T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değışikliğı Bakanlığı Yalova Meteoroloji Müdürlüğü'nden alınmış ve Tablo 3.5'te gösterilmiştir.

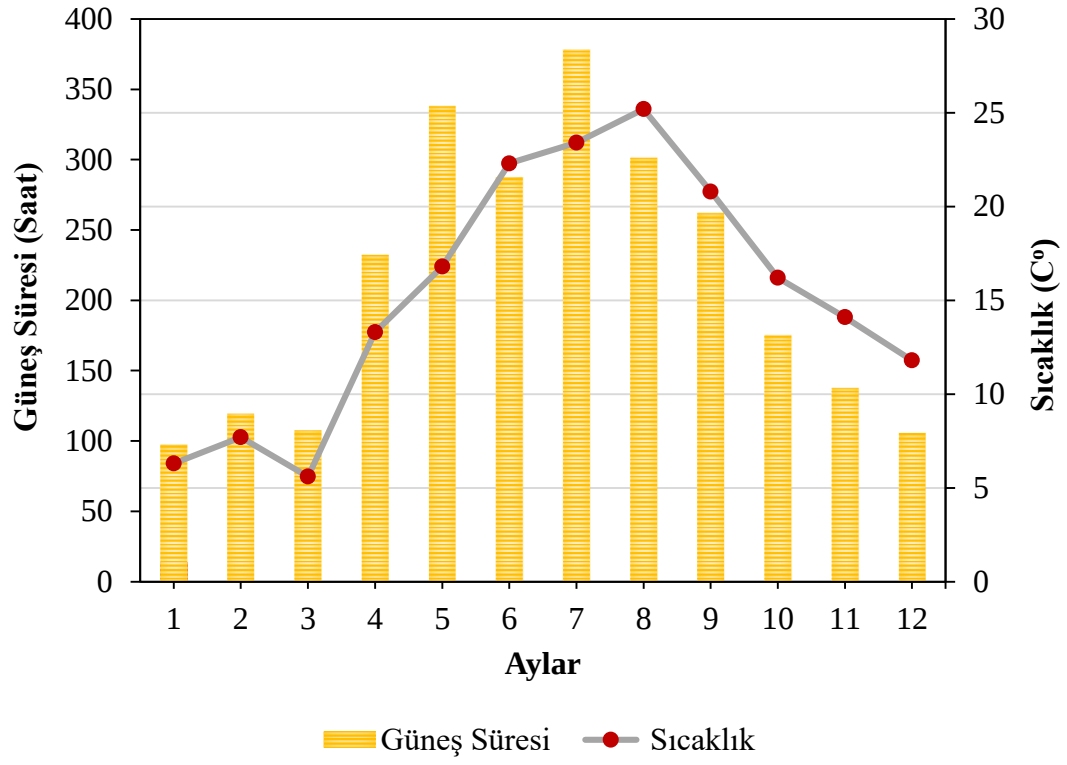
Tablo 3.5. Yalova ili 2022 yılına ait meteorolojik veriler

Aylar (2022)	Sıcaklık En yüksek (°C)	Sıcaklık En düşük (°C)	Sıcaklık Ort. (°C)	Yağış Miktarı (kg/m ²)	Güneş Süresi (Saat)	Nem Ort. (%)
Ocak	9,6	3,5	6,3	95,0	97,2	74,0
Şubat	11,7	4,3	7,7	111,7	119,3	68,2
Mart	9,2	2,6	5,6	49,6	107,5	74,5
Nisan	18,3	8,7	13,3	41,5	232,2	70,5
Mayıs	22,0	11,5	16,8	29,3	337,8	72,2
Haziran	26,2	18,4	22,3	54,3	287,3	71,9
Temmuz	28,4	17,8	23,4	13,3	377,9	70,7
Ağustos	29,5	20,9	25,2	68,3	301,2	74,8
Eylül	25,6	15,9	20,8	39,3	261,8	68,4
Ekim	20,2	12,1	16,2	40,4	175,0	76,6
Kasım	18,8	9,9	14,1	16,6	137,6	70,1
Aralık	15,8	8,6	11,8	34,4	105,7	73,8

Tablo 3.5'te gösterilen 2022 yılı 12 ayına ait meteorolojik verilerinden ortalama yağmur yağış miktarı ve nem oranı Şekil 3.8'de, ortalama güneş süresi ve sıcaklık miktarı ise Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Aylara göre ortalama yağış miktarı ve nem oranı



Şekil 3.9. Aylara göre ortalama güneş süresi ve sıcaklık miktarı

4. BULGULAR

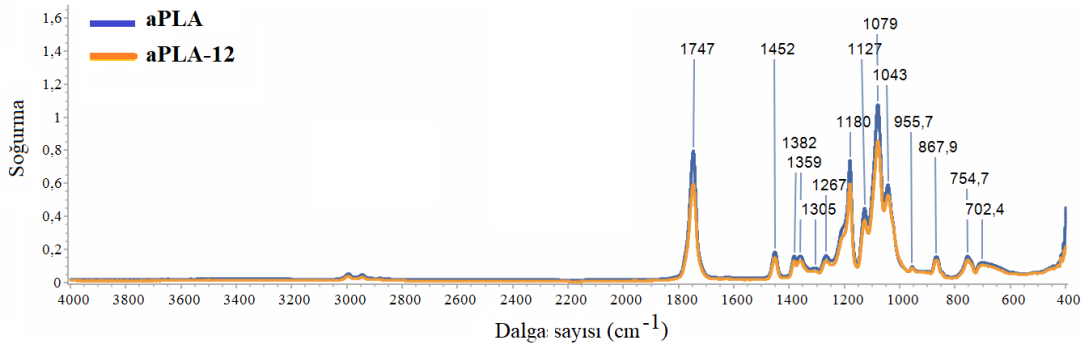
4.1. Kimyasal Yapı Özellikleri

Atık PLA ve biyokompozit malç film örneklerini karakterize etmek ve toprağa gömme öncesi ve 12 ay sonrasında yapılarında herhangi bir değişiklik olup olmadığını gözlemlemek için FT-IR spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. FT-IR spektroskopisinde PLA kimyasal yapı gruplarına ait bantların dalga sayıları Tablo 4.1’de verilmiştir (Yuniarto vd., 2016 ve Nakayama & Hayashi, 2007).

Tablo 4.1. FT-IR spektrumunda PLA yapılarına ait atanan dalga sayıları

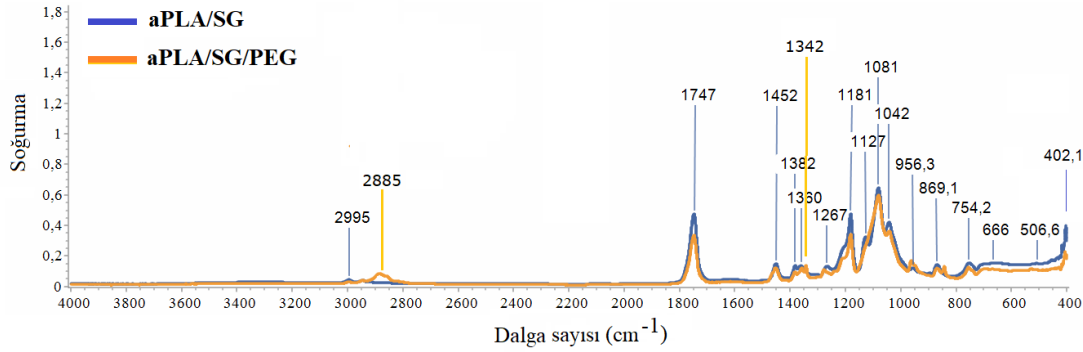
Polimer	Atanan grup	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
PLA	CH gerilmesi	3000 - 2900
	C=O gerilmesi	1760 - 1747
	CH deformasyonu	1452 - 1360
	C–O gerilmesi	1267 - 1043
	CH ₃ esnemesi	956 - 921
	C–C gerilmesi	870 - 868
	C=O asimetrisi	760

Örneklerdeki kimyasal yapılara atanan dalga sayısı soğurma grafikleri çıkarılmıştır. Toprağa gömme öncesi atık PLA’nın (aPLA) ve 12 ay sonraki PLA’nın (aPLA-12) FT-IR spektrumları Şekil 4.1’de, atık PLA ve PEG içermeyen deniz çayırı (aPLA/SG) ve PEG içeren (aPLA/SG/PEG) örnek filmlere ait FT-IR spektrumları ise Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. PLA’nın 12 ay öncesi ve sonrasına ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.1’de saf atık PLA spektrumu incelendiğinde toprakta biyobozunma öncesi ve sonrası atık PLA filmlerinin FT-IR spektrumları benzerdir ve karakteristik bantlarda herhangi bir kayma veya yeni bant oluşumu görünmemektedir. Literatürde genelde normal PLA’ya atanan bant değerleri atık PLA için çok az farklı olduğu ancak Şekil 4.2’deki aPLA’nın deniz çayı ve PEG içeren biyokompozit filmlerindeki değerlerin normal PLA ile tam uyduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. PEG içeren ve içermeyen SG filmlerin FT-IR spektrumları

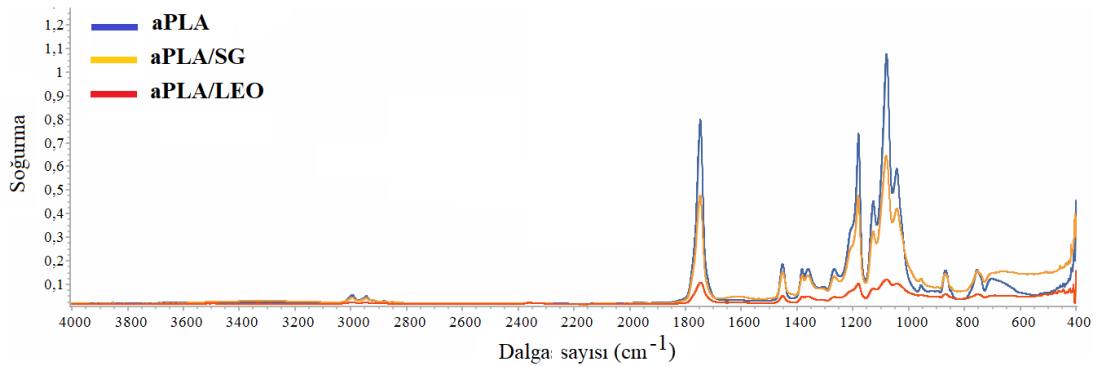
Tespit edilen ana bantlardan ester grubunun C=O gerilmesine denk gelen 1747 cm^{-1} bandı ile C–O–C asimetrik ve simetrik gerilmesine denk gelen 1181 , 1081 cm^{-1} ve CC gerilmesine denk gelen 1042 cm^{-1} bantları, PLA yapısını karakterize eder. Ayrıca 1127 cm^{-1} bandı CH_3 salınımına atanır. CH_3 ve CH gruplarındaki asimetrik ve simetrik CH deformasyonundan kaynaklanan 1382 ve 1360 cm^{-1} bantları tespit edilmiştir. 1300 cm^{-1} civarındaki diğer birkaç çok zayıf bant da CH deformasyonuna atanır (Moliner vd., 2020).

$1452\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen yayvan bantlar CH deformasyonunu, $1267\text{-}1043\text{ cm}^{-1}$ bant aralığı C–O gerilmesini, $870\text{-}868\text{ cm}^{-1}$ bandı C–C gerilmesini göstermektedir. CH_3 salınım modu ile sarmal omurga titreşiminin karakteristiği 956 ve 921 cm^{-1} bant aralığında bulunabilir. C=O germe bölgesi, yaklaşık 760 cm^{-1} ’de geniş bir asimetrik bant olarak görünür. 871 ve 756 cm^{-1} ’de sırasıyla amorf ve kristal fazlara atfedilebilecek iki bant vardır (Yuniarto vd., 2016). Şekil 4.2’de görülen 2995 cm^{-1} bandı ise $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki CH gerilmesine denk gelmektedir (Nakayama & Hayashi, 2007).

PEG katılması, PLA’nın fonksiyonel grupların soğurmasını çok az düşürmüş ve bazı yapıların frekansını değiştirmiştir. PLA’nın ana fonksiyonel grubu olan C=O ester

karbonil ataması 1747 cm^{-1} bandındaki soğurmanın azaldığı Şekil 4.2’de görülmektedir. CH ve CH_3 olarak temsil edilen metil grupları sabit kalmıştır (Grube vd., 2006). PEG için bildirilen CH yapılarına atanan dalga sayıları $1270\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ arasındaki değerlerde bulunabileceğinden 1342 cm^{-1} bandı PEG’in varlığını göstermektedir. PLA, başta karbonil (C=O) fonksiyonel grupları olmak üzere birçok polar gruba sahiptir. Bu grup, PEG’den gelen hidroksil grubu ile etkileşime girerek hidrojen bağı oluşturabilir. Genel olarak PEG katılmış PLA harmanlarında bazı fonksiyonel grupların azalma eğiliminde olması beklenmesine rağmen yeni bir konfigürasyon veya kimyasal özellikler üretmediği söylenebilir. Bu durumun aPLA-PEG örnekleri için de geçerli olduğu Şekil 4.2’de görülmektedir (Yuniarto vd., 2016).

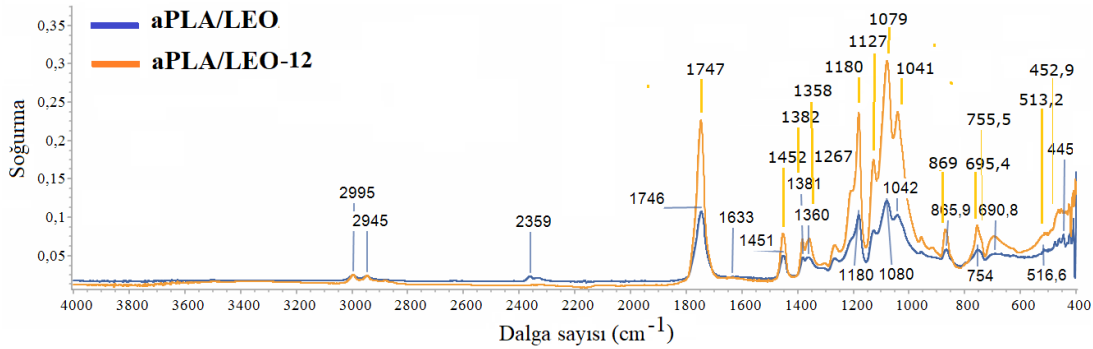
PEG içeren kompozitteki daha düşük band seviyelerinin nedeni; PEG’in PLA zincir hareketliliğini artırmak için hareket edebileceğinden PEG’den gelen hidroksil grubu PLA’nın karboksil grubu ile reaksiyona girmesi olabilir. PEG hidrofilik yapılarının PLA hidrofobik yapılarıyla etkileşime girmesi de olabilir. PEG molekülleri, PLA makromoleküllerine girerek hidrojen bağı veya dipol atomları şeklinde fiziksel etkileşim oluşturacağından PLA-PLA kohezyon bağı, PLA-PEG bağı ile yer değiştirecektir. Ayrıca PEG, PLA polimerinin zincir hareketliliğini artırmak için de hareket edebilir (Yuniarto vd., 2016). PLA’nın karbonil grubu gibi belirleyici yapılarına ait dalga sayıları sabit kalsa da diğer yapılarına ait atamaların çoğunlukla daha düşük dalga sayısına kaymış olması (Örneğin: $1043 \rightarrow 1042$, $702,4 \rightarrow 666$), kompozitlerdeki zayıf arayüzey yapışmasından kaynaklanmış olduğu söylenebilir (Ali vd., 2016).



Şekil 4.3. PLA ile SG ve LEO kompozitlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.3’de PLA’nın deniz çayırı (aPLA/SG) ve leonardit (aPLA/LEO) biyokompozit malç film örneklerinin FT-IR spektrumları gösterilmiştir. Saf PLA’nın, diğer grafiklerde gösterileceği üzere, karakteristik bantları SG veya LEO katıldıktan sonra çoğunlukla aynı kalmasına karşın özellikle LEO kompozitin soğurma şiddetlerinde azalma dikkati çekmektedir. Etken madde hümik asit, asidik karboksilik, fenolik ve karbonil grupları içeren karmaşık polimer bir bileşiktir. Yapısındaki $-O-$, $-CH_2-$, $=CH-$, $-NH-$, $-S-S-$ ve benzeri çeşitli fonksiyonel gruplarla birbirine bağlanır. İçerdiği bu zengin gruplar kompozit filmdeki PLA’nın fonksiyonel gruplarıyla etkileşime girip soğurmalarla sönmölenmelere neden olmuş olabilir (Yang & Antonietti, 2020).

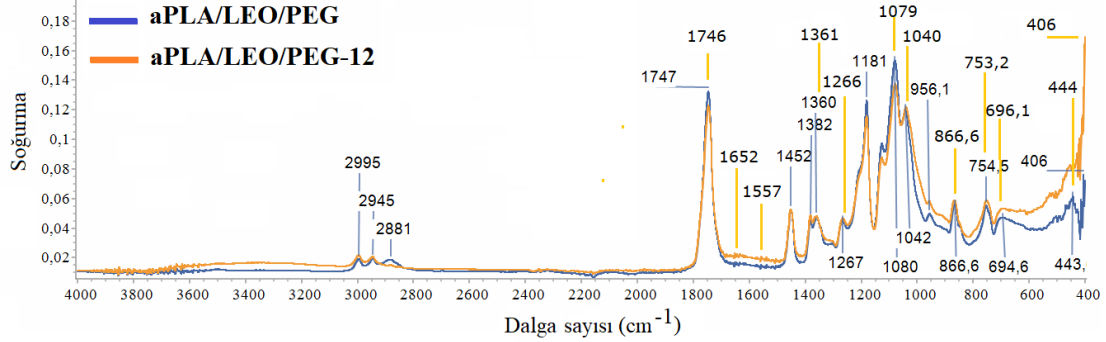
Şekil 4.4’de PLA-LEO kompozitlerinin toprağa gömölmeden önceki (aPLA/LEO) ve 12 ay sonraki (aPLA/LEO-12) FT-IR spektrumları, Şekil 4.5’te PEG’li PLA-LEO kompozitlerinin önceki (aPLA/LEO/PEG) ve sonraki (aPLA/LEO/PEG-12) FT-IR spektrumları gösterilmektedir. $C=O$ gerilmesi 1746 cm^{-1} , $COO-$ antisimetrik ve simetrik gerilmeleri $1600-1380\text{ cm}^{-1}$ arasında, $C-O$ aril eterlerin gerilmesi 1260 cm^{-1} bandında görölmektedir. Aromatik yapıdaki $C-H$ düzlem dışı deformasyonuna atanan soğurmalar yaklaşık 770 cm^{-1} bantlarında görölmektedir.



Şekil 4.4. LEO kompozitlerin öncesi ve sonrasına ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.4’de soğurmalarındaki artış leonardit yapısındaki hümik asitin toprakta 12 ay beklemesiyle hümik komplekslerini oluşturduğunu ortaya koyabilir. Hümik madde karboksil, hidroksil, amino gibi çok fonksiyonel grup içeren doğal kolloidal organik madde olduğundan katyonlarla kararlı kompleksler oluşturur (Meng vd., 2017). Şekil

4.5'teki soğurma şiddetlerinin çok değişmemesi PLA/LEO kompozitlerdeki PEG varlığının hümk madde komplekslerinin oluşumunu azalttığını gösterebilir.



Şekil 4.5. PEG’li LEO filmlerin öncesi ve sonrasına ait FT-IR spektrumları

Polimerlerin bozunma derecesi, FT-IR spektrumlarındaki C–H bağlarının varlığını gösteren bantların yoğunluğundaki azalmaya veya C=C ile C=O, C–O, O–H, O–C=O gibi oksijenle bağlantılı yeni bantların ortaya çıkmasına göre değerlendirilebilir (Markowicz & Szymańska-Pulikowska, 2020).

FT-IR analizlerinin sonuçlarına dayanarak örnek filmlerdeki biyobozunma kimyası hakkında veriler edinmek adına karbonil (C=O) band soğurmanın metilen (CH₂) band soğurmasına bölümü olan karbonil indeksi (CI) değerleri Denklem (4.1)’e göre hesaplanmıştır. Değer, band soğurma maksimumunda yaklaşık 1747 cm⁻¹ olan karbonil bandı ve yaklaşık 1452 cm⁻¹ olan metilen bandı merkezli ele alınmıştır (Gois vd., 2018 ve Moliner vd., 2020).

$$CI = \frac{1747 \text{ cm}^{-1} \text{ karbonil band soğurması}}{1452 \text{ cm}^{-1} \text{ metilen band soğurması}} \quad (4.1)$$

Atık PLA (aPLA) ile PEG’siz ve PEG’li leonardit biyokompozitlerin (aPLA/LEO ve aPLA/LEO/PEG) toprağa gömülmeden önceki (Başlangıç) ve toprağa gömüldükten 12 ay sonraki (Final) CI verileri Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Deniz çayırı olan filmler tamamen bozunduğu için CI değerleri hesaplanamamıştır.

Tablo 4.2. Filmlerin başlangıç ve 12 ay sonraki karbonil indeksi

Karbonil İndeksi	aPLA	aPLA/LEO	aPLA/LEO/PEG
Başlangıç	4,31	2,15	2,53
Final	3,94	2,88	2,34

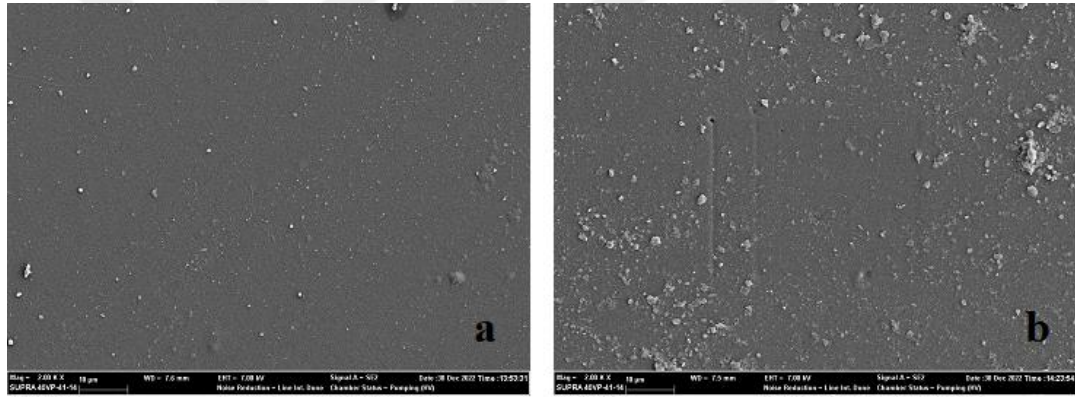
Tablo 4.2'de görüldüğü üzere 12 ay boyunca toprağa gömüldükten sonra saf atık PLA'nın CI değeri azalmıştır. PEG içermeyen leonarditin (aPLA/LEO) CI değeri artarken örneğe PEG katılması (aPLA/LEO/PEG) ile CI değerini azalmıştır. aPLA/LEO örnekteki karbonil bantlarının yoğunluğundaki bu artış, hidrolitik bozunma nedeniyle terminal karboksil uç gruplarındaki artışa bağlanabilir (Gois vd., 2018). Leonarditte bulunan hümitik asit, asidik karboksil ve fenolat grupları içeren karmaşık polimer bir bileşiktir. İçerik bileşenleri o kadar çoktur ki bir çeşit kovalent organik bileşik olarak sınıflandırılabilir. Karbonil gruplarının yanı sıra karboksilik, fenolik ve $-O-$, $-CH_2-$, $=CH-$, $-NH-$, $-S-S-$ benzeri gruplar gibi çeşitli fonksiyonel gruplarla birbirine bağlanır. Bu çok çeşitli fonksiyonel gruplar nedeniyle aPLA/LEO örneğin karbonil indeks değerinin artmış olduğu söylenebilir (Yang & Antonietti, 2020). PEG katılan leonardit örneğin (aPLA/LEO/PEG) karbonil indeks değeri azalmıştır. PEG'den gelen hidroksil grubu PLA'nın karboksil grubu ile reaksiyona girer. O yüzden de PEG uygun bir plastikleştiricidir (Yuniarto vd., 2016). PEG plastikleştirici eklenmesinin PLA filmlerin biyobozunmasını arttırdığı literatürde bildirilmiştir (Brdlík vd., 2023).

FT-IR spektrumları incelendiğinde 4 cm^{-1} çözünürlük aralığında bozunma öncesi ve sonrası dalga sayısında fark gözlenmemiştir. Atık PLA için 12 ay süreli bozunma sürecinin mevcut koşullarda çok yavaş olduğu ve örnek filmlerde yan ürün oluşumu olmadığını gösterebilir. Rudnik ve Briassoulis (2011), toprağa gömülü PLA'nın bozunmasını izlemek için karbonil germe bandına karşılık gelen 1747 cm^{-1} bandı absorbans yoğunluğunu ölçmüş, PLA derecesine bağlı olarak CI değerlerinde 1'den az bir azalma bulmuşlardır. Tham vd. (2015), hidrotermal yaşlanmadan sonra CI'de 2'den fazla bir artış bulmuş, bu artışı PLA'nın hidroliziyle ilişkilendirmişlerdir. Bu çalışmada atık PLA'ya ait CI 2,96'dan 4,54'e değişmiştir. Bu farklı sonuçlar bozunmanın oldukça karmaşık olduğunu ve bozunmanın meydana geldiği ortama bağlı olduğunu göstermektedir (Palsikowski vd., 2018).

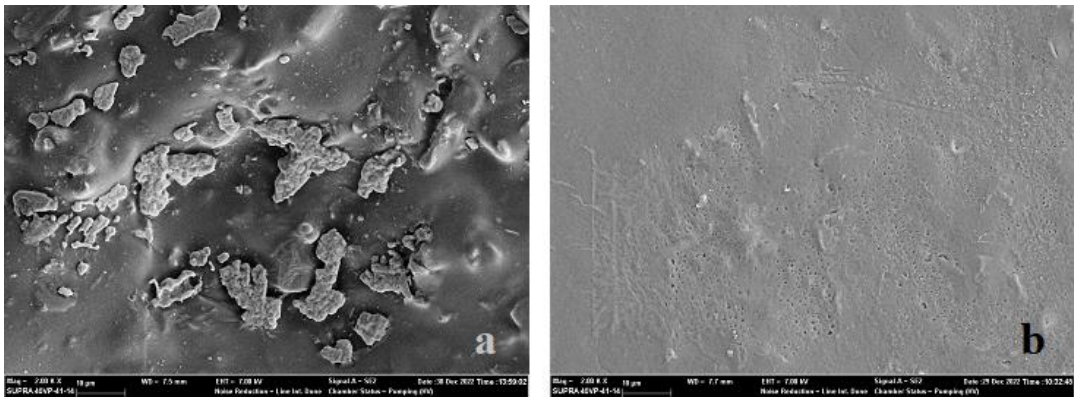
4.2. Morfolojik Özellikler

Malç filmlerin toprağa gömülmeden önce ve gömüldükten 12 ay sonra yüzeylerindeki bozunmalar bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Atık PLA ile deniz çayırı ve leonardit kompozitlerin yüzey kısmının topografik görüntülerine bakılmış ve aşağıdaki yorumlar yapılmıştır.

Şekil 4.6’da 2Kx büyütülmüş SEM görüntülerinde toprağa gömülmeden önceki atık PLA (aPLA) (a) ile toprağa gömüldükten 12 ay sonraki (aPLA-12) (b) film yüzey morfolojilerine bakıldığında PLA’nın düşük oranda bozunduğu doğrulanmaktadır (Finkenstadt & Tisserat, 2010). Yüzey deformasyonunun nedeni atık PLA’nın işlem görmesi ve safsızlıklar içermesi olabilir (França vd., 2019).

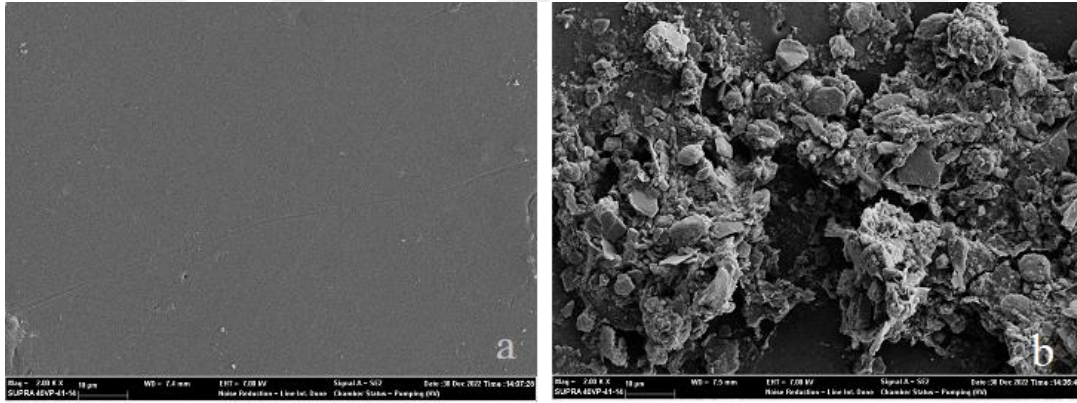


Şekil 4.6. aPLA’nın toprağa gömülmeden (a) ve gömüldükten 12 ay sonraki (b) SEM görüntüleri



Şekil 4.7. SG kompozitlerin PEG’siz (a) ve PEG’li (b) SEM görüntüleri

Şekil 4.7’de sadece deniz çayı içeren kompozit filmin (aPLA/SG) (a) ve PEG içeren filmin (aPLA/SG/PEG) (b) 2Kx büyüklükteki SEM görüntüleri görülmektedir. Her iki örneğin toprağa gömüldükten 12 ay sonraki filmleri tamamen bozunduğu için görüntülenememiştir. Tam bozunmanın nedeni kompost toprakta çok sayıda bulunan mikroorganizmaların toprakta düzenli sulanan lignoselülozik biyopolimere saldırıp tamamen bileşenlerine ayrıştırması olabilir (He vd., 2016). Ayrıca toprağa gömülmeden önce her iki film morfolojisi incelendiğinde selülozik polar organik bir yapı olan aPLA/SG (a) filmi üzerinde büyük parçacıkların varlığı homojen bir yapının olmadığı, bunun neticesinde dolgu maddesi SG’nin PLA matrise tam karışmadığı olarak yorumlanabilir. PEG katılan aPLA/SG/PEG (b) filmde ise dış yüzeyde bir homojenliğin gözlemlenmesi plastikleştirme iyi bir şekilde olduğunu gösterebilir.



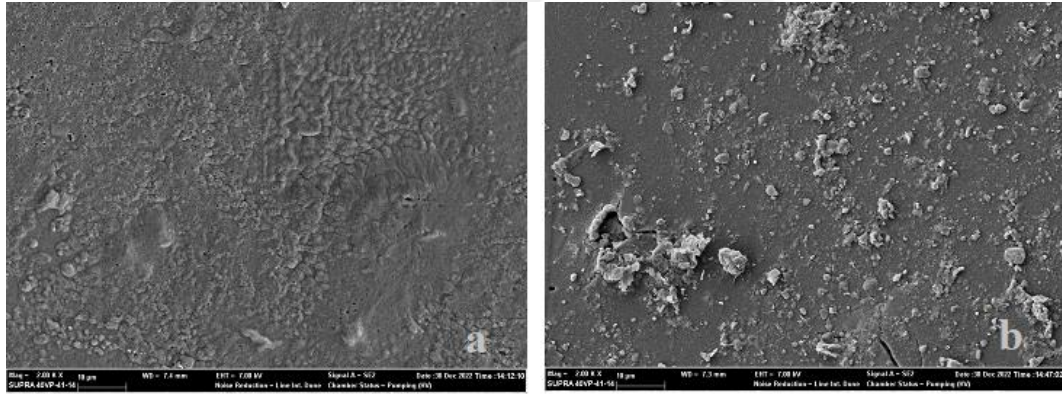
Şekil 4.8. LEO kompozitlerin toprağa gömülmeden (a) ve gömüldükten 12 ay sonraki (b) SEM görüntüleri

Şekil 4.8’de leonardit içeren kompozit filmlerin toprağa gömülmeden önceki (aPLA/LEO) (a) ve 12 ay sonraki (aPLA/LEO-12) (b) 2Kx büyüklükteki SEM görüntüleri görülmektedir. LEO içeren filmler, SG içeren filmler gibi 1 yıl içinde tamamen bozunmamıştır. Bunun nedeni LEO içeriğinde bulunan hümitik maddelerin biyobozunmaya karşı daha dirençli olması olabilir. SG temelde sadece lignoselülozik yapıdayken LEO bileşenleri karboksilik, fenolik ve karbonil gruplarının yanı sıra şeker, peptit parçaları da içeren polifenol veya kinon bazlı aromatik çekirdekli bir yapı olduğundan bir çeşit kovalent organik bileşik olarak sınıflandırılır. Bileşen yapıları çeşitli fonksiyonel gruplarla birbirine sıkıca bağlanır, bu da biyobozunmaya karşı bir direnç oluşturur. Ayrıca LEO içeriğindeki huminlerin aromatik çekirdek yapısı,

organik moleküller için bağlanma bölgesi sağladığından tamamen bozunmaya karşı bir direnç oluşturabilir (Yang & Antonietti, 2020).

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'deki SG ve LEO içeren filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde toprağa gömülmeden önceki sadece LEO içeren filmin, SG içerene göre daha homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, LEO içeriğindeki hümitik asitteki fonksiyonel grupların PLA ile daha iyi etkileşim kurmasından kaynaklanabilir. Şekil 4.9b'de gösterilen toprağa gömüldükten 12 ay sonraki PEG'li LEO filmler gözlemlendiğinde yüzey pürüzlülüğünün Şekil 4.8b'de gösterilen PEG'siz film yüzeyi ile karşılaştırıldığında yüzey pürüzlülüğünün daha az olduğu görülmektedir.

LEO filmlerin SG filmlere göre daha pürüzsüz yapıda ve bozunmaya daha dirençli yapıda olması fosil kaynaklı ticari dolgu katkı maddelerinin yerini dahi alabileceğine işaret etmektedir (Yang & Antonietti, 2020).



Şekil 4.9. PEG'li LEO kompozitlerin toprağa gömülmeden (a) ve gömüldükten 12 ay sonraki (b) SEM görüntüleri

Şekil 4.9'da LEO ve PEG içeren kompozit filmlerin toprağa gömülmeden önceki (aPLA/LEO/PEG) (a) ve 12 ay sonraki (aPLA/LEO/PEG-12) (b) 2Kx büyüklükteki SEM görüntüleri görülmektedir. LEO içindeki doğal makromoleküler organik bir madde olan hümitik asit, reaktif fonksiyonel gruplarıyla topraktaki ve/veya matris malzemedeki çeşitli organik bileşiklerle etkileşime girerek iyi bir uyumluluk gösterdiği bilindiğinden dolayı bozunmaya dirençli ve daha bütün bir film olduğu söylenebilir (Ning vd., 2021).

LEO içeren filmlerdeki organik moleküller nedeniyle yaklaşık %50 kadar bozunduğu ancak SG içeren filmler gibi tamamen bozunmadığı kontrollü toprağa gömme test sonuçlarından da görülmektedir.

4.3. Termal Özellikler

DSC, ısıtma döngüleri sırasında camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalleşme sıcaklığı (T_{cc}), soğuk kristalleşmenin ısı entalpisi (ΔH_{cc}), ısıtma döngüleri için kristal erimesinin entalpisi (ΔH_m), erime sıcaklığı (T_m) ve kristalinite (X_c) sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir.

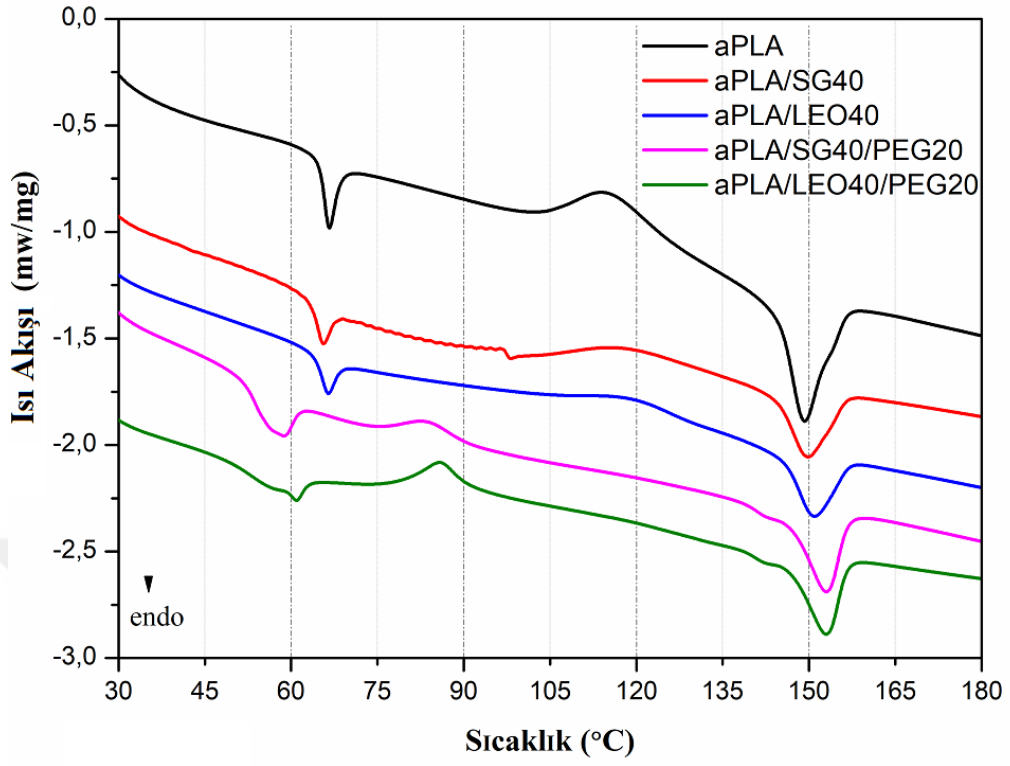
Tablo 4.3. PLA ve biyokompozitlerinin DSC verileri

Örnekler	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
aPLA	66,7	114,0	149,3	12,4
aPLA/SG	65,7	118,0	149,8	12,9
aPLA/LEO	66,5	120,0	151,0	10,6
aPLA/SG/PEG	58,9	82,5	153,0	13,4
aPLA/LEO/PEG	53,1	85,8	153,1	12,9
aPLA-12	66,1	113,8	149,2	8,7
aPLA/LEO-12	56,1	93,7	153,7	2,7
aPLA/LEO/PEG-12	66,2	117,7	150,9	9,3

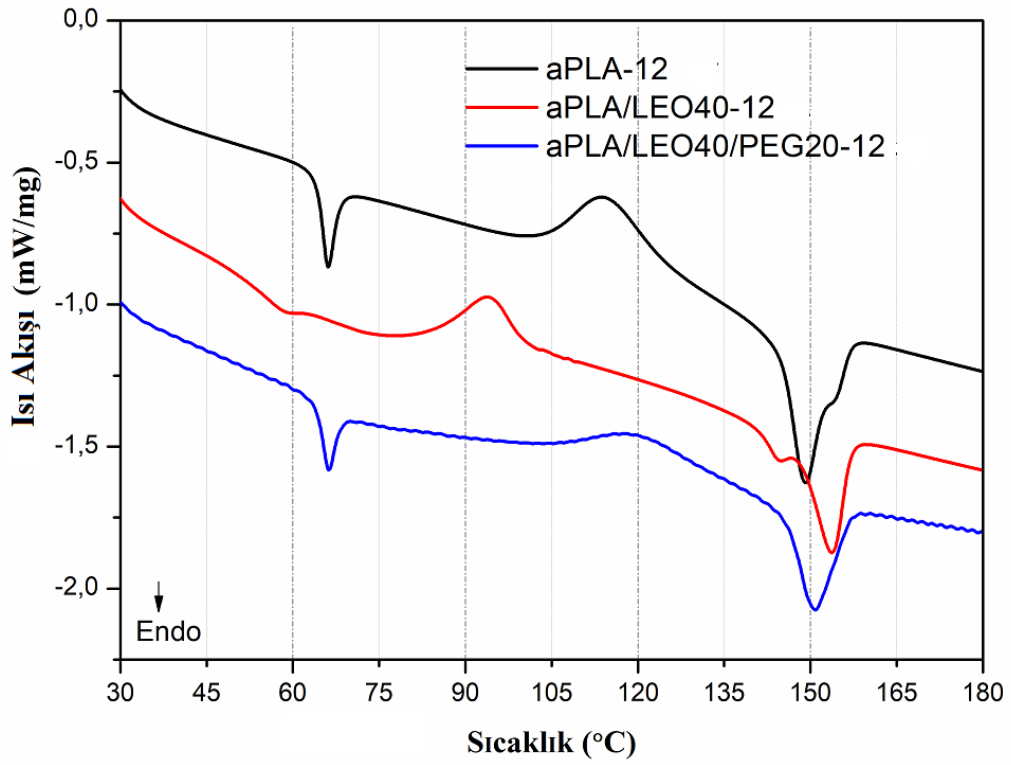
Atık PLA'ya %40 SG eklenmesi ile kristalinite çok az bir artışa, LEO eklenmesi kristalinitede azalışa neden olmuştur. Kristalinitede azalış için bu tip moleküllerin polimer matrise eklenmesi polimer moleküllerinin kristal yapılarının yeniden düzenlenmesi için yeterli mobilite ortaya çıkarır (Mosnackova vd., 2019).

PLA'ya SG ve LEO dolguları eklendiğinde erime sıcaklıklarında az miktarda bir artış görülmektedir. PEG6000 polimer zincirleri arasına yeterli bir şekilde girip kristaliniteyi çok fazla etkilemediği görülmüştür.

Şekil 4.10'da atık PLA (aPLA) ile deniz çayırı (aPLA/SG), leonardit (aPLA/LEO), PEG katkılı deniz çayırı (aPLA/SG/PEG) ve leonardit (aPLA/LEO/PEG) kompozit filmlerin toprağa gömülmeden önceki (başlangıç) DSC termogramları, Şekil 4.11'de ise toprağa gömüldükten 12 ay sonrası (final) birinci ısıtma tarama termogramları gösterilmektedir.



Şekil 4.10 DSC başlangıç termogramları



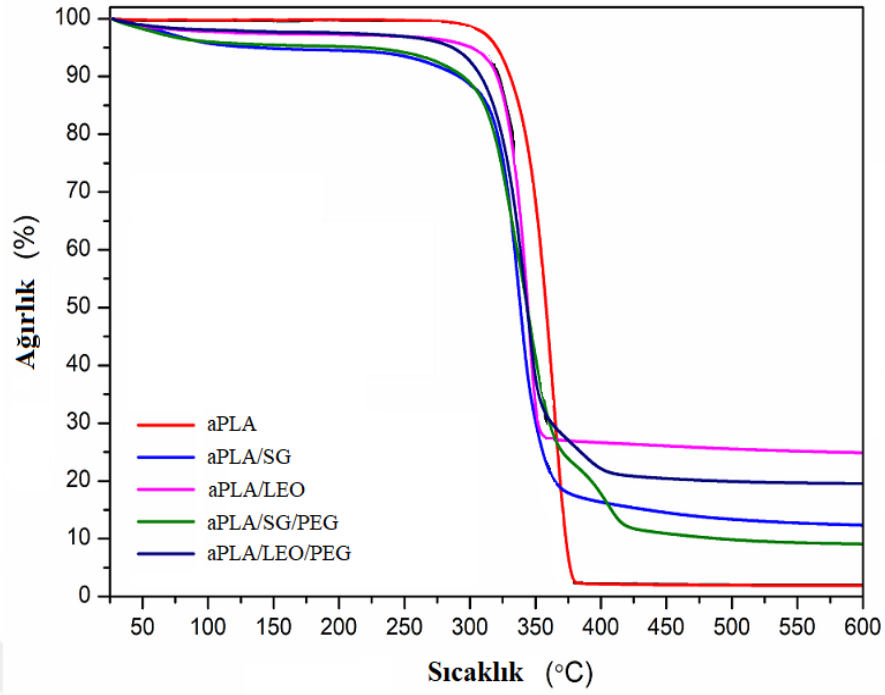
Şekil 4.11 DSC final termogramları

Termogravimetrik analizde, örnek filmlerin ağırlıkça kütle kaybının %5 ($T_{\%5}$), %10 ($T_{\%10}$), %50 ($T_{\%50}$), maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık ($T_{\max}$), ve 600 °C’de bozunmadan kalan (X_f) kompozit filmlerin yüzdeleri gösterilmiştir. aPLA ve biyokompozitlerinin 25 °C’den 600 °C’ye kadarki termal ayrışmasına ilişkin karakteristik parametreler Tablo 4.4’de gösterilmiştir.

Tablo 4.4. PLA ve biyokompozitlerinin termal bozunma verileri

Örnekler	$T_{\%5}$ (°C)	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%50}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	X_f (%)
aPLA	320,5	330,6	358,2	363,8	2,0
aPLA/SG	136,9	291,6	338,5	336,4	12,4
aPLA/LEO	301,1	320,6	344,1	345,5	24,9
aPLA/SG/PEG	219,1	294,6	343,6	333,4	9,1
				345,2	
				406,4	
aPLA/LEO/PEG	286,5	308,3	343,5	344,2	19,6
aPLA-12	327,1	338,3	361,7	366,5	1,3
aPLA/LEO-12	284,2	307,8	347,4	349,8	21,8
aPLA/LEO/PEG-12	308,0	327,7	349,3	349,7	23,9

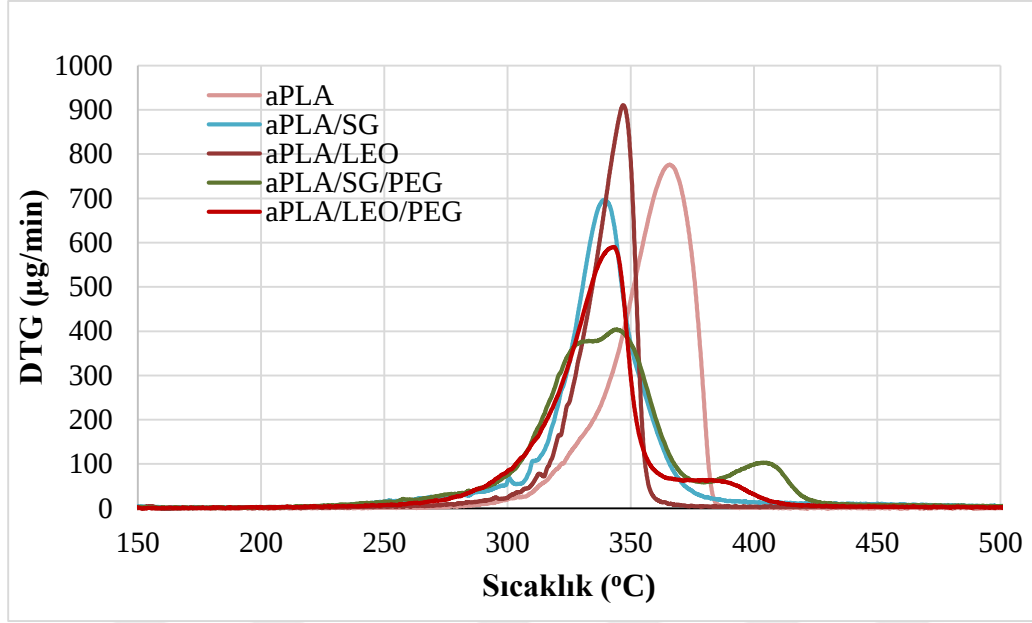
Atık PLA’ya %40 oranında SG ve LEO eklendiğinde maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla 363,8 °C’den 336,4 °C ve 345,5 °C’ye düşmüştür. Sadece dolgu ilavesinin termal kararlılığı düşürdüğü gözlemlenmiştir. Atık PLA’ya %40 SG’ye ek olarak %20 PEG6000 eklendiğinde maksimum bozunma sıcaklığı 336,4 °C’den 333,4 °C, 345,2 °C ve 406,4 °C olmak üzere 3 ayrı bozunma pikine dağılmıştır. Atık PLA’ya %40 LEO’ya ek olarak %20 PEG6000 eklendiğinde maksimum bozunma sıcaklığı sırası ile 363,8 °C, 345,5 °C ve 344,2 °C olarak belirlenmiştir. Atık PLA’nın maksimum termal bozunma sıcaklığı 12. ay sonraki 363,8 °C’den 366,5 °C’ye yükselmiştir. Atık PLA’ya LEO ve PEG eklendiğinde 12. ay sonraki maksimum bozunma sıcaklıkları sırası ile 366,5 °C, 349,8 °C ve 349,7 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12. TGA spektrumları

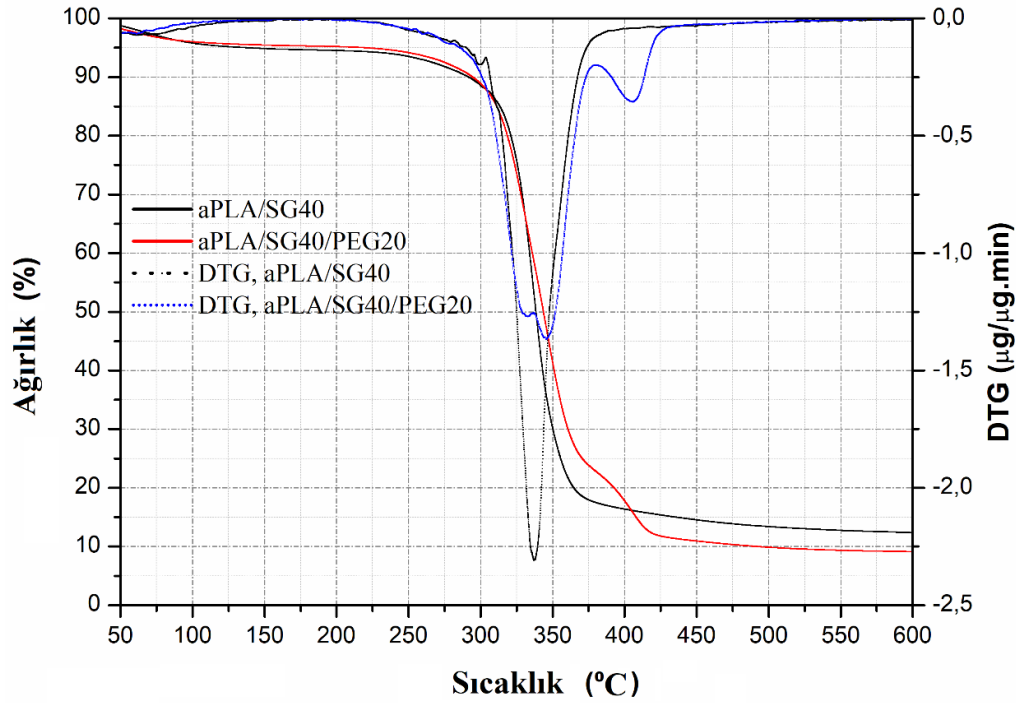
TGA sonuçları incelendiğinde Şekil 4.12’de LEO katkılı PLA örneğin SG’ye göre bozunma sıcaklığının daha yüksek olması literatürde belirtildiği üzere kompleks yapıdaki organik hümik maddeden kaynaklanabilir. LEO katkılı filmlerin topraktaki biyobozunurluğu incelendiğinde de kalan miktarı SG filmlere göre daha yüksektir. TGA spektrumunda en çok bozunmadan kalan örneğin %24,9 ile LEO kompozit, sonrasında %19,6 ile LEO/PEG olduğu görülmektedir. %5, %10 ağırlık kaybının olduğu sıcaklıklarda ligno-selülozik SG katkılı PLA örneğin diğer kompozitlere göre termal dayanımı daha düşüktür. Dolayısıyla ağırlık kayıpları daha hızlı gerçekleşmiştir. SG içeren örneğe PEG katılması termal kararlılığı %7,8 oranında artırırken LEO içeren örneğe PEG katılması termal kararlılığı % 2 oranında azaltmıştır.

Şekil 4.13’te örneklere ait DTG spektrumları verilmiştir. 250-450 °C sıcaklıklar arasındaki DTG eğrileri incelendiğinde, kompozitlerin atık PLA’dan daha düşük sıcaklıklarda ayrıştığı ve eğrilerin tepe yüksekliklerinden görüldüğü üzere bozunma hızlarının, LEO hariç, daha yavaş olduğu görülmektedir. En yüksek pik noktası, kütle değişim hızının en büyük olduğu zamanı ve sıcaklığı göstermektedir. Eğrideki ikinci pik (Td) ikincil bozunma noktasını gösterdiğinden SG ve PEG dolgulu kompozitin Td değeri tabloda da belirtildiği üzere 406,4 °C’dir.



Şekil 4.13. DTG spektrumları

Şekil 4.14’de biyokompozit örneklerle ait ağırlık kaybına göre DTG spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.14. Ağırlık kaybına göre DTG spektrumları

4.4. Mekanik Özellikler

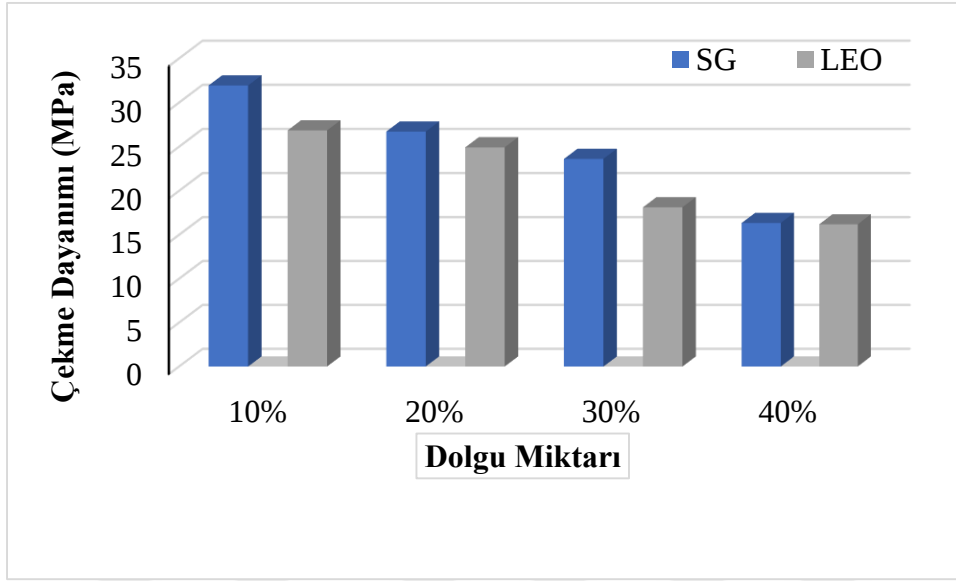
Örnek kodları belirtilen filmler için elastik modül (E), çekme dayanımı (σ_M) ve kopma uzaması (ϵ_B) değerleri atık PLA (aPLA) ile deniz çayı (SG) ve leonardit (LEO) kompozitlerin yüzde dolgu miktarı (%10-20-30-40) ve molekül ağırlığına göre plastikleştirici katkılarının (PEG-1500 ve PEG-6000) kodları Tablo 4.4'de verilmiştir.

Mekanik testlerde aPLA için ölçülen değerler PLA derecesine bağlı olarak 60–70 °C aralığında bir T_g ve 1500–2200 MPa elastik modülü karakteristik değerine uyumludur. Normal PLA'nın elastik modülü ve maksimum gerilme dayanımı yüksek olmasına karşın kopma uzaması değerinin düşük olması PLA polimerini sert, rijit ve kırılğan bir malzeme yapar (Tejada-Oliveros vd., 2021).

Tablo 4.5'te malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirmesi incelendiğinde örnek filmler olan PLA/SG40 ve PLA/LEO40, aPLA ile kıyaslandığında sırasıyla elastik modülünde %54,58 ve %60,34'e bir azalma gösterdiğinden LEO katkısı SG'ye göre polimerin rijitliğini daha çok düşürmüştür. Örnek filmin kopuncaya kadar dayanabildiği en yüksek değerlere bakıldığında sırasıyla %40'luk SG ve LEO katkılı filmlerin çekme dayanımı 16,35 ve 16,20 ile birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5. PLA ve biyokompozitlerinin mekanik özellikleri

Örnek Kodu	E Elastik Modül (MPa)	σ_M Çekme Dayanımı (MPa)	ϵ_B Kopma Uzaması (%)
aPLA	2028,93	64,94	6,26
aPLA/SG10	1396,74	31,94	2,54
aPLA/SG20	1432,17	26,72	2,20
aPLA/SG30	1582,14	23,62	1,74
aPLA/SG40	921,41	16,35	1,83
aPLA/SG20/6000PEG20	1257,75	24,55	2,75
aPLA/LEO20/6000PEG20	896,02	19,00	2,60
aPLA/SG20/1500PEG20	1060,23	17,70	2,31
aPLA/LEO10	1013,72	26,85	3,14
aPLA/LEO20	1055,39	24,93	3,09
aPLA/LEO30	780,11	18,14	2,99
aPLA/LEO40	804,61	16,20	2,64



Şekil 4.15. Kompozitlerin katkı yüzdelerine göre mukavemetleri

Şekil 4.15'te deniz çayı (SG) ve leonardit (LEO) yüzde dolgu miktarına göre çekme dayanımı değerleri verilmiştir. Her iki dolgu maddesinde de çekme dayanımı ilave miktarla azalmakta, bu da PLA filmlerin mukavemetini azaltmaktadır. Bunun nedeni dolgu maddesi partiküllerinin topaklaşarak matris yapıda boşluk oluşturduğu ve bu tür davranışlara neden olduğu rapor edilmiştir (Ahmed vd., 2020).

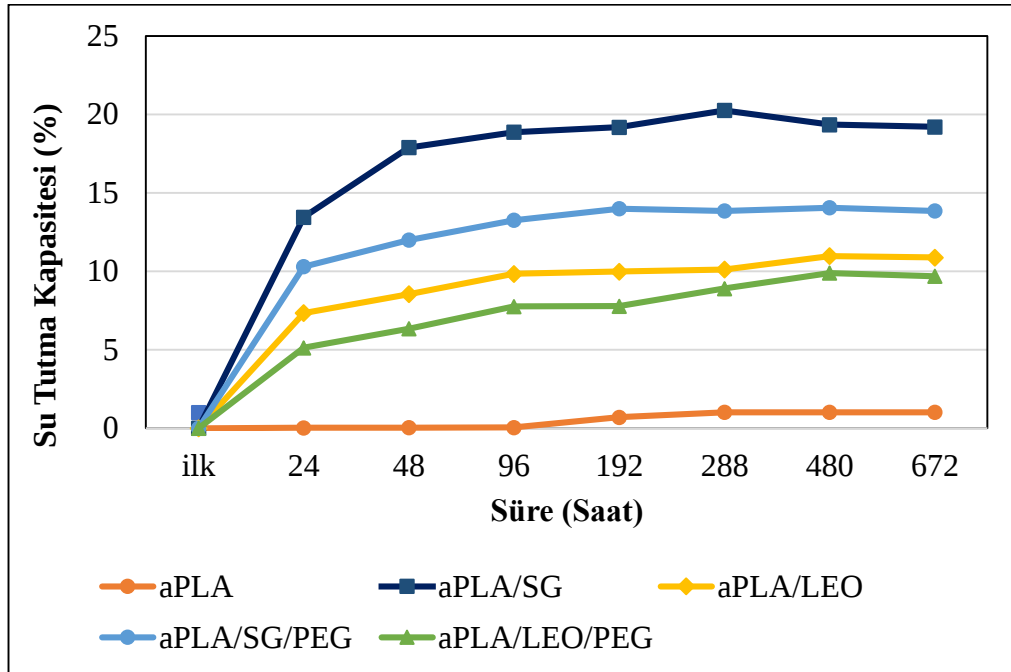
Polimer malzemelerin gerilim gevşemesi, yorulma vb. zamana bağlı özellikleri modellenirken bozunurlukları göz önünde bulundurulur. Çekme dayanımının azalması moleküler ağırlık azalmasıyla doğrudan ilişkilidir. SG'nin moleküler ağırlığının LEO'dan çok daha düşük olması ve biyobozunurluğunun çok daha fazla olması SG katkılı PLA filmlerin mukavemetini düşürülebilir (Glaskova-Kuzmina vd., 2021).

Bu nedenlere malç film sentezinde çözeltiden döküm tekniği kullanılması ve dolgu maddelerinin partikül boyutunun büyük olması ve dolayısıyla SEM analizlerinden de görüleceği üzere örneklerde oluşan gözenek boyutlarının ideal gözenek boyutlarından büyük olmasından dolayı boşluk oluşturmaya da neden olduğu söylenebilir. Böylece idealden daha büyük boyutta olan gözenekler, örneklerin mekanik değerlerinin düşmesine neden olmuş olabilir. Leonardit içeriğindeki hümkik asitlerin topraktaki veya matris malzemedeki yapılara bağlandığı, böylece tokluğu ve plastikliği artırdığı tespit edilmiştir (Yang & Antonietti, 2020).

4.5. Su Tutma Özellikleri

Nem veya su, kompozit polimerlerin hidrofilik bileşenlerini etkiler. Su taşınımı, (i) polimer zincirleri arasındaki mikro boşluklar yoluyla difüzyon, (ii) arayüzlere kılcal taşıma ve (iii) hidrofilik bileşenlerin şişmesinin neden olduğu mikro boşluklar yoluyla taşıma olarak üç mekanizma tarafından yönetilir (Glaskova-Kuzmina vd., 2021). Suyun difüzyonu ve enzimatik bozunması öncelikle PLA'nın amorf kısımlarında gerçekleşir. Su molekülleri amorf bölgelerden kolayca yayılır (Brdlík vd., 2023).

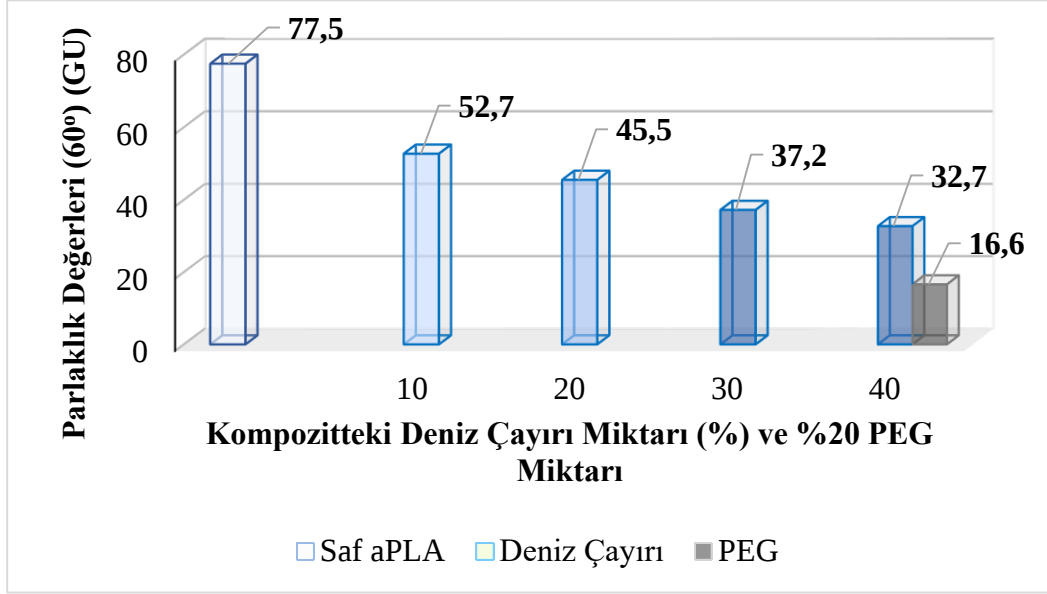
Su, birçok malzemede boyut değişikliğiyle beraber mekanik özellikleri azaltır. Hidrofilik katkı maddeleri su ile birleştiğinde şişer. Böylece kompozit filmler daha fazla su emer ve malzemenin biyolojik olarak parçalanabilirlik davranışını geliştirir. Su, biyolojik bozunmayı artıran amorf bölgeyi veya oksijen türlerinin varlığını artırarak hidrofilikliğini geliştirir. SG ve SG/PEG içeren örneklerde deniz çayırının hidrofilik yapısından dolayı en yüksek oranda şiştiği grafikte de görülmektedir. PLA'nın su emme kapasitesi literatürde verildiği gibi ihmal edilecek kadar çok az tespit edilmiştir. Yüksek su emiliminden dolayı SG ve SG/PEG içeren filmlerin 12 ay sonra hiç kalmaması bunu desteklemektedir (Aydın & Geyikçi, 2019). Su tutma özellikleri deneyinde örnekler 0,001 hassasiyetle tartılıp Şekil 4.16'daki grafik elde edilmiştir (Değerler 1×10^4 kat fazla olarak g olarak işlenmiştir).



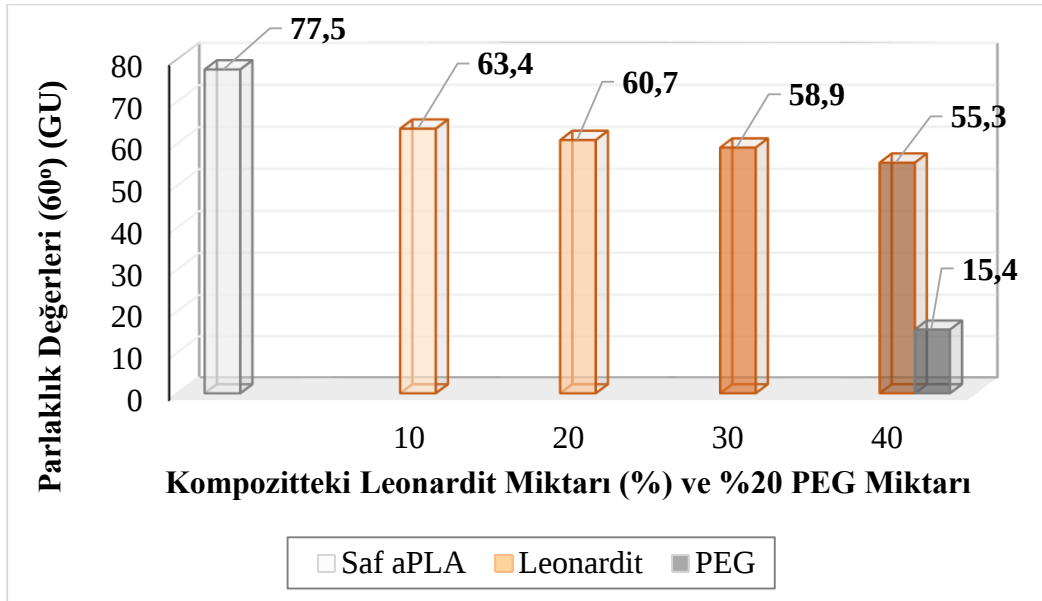
Şekil 4.16. Filmlerin su tutma kapasiteleri

4.6. Speküler Parlaklık Özellikleri

Ölçümlerde (ISO) 2813 standartına göre filmin parlak kısmının 7 farklı yerinden değerler alınarak standart sapması 5'ten küçük olacak şekilde ortalaması alınmıştır. Saf atık PLA ile katılan deniz çayırının yüzdesi ve % 20 PEG oranlarındaki parlaklık değeri Şekil 4.17'de, katılan leonardit yüzdesi ve % 20 PEG oranlarındaki parlaklık değeri Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.17. PLA, deniz çayırı yüzdeleri ve % 20 PEG ile parlaklık değerleri



Şekil 4.18. PLA, leonardit yüzdeleri ve % 20 PEG ile parlaklık değerleri

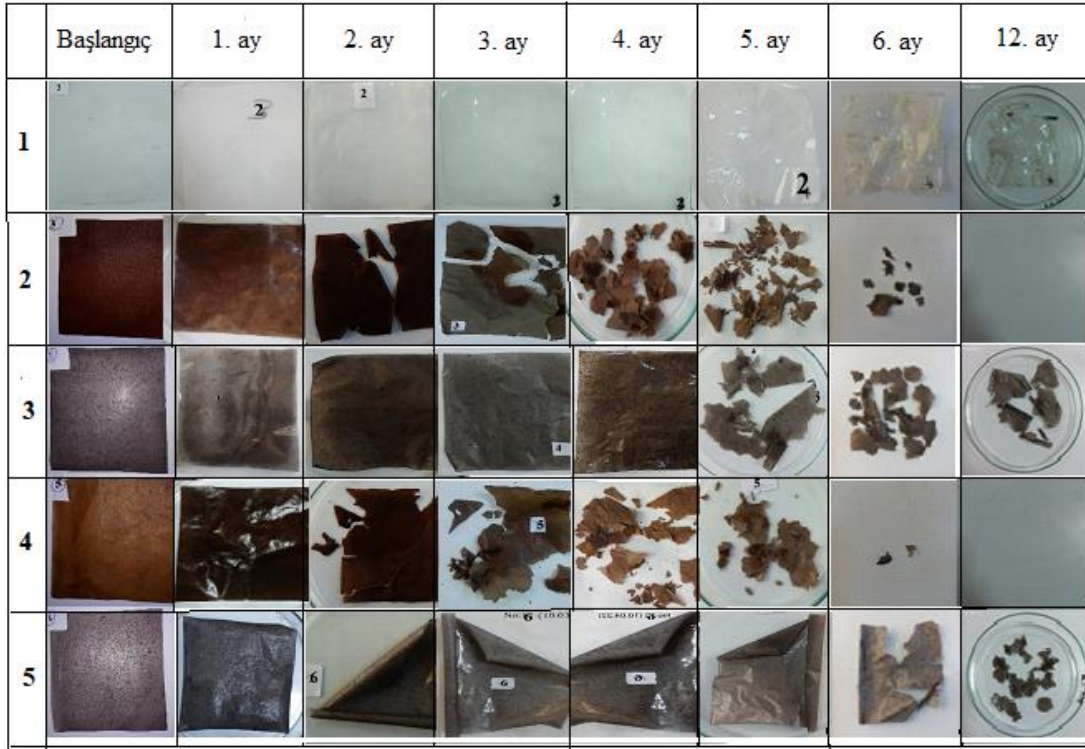
Speküler parlaklık değerleri incelendiğinde; en yüksek parlaklık değeri aPLA filmlere, en düşük parlaklık değeri ise PEG içeren biyokompozit filmlere ait olduğu görülmektedir. PEG plastikleştirici olarak şeffaf atık PL'ya deniz çayırı ile leonardit katkılı biyokompozit filmlere matlık vermiştir. PLA iyi film oluşturarak yüksek bir parlaklık değeri çıkarır. Atık PLA kompozitlerdeki deniz çayırı ve leonarditin yeterince karışmaması nedeniyle daha az parlaklık vermektedir. Matris içindeki partiküllerin rastgele düzensiz dağılımı olabilir. (Sundar vd., 2020).

Saf atık PLA filmlerin parlaklığının daha yüksek değeri, artan ışık yansımaya ve sonuç olarak topraktaki nemin depolanmasına olumlu bir katkı sağlayabilir. Biyokompozit filmler ise düşük yansıtma sonucu Güneş ışınlarını tutarak malç filmde enerji birikimine (sıcaklık artışı) neden olabilir. Böylece kompozit içeriğindeki dolgu maddelerinin daha hızlı bozunup PLA'nın biyobozunurluğunu artırabilir (Stachowiak vd., 2022).

4.7. Biyobozunurluk Özellikleri

Toprağa gömülen örnek filmlerdeki değişikliklerini anlamak ve karşılaştırmak için filmler bir ön test olarak fiziksel gözle incelendi. Çevresel ve kompost toprak koşullarına bağlı olarak atık PLA filmin ilk 6 ayı boyunca yüzey dokusunda gözle görülecek bir bozunmaya uğramadığı, sonraki aylarda sadece hafif çatlamlar olduğu son iki ayda farkedilecek parçalanma olduğu gözlemlendi. Film yüzeyinde bozunmaya dair bir doku deformasyonu olmadığı manuel gözlemlerle tespit edildi.

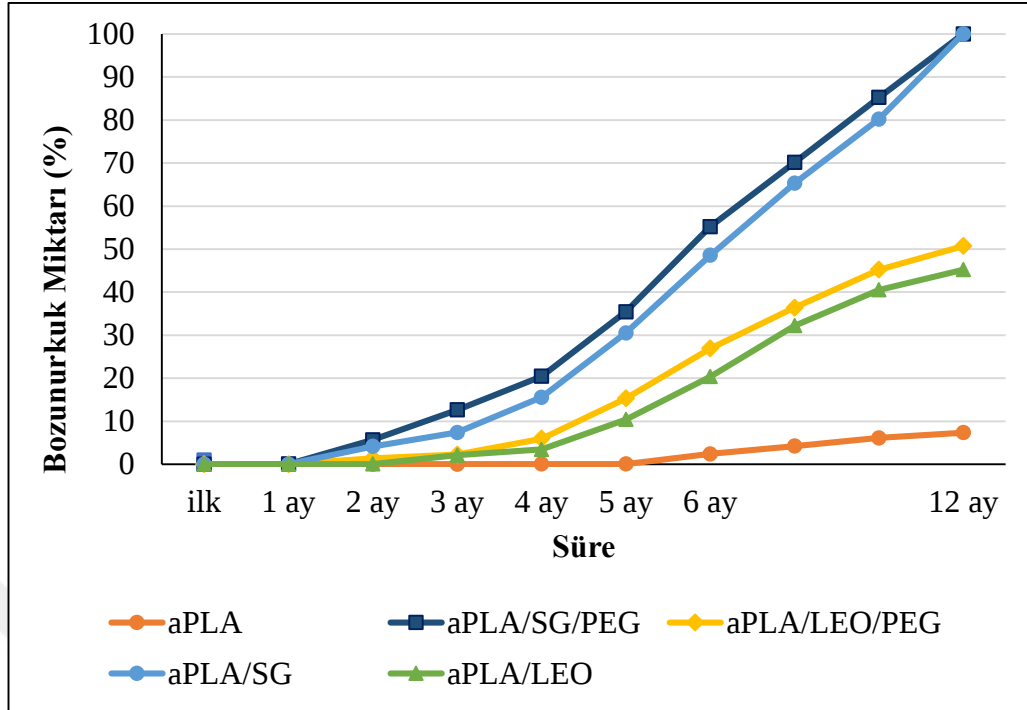
Şekil 4.19'da aylara göre örneklerin bozunma fotoğrafları verilmiştir. (x) ekseninde numaralardan (1) atık PLA, (2) %40 deniz çayırılı, (3) %40 leonarditli, (4) %40 deniz çayırılı ve %20 PEG'li, (5) %40 leonarditli ve %20 PEG'li atık PLA örnekleri görülmektedir. (y) ekseninde, 0 ilk durum olacak şekilde aylar belirtilmiştir.



Şekil 4.19. Aylara göre örneklerin bozunma fotoğrafları

Sırasıyla deniz çayırı ve PEG içeren biyokompozit malç fimlerde ilk 6 ay boyunca bozunma, filmlerde kırılma parçalanma olduğu şeklinde görüldü. Sonraki aylarda bozunma aşamalı olarak diğer kompozitlere göre fazla olduğu ve 12 ay sonunda örnek film kalmadığı gözlemlendi. Sırasıyla leonardit ve PEG içeren biyokompozit malç fimlerde ilk 6 ay boyunca bozunma, filmlerde kırılma parçalanma şeklinde olduğu ancak deniz çayırı kompozit filmlere göre daha az olduğu görüldü. Sonraki aylarda bozunmanın aşamalı olarak gözle görülür şekilde daha fazla olduğu ve 12 ay sonunda filmlerin yaklaşık yarıya yakınının bozunduğu gözlemlendi.

Bir yıl boyunca atık PLA (aPLA) ile sırasıyla PEG'siz deniz çayırı (aPLA/SG), leonardit (aPLA/LEO) ve PEG'li (aPLA/SG/PEG), leonardit (aPLA/LEO/PEG) kompozit film örneklerin 1 yıl boyunca bozunma yüzde değerleri Şekil 4.20'de gösterilmiştir. PLA'nın biyobozunurluğunun normal şartlar altında düşük olduğu bilinmektedir. PLA hidrofobiktir ve %0,5'lik ortam koşulunun ötesinde su emmez. aPLA 12 ay boyunca düzenli sulanan saksıda nemli toprak altında beklese de yeterince bozunmaması su tutma test sonuçlarında da verilmiştir.



Şekil 4.20. Filmlerin bir yıl boyunca toprakta biyobozunma yüzdeleri

PLA, karbonil içeren ester bağları nedeniyle nemli ortamlarda biyobozunmaya uğrar. PLA'nın hidroliz sonucu doğadaki biyobozunma süresi 6 ay ila 2 yıl arasında değişmektedir (Gois vd., 2018). Polimer bozunması fiziksel olarak yüzeyde olması, matris içine göre heterojen bozunma olarak sınıflandırılmaktadır. PLA'nın biyobozunurluğu oksidasyon, hidroliz, enzimoliz gibi doğadaki bir dizi faktör ester bağlarının kırılması sonucu gerçekleşir (He vd., 2016). Süreçte mikrobiyal bozunma faaliyetleriyle PLA deniz çayırı biyokompozitleri karbondioksit ve azot çeşitli gazlara, su ve biyokütle gibi yapılara ayrılmış olduğu söylenebilir (Ullah vd., 2022). PLA ve kompozit filmlerini içeren saksıların bozunma süresi boyunca ölçümleme koşullarına ait meteorolojik veriler Tablo 3.5'te gösterilmiştir. Filmlerin toprağa bırakıldığı yılın ilk 3 ay ortam sıcaklığı yaklaşık 7 °C idi. Bozunmanın ilk başladığı 3 ay yaklaşık 16 °C ve bozunmanın görece yükseğe çıktığı yaz aylarında yaklaşık 25 °C idi. Genel olarak daha yüksek sıcaklık daha çok toprak ısınmasını o da daha fazla mikroorganizma aktivitesini getireceğinden aerobik koşullarda daha hızlı biyobozunma beklenebilirdi. Topraktaki compost yapıda daha yüksek sıcaklıklar (60-70 °C), mikroorganizmaların metabolik hızını hızlandırmaya yardımcı olur. Böylece enzimatik süreç hızlanır ve biyobozunma süreci kolaylaşır (Madrid vd., 2022).



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 3B yazıcı atık filamentleri değerlendirilerek ileri dönüşüm örneği olarak kullanılmıştır. Çözeltiden döküm yöntemi ile atık PLA esaslı filmler hazırlanmıştır. PLA'nın biyobozunurluğu SG ve LEO dolguları ile iyileştirilmiştir. Dolgu içeren örneklerin mekanik ve termal özelliklerinde dolgu ve matriks arasında yeterli uyum olmadığından düşüş görülmüştür. LEO içeren kompozit filmlerin SEM görüntülerinden morfolojik özellikleri incelendiğinde 12 ay toprakta kalan örneklerin yüzeyinde derin çatlaklar görülmüştür. Ancak LEO içerikli filmlerin biyobozunurluk açısından SG içerikli filmlere göre daha geç bozunduğu gözlemlenmiştir. Bozunmanın artış hızı ortamın sıcaklık artışı nedeni ile 4. aydan itibaren yükselmiştir. TGA termogramları incelendiğinde bozunmadan kalan madde miktarı karmaşık yapısından dolayı en çok LEO katkılı filmlerde görülmüştür.

Bu yüksek lisans tez çalışmasını tamamlayıcı ve yeni araştırmalara ufuk açıcı öneriler aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- Çözeltiden döküm yönteminde kullanılan DCM yerine yeşil çözücü araştırılabilir.
- Kullanılan DCM çözelti kalıntısı kalıp kalmadığı analiz edilebilir.
- Ziraat mühendisleri ile ortak çalışılıp bitkilere özel bozunma süreci ve içerik toprak zenginleştirici katılarak malç filmlerin özellikleri geliştirilebilir.
- Atık PLA'nın toprak ve bitki için toksitesi ekolojik prosedürlere uygun testlerle tespit edilebilir.
- Atık PLA'ya yine atık olan SG katılmasıyla elde edilen malç filmlerin maliyet analizi yapıp ekolojik etkinliğine ek olarak ekonomik etkisi araştırılabilir.
- Fosil kaynaklı malç filmlerle biyobozunur malç filmlerin meta-analizi yapıp avantajları karşılaştırılabilir.



KAYNAKLAR

- Ahmed, W., Siraj, S., & Al-Marzouqi, A. H. (2020). 3d printing pla waste to produce ceramic based particulate reinforced composite using abundant silica-sand: Mechanical properties characterization. *Polymers*, 12(11), 2579.
- Aydın, B., & Geyikçi, F. (2019). Effect of silica obtained from rice husk on the structural and thermal properties of polylactic acid/polyethylene glycol films. *Mugla Journal of Science and Technology*, 5(2), 91-96.
- Boyacioglu, S., Kodal, M., & Ozkoc, G. (2020). A comprehensive study on shape memory behavior of PEG plasticized PLA/TPU bio-blends. *European Polymer Journal*, 122, 109372.
- Brdlík, P., Novák, J., Borůvka, M., Běhálek, L., & Lenfeld, P. (2023). The Influence of Plasticizers and Accelerated Ageing on Biodegradation of PLA under Controlled Composting Conditions. *Polymers*, 15(1), 140.
- Chen, J., Spear, S. K., Huddleston, J. G., & Rogers, R. D. (2005). Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media. *Green Chemistry*, 7(2), 64-82.
- Dahl, M., Bergman, S., Björk, M., Diaz-Almela, E., Granberg, M., Gullström, M., ... & Mateo, M. Á. (2021). A temporal record of microplastic pollution in Mediterranean seagrass soils. *Environmental Pollution*, 273, 116451.
- Dharmalingam, S., Hayes, D. G., Wadsworth, L. C., Dunlap, R. N., DeBruyn, J. M., Lee, J., & Wszelaki, A. L. (2015). Soil degradation of polylactic acid/polyhydroxyalkanoate-based nonwoven mulches. *Journal of Polymers and the Environment*, 23(3), 302-315.
- Djukic-Vukovic, A., Mladenovic, D., Ivanovic, J., Pejin, J., & Mojovic, L. (2019). Towards sustainability of lactic acid and poly-lactic acid polymers production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 108, 238-252.
- Fahim, I. S., Chbib, H., & Mahmoud, H. M. (2019). The synthesis, production & economic feasibility of manufacturing PLA from agricultural waste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 12, 100142
- Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 367-392.
- Finkenstadt, V. L., & Tisserat, B. (2010). Poly (lactic acid) and Osage Orange wood fiber composites for agricultural mulch films. *Industrial crops and products*, 31(2), 316-320.

- França, D. C., Almeida, T. G., Abels, G., Canedo, E. L., Carvalho, L. H., Wellen, R. M., ... & Koschek, K. (2019). Tailoring PBAT/PLA/Babassu films for suitability of agriculture mulch application. *Journal of Natural Fibers*, 16(7), 933-943.
- Gao, H., Yan, C., Liu, Q., Ding, W., Chen, B., & Li, Z. (2019). Effects of plastic mulching and plastic residue on agricultural production: A meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 651, 484-492.
- Gioia, C., Giacobazzi, G., Vannini, M., Totaro, G., Sisti, L., Colonna, M., ... & Celli, A. (2021). End of life of biodegradable plastics: composting versus Re/upcycling. *ChemSusChem*, 14(19), 4167-4175.
- Glaskova-Kuzmina, T., Starkova, O., Gaidukovs, S., Platnieks, O., & Gaidukova, G. (2021). Durability of biodegradable polymer nanocomposites. *Polymers*, 13(19), 3375.
- Goddard, J. M., & Hotchkiss, J. H. (2007). Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in polymer science*, 32(7), 698-725.
- Gois, G. D. S., Andrade, M. F. D., Garcia, S. M. S., Vinhas, G. M., Santos, A. S., Medeiros, E. S., ... & Almeida, Y. M. B. D. (2018). Soil biodegradation of PLA/CNW nanocomposites modified with ethylene oxide derivatives. *Materials Research*, 20, 899-904.
- Grube, M., Lin, J. G., Lee, P. H., & Kokorevicha, S. (2006). Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma*, 130(3-4), 324-333.
- Guerrero-León, B., Corbino, G., Dufresne, A., Errea, M. I., D'Accorso, N., & Garcia, N. L. (2021). Arapey sweet potato peel waste as renewable source of antioxidant: Extraction, nanoencapsulation and nanoadditive potential in films. *Journal of Polymer Research*, 28(1), 1-12.
- Guo, C., & Liu, X. (2022). Effect of soil mulching on agricultural greenhouse gas emissions in China: A meta-analysis. *PloS one*, 17(1), e0262120.
- He, H., Yoshida, S., Kawasaki, M., Karikomi, M., Kimura, T., & Maruo, S. (2016). Control of biodegradability of triple-mixed aliphatic polyester films with calcined calcium oxide fine powder. *Polymer Testing*, 56, 180-184.
- Jiang, J., Shi, K., Zhang, X., Yu, K., Zhang, H., He, J., ... & Liu, J. (2022). From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106867.

- Katsumata, H., Sada, M., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K., & Yobiko, Y. (2008). Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 137(2), 225-230.
- Kuivalainen, K. (2011). *Glossmeters for the measurement of gloss from flat and curved objects* (Doctoral dissertation, Ita-Suomen yliopisto).
- Kuqo, A., & Mai, C. (2021). Mechanical properties of lightweight gypsum composites comprised of seagrass *Posidonia oceanica* and pine (*Pinus sylvestris*) wood fibers. *Construction and Building Materials*, 282, 122714.
- Liu, L., Liu, L., Fishman, M. L., Hicks, K. B., & Liu, C. K. (2005). Biodegradable composites from sugar beet pulp and poly (lactic acid). *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(23), 9017-9022.
- Liu, D. Y., Yuan, X. W., Bhattacharyya, D., & Easteal, A. J. (2010). Characterisation of solution cast cellulose nanofibre-reinforced poly (lactic acid). *Express Polymer Letters*, 4(1), 26-31.
- Madrid, B., Zhang, H., Miles, C. A., Kraft, M., Griffin-LaHue, D., & Wasko DeVetter, L. (2022). Humic and Acetic Acids Have the Potential to Enhance Deterioration of Select Plastic Soil-Biodegradable Mulches in a Mediterranean Climate. *Agriculture*, 12(6), 865.
- Maga, D., Hiebel, M., & Thonemann, N. (2019). Life cycle assessment of recycling options for polylactic acid. *Resources, Conservation and Recycling*, 149, 86-96.
- Markowicz, F., & Szymańska-Pulikowska, A. (2021). Assessment of the Decomposition of Oxo-and Biodegradable Packaging Using FTIR Spectroscopy. *Materials*, 14(21), 6449.
- Mayanti, B., & Helo, P. (2022). Closed-loop supply chain potential of agricultural plastic waste: Economic and environmental assessment of bale wrap waste recycling in Finland. *International Journal of Production Economics*, 244, 108347.
- Meng, F., Yuan, G., Wei, J., Bi, D., & Wang, H. (2017). Leonardite-derived humic substances are great adsorbents for cadmium. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 23006-23014.
- Merino, D., Gutierrez, T. J., & Alvarez, V. A. (2019). Structural and thermal properties of agricultural mulch films based on native and oxidized corn starch nanocomposites. *Starch-Starke*, 71(7-8), 1800341.
- Moliner, C., Finocchio, E., Arato, E., Ramis, G., & Lagazzo, A. (2020). Influence of the degradation medium on water uptake, morphology, and chemical structure of poly (lactic acid)-sisal bio-composites. *Materials*, 13(18), 3974.

- Mosnackova, K., Slosar, M., Kollar, J., Janigova, I., Siskova, A., Chmela, S., ... & Mosnacek, J. (2019). Ageing of plasticized poly (lactic acid)/poly (3-hydroxybutyrate)/carbon black mulching films during one season of sweet pepper production. *European Polymer Journal*, 114, 81-89.
- Nakayama, N., & Hayashi, T. (2007). Preparation and characterization of poly (l-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polymer degradation and stability*, 92(7), 1255-1264.
- Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, 101(22), 8493-8501.
- Ning, R., Liang, J., Sun, Z., Liu, X., & Sun, W. (2021). Preparation and characterization of black biodegradable mulch films from multiple biomass materials. *Polymer Degradation and Stability*, 183, 109411.
- Ozuzun, S. & Uzal, B. (2021). Performance of leonardite humic acid as a novel superplasticizer in Portland cement systems. *Journal of Building Engineering*, 42, 103070.
- Palsikowski, P. A., Kuchnier, C. N., Pinheiro, I. F., & Morales, A. R. (2018). Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 330-341.
- Parida, M., Shajkumar, A., Mohanty, S., Biswal, M., & Nayak, S. K. (2022). Poly (lactic acid)(PLA)-based mulch films: evaluation of mechanical, thermal, barrier properties and aerobic biodegradation characteristics in real-time environment. *Polymer Bulletin*, 1-26.
- Purvis, B., Mao, Y., & Robinson, D. (2019). Three pillars of sustainability: in search of conceptual origins. *Sustainability Science*, 14(3), 681-695.
- Qi, X., Ren, Y., & Wang, X. (2017). New advances in the biodegradation of Poly (lactic) acid. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 117, 215-223.
- Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1504-1542.
- Roy, P. S., Garnier, G., Allais, F., & Saito, K. (2021). Strategic approach towards plastic waste valorization: challenges and promising chemical upcycling possibilities. *ChemSusChem*, 14(19), 4007-4027.
- Saçak, M. (1998). Polimer Kimyasına Giriş. *AÜ FF Döner Sermaya İşletmesi Yayınları*, 50.

- Santos de Souza, F., Gomes Barreto, A. P., & Macêdo, R. O. (2001). Characterization of starch pharmaceuticals by DSC coupled to a photovisual system. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 64(2), 739-743.
- Shestakova, M., & Sillanpaa, M. (2013). Removal of dichloromethane from ground and wastewater: A review. *Chemosphere*, 93(7), 1258-1267.
- Stachowiak, T., Postawa, P., Malińska, K., Drózd, D., & Pudełko, A. (2022). Comparison of Physical and Thermal Properties of Mulching Films Made of Different Polymeric Materials. *Materials*, 15(21), 7610.
- Sun, C., Wei, S., Tan, H., Huang, Y., & Zhang, Y. (2022). Progress in upcycling polylactic acid waste as an alternative carbon source: A review. *Chemical Engineering Journal*, 136881.
- Sundar, N., Keerthana, P., Kumar, S. A., Kumar, G. A., & Ghosh, S. (2020). Dual purpose, bio-based polylactic acid (PLA)-polycaprolactone (PCL) blends for coated abrasive and packaging industrial coating applications. *Journal of Polymer Research*, 27(12), 1-18.
- Tejada-Oliveros, R., Balart, R., Ivorra-Martinez, J., Gomez-Caturla, J., Montanes, N., & Quiles-Carrillo, L. (2021). Improvement of impact strength of polylactide blends with a thermoplastic elastomer compatibilized with biobased maleinized linseed oil for applications in rigid packaging. *Molecules*, 26(1), 240.
- Ullah, M. S., Yazıcı, N., Wis, A. A., Özkoç, G., & Kodal, M. (2022). A review on polyhedral oligomeric silsesquioxanes as a new multipurpose nanohybrid additive for poly (lactic acid) and poly (lactic acid) hybrid composites. *Polymer Composites*. 43(3), 1252-1281.
- Wang, X., Pan, H., Jia, S., Lu, Z., Han, L., & Zhang, H. (2022). Mechanical properties, thermal behavior, miscibility and light stability of the poly (butylene adipate-co-terephthalate)/poly (propylene carbonate)/polylactide mulch films. *Polymer Bulletin*, 1-17.
- Wei, J., Tu, C., Xia, F., Yang, L., Chen, Q., Chen, Y., ... & Bhatnagar, A. (2023). Enhanced removal of arsenic and cadmium from contaminated soils using a soluble humic substance coupled with chemical reductant. *Environmental Research*, 220, 115120.
- Yang, Y., Li, P., Jiao, J., Yang, Z., Lv, M., Li, Y., ... & Song, S. (2020). Renewable sourced biodegradable mulches and their environment impact. *Scientia Horticulturae*, 268, 109375.
- Yang, F., & Antonietti, M. (2020). Artificial humic acids: sustainable materials against climate change. *Advanced Science*, 7(5), 1902992.

- Yoruklu, H. C., Ozkaya, B., & Demir, A. (2022). Optimization of liquid fertilizer production from waste seaweed: A design of experiment based statistical approach. *Chemosphere*, 286, 131885.
- Yuniarto, K., Purwanto, Y. A., Purwanto, S., Welt, B. A., Purwadaria, H. K., & Sunarti, T. C. (2016). Infrared and Raman studies on polylactide acid and polyethylene glycol-400 blend. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1725, No. 1, p. 020101). AIP Publishing LLC.
- Zaaba, N. F. & Jaafar, M. (2020). A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. *Polymer Engineering & Science*, 60(9), 2061-2075.
- Zhu, X., Liu, J., Li, L., Zhen, G., Lu, X., Zhang, J., ... & Zhang, X. (2022). Prospects for humic acids treatment and recovery in wastewater: A review. *Chemosphere*, 137193.

ÖZGEÇMİŞ

Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 1998 mezunudur. 8 yıl özel ve kamu okullarında kimya ve fen-teknoloji öğretmenliği yaptı. MEB'e bağlı akademide idarecilik ve eğitmenlik yaptı. AB fonuyla yurtdışında çeşitli genç ve yetişkin eğitim programlarında bulundu. Çeşitli kişisel gelişim eğitimlerini tamamladı. Sosyal ve teknik projeler tasarlamakta, sempozyum ve panellerde “ekolojik ve sürdürülebilir yaşam, doğal-sentetik kozmetik ve temizlik kimyasalları, ürün güvenliği” konularında konuşmacı olmakta, televizyon, radyo, gazete ve dergilere röportaj vermekte, ulusal ve uluslararası projeler yapan STK'larda aktif görevlerde bulunmaktadır. Serbest ve ortaklı çalışmalarla kimya ve sürdürülebilir yaşamla ilgili atölyeler yapmaktadır. “Karartı” adlı kimyasalların savaşlarda kullanılmasını konu alan ve “Kimyasal ve Fiziksel Dezenfektanlar” adlı dezenfektanların doğru kullanımını konu alan kitapları yazmıştır.

DiĞER YAYIN VE ESERLER

Fatih KÜÇÜKUYSAL, Mithat ÇELEBİ; “Atık ve gübre özellikli doğal maddelerden biyobozunur malç film elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi”; Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2021)