

# Biyoplastikler

Günlük yaşamımızın vazgeçilmez malzemesi olan plastik, karşımıza çok çeşitli ürünler halinde çıkıyor ve bize konforlu bir yaşam sağlıyor. Genellikle sentetik polimerlerden hazırlanan plastik malzemeler ucuzluk, işlenebilme kolaylığı ve çeşitlilik gibi pek çok avantaja sahip. Ancak üretimlerinin başta petrol olmak üzere fosil yakıtlara bağımlı olması ve çevre kirliliğine yol açmaları önemli dezavantajları. Bu dezavantajlar biyoplastiklerin üretimini ve kullanımını gündeme getiriyor.



**P**lastik malzemeler polimer olarak adlandırılan ham maddelerin uygun yöntemlerle, (ısıtma, şekillendirme, üfleterek kalıplama, enjeksiyon kalıplama vb.) istenilen şekilde işlenmesi sonucunda üretiliyor. Polimerler ise çoğunlukla petrolden ve petrol kaynaklarından sentezleniyor. Ancak petrolün tükenen bir kaynak olması ve petrol rezervlerinin sınırlı olması plastik üretiminde önemli bir dar boğaz oluşturuyor. Üstelik petrol kökenli plastiklerin parçalanma süreçlerinin çok uzun olması nedeniyle doğada birikmesi, çevre kirliliğinin temel nedenlerinden biri. İşte bu problemlerin üstesinden gelebilmek için plastik üretiminde yeni kaynak arayışlarına gidildi. Son 20 yıldır yenilenebilir yani doğal kaynaklı polimerler, diğer bir deyişle biyo-kökenli polimerler plastik malzemelerin üretiminde ilgi odağı haline gelmiş durumda.

Doğal kaynaklı polimerleri doğada polimer halinde bulunanlar, doğal monomerlerden sentezlenenler ve bakteriyel polimerler olmak üzere üç ana grupta toplayabiliriz.



Nişasta ve selüloz doğal kaynaklı polimerlerin en önemli örnekleri olarak biliniyor. Şekerin mayalanmasıyla (fermentasyonu) üretilen biyo-kökenli laktid (yani laktik asit) monomerinin polimerizasyonu ile sentezlenen polilaktik asit (PLA) polimeri ise doğal monomerlerden sentezlenen polimerlerin en tipik örneği. Bakteriler tarafından sentezlenen bakteriyel polimerlere ise bakteriyel selüloz ve polihidroksialkonatlar (PHA) örnek olarak veriliyor.

## Dünden Bugüne Biyoplastikler

Biyoplastiklerin tarihi, petrokimyasal plastiklerin tarihinden daha geriye gidiyor. İlk doğal kaynaklı termoplastik 1860'ta üretilmiş olan "selüloid". Bu malzeme, selülozun kimyasal bir işlemle çözünmez hale getirilmesiyle hazırlanmış. Bu tarihten sonra çok sayıda biyo-kökenli plastiğin keşfine yönelik çalışmalar yapılmış ve patentler alınmış. Örneğin 1940'lı yıllarda biyo-kökenli etil alkolden (etanolden) suyun uzaklaştırılmasıyla etilen üretilmiş. Ancak 1930'lu ve 1940'lı yıllarda yapılan bu keşifler yalnızca laboratuvarlarda kalmış; 1950'li yıllarda ham petrol kullanılarak çok ucuza sentetik polimer üretimi yapılabildiği için de ticari kullanım bulamamış.

Son yirmi yılda biyoplastiklerde bir çığır açıldı ve çok sayıda yeni polimer geliştirildi, örneğin şekerden üretilen polilaktik asit. Günümüzün en önemli sorunlarından biri olan iklim değişikliği, fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve çevre duyarlılığının gelişmesi biyoplastiklerin önem kazanmasında etkin oldu.

Biyoplastikler henüz ticarileşme sürecinin başında. Çok az sayıda ürünün büyük ölçekli üretimi yapılıyor, pek çok ürün hâlâ ancak pilot ölçekte veya araştırma-geliştirme aşamasında üretiliyor. Doğal polimerlerden üretilen biyoplastikler, örneğin termoplastik nişasta ve polihidroksialkonatlar ticari öneme sahip biyoplastiklerden sadece birkaçı.

### Doğal polimerlerden üretilen biyoplastikler

Doğada çok miktarda polimer bulunur. Ağaçlar, yapraklar, meyveler, tohumlar, hayvan derisi ve kemikleri gibi pek çok doğal maddenin yapısında polimer var. Bu maddeler insanlar tarafından çok eski çağlardan beri çeşitli uygulamalarda kullanılmış. Bu polimerlerin en önemli avantajı çevreyle dost malzemeler olmalarıdır. Ancak doğal polimerlerin çoğunun suya çözünmesi, bu nedenle de doğada çok hızlı bozunmaları, uzun süreli kullanım gerektiren uygulamalar açısından önemli bir dezavantaj. Bu grubun iki üyesi en-



düstriyel açıdan önemli: Selüloz ve nişasta. Odundan elde edilen selüloz, polisakarit grubunda yer alan doğal bir polimer. Selülozun yapısal eksiklikleri, hidroksil gruplarının nitrolanması veya asetillenmesi gibi kimyasal işlemler ile gideriliyor. Bu işlemler sonucu hazırlanan ticari plastik malzemeler 1950'den beri esnek yapıli ambalaj malzemesi olarak kullanılıyor.





Mısır biyoplastik üretiminde önemli bir ham madde

### Termoplastik Nişasta

Nişasta günümüzde en yaygın olarak kullanılan biyobozunur (doğada parçalanabilen) polimerlerin başında geliyor. Tekerarlanan glikoz birimlerinden oluşan nişasta da selüloz gibi polisakkarit ailesinin bir üyesi. Sebzelede, örneğin patatesten ve mısırdaki kristaller halinde bulunan nişasta, suda kolaylıkla çözünmesi nedeniyle plastik malzeme üretiminde doğrudan kullanılamıyor. Ancak "termoplastik nişasta" olarak adlandırılan bir ürün haline getirildikten sonra plastik olarak kullanılabilir. Bu amaçla nişasta polietilen, polipropilen ve polistiren gibi bozunmayan sentetik polimerlerle ya da polivinilalkol, polikaprolakton gibi biyobozunur sentetik polimerlerle harmanlanır ve ardından ısıyla işlenip istenilen şekilde bir plastik malzemeye dönüştürülebilir. Polimerlere nişasta eklenmesinin nedeni, doğadaki bazı mikroorganizmaların bir glikoz polimeri olan nişastayı besin maddesi olarak kullanması ve plastik içerisindeki nişastaya ulaşabilmek için enzimler salgılayarak plastiği parçalamalarıdır. Böylelikle plastik malzeme doğada parçalanabilen bir ürün haline gelir. Ticari ölçekte üretilen nişasta katkı

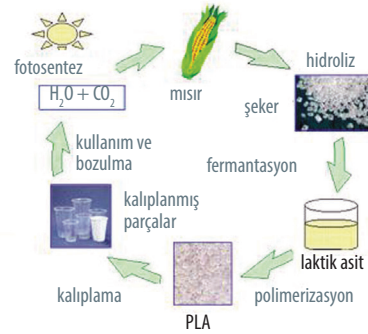


Biyoplastik bir şişenin doğada bozunması (biyobozunma)

lı polimerler her çeşit plastik işleme makinesi ile işlenerek, bir kez kullanılıp atılan ürünler imal edilebiliyor. Çevre kirliliğinin önlenmesini amaçlayan kanunların ve yönetmeliklerin yürürlüğe girmesiyle bu ürünlerin pazar payının daha da artacağı düşünülüyor.

### Bakteriler İş Başında: Polihidroksialkonatlar

Doğada çeşitli mikroorganizmalardan elde edilen özel bir polyester grubu vardır. Polihidroksi alkonatlar (PHA) olarak adlandırılan bu polimerler, uygun koşullar sağlandığında doğal ya da rekombinant mikroorganizmalar tarafından üretiliyor ve hücre içinde rezerv karbon kaynağı olarak depolanıyorlar. Uygun plastik işleme teknikleriyle istenilen şekle dönüştürülebilir ya da film şeklinde ve kaplama amaçlı olarak kullanılabilirler. Bu polimerler uzun süreli ilaç salım sistemleri ve ortopedik kullanımlar gibi çeşitli tıbbi uygulamalarda da tercih ediliyor. PHA'lar ticari plastiklerden farklı olarak, yenilenebilir kaynaklardan da üretiliyor.



Polilaktik asidin üretim süreci

Örneğin bitkilerden (çoğunlukla mısırdan) elde edilen şekerin mayalanmasıyla üretim gerçekleşiyor. PHA'lar çok çeşitli mikroorganizmalar tarafından parçalanabilir ya da sulu ortamda yapılarındaki ester bağlarının hidrolizi sonucunda bozunabilirler. PHA'lar yıllardır fermentasyonla endüstriyel ölçekte üretiliyor. Ticari olarak kozmetik ürün şişelerinde, kâğıt kaplamalarda ve tıbbi implantlarda kullanılıyorlar. Ancak satış fiyatlarının petrol temelli sentetik polimerlerden çok

daha yüksek oluşu kullanımına sınırlama getiriyor. Şimdilerde genetik teknolojinin devreye girmesiyle üretim maliyeti daha makul düzeye inebiliyor. Gelecekte genetiği değiştirilmiş bitkilerin yaygın kullanımıyla fiyatların daha da aşağıya çekileceği düşünülüyor.



Piyasadaki bazı cep telefonlarının kapakları (% 40 kadarı) mısır nişastasının fermentasyonu ile üretilen biyoplastik malzemeden yapılıyor.

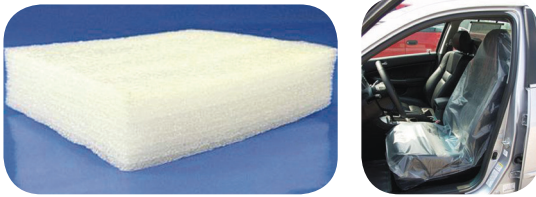
Toprak bakterilerinden doğal olarak üretilen PHA, toprağa maruz kaldığında bozunur. PHA, biyolojik olarak bozunmasına rağmen neme dirençlidir ve normal saklama koşullarında ve kullanım süresince kararlıdır. Biyobozunur ortam koşullarına (mikrobiyal etkinlik, sıcaklık, pH gibi) ve malzeme özelliklerine (kristallik, molekül ağırlığı, yüzey alanı gibi) bağlıdır. Biyolojik bozunma, mikroorganizmaların plastik yüzeyinde büyümeye başlaması ve salgıladıkları enzimlerle polimeri "hidroksi asit" olarak adlandırılan yapıya parçalamasıyla başlar. Daha sonra bu hidroksi asitler mikroorganizmalar tarafından karbon kaynağı olarak kullanılır. Bozunma ürünleri aerobik (oksijenli) ortamda karbondioksit ve su, anaerobik (oksijensiz) ortamda ise karbondioksit ve metandır. Biyobozunmanın en hızlı, nem oranının % 55, sıcaklığın ise 60°C olduğu ortamlarda gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu koşullarda 7 haftada malzemenin % 85'i yok olur. PHA'nın biyobozunması çeşitli sulu ortamlarda da incelenmiş. İsviçre'deki Lugano Gölü'nde yapılan deneylerde PHA bazlı plastik şişeler ve ambalaj filmleri belli derinliklere yerleştirilmiş. Plastik şişelerin parçalanması 5-10 yıl sürerken, PHA filmler 6°C'yi geçmeyen sıcaklıkta ve yüzeyden 20 cm derinlikte 254 günde tamamen bozunmuştur.

### Süt asidinden plastiğe: Polilaktik asit

Günümüzde ticari olarak en yüksek kapasitede üretilen biyo-kökenli polimer laktik asit monomerinin polimerleştirilmesiyle üretilen polilaktik asittir (PLA). Laktik asit ilk kez sütte bulunduğu için süt asidi olarak bilinir ve çeşitli şeker kaynaklarından elde edilen glikozun fermentasyonu ile üretilir. Günümüzde PLA üretiminin önde gelen şirketleri mısır, şeker kamışı ve patates nişastasını şeker kaynağı olarak kullanıyor. Gelecekte ise PLA üretimi için selülozik biyokütlenin kullanılması hedefleniyor.

Fermentasyon işleminde şekerdeki glikoz, "*Lactobacillus*" olarak adlandırılan bakteriler tarafından laktik asite dönüştürülüyor. Uygun *Lactobacillus* suşları kullanılarak laktik asitin izomerleri yani L (+) veya D (-) laktik asit üretiliyor. L-laktik asitin polimerizasyonu poliL-laktik asit (PLLA) olarak adlandırılan ürünü oluştururken, D-laktik asitin polimerizasyonu poliD-laktik asit (PDLA) üretiliyor. Ancak piyasadaki ticari PLA'nın büyük kısmı, % 95'ten çoğu L-laktik asitten, % 5'ten azı D-laktik asitten oluşan bir karışım ve tekstil uygulamalarında kullanılıyor. PLA ısı direncinin düşük olması nedeniyle yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılamıyor. Son zamanlarda gündeme gelen ısı direnci yüksek PLA'nın üretimi "sterokompleks teknoloji" ile yapılıyor. PLLA ve PDLA arasında sterokompleks oluşumu, L-laktid ve D-laktid monomerleri bir aradayken, genellikle bir katalizör varlığındaki polimerleşme tepkimesiyle gerçekleşir.

PLA'nın yaygın kullanımları paketleme (şişeler, gıda ambalaj malzemeleri, bardaklar ve saklama kapları), tekstil (giyim, mobilya tekstili) ve bebek bezleri olarak sıralanabilir. Isıl dayanımı yüksek PLA iplikler otomobil tekstillerinde, PLA köpükler ise yalıtım malzemesi olarak kullanılıyor.



### Biyo-kökenli polietilen (PE)

Biyo-kökenli polietilen (PE), biyo-kökenli etilenden üretilir. Etilen iki karbon ve dört hidrojen atomundan oluşmuş ve doymamış, yani karbon atomları arasında çift bağ bulduran bir hidrokarbondur (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Doğadaki pek çok bitki meyvesi olgunlaştığında etilen üretir. Endüstriyel olarak bi-

yo-kökenli etilen ise etanolden (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) kimyasal olarak suyun uzaklaştırılması ile üretilir. Biyo-kökenli PE'nin ticari pazara girişi yeni değil. 1970'lerde Hindistan etanolün küçük bir kısmını etilen üretiminde kullanmış. Fakat 1990'ların başında düşük petrol fiyatları nedeni ile biyo-kökenli etilen üretimini durdurmuş. Ancak küresel ısınma, sınırlı fosil yakıtlar ve 2009'daki ekonomik krize bağlı olarak artan petrol fiyatları nedeniyle, biyo-kökenli PE tekrar ilgi çekici hale gelmiş.

Günümüzde biyo-kökenli PE, en fazla miktarda şeker kamışından elde edilen etanolden üretiliyor. Hasat edilen şeker kamışı yıkıyor, ince parçalara ayrılıyor ve değirmenlerde öğütüldükten sonra esas ürün olarak şeker kamışı suyu, atık ürün olarak ise şeker kamışı küspesi elde ediliyor. Şeker kamışı suyu oksijensiz ortam koşullarında fermente edilerek etanole dönüşüyor. Etanol damıtma işlemiyle (distile edilerek) saflaştırılıyor ve 300-600°C sıcaklık aralığında, katalizör varlığında etanolden suyun uzaklaştırılmasıyla etilen üretiliyor. Etilen kimya endüstrisinin temel girdisidir. PE ise etilenden elde edilen en önemli ürün ve plastik ham maddesidir.

Biyo-kökenli PE de petrokimyasal PE gibi gıda ambalajları, kozmetik ve kişisel bakım ürünleri, otomobil aksesuarları ve oyuncaklar olmak üzere pek çok uygulamada kullanılıyor.

Sonuç olarak ham madde kaynaklarının sınırlı oluşu ve çevre kirliliğine yol açması gibi nedenlerle petrokimyasal plastiklerin yerini yakın bir gelecekte biyoplastiklerin alacağı düşünülüyor. Ancak bu noktada akıllara şöyle bir soru da geliyor: Dünyada ciddi boyutlara varan gıda sıkıntısı varken nişasta gibi besin maddelerinin plastik üretiminde kullanılması ne kadar doğru bir yaklaşım? Bu soruya cevap olarak zirai atıkların ve besin atıklarının biyo-kökenli polimer üretimi için kullanımı gündemde. Örneğin İtalya'da yürütülen bir projede, domates üretim/işleme atıklarından elde edilen polisakaritlerin biyoplastik üretiminde kullanılabilirliği araştırılıyor. Benzer projeler tüm dünyada yürütülmekle birlikte henüz ticari boyutta üretim aşamasına gelinmiş değil.



#### Kaynaklar

Gümüşderelioglu, M., "Polimer Bilim ve Teknolojisi", Ders Notları, Hacettepe Üniversitesi, 2012  
Shen, L., Worrell, E., Patel, M., "Present and Future Development in Plastics from Biomass", *Biofuels*,

*Bioproducts, Biorefining*, Sayı 4, s. 25-40, 2010.  
Gümüşderelioglu, M., Keşgin, D., "Çevreyle Dost Polimerler", *Bilim ve Teknik*, Sayı 438, s. 82-84, 2004.



Çeşitli biyoplastik malzemeler