



**ZONGULDAK  
KARAEMLAS  
ÜNİVERSİTESİ**

**Biyobozunur**

**Plastik Ambalaj Malzemeleri**

“Çerçeve Çalışması”

**Prof. Dr. Baki Hazer**

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Kimya Bölümü, 67100 Zonguldak.



## ÖZET

Biyobozunur veya organik plastikler, petrolden türetilen fosil yakıt plastiklerinden ziyade, bitkisel yağ, mısır nişastası, bezelye nişastası veya mikrobiyota gibi yenilenebilir biyokütle kaynaklarından türetilen plastiklerdir.

Biyobozunur plastik üretim ve kullanımı petrolden plastik (petroplastik) üretimine kıyasla daha sürdürülebilir bir faaliyet olarak görülmektedir, çünkü karbon kaynağı olarak fosil yakıta daha az dayanırken, biyobozduğunda da daha düşük, net yeni sera gazı emisyonuna neden olmaktadır. Petrolden türetilmiş, toprakta on yıllarca kalan plastiklerin neden olduğu tehlikeyi önemli ölçüde azaltmakta ve ambalaj teknolojisi ve endüstrisinde yeni bir dönem başlatmaktadırlar

## ÇERÇEVE:

Polistiren, polipropilen, polietilen, polimetilmetakrilat ve polivinil klorür gibi günlük yaşantımızda her alanda yaygın olarak kullanılan petrole dayalı bu sentetik plastikler **her yıl 250 milyon tondan fazla üretilmekte** ve özellikle bu miktarın yaklaşık olarak üçte biri ambalaj malzemesi olarak kullanımdan dolayı hemen atık olarak doğaya geriye dönmekte ve parçalanıp toprağa karışmaları on yıllar aldığı için canlı yaşamını olumsuz olarak etkilemektedir. Özellikle plastik poşetlerin çöp alanlarından veya bilinçsizce bırakıldığı çevreden rüzgârla uçarak veya akarsuyla sürüklenerek ortaya çıkan görüntü kirliliği ile beraber hemen her ortamda yaşam alanlarını kirletmektedir <sup>(Resim 1)</sup>.

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

Polietilen, polipropilen, polivinil klorür her yıl toplam olarak 250 milyon ton civarında üretilmekte ve bunların % 30 u paketleme malzemesi olarak kullanılıp hemen atık olarak çöp toplama alanlarında toplanmaktadır. Atık hale geldikten sonra bu polimer malzemenin toprakta fiziksel olarak doğal ortamda tamamen parçalanması 10 yılları aşkın bir süreyi bulmaktadır. Ticari polimerlerden plastik şişe malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılan polietilen tereftalatın daha kısa bir sürede tamamen parçalandığı bilinmektedir.



Resim 1. Zonguldak, Karadeniz Ereğli'de Yaraşlı barajından beslenen Gülüç Irmağı kıyısında sel suları ile taşınarak çalılara ve bir ağaca takılan güneş, ısı, ışık ve fiziksel sürtünme ile parçalanmış plastik torba atıkları (Kasım 2002). (Fotoğraf: Baki Hazer).

Ayrıca petrole bağımlılığı artırması nedeniyle de çevre kirliliğine yol açan sentetik ve biyobozunur olmayan bu plastiklerin yerine doğada çürüyen ve doğadan tekrar tekrar üretilebilen (yenilenebilir) kaynaklardan elde edilen biyolojik hammaddelere dayalı plastik malzemelere ihtiyaç büyük oranda artmaktadır. Hatta, Amerika ve Avrupa Birliği gibi gelişmiş ülkelerde toprakta çürüyebilen (biyobozunur) ambalaj malzemelerinin üretimi ve kullanımı zorunluluk halini almaya başlamıştır. Doğa kendi ürettiğini yine kendisi yok eder. Bu nedenle doğada üretilmiş olan doğal maddeler toprağa dönünce bir ile altı ay gibi kısa sürede çürüyüp toprağa karışmaktadır.

### **BIYOBOZUNUM:**

American Society for Testing Materials (ASTM) tarafında yapılan tanıma göre, **biyobozunur polimerler**, doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile **çözünebilen** polimerlere denir<sup>1</sup>. Yukarıda da sözü geçtiği gibi **biyobozunur polimerler** doğal olarak canlı organizma (hayvan, bitki, bakteri gibi) tarafından üretilen -selüloz, nişasta, deri, çitin, çitosan, bakteriyel polyester,.. yanında sentetik olarak üretilen ama biyobozunurluğu kanıtlanmış poli (laktik asit) (PLA), poli (e-kaprolakton) (PCL), poli (glikolik asit) (PGA) ancak biyolojik yolla bozunur. **Biyobozunmanın gerçekleşmesi için temel olarak üç ana koşulun sağlanması gerekir.** Bu koşullar **organizma, substrat ve çevre** etkisidir. Bunlardan herhangi biri sağlanamadığı zaman biyobozunma gerçekleşemez<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> (Narayan, R., Schaaf, K. 1992. *Plastics Subcommittee Establishing New Criteria for Materials Degradability*. ASTM Standardization News, July, pp. 23-26)

<sup>2</sup> (Kaplan, D.L., Mayer, J.M., Ball, D., McCassie, J., Allen, A.L. and Stenhouse, P., 1993 *Fundamentals of Biodegradable Polymers*, in: *Biodegradable Polymers and Packaging*. Ching, C., Kaplan, D.L., Thomas, E.L., eds. Technomic Publishing Company, Inc., Basel, pp. 1-42)



Polimerlerde bozunma hücre dışı ve hücre içi olmak üzere iki temel işleyiş üzerinden yürümektedir. Hücre dışı parçalanmada polimer, aerobik ya da anaerobik koşullarda mikroorganizmaların ürettiği endo ve ekzoenzimlerce katalizlenen biyokimyasal tepkimeler ile bozunmaya uğrar. Endoenzimler, polimer zincirinin iç kısımlarındaki tekrarlayan birimlerden başlayarak parçalar, bu polimerin molekül ağırlığında ani düşmeler gözlenir. Ekzoenzimler ise, polimer molekülünü uç birimlerinden başlayarak parçalar bunda ise bozunma yavaş ilerler<sup>3</sup>. Enzimler, karboksil (-COOH), hidroksil (-OH) ve amin(-NH<sub>2</sub>) gibi hidrofilik gruplar taşıyan yüksek molekül ağırlığına proteinlerdir<sup>4</sup>. Böylelikle, enzim etkisiyle polimer zincirindeki parçalanma çoğunlukla hidrolizlenme ya da yükseltgenme mekanizması üzerinden yürür. Bu tür bozunma için mikroorganizmaların, oksijen, nem ve minerallerin organizmaya göre sıcaklığı 20–60 °C arasında, pH'nın ise 5–8 arasında olması gerekmektedir<sup>5</sup>. Biyobozunmanın ikinci aşamasında ise, hücre içine girebilecek kadar küçülmüş oligomerler mineralize edilir. Mineralizasyon ile organizma enerji kazanırken CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, gibi gazlar, H<sub>2</sub>O, tuzlar, mineraller ile organik atıklar açığa çıkar. Bu durumda polietilenin fotolitik yollarla parçalanması Şekil 1' de görülen fiziksel bir parçalanma olup toprakta dağılıp gitmesini sağlayabilir. Ancak oligomerler basamağında bakteri tarafından yenerek CO<sub>2</sub> ve suya kadar yükseltgenme basamağına kadar uğratıldığına dair bilimsel bir veriye ulaşılamamıştır.

Bu tür plastiklerin parçalanması biyobozunmadan ziyade bir kimyasal reaksiyonun sonucudur. Ortaya çıkan parçacıklarsa doğada kalacaktır<sup>6</sup>. Parçalanma atık sorununa bir çözüm değil, daha çok gözle görülür kirleticilerin (plastik atık) gözle görülmez kirleticilere (parçacıklar) dönüştürülmesidir. Bu, genel olarak, plastik atık sorunu için uygun bir çözüm sayılmaz, çünkü atıkların çevreye atılması sonucu kirlilik şeklinde ortaya çıkan davranışsal sorun bu tür ürünlerle tetiklenebilir.<sup>7</sup>

Polimerlerin parçalanması üzerine mikroorganizmaların etkileri incelenmiş, polimerin molekül ağırlığı 5000g/mol'ün altına düştüğünde mikroorganizmalar tarafından yenebildiği bulunmuştur<sup>8</sup>. Bakteri ve mantar kolonilerin oluşabilmesi için, polimer üzerindeki yüzey gerilimi, yüzey bozukluğu, yüzey alanı, gözenek yapısı ve çevre koşullarının uygunluğu gerekir<sup>9</sup>.

<sup>3</sup> (Lenz RW, Adv. Polym. Sci. 1993, 107: 1)

<sup>4</sup> (Huang, J.C., Shetty, A.S., Wang, M.S. Adv. Polym. Technol., 1990, 10, 23-30)

<sup>5</sup> (Holmes 1988 Biologically Produced (R)-3-Hydroxy Alkanoate Polymers and Copolymers in Developments in Crystalline Polymers., ed. Basset, D.C. Applied Science, London, pp. 1-65.; Huang et al. 1990 Huang, J.C., Shetty, A.S. and Wang, M.S. (1990) Biodegradable Plastics: A Review. Adv. Polym. Technol., Vol. 10, pp. 23-30.)

<sup>6</sup> Narayan, Rahmani, Biodegradability - Sorting Facts and Claims, Bioplastics dergisi, Cilt 01/2009, sf. 29.

<sup>7</sup> Berlin, July 2009 - European Bioplastics e.V., Marienstr. 19/20, 10117 Berlin, Phone: +49 30 284 82 350 Fax: +49 30 284 84 359, info@european-bioplastics.org, www.european-bioplastics.org

<sup>8</sup> (Potts, J.E., 1984 Environmentally Degradable Plastics in Encyclopedia of Chemical Technology. ed. Grayson, M.V.E., John Wiley and Sons, New York, pp. 626–663.)

<sup>9</sup> (Holmes 1988 Biologically Produced (R)-3-Hydroxy Alkanoate Polymers and Copolymers in Developments in Crystalline Polymers. ed. Basset, D.C., Applied Science, London, pp. 1-65.; Galvin, T.J. 1990, PHBV Biodegradable Polyester in Degradable Materials: Perspectives, Issues and Opportunaties. eds. Barenberg, S.A., Brash, J.L., Narayan, R., Redpath, A.E., CRC Press, Fl., pp. 39-54)



## BIYO-ÇÖZÜNÜR PLASTİKLER:

Genel olarak doğal polimerleri kaynaklarına göre üç ana gruba ayırabiliriz. **Birinci grup bitkisel kaynaklı doğal polimerlerdir.** Polisakkaritlerden selüloz, nişasta, aljinat, agar, karraginan, çeşitli zamklar (guar), pektin bu grup içinde yer almaktadır. İkinci grup, hayvansal kaynaklı doğal polimerlerdir. Bu grupta olanlar ise polisakkarit orijinli olan kitin, kitosan, hyluronatları sıralarken, protein orijinli olanlara ise kollajen, albümin, fibronejen, kasein, resilin, ipek, elastin, soya, buğday gluteni ve yapıştırıcıları örnek olarak verilebilir. Mikrobik orijinli olanlar da bakteriyel polyesterler ve polisakkarit orijinli hyluronatlar örnek olarak verilebilir.

Bununla beraber doğal kaynaklardan insan eliyle üretilen ve aynı doğal polimerler gibi toprağa bırakılınca kısa zamanda çürüyebilen fakat buna ilaveten plastik malzemelerin gösterdiği üstün mekanik ve termal özelliklere dayalı çok önemli polimerlerden biri laktik asit polimeridir (PLA). Polimer bilim adamlarının halen başlıca tıbbi uygulamalar için biyo malzemeler üretiminde kullanmakta olduğu PLA, son yıllarda satış fiyatlarının aşağıya çekilmesiyle birlikte sıcaklığa dayanıklı, yüksek mukavemet direncine sahip petrole bağımlı olmayan ümit vadeden bir ambalaj malzemesi olarak çok hızlı bir şekilde öne çıkıyor<sup>10</sup>.

Bu cümleden olarak PLA artık biyobozunur plastik pazarında başlıca temel malzeme olarak ortaya çıkmaktadır. PLA, işleme kolaylığı, transparan, sert ve elastik oluşu nedeniyle ziraatte kullanılan film örtüleri, ambalaj malzemeleri, plastik torbalar, ofis ürünleri, tek kullanımlık çatal, tabak, bardak malzemeleri gibi birçok ürünün hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Toprakta biyobozunmanın yanında bu tür polimerlerin geri dönüşümü de ekonomik olmaktadır. Ancak polietilen, polipropilen, polivinil klorür gibi petrole dayalı ve biyobozunur olmayan polimerlerin atıkları geri toplanıp yeniden işlenip eşya haline getirilmesi esnasında polimer zincirinin parçalandığı, mekanik dayanımının düştüğü bilinen bir zayıf noktadır. Bunun için geri dönüşümden sonra üretilen eşyanın kalitesi düşer. Hâlbuki PLA'nın geri dönüşümünden sonra kolay bir hidroliz prosesi ile laktik asit monomerine dönüştürülüp yeniden orijinal PLA üretimi gerçekleştirilebildiğinden geridönüşümünün bu üstün özelliği de ortaya çıkmaktadır.

Bakteriyel polyesterler de şeker gibi doğada üretilebilen kaynağa dayalı biyobozunur polimer sınıfındadır. Bu polyester sınıfında poli (3-hidroksi butirat) (PHB) fermentörlerde şekerle beslenerek büyütülen *Ralstonia eutropha*'nın hücre içinde enerji deposu olarak biriktirilir. Bir iki gün gibi çok kısa bir sürede bakteri tarafından hücre içinde üretilen polyester çözücü ekstraksiyonu ile izole edilir. PHB de yüksek sıcaklığa dayalı yüksek mukavemete sahip doğrusal bir plastiktir<sup>11</sup>. PLA ve PHB'nin kimyasal formülleri aşağıdaki gibidir:

<sup>10</sup> (Ou X., Cakmak M. *Polymer* 2008, 49, 5344–5352; R. Ferreira, N. Pedrosa, I. M. Marrucho, Luís P. N. Rebelo, J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 588–590)

<sup>11</sup> (Hazer B., Steinbuchel A. *Appl. Microbiol. Biotech.* 2007, 74, 1-12)



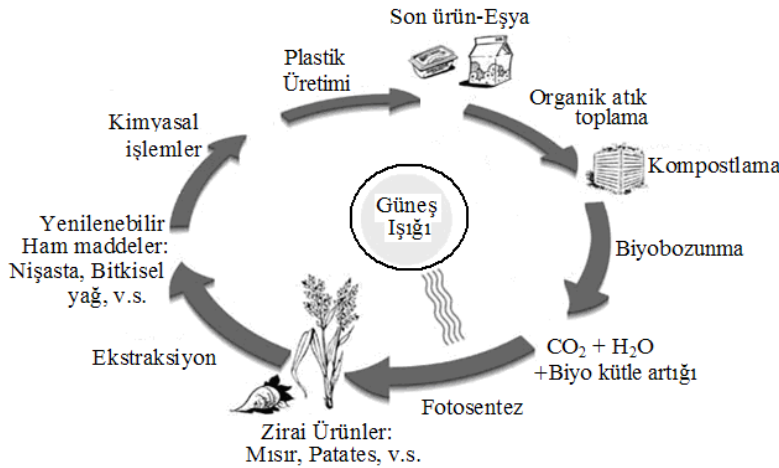
Şekil 2. PLA ve PHB nin kimyasal formülleri.

Doymamış bitkisel yağlar da plastik malzeme yapımı için düşük maliyetle polimerleştirilebilir. Hint yağı, keten tohumu yağı, soya yağı, susam yağı gibi doğal bitkilerden elde edilen doğal yağlar biyopolimer sentezi için uygun kaynaklardır. Özellikle soya yağının polimerleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır<sup>12</sup>. Bu yağların yapısında en çok trigliseritler bulunur. Trigliserit yağların çok çeşitli uygulama alanları olduğundan dolayı modifikasyonla fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirerek yeni polimerler elde edilir<sup>13</sup>.

PHB fiziksel karakteristikleri nedeniyle farklıdır. Erime noktası 170°C civarında, şeffaf bir film üretir ve kalıntı bırakmadan biyobozunur.

### SONUÇ:

Sonuç olarak, doğal polimerler (nişasta bazlı reçineler ve diğerleri) ve poli (laktik asit), poli (ε-kaprolakton) ve poli (glikolik asit) gibi sentetik polimerler **toprağa atık olarak bırakılınca bakteri tarafından salgılanan enzimlerle bozundurulur ve son ürün olarak zararsız ve çevre dostu küçük moleküllere, karbondioksit ve suya dönüştürülmektedir**. Bu da aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi doğal karbon çevrimini sağlamakta ve ekstra bir karbondioksit üretimi olmadığından global ısınmaya da sebep olmamaktadır.



*Kompostlanabilir biyobozunur paketleme malzemesinin doğal biyolojik çevrimi.*

Biyolojik plastikler düşük erime sıcaklıkları nedeniyle üretim aşamasında da daha az enerji sarfetmekte, daha az petrol kullanılmaktadır. Amerikan Novamont şirketinin en son yaptığı

<sup>12</sup> (Çakmaklı B., Hazer B., Tekin İ. Ö., Cömert F. B. *Biomacromolecules* 2005, 6, 1750-1758)

<sup>13</sup> (Hazer B., Hazer D. B., Çoban B. J. *Polym. Res.* 2010, 17:567-577)





## Biyobozunur Plastik Ambalaj Malzemeleri

Prof. Dr. Baki Hazer

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Kimya Bölümü, 67100 Zonguldak

açıklamada biyolojik plastik üretiminde geleneksel plastiğe oranla yaklaşık olarak % 65 oranında enerji tasarrufu sağlamaktadır.

Bunun dışındaki bugün yaygın olarak kullanılmakta olan polietilen gibi sentetik polimerlere bazı inorganik katkı maddeleri (mangan stearat gibi pro oksidanlar) karıştırılarak üretilen ambalaj malzemelerinin de hızlandırılmış oksidasyon yoluyla parçalandığı, bu küçük parçaların daha ileri oksidasyonla aldehit, keton, karboksilli asitler gibi küçük moleküllere parçalandığı bilinmektedir<sup>14</sup>. Daha sonra bu polimer parçaları ve küçük organik moleküllerin de biyoasimilasyonu öne sürülmekle birlikte pro-oksidan içeren polietilen filmlerin toprakta bulunan mantar ve bakterilerle biyobozunurluğunun ortaya konulması için daha geniş araştırma çalışmalarına ihtiyaç bulunduğu açıktır<sup>15</sup>.

05 Ocak 2011.

Prof. Dr. Baki Hazer  
Zonguldak Karaelmas Üniversitesi,  
Kimya Bölümü Başkanı 67100 Zonguldak

<sup>14</sup> (F. Khabbaz, A.-C. Albertsson, *Biomacromolecules* 2000, 1, 665-673)

<sup>15</sup> (A. Corti, S. Muniyasamy, M. Vitali, S. H. Imam, E. Chiellini, *Polym. Deg. Stab.* 2010, 95, 1106-1114)