



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN  
ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ PET ŞİŞE  
HAMMADDELERDEKİ SARARMANIN  
MEKANİK, KİMYASAL, OPTİK VE TERMAL  
ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ  
Süleyman ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim  
Dalı

Haziran-2024  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır

## TEZ KABUL VE ONAYI

Süleyman ÖZDEMİR tarafından hazırlanan “Geri Dönüştürülmüş Pet Şişe Hammaddelerdeki Sararmanın Mekanik, Kimyasal Optik Ve Termal Özelliklere Etkisinin İncelenmesi.” adlı tez çalışması. 28/06/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof.Dr. Mustafa ACARER

#### Danışman

Doç.Dr. Yasin Ramazan EKER

#### Üye

Dr. Öğ.Gör. Hakan Burak KARADAĞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../... /20.. gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY  
FBE Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Süleyman ÖZDEMİR

Tarih:

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ PET ŞİŞE HAMMADDELERDEKİ SARARMANIN MEKANİK, KİMYASAL OPTİK VE TERMAL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Süleyman ÖZDEMİR

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Metalurji Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER

2024, 61 Sayfa

Jüri

Doç.Dr. Yasin Ramazan EKER

Prof.Dr. Mustafa ACARER

Dr.Öğ.Gör. Hakan Burak KARADAĞ

PET şişeler dünyada en yaygın kullanılan ambalajlardan birisidir. Fakat faydalarının yanında doğaya kontrolsüzce karıştığında, çevreye, canlı sağlığına zararlı sonuçları da ortaya çıkmaktadır. Bu zararların giderilebilmesi için PET şişelerin geri dönüşümü her geçen gün önemini arttırmaktadır. Mekanik geri dönüşüm şişeden şişeye ve gıdaya uygun olarak geri dönüşüm uygulamaları arasında en maliyet etkin ve yaygın çözümdür. Fakat bu esnada karşılaşılan en yaygın problemlerden birisi malzemelerin sararmasıdır. Bu sararma fenomeninin malzemenin mekanik özellikleri ve nihai olarak da yine şişe olarak kullanılabilirliği üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda aynı IV değerine sahip fakat renk değerleri bakımından ayrışan mekanik olarak geri dönüştürülmüş rPET hammaddelerinin mekanik özellikleri arasında azalan yönlü bir ayırım bulunmuştur. Sonuç olarak geri dönüştürülmüş ve üzerinde sararma gözlemlenen PET malzemeleri endüstriyel üretimde kullanılabilirliği tavsiye edilebilir. Ancak çekme kuvvetlerine daha az maruz kalacak olan gıda dışı şişe, renkli PET levha, ve elyaf uygulamaları daha uygun olacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Geri Dönüşüm, Hammadde, Karbon Ayak İzi, PET, Sararma, Sürdürülebilirlik

## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

# **THE EFFECT OF YELLOWING ON THE MECHANICAL, CHEMICAL, OPTICAL AND THERMAL PROPERTIES OF RECYCLED PET BOTTLE RAW MATERIALS**

**Süleyman ÖZDEMİR**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN MECHANICAL ENGINEERING**

**Advisor: Assoc.Prof.Dr. Yasin Ramazan EKER**

**2024, 61 Pages**

**Jury**

**Assoc.Prof.Dr. Yasin Ramazan EKER**

**Prof.Dr. Mustafa ACARER**

**Dr.Hakan Burak KARADAĞ**

PET bottles are one of the most widely used packaging in the world. However, in addition to its benefits, when it mixes with nature uncontrollably, harmful consequences also occur for the environment and living health. In order to eliminate these damages, the recycling of PET bottles is increasing its importance day by day. Mechanical recycling is the most cost-effective solution among the methods of recycling PET for bottle to bottle and food grade applications. One of the most common problems encountered in the meantime is the yellowing of the materials. The effects of this yellowing phenomenon on the mechanical properties of the material and ultimately on its usability as a bottle again were examined. As a result of this study, a decreasing directional distinction was found between the mechanical properties of mechanically recycled rPET raw materials that have the same IV value but differ in terms of color values. As a result, the use of recycled and yellowing PET materials in industrial production can be recommended. However, non-food bottles, colored PET sheets, and fiber applications, which will be less exposed to tensile forces, will be more suitable.

**Keywords:** Carbon Footprint, PET, Raw Material, Recycling, Sustainability, Yellowing,

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının amacı günümüzde PET şişe geri dönüşümünde ortaya çıkan en yaygın sorunlardan birisi olan optik sararma probleminin malzemenin mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. En büyük amaç ve motivasyon ise Türkiye’de karbon ayak izinin azaltılmasına katkı sağlayacak şekilde geri dönüşüm proses geliştirme çalışmalarının sağlanabilmesi için bir literatür taraması yapmak ve test sonuçları ile birlikte sararma probleminin mekanik özellikleri hangi dereceye kadar etkilediğine ilişkin bir referans belgesi üretilmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışmada ve yüksek lisans sürecimde bana desteklerini esirgemeyen danışmanım Doç.Dr. Yasin Ramazan EKER’e, değerli hocam Dr.Ög.Gör. Hakan Burak KARADAĞ’a, bu yolculukta her zaman arkamda olan eşim Ebru ÖZDEMİR’e, geri dönüşüm proses bilgisi ve desteği için Burkasan Plastik Atık Yönetimi firması ve TÜDAM Derneği Yönetim Kurulu Başkanı Vedat KILIÇ Bey ve şirket Genel Müdürü Birhan DENKTAŞ Beylere, rPET hammadde tedarikleri ve test hizmetleri için Başatlı Boru Profil firmasına ve özellikle de Bayram Türközü Beyefendiye, orijinal PET hammadde desteği sağlayan Eskapet firmasına ve Levent TÜRKSEV Beyefendiye, Mekanik testlerin yapılmasında laboratuvarını ve tüm imkanlarını açan ve esirgemeyen MVS Sungrup firmasından özellikle firma sahibi Suhendam URBAY Hanımefendiye ayrıca test çalışmalarında yardımcı olan Samet AN Bey, Orkun ÇELİK Bey ve eski yol arkadaşım Murat UYGUN Beylere en derin ve kalbi duygularıyla teşekkürü bir borç bilirim.

Süleyman ÖZDEMİR  
KONYA-2024

# İÇİNDEKİLER

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ÖZET .....</b>  | <b>iv</b> |
| <b>ABSTRACT.....</b>   | <b>v</b>  |
| <b>ÖNSÖZ .....</b>   | <b>iv</b> |
| <b>İÇİNDEKİLER.....</b>  | <b>iv</b> |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>  | <b>vi</b> |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>   | <b>6</b>  |
| 2.1. PET nedir? Genel Bakış.....   | 6         |
| 2.1.1. Kimyasal Yapısı ve Sentezi .....                                      | 6         |
| 2.1.2. PET Termal Özellikleri.....   | 8         |
| 2.1.3. PET Mekanik Özellikleri .....   | 10        |
| 2.1.4. PET Kullanım Alanları ve buna bağlı olarak yapısal farklılıklar. .... | 11        |
| 2.2 Geri Dönüşüm.....  | 14        |
| 2.2.1 Geri Dönüşüm Nedir? .....  | 14        |
| 2.2.2 Neden Geri Dönüşüm Önemli?.....  | 14        |
| 2.2.3. Geri Dönüşüm Metotları .....  | 17        |
| 2.3 PET Şişelerin Geri Dönüşüm Yolculuğu ve Kullanılan Makineler.....        | 21        |
| 2.3.1 Atık Üreticileri Tarafından Atığın Kaynağında.....                     | 21        |
| 2.3.2 Atık Toplama Merkezlerinde .....                                       | 22        |
| 2.3.3 Geri Kazanım Tesislerinde .....  | 24        |
| 2.4. PET Şişelerin Kimyasal Geri Dönüşümü .....                              | 33        |
| 2.4.1 Hidroliz .....   | 33        |
| 2.4.2 Glikoliz .....   | 33        |
| 2.4.3 Aminoliz .....   | 34        |
| 2.4.5 Methanoliz .....   | 34        |
| 2.5. PET Şişelerin Mekanik Geri Dönüşümü .....                               | 35        |
| 2.5.1. Malzeme Hazırlığı ve Besleme.....                                     | 35        |
| 2.5.2. Ön Kurutma ve Kristalizasyon .....                                    | 35        |
| 2.5.3. Ekstrüzyon ve Filtrasyon .....  | 35        |
| 2.5.4. Vakum Gaz Alma (Degassing).....                                       | 35        |
| 2.5.5. Granülasyon (Pelletizasyon) .....                                     | 35        |
| 2.5.6. Katı Durum Polikondensasyonu (SSP).....                               | 35        |
| 2.5.7. Son Ürün Depolama ve Paketleme .....                                  | 36        |
| 2.5.8. Mekanik PET Şişe Geri Dönüşümünde Karşılaşılan Zorluklar.....         | 37        |
| 2.6 PET Geri Dönüşümünde Kullanılan Test Metotları ve Standartları.....      | 41        |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>  | <b>43</b> |
| 3.1. Malzemeler .....  | 43        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.2. Numune Hazırlama .....                    | 45        |
| 3.3. Karakterizasyon Metotları .....           | 46        |
| 3.3.1. Optik Testler .....                     | 46        |
| 3.3.2. Kimyasal Yapı Testleri .....            | 47        |
| 3.3.3. Mekanik Özellik Testleri .....          | 47        |
| 3.3.4. Termal Testler .....                    | 48        |
| 3.3.5. Termomekanik Testler .....              | 48        |
| <b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b> | <b>50</b> |
| 4.1. Optik Karakterizasyon .....               | 50        |
| 4.2. Kimyasal Bağ Yapıları.....                | 52        |
| 4.3. Mekanik Özellik Testleri .....            | 53        |
| 4.4. Termal Özellik Testleri.....              | 55        |
| 4.5. Termomekanik Testler .....                | 57        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>           | <b>59</b> |
| 5.1 Sonuçlar .....                             | 59        |
| 5.2 Öneriler .....                             | 60        |
| <b>6. KAYNAKLAR .....</b>                      | <b>62</b> |
| <b>EKLER .....</b>                             | <b>68</b> |
| 1.1 Genel.....                                 | 68        |
| 1.2 İlke .....                                 | 68        |
| 1.3 Kullanılacak Cihazlar .....                | 68        |
| 1.4 Prosedür .....                             | 69        |
| 1.5 Sonuçların ifadesi .....                   | 69        |
| 1.6 Fırın Testi:.....                          | 69        |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                          | <b>72</b> |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|                    |   |
|--------------------|---|
| $^{\circ}\text{C}$ | : Santigrad Derece                          |
| g                  | : gram                                      |
| mol                | : madde mol miktarı                         |
| %                  | : yüzde                                     |
| J                  | : joule                                     |
| Mpa                | : Mega Paskal                               |
| $^{\circ}\text{F}$ | : Fahrenheit Derece                         |
| $^{\circ}\text{K}$ | : Kelvin Derece                             |
| $L^*$              | : Aydınlık Değeri (Lightness)               |
| $a^*$              | : Kırmızı-Yeşil Renk Değeri                 |
| $b^*$              | : Sarı-Mavi Renk Değeri                     |
| $\Delta$           | : Delta                                     |
| $E_t$              | : Çekme Modülü                              |
| $\sigma_y$         | : Akma Dayanımı                             |
| $\varepsilon_y$    | : Akma Gerinimi                             |
| $\sigma_M$         | : Çekme Mukavemeti                          |
| $\sigma_b$         | : Kopma Gerilimi                            |
| $\varepsilon_{tb}$ | : Kopmada Nominal Gerinim                   |
| $T_g$              | : Camsı Geçiş Sıcaklığı                     |
| $T_m$              | : Erime Sıcaklığı                           |
| $L_c$              | : Zincir Uzunlukları                        |
| $L_c d^2$          | : Zincirler Arası Hacim                     |
| W                  | : Camsı Geçiş Sıcaklığı Aktivasyon Enerjisi |

### Kısaltmalar

|       |  |
|-------|--|
| PET   | : Polietilen Tereftalat                            |
| rPET  | : Geri Dönüştürülmüş Polietilen Tereftalat         |
| SSP   | : Katı Hal Polimerizasyonu                         |
| ATY   | : Atıktan Türetilmiş Yakıt                         |
| RDF   | : Residue Derived Fuel                             |
| IRENA | : Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı         |
| TPA   | : Tereftalik Asit                                  |
| DMT   | : Dimetil Tereftalat                               |
| BHET  | : Bihidroksitetil Tereftalat                       |
| EFSA  | : Avrupa Gıda Sağlığı Ajansı                       |
| FDA   | : Federal Gıda ve İlaç Derneği                     |
| IV    | : İntrinsik Viskozite                              |
| HDPE  | : Yüksek Yoğunluklu polietilen                     |
| PA    | : Poliamid   |
| PO    | : Poliolenin                                       |
| PVC   | : Polivinil klorür                                 |
| PS    | : Poli Stiren                                      |
| PP    | : Poli Propilen                                    |
| EVOH  | : Etilen Vinil Hidroksit                           |
| NIR   | : Yakın Kızılötesi (Near Infrared)                 |
| ppm   | : Milyonda parçacık miktarı (Particle Per Million) |

DMA : Dinamik Mekanik Analiz  
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre  
TGA : Termogravimetrik Analiz  
FT-IR : Fourier DönüŖümlü Kızılötesi Spektroskopisi



## 1. GİRİŞ

Günümüzün en önemli sorunlarının başında artan dünya nüfusu ve tüketim, azalan doğal kaynaklar bunlara bağlı olarak oluşan çevre kirliliği sonucu bozulan dünya dengesi gelmektedir. Çevre kirliliğine neden olan en önemli faktörün ise gelişen petrokimya endüstrisinin yardımı ile maliyetleri giderek düşen plastik tek kullanımlık ambalajların önu alınamaz bir şekilde hızla artan kullanımı ve doğaya kontrolsüz bir biçimde karışmasıdır. Buna bağlı olarak ortaya çıkan çevre kirliliği ve mikro plastikler sorunu denizlerde ve karada doğal canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir.

Yakın dönemde son dört yüzyıl içerisinde insanlık tarım toplumundan sanayi toplumuna oradan da bilgi toplumuna doğru hızlı bir geçiş yapmıştır. Bu gelişmelerde ana itici faktörler daha fazla üretim yapılması ve bunu destekleyecek şekilde daha fazla tüketimin önünün açılması olmuştur. Fakat özellikle 20. yüzyılın son kısmında artık dünya kaynaklarının ve doğa dengesinin “üret-kullan-at-yenisini üret” mantığında olan doğrusal ekonomi modeli ile daha fazla devam edemeyeceği anlaşılmıştır. Bu kapsamda “sürdürülebilirlik” ve geri dönüşüm yüzyılı en önemli gündem maddelerinden birisi haline gelmiştir.

Gelişmeler göstermektedir ki bilgi toplumunu yaşayan insanlığın 21. yüzyılın kalan kısmında en çok ilerleme kaydedecek endüstriyel sektörlerinden birisi bilişim ve yapay zekâ olacaktır. Temelde soyut alanda olacak olan bu ilerlemeyi somut anlamda destekleyecek ve takip edecek en önemli endüstri ise hiç kuşkusuz geri dönüşüm ve yeşil enerji sektörleri olacaktır.

Güncel olarak da en çok maruz kaldığımız ve artarak kalmaya devam edeceğimiz konuların başında sürdürülebilir üretim, geri dönüşüm ve mikro plastikler sorunu gelmektedir. Üretilen her plastik ürünün en nihayetinde yeniden geri dönüştürülmesi ve hammadde olarak kullanılması çok büyük öneme haiz olacaktır.

Her yıl dünya genelinde milyonlarca ton plastik ambalaj atığı düzensiz bir biçimde doğaya karışmaktadır. Farklı türlerdeki plastiklerin doğada kaybolması için gereken süre 1000 yılı bulabilirken özellikle dünya genelinde en yaygın kullanılan plastik ambalaj olan PET şişeler için bu süre yaklaşık 400 yıldır. (Dey, Veerendra, Babu, & Manoj, 2024)

Dünya genelinde 2023 yılında üretilen plastik şişe sayısı 550 milyar adettir. Bu ise toplamda 55 milyon ton PET şişe atığına tekabül etmektedir. (Gracida, Xu, & Benavides, 2023). Bu denli fazla olan PET şişe üretimi sonucunda olması gerektiği şekilde toplanıp geri dönüştürülmeyen PET şişeler doğada toprağa, akarsulara, göllere,

denizlere ve okyanuslara karışmaktadır. Bunun neticesinde de bu plastiklerin zamanla yaşadığı yüzeysel aşınma nedeniyle oluşan mikro plastikler hızla doğaya karışmakta ve doğal hayatı olumsuz yönde etkilemektedir.

Genel bilinen adı ile plastiklerin teknik adı ile ise polimerlerin üretimi ve kullanımı kadar üretilen bu polimerlerin işlenmesi ve geri dönüştürülmesi de önemlidir. Ancak geri dönüşümün çok yavaş ilerlemesi, çevresel ve ekolojik denge açısından sorun olmaktadır. Her yıl yüz milyonlarca ton kullanılmış polimer atığı çevreye karışmaktadır. Birikimlerinin bir sonucu olarak, maliyetler ve çevreye verilen zarar giderek artmaktadır. (Zia, Bhatti, & Bhatti, 2007)

Bu kadar plastiğin doğaya karışmasının sebebi olan geri dönüşüm oranlarının düşüklüğüne sebep olan bazı faktörler vardır. Örneğin metallerin veya seramiklerin geri dönüşümünün aksine, polimerlerin geri dönüşüm işlemleri sırasında bazı özellikler kaybolmaktadır.

Endüstride en yaygın kullanılan termoplastik polyesterlerden biri, polyester grubundan en önemli termoplastiklerden biri olan PET'tir. Üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde, yiyecek ve içecek ambalajlarında muazzam uygulamalara sahiptir. Yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılığı sayesinde gıda ambalajlarında ve içecek şişelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında da polyester olarak tekstil sektöründe kıyafet ve ısı bariyeri sağlayan elyaf olarak kullanımı mevcuttur. (Harris, Wise T., & Gallegher, 2001)

Biriken PET atık miktarını azaltmanın yollarından biri de atıkların geri dönüştürülmesi ve sanayide yeniden kullanımının sağlanmasıdır. (Kale, Kijchavengkul, Auras, & Rubino, 2007)

Yoğun tüketiminin yanında PET, geri dönüşüm ve yeniden kullanım için çok uygun bir polimerdir. Geniş kullanım alanı PET şişelerin geri dönüşüm sonrasında birbirinden çok farklı sektörlerde değerlendirilebilmesini mümkün kılmaktadır. Geri dönüşümün kalitesi ne kadar artarsa yeniden şişe üretiminde kullanım şansı ve döngüsellik artarken bu kalite azaldıkça daha alt düzey ürünlere dönüşüm gerçekleşmektedir. (Scheirs & Kaminsky, Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics, 2006). Her ne kadar doğaya karışmak yerine yeniden değerlendirilmesi PET şişe geri dönüşümünün önemini ve çeşitliliğini ortaya koysa da burada asıl olan şişeden şişeye geri dönüşüm yaparak en az 7-8 döngü olacak şekilde PET şişe üretiminde geri dönüştürülmüş hammadde kullanımı olmalıdır. (Guclu, Alkan, Özdemir, & Ghabandari, 2022)

Kalite azaldıkça PET şişelerin kullanım alanları sırasıyla şu şekilde değişmektedir:

1. Yeniden şişe üretimi
2. Termoform esnek ambalaj üretimi
3. Tekstil polyester rejenere iplik üretimi
4. Tekstil kesik elyaf üretimi
5. Ambalaj şeridi üretimi
6. Yakma tesislerinde enerji geri dönüşümü (Malik, Kumar, Shrivastava, & Ghosh, 2017)

Burada dikkat edilmesi gereken husus teknik olarak doğaya karışımı engellense de enerji geri dönüşümünün aslında tam anlamı ile yeniden kullanım odaklı olmadığı açıktır ve son çare olarak uygulanmaktadır. Birçok çalışmada başarılı bir şekilde geri dönüştürülmüş ve minimum ambalaj şeridinde kullanılacak kalitede PET elde edilmiştir. Sanayide kullanılmak üzere belirlenen kriterler (Tablo 1.1) sağlandığı takdirde geri dönüştürülme devam etmektedir. Bu özellikler, geri dönüştürülmüş PET şişe fleklerinde aranan kabul edilebilir kontaminasyon oranları ve fiziksel özellikleri içerir.

**Çizelge 1.1:** Geri dönüştürülmüş PET kullanımı için minimum gereksinimler (Malik, Kumar, Shrivastava, & Ghosh, 2017)

| Özellik                   | Değer            |
|---------------------------|------------------|
| Viskozite (IV) [ $\eta$ ] | >0,7 dL.g-1      |
| Erime Sıcaklığı $T_e$     | >240 °C          |
| Nem içeriği               | <0.02 ağırlıkça% |
| Renk içeriği              | <10 ppm          |
| Sararma endeksi           | < 20             |
| Metal içeriği             | < 3 ppm          |
| PVC içeriği               | < 50 ppm         |
| Poliolefin içeriği        | <10 ppm          |

Geri dönüşüm sürecinde PET'in özelliklerinde birtakım değişiklikler meydana gelir. Termal, mekanik ve görsel özelliklerde meydana gelen bozunmalar genellikle PET şişelerin geri dönüşüm işlemi sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında belirgin şekilde ortaya çıkacaktır. Bu reaksiyonların arkasında yatan ana sebep, geri dönüşüm prosesi öncesi ve sırasında PET'in yapısına karışan ve ayrıştırılamayan kontaminasyonlardır. Sonuç olarak bu kalite düşüklüğü molekül ağırlığının azalmasına neden olacağından, içsel viskozite (IV) de buna bağlı olarak azalacaktır. Bu azalma da PET şişenin tekrardan şişeye geri dönüşümünü net olarak etkileyecektir. İlave olarak da

gıdaya temasa uygun PET şişe geri dönüşümünde önemli olan uçucu maddeler varlığı ve asetaldehit kontaminasyonu gözlemlenebilmektedir.

Bu tez çalışmasında PET şişelerin mekanik geri dönüşümü esnasında meydana gelen sararma fenomeninin rPET granüllerin mekanik, termal ve reolojik özellikleri üzerine etkisi orijinal PET granül, kalite standartlarına uygun gıdaya uygun PET granül ve sararma nedeniyle değer dışı kalmış üretim firesi rPET granüller karşılaştırılarak incelenmiştir. Buradaki amaç görsel kalite düşüklüğünün diğer temel özellikler üzerinde herhangi bir değişikliğe neden olup olmadığının araştırılmasıdır. Bu karşılaştırılmanın yapılmasındaki asıl amaç ise sararmış granüllerin yine şeffaf dışı renkler ve gıda dışı uygulamalar için dahi olsa yeniden şişe üretiminde kullanımına uygun olup olmadığının incelenmesidir.

Çünkü yukarıda da belirtildiği gibi geri dönüşümde asıl amaç şişeden şişeye geri dönüşüm yapıp katma değeri korumak ve ekonomik ömürden azami istifade etmektir. Düşük kaliteye geri dönüşümün oransal olarak en aza indirilmesi amaçlanmaktadır. Bu sayede katma değeri ve yeniden geri dönüştürülebilirliği yüksek olan geri dönüşüm rPET granüller yine şişe döngüsünde tutularak hem döngüsel ekonomi amacının devamı sağlanmış hem de ekonomik ömürlerinden azami istifade edilerek petrokimya kaynaklı orijinal hammaddeye olan talebin azaltılması sağlanmış olacaktır. Bu çalışma ve devamında gelecek yeni çalışmalar geri dönüşümün doğası gereği kalite dışı kalan granüllerin ise en yüksek katma değer sağlayacak alternatifte değerlendirilmesi için bir referans niteliğinde olması amaçlanmıştır.

Fatıma ve arkadaşları geri dönüştürülmüş PET şişelerdeki mekanik özellikleri incelemiştir. Bizim tezimizin amacı ise Türkiye’de kullanılan PET şişelerin EFSA onaylı gıdaya temasa uygun bir şekilde geri dönüştürülmesinin ardından ortaya çıkan sararmış rPET granüllerin orijinal PET ve rPET granüllere kıyasla mekanik özelliklerini inceleyen bir çalışma olmamasıdır. Bu konuda yapılan çalışmalar genel olarak PET şişelerin geri dönüştürülüp tekstil alanında kullanılmasına yönelik çalışmaları kapsamaktadır. Şişeden şişeye geri dönüşümün uygunluğu açısından değerlendirme ve araştırmalar nispeten kısıtlı kalmaktadır. Bu tez çalışması Türkiye kaynaklı şişelerin geri dönüşüm süreçlerini bu açıdan incelemeyi hedeflemektedir.

Türk Gıda Kodeksi henüz mekanik olarak geri dönüştürülmüş polimerlerin gıdaya temas edecek ürünlerde kullanımına izin vermemektedir. Bu durum nedeniyle

Türkiye'deki mekanik rPET geri dönüşümü yatırımları Avrupa ülkelerine nazaran henüz başlangıç aşamasındadır. Nispeten son birkaç yıl içerisinde başlayan ve henüz birkaç firmanın gerçekleştirebildiği gıdaya temasa uygun rPET üretiminin önümüzdeki yıllarda giderek önem arz edeceği ortadadır. Bu sebeple de bu çalışma önümüzdeki süreçte Türkiye'de gerçekleşecek akademik çalışmalara ve aynı zamanda ticari yatırımların bilgi birikimine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

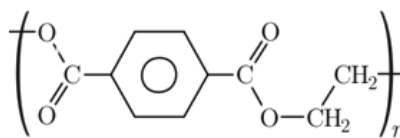
Bu tez çalışmasını desteklemek amacıyla sırasıyla PET polimeri tanımlanmış, genel hatları ile geri dönüşüm ve son olarak PET şişe özelinde geri dönüşümün aşamaları ve konu hakkında yapılmış bilimsel çalışmalara değinilmiştir.

### 2.1. PET nedir? Genel Bakış

PET, ilk kez 1941 yılında Whinfield ve Dickson tarafından sentezlenmiştir (Harkins, 2019). Bu keşiften sonra PET, tekstil ve ambalaj endüstrilerinde kullanımı hızla artmıştır ve devam etmektedir.

#### 2.1.1. Kimyasal Yapısı ve Sentezi

PET, etilen glikol ve tereftalik asitten elde edilen bir polyester türüdür. Kimyasal formülü  $(C_{10}H_8O_4)_n$ 'dir (Şekil 2.1). PET, tekrarlayan tereftalik asit ve etilen glikol birimlerinden oluşan uzun bir polimer zinciridir. (Torres, Robin, & Boutevin, 2001)



Şekil 2.1 PET kimyasal yapısı (McNeeley & Liu\*, 2024)

PET, kimyasal yapısı gereği stabil bir polyesterdir. PET düşük seviyede moleküller arası kohezyona (zincirler arası daha az bağlayıcı olmayan etkileşime) sahiptir, böylece Poli (etilen tereftalat) (PET) ticari olarak bir elyaf olarak kullanılabilir.

PET, etilen glikolün tereftalik asit TPA veya dimetil tereftalat (DMT) esterlenmesi ve devamında yan ürün olarak meydana gelen su veya metanolün polikondenzasyonu ile sentezlenir. (Thiele, 2007). Bu işlem, iki monomerin birleşerek uzun polimer zincirleri oluşturmasıyla gerçekleşir. PET sentezi esterifikasyon ve polikondensasyon olmak üzere iki ana aşamadan oluşur.

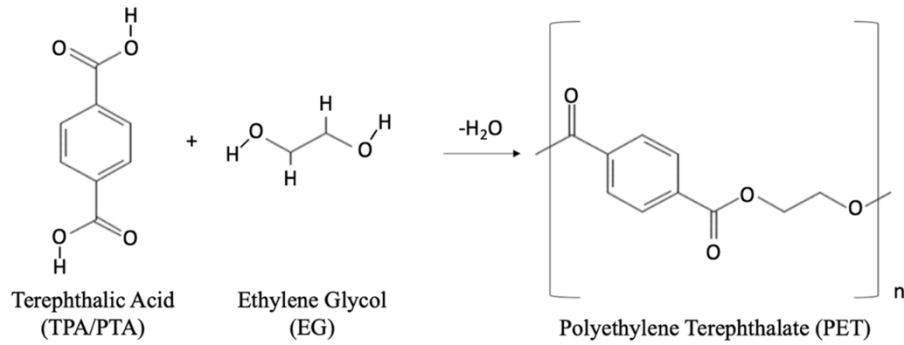
#### 2.1.1.1 Esterifikasyon:

Esterleştirme için, 1-6 bar basınçta ve 0,5-6 saatlik bir reaksiyon süresinde 250-285 ° C sıcaklıklara ihtiyaç vardır. (Thiele, 2007) İlk adımda, monomer bihidroksietil tereftalat (BHET), az miktarda oligomer içeren ana üründür. İkinci aşamada PET, BHET



ve oligomerlerin yüksek sıcaklıklarda bir katalizör yardımıyla transesterifikasyonu ile üretilir. (Dennis, ve diğerleri, 2016). Bileşenler bu yüksek sıcaklıklarda buharlaştırılır. Antimon trioksit ( $Sb_2O_3$ ) bu reaksiyonda en yaygın kullanılan katalizörlerden biridir. (EPA, 2022)

Bu aşamada, tereftalik asit ve etilen glikol, ana ürün olarak PET yan ürün olarak da suyun olduğu bir kondenzasyon reaksiyonuna girer. Reaksiyon aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Tereftalik Asit + Etilen Glikol  $\rightarrow$  PET + Su  
Şekil 2.2. PET Sentez Reaksiyonu (Berg, ve diğerleri, 2016)

Esterifikasyon reaksiyonu genellikle katalizör kullanılarak gerçekleştirilir. Reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, katalizör türüne ve kullanılan hammaddelerin saflığına bağlı olarak değişir.

### 2.1.1.2 Kondensasyon ve Polimerizasyon:

Esterifikasyon aşamasından elde edilen PET oligomerleri, daha uzun polimer zincirleri oluşturmak için polimerize edilir. Polimerizasyon reaksiyonu genellikle eriyikte veya katı halde gerçekleştirilir. PET polimerizasyonu için birden çok teknik bulunmaktadır:

**Eriyik Faz Polimerizasyonu:** Eriyik faz polimerizasyon, PET sentezi için en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde, PET oligomerleri yüksek sıcaklıklarda eritilir ve polimerizasyon reaksiyonu katalizör kullanılarak gerçekleştirilir. Eriyik faz polimerizasyonunun avantajları şunlardır:

Yüksek moleküler ağırlıklı PET üretmek için kullanılabilir.

Nispeten hızlı bir işlemdir.

Endüstriyel ölçekte kolayca ölçeklendirilebilir.

**Katı Hal Polimerizasyonu:** Katı hal polimerizasyon (SSP), PET sentezi için daha yeni bir yöntemdir. Bu yöntemde, PET oligomerleri düşük sıcaklıklarda katı halde tutulur ve polimerizasyon reaksiyonu katalizör olmadan gerçekleşir. Avantajları sebebiyle kullanım alanı giderek artmaktadır. Özellikle geri dönüşüm işlemi sırasındaki PET granül üretimlerinde katı hal polimerizasyonu kullanılır. Katı hal polimerizasyonunun avantajları şunlardır:

Düşük enerji tüketimi gerektirir.

Daha az yan ürün oluşur.

PET moleküllerinin dalgalanma derecesini daha iyi kontrol etmenizi sağlar.

**İki Adımlı Polimerizasyon:** İki adımlı polimerizasyon, PET sentezi için daha az yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, PET oligomerleri ilk olarak düşük sıcaklıklarda ve düşük reaksiyon basıncında üretilir. Daha sonra, PET oligomerleri yüksek sıcaklıklarda ve yüksek reaksiyon basıncında polimerize edilir.

### 2.1.1.3. PET Sentezinde Kullanılan Katalizörler

PET sentezinde çeşitli katalizörler kullanılabilir. En yaygın kullanılan katalizörler şunlardır:

**Sülfürik Asit ( $H_2SO_4$ ):** Sülfürik asit, PET sentezi için en ucuz ve en yaygın kullanılan katalizördür.

**Antimon trioksit ( $Sb_2O_3$ ):** Antimon trioksit, sülfürik aside göre daha pahalı bir katalizördür, ancak daha yüksek moleküler ağırlıklı PET üretmek için kullanılabilir.

**Titanyum Dioksit ( $TiO_2$ ):** Titanyum dioksit, çevre dostu bir katalizördür ve sülfürik asit veya antimon trioksit kadar etkili olabilir.

**Kalsiyum Asetat ( $Ca(CH_3COO)_2$ ):** Kalsiyum asetat, PET sentezi için daha yeni bir katalizördür ve yüksek moleküler ağırlıklı PET üretmek için kullanılabilir. (Chaudhary & Srivastava, 2023)

### 2.1.2. PET Termal Özellikleri

PET önemli bir mühendislik polimeri olduğundan, işlenebilirliği büyük ölçüde termal özelliklerine bağlıken, termal özellikleri ise kristalliğin derecesine ve kalitesine bağlıdır. PET, geniş bir sıcaklık aralığında kristalleşir. PET kristalleşirken, farklı sıcaklıklarda aynı kristallik derecesine sahip numuneler farklı erime özellikleri

sergileyebilirken, bu numuneler termal geçişler sırasında birden fazla endotermik davranış sergiler (Groeninckx, Berghmans, & Overbergh, 1974)

PET türlerinin erime sıcaklık değerleri deneysel olarak belirlidir. Ticari PET' in erime sıcaklığı elyaflar için 250 ila 265 °C arasında tanımlanmıştır. Tavlama işlemi doğru uygulandığı takdirde teorik olarak 290°C'ye kadar yüksek değerleri gözlemlemek mümkündür (Te Nijenhuis & Krevelen, 2009)

PET'in ısı iletkenlik değerleri kullanım alanına göre değişir. Isı iletkenlik değeri 0,15-0,4 W/m.K arasında değişmektedir ve üst çalışma sıcaklığı 115-170 °C aralığındadır (Lepoittevin & Roger, 2011)

Aslında PET 'in termal özelliklerinden bahsederken onun kristal yapısından da bahsetmek gerekmektedir. Çünkü termal özellikleri ve uğradığı termal etkiler PET'in kristal yapısını doğrudan etkilemekte ve bu durum göstermiş olduğu termal kimyasal ve mekanik özellikleri de doğrudan etkilemektedir.

'Kristal', polimer zincirlerinin paralel ve sıkı bir şekilde paketlenmiş olduğu anlamına gelir ve 'amorf', polimer zincirlerinin düzensiz olduğu anlamına gelir (Robertson, 1993). Çoğu polimer, kristalin ve amorf bölgelerden oluşan karmaşık yapılar halinde bulunur. Kristallik genellikle camsı geçiş sıcaklığının (Tg) üzerinde ısıtılarak sağlanır ve buna genellikle moleküler oryantasyon eşlik eder (Jabarin, 1984). En düşük serbest enerji sebebi ile %100 kristalliğe ulaşmak imkansızdır çünkü polimerler tek tip moleküler ağırlığa sahip değildir. Bunun yerine, polimerler genellikle "yarı kristal" olarak adlandırılan kısmen kristal yapılar üretmek için reaksiyona girebilir (Strobl, 1997).

Polimer kristalliğinin derecesi hem içsel hem de dışsal faktörlere bağlıdır. Dar molekül ağırlık aralığı, lineer polimer zincir yapısı ve yüksek molekül ağırlığı, yüksek kristallik elde etmek açısından çok önemli ön koşullardır. (Robertson, 1993). Kristallik, polimer filmlerin hazırlanmasında esneme oranı, uzama modu ve kristalleşme sıcaklığı gibi dışsal faktörlerden de etkilenir (Varma , Lofgren, & Jabarin, 1998). Camsı geçiş sıcaklığının altında, polimer zincirleri serttir; Camsı geçiş sıcaklığına ulaştığında ise; zincirler daha esnek hale gelir ve stres altında açılabilir. Sıcaklık Tg'nin üzerindeyse ve germe yapılırsa, rastgele sarılmış ve dolaşmış zincirler çözülmeye, açılmaya ve düzleşmeye başlar ve hatta bazıları en yakın komşu zincirlerinin üzerinden kayar. (Benning, 1983)

PET, kimyasal ve geometrik yapılarıdaki düzeni nedeniyle kristalleşebilen bir polimerdir. Ya yarı kristal halde ya da amorf haldedir. Kristallik ve morfoloji seviyeleri, polimerlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler (Groeninckx, Berghmans, & Overbergh,

1974). Bariyer özelliklerinde ve mekanik mukavemetinde sınırlamalar olsa bile, kristal PET hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek kristallığe sahip polimerler daha yüksek bir cam geçiş sıcaklığına sahiptir  $T_g$  ( $T_g$ , amorf PET için  $67\text{ }^\circ\text{C}$  ve kristal PET için  $81\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir) ve daha yüksek modüle, tokluğa, sertliğe, çekme mukavemetine, sertliğe ve solventlere karşı daha fazla dirence, ancak daha az darbe dayanımına sahiptir (Groeninckx, Berghmans, & Overbergh, 1974) (Collins, Bares, & Billmeyer, 1973).

PET'teki kristallik genellikle termal kristalleşme ve/veya stres veya gerinim kaynaklı kristalleşme ile sağlanır. Termal olarak sağlanan kristalleşmede, polimer  $T_g$ 'nin üzerinde ısıtıldığında ve yeterince hızlı soğutulmadığında meydana gelir. Bu durumda, polimer, yönlendirilmemiş polimerlerin termal kristalizasyon agregaları tarafından üretilen küresel yapı nedeniyle opak hale gelir (Jabarin, 1984). Stres kaynaklı kristalizasyonda, ısıtılmış polimere germe veya oryantasyon uygulanır ve polimer zincirleri paralel bir şekilde yeniden düzenlenir ve sıkı bir şekilde paketlenir (Salem, 1998). Kristalleşme süreci çekirdeklenme ve küresel kristalleşmeden oluşur ve  $T_g$ 'nin üzerindeki ve erime noktası  $T_m$ 'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelir. (Miller, 1966). Eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması, tamamen amorf bir PET ile sonuçlanır. Amorf PET yapısı ise daha şeffaf bir PET görünümü elde edilmesini sağlar.

Kristalin polimerler serpiştirilmiş amorf bölgeler nedeniyle heterojen bir yapıya sahipken, amorf polimerler tüm formlarında (eriyikler, kauçuklar, camlar vb.) homojen bir yapıya sahiptir. Polimerler kristal yapıları açısından karakterize edilirken, camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  ve erime sıcaklığı  $T_m$  kullanılır. Yarı kristal yapıdaki polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı ve davranışları, molekül ağırlığı, kristal faz yüzdesi ve kristal yapı morfolojisi gibi kristallik derecesini etkileyen faktörlerden büyük ölçüde etkilenir (Groeninckx, Berghmans, & Overbergh, 1974) (Miller, 1966) (Munk & Aminabhavi, 2002). Yarı kristal yapıdaki polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, amorf polimerinkinden daha yüksek ve daha geniş bir aralıktadır (Groeninckx, Berghmans, & Overbergh, 1974).

### 2.1.3. PET Mekanik Özellikleri

PET, yüksek mukavemetli, sert ve boyutsal olarak kararlı bir malzemedir. Ayrıca iyi bir kimyasal dirence ve düşük gaz geçirgenliğine sahiptir. Bu özellikler, PET' i ambalaj, tekstil ve otomotiv sektörleri için ideal bir malzeme haline getirir (Montes, Suarez-Garcia, & Vega, 2021).

**Yüksek mukavemet ve sertlik:** PET, birçok başka plastikten daha güçlü ve serttir (Çizelge 2.1).

**Boyutsal kararlılık:** PET, ısı ve nem değışikliklerine karşı boyutunu görece korur.

**İyi kimyasal direnç:** PET, güçlü asitler ve bazlar gibi bazı kimyasallara karşı dirençlidir. Oda sıcaklıklarında kimyasal yapısını korumak konusunda kararlıdır.

**Düşük gaz geçirgenliği:** PET, gazların geçmesine karşı dirençlidir.

**Geri dönüştürülebilir:** PET, geri dönüştürülebilir bir malzemedir. (Esmaeili, Namazian, & Ramous, 2020)

**Düşük üretim maliyeti:** PET üretimi, alüminyum kutu üretimine kıyasla yaklaşık %50 daha az enerji kullanır. Bunu sağlayan ise PET hammaddesinin yaygın kullanılan seramik, cam, alüminyum gibi malzemelerde yaklaşık binlerce °C olan işlem sıcaklıklarının PET şişeler için beşte bir sıcaklık dolaylarında olmasıdır. Bu da PET üretimini hem düşük maliyet hem de düşük karbon ayak izine sahip kılar.

Çizelge 2.1 PET'in Mekanik Özellikleri

| Özellik (Değer)                     | Birim     |
|-------------------------------------|-----------|
| Camsı geçiş sıcaklığı (°C)          | 69-115    |
| Erime Sıcaklığı (°C)                | 265       |
| Füzyon Isısı (j/g)                  | 166       |
| Özgül Yoğunluk (g.cm <sup>3</sup> ) | 1.37-1.42 |
| Kırılma Dayanımı (Mpa)              | 50        |
| Uzama (%)                           | 70        |
| Çekme Dayanımı (psi)                | 6600      |
| Basma Dayanımı (psi)                | 14000     |
| Eğilme Dayanımı (psi)               | 16000     |
| Elastikiyet Modülü (psi)            | 400000    |
| Darbe (Izod ft. lbs/in)             | 0.8       |
| Sertlik R                           | 120       |

#### 2.1.4. PET Kullanım Alanları ve buna bağlı olarak yapısal farklılıklar.

PET veya diğer adıyla polyster hammaddesinin değerlendirilmesinde en önemli teknik kriter IV yani moleküler ağırlıktır. Polyesterler 0,78 g/l altında ve üstünde vizkozitesi olanlar olarak ikiye ayrılır. Yüksek vizkoziteye sahip olan PET hammaddeler genellikle ambalaj sektörü için uygunken düşük IV değerine sahip PET hammaddeler tekstil sektöründe polyster ham madde olarak kullanılmaktadırlar.

Genel olarak üretilen PET'in %60'ından fazlası şişe, esnek ambalaj ve tekstil üretiminde kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanları ise röntgen filmleri, otomotiv parçaları, ev ürünleri ve mühendislik uygulamalarıdır (Çizelge 2.2).

**Ambalaj:** PET, gazlı ve gazsız meşrubat şişeleri, su şişeleri, gıda kapları ve kozmetik ambalajları gibi çeşitli ambalaj türlerinde kullanılır. Bu kullanım türünde IV değerinin yani buna bağlı olarak da moleküler ağırlığın yüksek olması büyük önem arz etmektedir.

**Tekstil:** PET, polyester liflerin üretiminde kullanılır. Bu lifler, giysiler, halılar ve diğer tekstil ürünlerinde kullanılır.

**Mühendislik plastikleri:** PET, otomotiv parçaları (kemer, koltuk kılıfı, tavan ve yan kapı döşemeleri, tekerlekler içerisinde kort bezi), elektronik cihazlar ve inşaat malzemeleri gibi çeşitli mühendislik plastiklerinde kullanılır. (Andrady & Sandler, 2019)

Tüm bu uygulamalarda kullanılsa da PET'in bazı dezavantajları da vardır, bunları kısaca sıralarsak:

**Yüksek üretim maliyeti:** PET'in ilk sentezi ve devamındaki üretim yöntemleri diğer polimerlere kıyasla daha pahalı ve aşamalıdır. Ayrıca yine hammaddede olarak kullanıldığında nihai ürüne dönüşürken işlenebilirliği için gerekli makineler daha yüksek hassasiyet ve teknoloji gerektirir. Örneğin PE bir deterjan şişesi için şişirmelik özellikte düşük MFI akışkanlık değerine sahip bir HDPE hammaddesi kullanılır. Bu hammadde doğrudan şişirme kalıplama yöntemi ile ambalaja çevrilebilir. Fakat çok yüksek akışkanlık değerine sahip olan PET hammaddesinin ambalaj şişesine dönüştürülebilmesi için öncelikle enjeksiyon kalıplama ile preform adı verilen rijit bir ara mamule devamında ise ancak dolun tesislerinde yapılabilen işlemle tam dolun öncesinde şişirme kalıplarında sıcak hava ile şişirilmesi ve hemen ardından da dolun yapıp kapatılması gerekir. Ayrıca bu işlemler süresince amorf yapının korunması gerekmektedir. Ancak bu sayede PET günlük kullanıma elverişli şeffaf yapıda bir polimer olarak kalabilir.

**Düşük biyolojik bozunurluk:** PET, biyolojik olarak parçalanamaz ve bu nedenle çevre için bir endişe kaynağı olabilir.

**Bazı organik çözücülere karşı hassasiyet:** PET, aseton ve metilen klorür gibi organik çözücülere karşı hassastır.

**Yüksek sıcaklıklarda zincir yapısının kırılması bozulması:** Ayrıca PET yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında zincir yapıları kırılarak bozunabilir (Esmaili, Namazian, & Ramous, 2020).

Çizelge 2.2 PET'in kullanım alanlarına göre farklı vizkozite değerleri (Awaja a &amp; Pavel, 2005,)

| Application                     | $[\eta]$ (dl g <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Kayıt bandı (Teyp Ses Bantları) | 0.60                           |
| Elyaf                           | 0.65                           |
| Gazlı içecek şişeleri           | 0.73–0.8                       |
| Endüstriyel lastik ipliği       | 0.85                           |



## 2.2 Geri Dönüşüm

### 2.2.1 Geri Dönüşüm Nedir?

Türk Dil Kurumu sözlüğünde atıkların yeniden değerlendirilmesi olan geri dönüşümün dünya genelinde farklı bakış açılarıyla da olsa benzer anlamları bulunmaktadır.

Bu konudaki farklı örnekleri şu şekilde sıralayabiliriz:

Britannica Ansiklopedisine göre: Atık malzemelerin geri kazanılıp yeni ürünler için yeniden işlenmesidir ([www.britannica.com](http://www.britannica.com), 2023).

Amerikan Ulusal Çevre Koruma Ajansına göre: Aksi halde çöp olarak atılacak olan malzemelerin toplanıp, işlenerek yeni bir ürüne dönüştürülmesidir ([www.epa.gov](http://www.epa.gov), 2023)

İngiltere Çevre Ajansına göre: Atıkların orijinal amacı veya diğer amaçlarda kullanılmak üzere ürün, malzeme veya katman olarak yeniden işlendiği her türlü operasyondur ([www.gov.uk](http://www.gov.uk), 2023).

Son olarak yakın zamanda Türkiye’de oluşturulan Sıfır Atık kampanyasının sözlük bölümünde “Kullanım amacı veya diğer amaçlar doğrultusunda ürünlere, malzemelere ya da maddelere dönüştürüldüğü herhangi bir geri kazanım işlemidir ([www.sifiratik.gov.tr](http://www.sifiratik.gov.tr), 2023).

Tüm bu tanımlarda görüleceği üzere ortak nokta atıkların yeniden ürüne dönüştürülmesidir.

### 2.2.2 Neden Geri Dönüşüm Önemli?

Dünya genelinde insanlık tarihi boyunca insan hep kısıtlı kaynakları yönetmiş ve kaynaklarını arttırabilen uluslar zenginlik ve refaha ulaşmışlardır. Eskiden ticaret yollarının kontrolünü sağlayarak, kullanılan baharatlar ile gıdalarını uzun süre saklamayı başararak ve ipek gibi kumaş üretiminde çok önemli olan tarihin ilk endüstriyel ürünler, geliştirilmiştir. Sınırlı kaynakların farkında olarak hareket edilmiş ve tüketileceğin kadar üret prensibi ile uzunca süre dünya kaynakları doğaya uyumlu yöntemler ile işlenmiştir. Kısıtlı kaynaklara ulaşmak için uzun süren savaşlara girişen uluslar bu savaşlar, yaşanan kıtlıklar, salgın hastalıklar sebebiyle çok büyük nüfus yoğunluğuna ulaşamamışlardır.

Özellikle İngiltere’de başlayan sanayi devrimi ile insanlık o güne değin görünmeyen bir enerji ve güce sahip olmuş ve bu gücü de daha fazla üretmek, daha hızlı ulaşmak ve ulaştırmak için kullanmıştır. Rönesans dönemine kadar daha önceleri sayılı bir azınlığın elinde bulunan bilgi, teknoloji ve refah daha hızlı yayılmış bunun sonucunda



artan refahı oranında harcamak isteyen insanlar daha fazla tüketmeye başlamışlardır. Hatta bu kez yaşanan savaşlarda dahi daha yıkıcı şekilde insanlar bu üretim hızını kullanmışlardır. Özellikle ikinci dünya savaşının ardından çok hızlı şekilde artan dünya nüfusu, bu nüfusun artan talepleri ve istekleri birbirini zincirleme bir reaksiyon gibi etkilemiştir. Bu daha fazla üret-daha fazla tüket sarmalı bugünlere kadar gelmiştir. Tüm bunlara paralel olarak insanlık tarihte görülmemiş bir hızla teknolojik anlamda ilerleme kaydetmiştir.

İşte bu sürekli artan üretim-tüketim modeli lineer yani doğrusal bir yapıdadır. Hammadde bulunur ve yeni üretimler için kullanılır. Üretilen ürünler hızlıca tüketime sunulur ve tüketilir. Ömrünü tamamlayan ürünler ise ıskartaya yani kullanım dışına itilir. Bu üretim-tüketim modelinin birtakım mahzurları vardır. Artan tüketim ve ömrünü tamamlayan ürünlerin kontrolsüzce doğaya bırakılması hem denizlerde hem karada hem de atmosferde önü alınmaz kirliliklere sebep olmaktadır.

Çevrenin ve doğal kaynakların korunması son yıllarda dünyanın gündeminin en önemli konusu haline gelmiştir. Artık bu yapının bu şekilde sürdürülemeyeceğine ve bir şeylerin artık değişmesi gerektiğine atıfla dünyanın önde gelen organizasyonları, global şirketleri ajandalarının birinci sırasına sürdürülebilirliği koymuşlardır. Dünyanın yaşadığı bazı problemleri şu şekilde sıralayabiliriz:

### **2.2.1.1 Azalan hammadde kaynakları:**

Dünya’da şu anda varlığı kesin bilinen petrol rezervi miktarının 2022 itibariyle 1,7297 trilyon varil olduğu değerlendirilmektedir. Bu miktar ise güncel tüketim miktarları ile yaklaşık 46,6 yıllık küresel petrol tüketimine eşdeğerdir. (Looney, 2024) Burada belirtilen tahminler mevcut bilgi ve teknolojiye dayanarak varlığı kesin olarak ispatlanan kaynakların bilgisidir. Gelişen teknoloji ve artan enerji kaynağı arayışları ile daha fazla petrol kaynağı keşfedilmektedir. Bu durum da dünyadaki petrol rezervi miktarı tahminlerini değiştirebilir. Fakat burada asıl sorun yeni kaynakların bulunmasından ziyade giderek artan ham petrol tüketme hızıdır. Dünya Petrol tüketimi yine benzer kaynaklarda yıllık ortalama %4-6 arasında artmaktadır. (Looney, 2024) Global ham petrol kullanımı bu hızla büyürse, yeni keşifler de yeterli olmayacak ve dünya petrol kaynakları 20-30 yıl içinde tükenecektir. Dünyada enerjiden plastik ve tekstil ürünlerinin hammaddesine çok geniş bir yelpazede kullanılan petrol kaynaklarının bu denli azalması dünya için bir alarm niteliğindedir. Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı'nın (IRENA) 2016 yılında yapmış olduğu çalışmaya göre, dünyadaki tüm petrol üretiminin en az %6'sı

yeni polimer sentezlenmesi yani plastiklerin, reçinelerin ve diğer sentetik malzemelerin üretimi kullanılıyor. 2021 yılında küresel petrol üretimi yaklaşık 99.2 milyon varilken bu istatistiğe göre yaklaşık olarak 5,95 milyon varil polimer sentezi için kullanıldığı anlamına gelmektedir. (International Renewable Energy Agency, 2024)

Sürekli yeni plastik hammadde sentezlenmesi ilerleyen yıllarda yaşanacak olan petrol krizlerinde kayda değer bir etki oluşturacaktır. Bu veriler açıkça göstermektedir ki üretim alışkanlıkları değişmelidir. Aksi halde bir sonraki nesle dahi yetmeyecek kısıtlı kaynaklar ile baş başa kalmak durumunda olacağız.

### 2.2.1.2 Çevre Kirliliği Mikroplastikler Sorunu

Artan plastik kullanımı sonucunda kontrolsüzce doğaya bırakılan atıklar hem denizlerde hem de verimli tarım arazilerinde geri dönülmez kirliliklere yol açmaktadır. Son yapılan araştırmalara göre artık mikroplastikler artık yüzeyden derin denizlere kadar okyanusların her bir köşesinde bulunduğu bilimsel çalışmalar ile de kanıtlandı (Eriksen, 2022). Bu durum denizlerdeki yaşamı olumsuz etkilemekte ve tehlike her geçen gün artmaktadır. Mikroplastikler deniz yaşamına çeşitli şekillerde zarar verebilir. İlk olarak deniz canlılarının sindirim sistemlerinde tıkanıklıklara yol açabilir. Ayrıca balıklar tarafından yutulabilirler. Mikroplastikler ayrıca toksinleri emebilir ve bu da onları yiyen hayvanlara geçebilir (Rochman, 2020).

Dikkat çekici bir örnek vermek gerekirse bu sorun öyle bir noktaya gelmiştir ki tükettiğimiz gıdalar yoluyla bir insan yılda ortalama 5 g mikro plastik tüketimi yapmaktadır. Bu ise bir kredi kartı miktarı kadar plastiğin yenmesi anlamına gelmektedir (Lebreton, 2021).

Ayrıca artan dünya nüfusunun sağlıklı gıdaya ihtiyacı vardır. Fakat bunun üretileceği tarım arazisi miktarları git gide azalmaktadır. Elde kalan tarım arazileri sanayileşmeye veya konutlaşmaya açılmaktadır. Daralan tarım arazilerinde de artan plastik kirliliği nedeniyle tarımsal verim ise azalmaktadır. Mikro plastiklerin tarımsal üretime etkilerine ilişkin pek çok çalışma bulunmaktadır. Mikro plastik varlığının bitki köklerinde tıkanmaya sebep olup beslenmeyi ve gelişimi azalttığını, intoksikasyona sebep olduğu, bitkilerin fotosentez yeteneklerini sekteye uğratıp verimliliklerini düşürdüğünü tespit edilmiştir (Zhang, 2021). Bitkiler tarafından absorbe edilen bu mikro plastiklerin bitkinin her bölgesine nüfuz ettiğini ve besin yoluyla diğer canlılara geçmeye müsait

olduğu ifade edilmiştir. Bu gerçek bize artık özellikle plastik atıkların doğaya başıboş bırakılmasının önlenmesi gerekliliğini ortaya çıkartmıştır.

### 2.2.1.3 Enerji Kullanımı, Karbon Salımları, Karbon Ayak İzi

Artan tüketimin tetiklediği enerji ve üretim ihtiyacı sonucunda dünyada hiç olmadığı kadar fazla miktarda karbon salınımı yapılmakta ve fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Hem ısınma hem enerji maksatlı kullanılan fosil yakıtların kullanımı sonucu ortaya çıkan sera gazları atmosferin dış yüzeyinde birikmekte ve sera etkisi adı verilen ve nihayetinde de küresel ısınmaya neden olan süreci tetiklemektedir. Plastiğin geri dönüştürülmesi ise, ham maddelerden işlenmemiş plastik üretmekten %75 daha az enerji gerektirdiği bulunmuştur. (Weng, 2019) Ayrıca karbon salınımı miktarları dikkate alındığında plastik geri dönüşümünün klasik orijinal hammadde üretim yöntemlerine göre karbon salınımı miktarlarını %70'ten daha fazla azalttığı ortaya konmuştur. (Ellen Macarthur Foundation The new plastics economy: Rethinking the future of plastics., 2018)

### 2.2.3. Geri Dönüşüm Metotları

Plastikleri geri dönüştürmek için çeşitli yöntemler vardır:

- Mekanik geri dönüşüm
- Kimyasal geri dönüşüm
- Enerji geri kazanımı
- Biyolojik geri dönüşüm
- Yukarıdaki yöntemlerin kombinasyonu (Plasticsforchange, 2024)

#### 2.2.3.1 Mekanik Geri Dönüşüm

"Geleneksel geri dönüşüm" olarak da bilinen mekanik geri dönüşüm, yeni ürünler için hammadde olarak kullanılmak üzere plastik malzemelerin fiziksel olarak öğütülmesini ve parçalanmasını içeren bir süreçtir. En yaygın şekilde kullanılan geri dönüşüm metodu olup malzemelerin kimyasal özelliklerine neredeyse hiç dokunulmadan geri dönüşüm gerçekleştirilir. İşlem genellikle aşağıdaki adımları içerir: (www.recyclingtoday.com/Mechanical Recycling, 2022)

- **Toplama:** Plastik atıklar evlerden, iş yerlerinden ve endüstriyel kaynaklardan toplanır.
- **Ayırma:** Toplanan plastik atıklar cins ve renge göre tasnif edilir. Farklı plastik türlerinin farklı özellikleri vardır ve ayrı olarak geri dönüştürülmeleri gerekir.

- **Temizleme:** Ayrıştırılan plastik atıklar, yiyecek artıkları veya kir gibi her türlü yabancı maddeden arındırılarak temizlenir.
- **Parçalama:** Temizlenmiş plastik atık, sonraki işlemler için hazırlamak üzere küçük parçalara ayrılır.
- **Eritme:** Kırılmış plastik eritilir ve topaklar veya boncuklar haline getirilir. Bunlar, şişeler, kaplar ve ambalajlar gibi yeni plastik ürünler üretmek için hammadde olarak kullanılabilir.
- **Ekstrüzyon:** Erimiş plastik, plastik levhalar, filmler veya lifler oluşturmak için bir kalıptan ekstrüde edilir. (Plastics Europe/Recycling Technologies, 2021), - (www.sciencedirect.com/Mechanical Recycling, 2023)

### 2.2.3.2. Kimyasal Geri Dönüşüm

Kimyasal geri dönüşüm, plastik atığı yeni plastik ürünler oluşturmak için kullanılacak kimyasal bir yapı taşına dönüştürmek için kimyasal reaksiyonları kullanan bir süreçtir. Bu yöntem, karışık plastikler veya plastik filmler gibi mekanik yöntemlerle geri dönüştürülemeyen plastik atıkların geri dönüştürülmesi için kullanışlıdır. (www.plasticseurope.org/Chemical Recycling, 2023)

Aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli kimyasal geri dönüşüm yöntemleri vardır (www.sciencedirect.com/chemical-recycling-of-plastics, 2023):

- **Piroliz:** Bu yöntem, plastik atığın oksijen yokluğunda ısıtılarak piroliz yağı gibi bir sıvı yakıt ve karbon karası gibi katı bir kalıntıya bölünmesini içerir.
- **Gazlaştırma:** Bu yöntem, yakıt veya kimyasal hammadde olarak kullanılacak bir gaz üretmek için sınırlı miktarda oksijen varlığında plastik atığın ısıtılmasını içerir.
- **Depolimerizasyon:** Bu yöntem, plastik polimeri, daha sonra yeni plastik ürünler oluşturmak için kullanılabilen bileşen monomerlerine ayırmayı içerir.
- **Solvöliz:** Bu yöntem, plastik atıkları çözmek için bir çözücü kullanmayı ve ardından yeni plastik ürünler oluşturmak için kullanılacak bir sıvı üretmek için çözünmüş plastiği çözücüden ayırmayı içerir.

- **Monomer geri kazanımı:** Bu yöntem, karışık plastik atığın daha sonra ayrılabilen ve yeni plastik ürünler için hammadde olarak kullanılabilen ayrı ayrı polimer türlerine ayrılmasını içerir.

Kimyasal geri dönüşüm nispeten yeni bir araştırma ve geliştirme alanıdır ve pahalı ve enerji yoğun olabilir. Ancak diğer yöntemlerle geri dönüştürülemeyen plastik atıkların geri dönüşümü için umut vadeden bir çözümdür. PET şişelerin de kimyasal geri dönüşümü mümkündür. Fakat etkili bir şekilde gerçekleştirilen mekanik geri dönüşüm kimyasal geri dönüşüme oranla daha az kaynak kullanımı en az %50 daha az karbon salınımı anlamına gelmektedir. Bu sebeple bu alandaki çalışmalar artık mekanik olarak geri dönüştürülemeyecek duruma gelen plastiklerin kimyasal yöntem ile geri dönüştürülmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. (Ghosal & Nayak, 2022)

### 2.2.3.3. Enerji Geri Kazanımı

Termal dönüşüm olarak da bilinen enerji geri kazanımı, plastik atıkları enerji üretimi için yakıt kaynağı olarak kullanarak geri dönüştürme yöntemidir. Plastik atıklar toplanır ve özel olarak tasarlanmış bir yakma fırınında işlenip yakıldığı bir tesise taşınır. Yanan plastik tarafından üretilen ısı daha sonra çeşitli endüstriyel ve ticari amaçlar için kullanılabilen elektrik veya buhar üretmek için kullanılır.

Plastik atıklar için kullanılan iki ana enerji geri kazanım sistemi türü vardır: toplu yakma ve atıktan türetilmiş yakıt (ATY) sistemleri.

- **Toplu yakma sistemleri:** Bu yöntem, büyük miktarlarda ayrıştırılmamış plastik atığın bir yakma fırınında yakılmasını içerir. Yanan plastik tarafından üretilen ısı elektrik üretmek için kullanılır.
- **Atıktan türetilmiş yakıt (ATY) sistemleri:** Bu yöntem, bir kazanda veya başka bir ısıl işlem sisteminde kullanılacak bir yakıt oluşturmak için plastik atıkları ayırmayı ve parçalamayı içerir. Yanan RDF tarafından üretilen ısı, elektrik veya buhar üretmek için kullanılır.

Enerji tüketimi ve dioksinler, partikül madde ve ağır metaller gibi kirletici emisyonları nedeniyle Enerji geri kazanımının plastik atık yönetimi için çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilmediğine dikkat etmek önemlidir. Ayrıca enerji geri kazanımı, atık yönetimi hiyerarşisinde azaltma, yeniden kullanma ve geri dönüştürmeden sonraki son çare olarak kabul edilir. (European Commission "Waste Incineration" , 2021)

### 2.2.3.4 Biyolojik Geri Dönüşüm

Biyobozunma veya biyodönüşüm olarak da bilinen biyolojik geri dönüşüm, plastiği toprak düzenleyici olarak kullanılabilen biyolojik olarak parçalanabilen malzemelere ayırmak için bakteri ve mantar gibi mikroorganizmalar kullanarak plastik atığı geri dönüştürme yöntemidir.

Biyolojik geri dönüşüm süreci aşağıdaki adımları içerir:

- Plastik atıkların toplanması ve ayrıştırılması: Plastik atıklar, türüne ve bileşimine göre toplanır ve ayrıştırılır.
- Plastik atıkların parçalanması ve öğütülmesi: Mikrobiyal saldırı için yüzey alanını artırmak için plastik atık parçalanır ve küçük parçacıklar halinde öğütülür.
- Mikroorganizmaların eklenmesi: Parçalanmış plastik atıklara bakteri ve mantar gibi mikroorganizmalar eklenir. Bu mikroorganizmalar, plastik polimeri daha küçük moleküllere ayırma yeteneğine sahiptir.
- Kuluçka: Plastik atık ve mikroorganizma karışımı, mikroorganizmaların büyümesi ve plastiği parçalaması için en uygun ortamda inkübe edilir. Bu süreç birkaç haftadan birkaç aya kadar sürebilir.
- Hasat ve uygulama: Plastik parçalandıktan sonra, elde edilen biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler hasat edilebilir ve bitkilere besin sağlamak için toprak düzenleyici olarak kullanılabilir.

Biyolojik geri dönüşümün hala araştırma ve geliştirme aşamasında olduğunu ve büyük ölçekli plastik geri dönüşümü için henüz yaygın olarak kullanılmadığını not etmek önemlidir. (Biological Recycling of Plastic Wastes, 2019)

### 2.3 PET Şişelerin Geri Dönüşüm Yolculuğu ve Kullanılan Makineler

Plastiklerin geri dönüşüm süreçlerinde birbirinden çok farklı teknolojiler ve prosesler kullanılsa da en temelde ve başlangıçta tüm geri dönüşüm süreçleri aynı yerden başlar. Etkili bir toplama ve kaynağında ayrıştırma süreci başarılı bir geri dönüşüm sürecinin birinci kuralını oluşturmaktadır. Atıklar ilk kaynağında ne kadar verimli ayrıştırılır ve toplanırsa nihai olarak geri dönüştürülmüş olma olasılıkları o kadar artar.

Bu kapsamda buldukları konumlara göre atıklara uygulanan prosesler ve kullanılan makine ve ekipmanları anlatmakta fayda vardır. Geri dönüşüm yolculuğunda atıklar genel olarak sırasıyla kaynak, toplama ayrıştırma tesisleri, geri kazanım tesisleri ve ATY tesislerinde değerlendirilirler.

#### 2.3.1 Atık Üreticileri Tarafından Atığın Kaynağında

En başta da belirtildiği gibi geri dönüşümün etkinliği kaynağında yapılan ayrıştırmanın kalitesi ile başlar. Atığın kaynağında yapılan faaliyet geri dönüştürülebilirliğine göre atıkları ayrıştırılması ve biriktirme ekipmanlarına, sınıflarına ayrıştırılmış bir şekilde bırakılmaları sürecidir (Şekil 2.3 & 2.4). Burada kaynağında ayrıştırmada farklı sistemler mevcut olup bazı sistemlerde organik atıkları ve diğer atıklar, geri dönüştürülebilen atıklar ve geri dönüştürülemeyen atıklar, sıfır atık sistemine göre ise geri dönüştürülebilen kağıt, cam, metal, plastikler ve geri dönüştürülemeyen diğer atıklar ve biyobozunur atıklar olarak sınıflandırılabilir (Sıfır Atık yönergesi, 2022).



Şekil-2.3. Sıfır Atık Konteynerleri



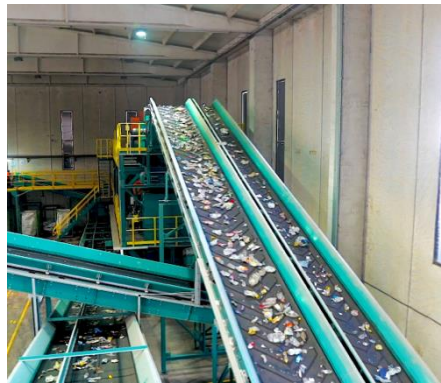
Şekil-2.4. Depozitolu Geri Dönüşüm Otomatı

### 2.3.2 Atık Toplama Merkezlerinde

**Toplama:** Atık toplama sisteminde kullanıcılar tarafından kaynağında ilk ayrıştırmaları yapılarak atık konteynerlerine, depozitolu geri dönüşüm otomatlarına veya evsel atık çöp kovalarına atılan atıklar bırakılan plastik atıklar, atık toplama araçları veya gönüllü sokak toplayıcıları tarafından toplanarak ayrıştırma tesislerine getirilir.

Katı atık toplama ve ayrıştırma tesislerinde kullanılan başlıca ekipmanlar proses sırasına göre şöyledir:

**Konveyör Bantlar:** Ayrıştırma makinaları arasında malzemelerin taşınması için kullanılan sistemlerdir (Şekil 2.5). Genellikle aşınmaya dayanım ve uzun ömürlü olması için nitril kauçuktan imal edilmekle birlikte PVC kullanılarak yapılan banlar da yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil -2.5. Konveyör Bantlar

**Balistik Ayırıcı:** İki boyutlu (naylon, poşet, film, streç, kağıt ve karton) ve üç boyutlu atıklar (plastik ve metal ambalajlar) birbirinden ayrıştırır (Şekil 2.6). İşlem malzemeleri düzenli titreştirilerek yapılır. Bu hareket esnasında iki boyutlu ve hafif



malzemeleri bant üstünden yukarı doğru taşınırken, üç boyutlu genellikle şişe formundaki daha ağır malzemeler aşağı düşerek boyut ve şekle göre ayrıştırma yapılmaktadır.



Şekil -2.6. Balistik Ayrıcı

**Ayrıştırma Bantları:** Tesise gelen atıklardan makine ve ekipmanlara zarar verebilecek nitelikte olanların veya sistem dışına ayrılması gereken atıkların elle ayrıştırılması için kullanılan bant sistemleridir (Şekil 2.7). Burada personel önünden sabit hızla akan malzemelerden ayrılması gerekenleri gözle tespit edip banttın alarak ayrıştırmayı sağlar. Ayrılan malzemeler hemen bantların yanında bulunan bacalardan aşağıya bırakılarak aşağıdaki toplama kafeslerinde toplanır. İnsana dayalı sistem olup günden güne azalmakla birlikte şu anda en yaygın kullanılan ayrıştırma tekniklerinden birisidir.



Şekil -2.7. Elle Ayrıştırma Bandı

Presleme: Kaynağında ayrıştırılan atıklar ise atık toplama araçları ile atık toplama merkezlerine getirilir ve buralarda cinslerine göre ayrıştırılarak nakliye avantajı sağlaması amacıyla pres makinalarında balya haline getirilir (Şekil 2.8 & 2.9).



Şekil-2.8. Balya Pres Makinesi



Şekil-2.9. Balyalanmış PET Şişeler

### 2.3.3 Geri Kazanım Tesislerinde

PET şişelerin geri dönüşümünde ilk aşamada toplanmış PET şişeler balyaları açılarak şişe halinde ayrıştırılır. Devamında kırma, yıkama, sıcak yıkama, toz ve nem alma, eleme, flake boyutunda polimer yapısına ve rengine göre ayrıştırmalara tabi olur. Bunların ardından flake adı verilen çapak şeklindeki nihai ürünler hazırlanır. Bu haliyle hammadde geri dönüştürülmüştür;

- Tekrardan granül yapılmak üzere mekanik veya kimyasal geri kazanım tesislerine gönderilebilir. Burada granül formuna getirilip tekstil sektöründe polyester, içecek sektöründe ise PET olarak tanımlanan

hammadde olur. Orijinale ikame olarak her türlü uygulamada kullanılmaya elverişlidir.

- Termoform PET Levha üretim tesislerine orijinale alternatif hammadde olarak gönderilebilir.
- Tekstil sektöründe kesik elyaf üretiminde kullanılmak üzere gönderilebilir.
- Ambalaj sektöründe polyester ambalaj şeridi olarak kullanılabilir.

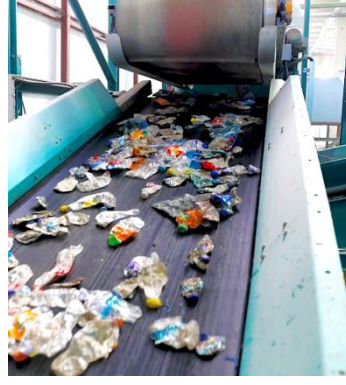
Geri Kazanım Tesislerinde temelde iki ana işlem yapılmaktadır. İlk aşama toplama ayrıştırma tesislerinde toplanan atıkların daha ileri düzeyde bir ayrıştırmaya tabi tutulmasıdır. Burada amaç atıkların tam olarak cinslerine göre ayrışmalarını sağlayıp artık geri kazanım işlemine tabi tutulacak asli atıkların işlendikleri geri kazanım tesisinde işlenen spesifik polimer gruplarının pozitif diğer atık türlerinin ise negatif olarak ayrıştırılması işlemleridir. Bunu sağlamak için sırasıyla birtakım makineler ve prosesler kullanılır.

**Balya Açıcı:** Toplama ayrıştırma tesislerinden balyalı olarak gelen atıkların içinde sabit hızla dönen tırnaklı metal parçalar yardımıyla gevşetilmesi ve içerisindeki malzemelerin ileri ayrıştırma için hazır hale gelmesini sağlar (Şekil 10).



Şekil-2.10. Balya açıcı (sol), iç tambur (sağ)

**Manyetik Ayırıcı:** Metal atıkların manyetize edilmek suretiyle ayrıştırılmasını sağlayan manyetik bantlardır. Sistem sürekli dönen bir manyetik bir tamburun metal parçaları üzerine alıp konveyör bant sistemi dışına atması prensibi ile çalışır. Bir kauçuk bandın tamburun belirli bir bölümünde manyetize edilerek metalleri çektiği manyetik metalleri son bölümünde ise serbest bırakıldığı bir sistemdir (Şekil 2.11).



Şekil-2.11. Manyetik Ayırıcı

**Eddy-Current Ayırıcı:** Non-ferrous yani manyetize olmayan alüminyum bakır gibi metal malzemelerin Eddy akımları kullanılarak önce manyetize edildiği daha sonrasında da yapay olarak oluşturulan bu manyetikleşme işleminin ardından manyetik bantlara benzer şekilde bir bant yardımıyla sistem dışına alındıkları ayrıştırma sistemleridir (Şekil 2.12). Kullanılan mıknatısların kutup sayılarına göre manyetikleşme oranı değişmekte ve malzemelerin ayrıştırma hassasiyetleri değiştirilmektedir.



Şekil -2.12. Eddy Current Seperatör

**Trommel Elek:** Boyutlarına göre ayrıştırılmış metal atıklar içerisinde bulunan kapak ve etiket gibi farklı tip ve boyutta olan polimerlerin mekanik yöntem ile ayrıştırılmasını sağlayan sistemdir (Şekil 2.13). Büyük bir tambur içerisinde dönerek ilerleyen atıklar tambur yüzeylerinde bulunan tırnaklara çarparak yüzeylerinde bulunan etiket ve kapakların gevşemeleri sağlanır. Yine bu dönme hareketi esnasında uygulanan tazyikli suyun ve dış yüzey aşınmasının etkisi ile küçük boyutlu etiket ve kapak gibi farklı malzemeler şişe formundaki atıklardan ayrıştırılırlar.





Şekil -2.13. Trommel Elek Ön Yıkama

**Yıldız Elek:** Küçük disklerden oluşan bir ayırıştırma sistemidir. Sürekli ileri yönlü dönen disklerin üzerindeki büyük parçaları ileri taşıdığı küçük parçacıkları ise aralarındaki boşluklardan aşağıya düşürdüğü bir ayırıştırma sistemidir (Şekil 14).



Şekil -12.14. Yıldız Elek

**Optik Şişe Ayırıcılar:** NIR (Near Infrared) teknolojisi yardımı ile çalışırlar. Çok hızlı devirde dönen bir kauçuk bant üzerinde ilerleyen katı atıklara kızılötesi bandına yakın aralıkta bir ışık uygulanır. Uygulanan bu ışıkların yansımaları her polimer hatta malzeme türünün kendisine hastır. Bu sebeple de geri dönen bu ışınları algılayan ve milisaniye mertebesinde değerlendiren bilgisayarlar yardımıyla bant üzerinde akan atıklara hava valflerinden hava üflenerek sisteme tanımlanmış olan atıklar sistem dışına çıkarılır (Şekil 2.15). Sistemler bilgisayar temelli olup ister pozitif isterse de negatif ayırıştırma yapabilirler. En etkili ve hızlı ayırıştırma tekniği budur. Bundan önce sayılan tüm ayırıştırma teknikleri aslında bu aşamada uygulanacak olan ayırıştırmanın kalitesini arttırmak maksadıyla uygulanmaktadır.



Şekil 2.15. Optik Şişe Ayırıcılar Solda yakından, sağda platform üzerinde

**Plastik Kırma Makinaları:** Polimer cinslerine ve renklerine göre ayrıştırılan plastik atıklar kırma makinaları ile kırılarak 2-14 mm boyutlarında küçük parçacıklar haline getirilirler (Şekil 2.16). Kırma makinaları genel olarak daha düzgün ve malzemenin polimer yapısını mümkün olduğunca bozmadan parçalama işlemini yapmak için kullanılırlar. Prensip olarak merkeze konumlanmış bir rotor mili, etrafına yerleştirilmiş metal plakalar ve onu yüksek devir hızı ile döndüren bir motordan oluşur. Rotorun bağlı olduğu haznenin kenarlarında da yine metal plakalar mevcuttur ve dönüş hareketi sırasında bu plakalar arasında sıkışan plastikler kesme etkisi ile parçalanarak daha küçük boyutlara düşürülürler. Mekanik ve kimyasal geri dönüşümün en temel malzemelerindendir.



Şekil-2.16.Kırma Makinesi ve onu Besleyen Konveyör Bant

**Yıkama ve Yüzdürme Batırma Havuzları:** Boyut küçültme işlemine tabi olan plastikler toprak, çamur, taş, toz, metal, kağıt gibi kirletici maddelerden ayırmak ve arındırmak için kullanılan ünitelerdir (Şekil 2.17). Aynı zamanda kaldırma kuvveti prensibi ile yüksek yoğunluklu malzemelerin battığı ve düşük yoğunluğa sahip olan malzemelerin ise yüzdüğü havuzlar yardımıyla farklı yoğunluklara sahip olan PET ve PO grubu malzemeler birbirlerinden çok yüksek verimlilik ile ayrıştırılabilirler.



Şekil-2.17. Yıkama ve Yüzdürme Havuzu

**Friksiyon Yıkama:** Kırma ve yüzdürme batırma havuzlarından çıkarılan atıklar friksiyon yıkamalardan geçirilip mikron boyutundaki parçacıklardan ve kontaminasyonlardan ayrılırlar (Şekil 2.18). Temel olarak çamaşır makinelerine benzer bir yöntemle çalışır yüksek hızla dönen tambur merkezkaç kuvvetinin yardımıyla küçük parçacıkları kenarda bulunan elekten dışarıya atar. Daha büyük olan ve elekten geçmeyen flake parçaları ise bir sonraki prosese geçmek üzere durulanmış ve yüzey kirinden arınmış olur.



Şekil 2.18.- Friksiyon Yıkama

**Sıcak Yıkama:** Plastiklerde kontaminasyondan tam arınma ve hijyeni sağlamak için kostik (NaOH) kullanılarak sıcak yıkama havuzlarında yıkama ve durulama yapılır. Bunun için sıcak yıkama havuzları kullanılır. (Şekil 2.19)

2% NaOH and 2% arındırıcı deterjan kullanımının PET flakelerinin geri dönüşümü ve sıcak yıkaması sırasında en optimal kimyasal kullanım dozajı olduğunu gösterilmiştir. (Hossain & Rahman, 2020).



Şekil-2.19. Sıcak Yıkama Havuzu

**Sarsak Elek:** Yıkanan ve durulanan plastik parçacıklar kurutulurlar ve tam olarak birbirine yakın ebatlarda bir malzeme oluşturmak grubu oluşturmak için elek üzerinden geçirilirler böylece kullanılan eleklerin boyutuna göre tanımlanmış bir ürün boyut aralığı oluşturulur (Şekil 2.20).



Şekil-2.20. Sarsak Elek

**Manyetik ve Eddy Current Separatör (Flake Çapak boyutunda):** Şişe boyutundaki metal parçacıklar için manyetik ve Eddy Current ayırıcılarının benzeri prensiple ama daha yüksek hassasiyet ile çalışan makinalardır (Şekil 2.21). Kullanılan mıknatıs sayıları ve manyetize mıknatısların kutup sayılarının fazlalığı sayesinde daha hassas bir ayırıştırma yaparlar.





Şekil -2.21. Manyetik ve Eddy Current Ayırıcılar

**Flake Sorter Ayırıcılar:** Tüm diğer safsızlıklar ve kontaminasyonlardan arındırılan ve boyutlarına göre gruplandırılan ayrıştırıcılar son olarak da flake boyutunda ayrıştırma için flake sorter adı verilen tam otomatik ayrıştırma cihazlarından geçirilirler (Şekil 2.22). Şişe ayırma makinalarında olduğu gibi yine NIR teknolojisini kullanılırlar. Sistemde bu kez bant yerine yukarıdan aşağıya serbest düşüş ile inen 2-14 mm boyut aralığındaki flake adı verilen parçacıklar NIR ışınlarına tabi tutulup tanımlanırlar. Burada renklerine ve polimer yapılarına göre sınıflandırılarak hava valflerinden üflenen hava yardımıyla içlerindeki safsızlıklardan arındırılırlar.



Şekil-2.22. Flake Sorter

**Çuval Dolum Üniteleri:** Artık son haline getirilen çapak ve granüllerin çuvallara doldurularak hammadde olarak kullanılmak üzere sevke hazır hale getirilmelerini sağlayan sistemlerdir (Şekil 2.23). Genellikle hava (fan) sistemleri ile taşımaları gerçekleştirilen PET flekler (Şekil 2.24) serbest düşüş yöntemi ile bir huniden geçirilerek dolum bacası adı verilen üst açıklıktan büyük boy big bag çuvallarına doldurulurlar.



Şekil-2.23. Çuval Dolum Ünitesi



Şekil-2.24. İşlenmiş hazır PET Flake Hammadde Natural Renk Solda, Karışık Renkli Sağda

## 2.4. PET Şişelerin Kimyasal Geri Dönüşümü

Plastiklerin kimyasal geri dönüşümü, polimerlerin kimyasal olarak monomere dönüşürdüğü veya bir kimyasal reaksiyon/bir dizi kimyasal reaksiyon yardımıyla kısmen depolimerize edilerek oligomere dönüşürdüğü süreç olarak tanımlanabilir. Kimyasal geri dönüşüm işleminden elde edilen bu monomerler, istenen özelliklere sahip yeni polimerler geliştirmek veya ana plastikleri yeniden sentezlemek için kullanılabilir. Kimyasal geri dönüşüm işleminin diğer geri dönüşüm işlemlerine göre en büyük avantajı, bu yöntemin plastik atıkları monomerler, oligomerler ve diğer hidrokarbon bileşiklerinin karışımları dahil olmak üzere hammadde malzemeleri olarak kullanıma uygun tamamen yeni moleküllere dönüştürebilmesidir. (de Dios Caputto, Navarro, Valentín, & Marcos- Fernández, 2022)

Hidroliz, glikoliz, hidrojenasyon, aminoliz, gazlaştırma, amonoliz, termal parçalama, katalitik parçalama, mikrodalga aracılı bozunma vb. dahil olmak üzere plastiklerin kimyasal geri dönüşümü için kullanılacak çeşitli yöntemler mevcuttur. Bununla birlikte, plastiklerin kimyasal geri dönüşüm süreçleri üzerinde çalışan sadece birkaç şirket var, çünkü bu yöntemler çok fazla ilk yatırım, en son teknoloji ve uzman personel gerektiriyor. Bu süreçlerin dışında, şu anda endüstride başarılı bir şekilde uygulanması için araştırılmakta olan birçok kimyasal geri dönüşüm yöntemi vardır, oysa plastik geri dönüşümü için endüstriyel ölçekte sadece birkaç süreç iyi bir şekilde oluşturulmuştur. Örneğin, şu anda gazlaştırma işlemi, süreci endüstriyel ölçekte optimize etmek için endüstriyel Ar-Ge'de kapsamlı araştırmalar altındayken, glikoliz ve metanoliz gibi işlemler ticari olarak kabul edilebilirlik kazanmıştır (Jones, Saffar, Koutsos, & Ray, 2021).

### 2.4.1 Hidroliz

Hidroliz, PET'in depolimerizasyonu için birkaç yıldır kullanılan iyi bilinen kimyasal geri dönüşüm yollarından biridir. Hidroliz durumunda PET, yüksek sıcaklık ve basınçta nötr, bazik ve asidik koşullar altında su molekülleri ile reaksiyona girerek TPA ve etilen glikol üretir. (Payne & Jones, 2021) (Raheem, ve diğerleri, 2019)

### 2.4.2 Glikoliz

Glikoliz, PET geri dönüşümünün en yaygın ve en eski yöntemidir. Glikoliz işlemi ilk olarak 1965 yılında patentlendi. Bundan sonra, sürecin iyileştirilmesi ve optimizasyonuna yönelik önemli çabalar yönlendirildi ve şu anda DuPont, Shell Polyester, Zimmer ve Goodyear dahil olmak üzere birçok endüstri, glikoliz kullanarak

PET'in geri dönüşümünü gerçekleştiriyor. Glikoliz, PET'in inert bir atmosferde 180-240 °C sıcaklık aralığında fazla miktarda glikol ile transesterifikasyon reaksiyonunu içerir, bu da PET'in depolimerizasyonuna ve polihidrik alkollerin oluşumuna yol açar. Glikoliz işlemine ve depolimerizasyon için kullanılan glikole dayalı olmasına rağmen, –OH uç grubuna sahip oligomerler de elde edilebilir. (McNeeley & Liu\*, 2024)

### 2.4.3 Aminoliz

PET'in aminolizi, karşılık gelen tereftalik asit (TPA) diamidlerini veren, iyi bilinen bir başka kimyasal geri dönüşüm yöntemidir. Bununla birlikte, şimdiye kadar, PET'in kimyasal geri dönüşümü için bu işlemin endüstriyel ölçekte kullanılmasıyla ilgili herhangi bir rapor tespit edilmemiştir. Ancak PET'in aminoliz ürünleri, çeşitli endüstriyel sektörlerde, özellikle kaplama endüstrisinde daha ileri uygulamalar için büyük bir potansiyele sahiptir. PET'in aminolizi genellikle 20-200 °C sıcaklık aralığında etanolamin, etilamin ve susuz n-butilamin gibi birincil amin sulu çözeltilerinin varlığında gerçekleştirilir. (McNeeley & Liu\*, 2024)

### 2.4.5 Methanoliz

PET'in metanolizi genellikle 180-280 °C sıcaklık aralığında ve katalizörlü veya katalizörsüz 20-40 atm basınç aralığında metanol kullanılarak gerçekleştirilir, bu da dimetil tereftalat ve etilen glikol üretimine yol açar (Tremblay, 2023) (Naujokas, Recovery of terephthalate diesters from glycol residues, 1996). Örneğin, Gruschke ve ark. 210 °C'de katalizör yokluğunda metanoliz kullanılarak PET atığının depolimerizasyonunu % 99'luk bir depolimerizasyon verimliliği ile bildirmiştir. (Naujokas & Gamble, 1996). Daha sonra Sako ve ark. PET'in depolimerizasyonu için süperkritik metanol kullandıkları yeni bir metanoliz süreci önerdiler (Naujokas & Ryan, 1990). İşlemi herhangi bir katalizör kullanmadan, 300 °C'nin üzerinde, 11 MPa basınçta yarım saat boyunca gerçekleştirdiler ve bu da PET'in tamamen depolimerizasyonu ile sonuçlandı. Bununla birlikte, PET'in metanolizi ile ilişkili ana dezavantaj, dimetil tereftalata ek olarak, metanolizin reaksiyon ürünlerinin ayrıca glikoller, alkoller ve ftalat türevleri içermesidir. Her ürünün diğerlerinden ayrılması ve rafine edilmesi, metanolizi oldukça maliyetli bir süreç haline getirir. Geri dönüştürülmüş PET şişelerden elde edilen metanoliz türevi dimetil tereftalatın maliyetinin, işlenmemiş dimetil tereftalat'ın yaklaşık iki katı olduğu tespit edildi (Brizendine, ve diğerleri, 2022). Bu nedenle metanoliz, PET geri dönüşümü için endüstride popüler değildir.

## 2.5. PET Şişelerin Mekanik Geri Dönüşümü

Ekstrüzyon işlemi aynı tesiste tamamlanabileceği gibi flake haline getirilen PET'ler, işlenmek üzere rPET granül üretim tesislerine nakledilerek granül haline getirilebilirler.

Test analiz bölümümüzde de kullanılan rPET pelletlerin üretiminde kullanılan sistemin detayları aşağıdaki gibidir. Starlinger ecoSTAR PET geri dönüşüm sistemi, geri dönüştürülmüş PET (rPET) üretimi için tasarlanmış modern ve etkili bir hattır. Bu sistem, PET flake'lerinden food-grade rPET pellet üretimi aşağıda detaylandırılmıştır.

### 2.5.1. Malzeme Hazırlığı ve Besleme

Geri dönüştürülmüş PET (rPET) flake'leri, bir besleyici yardımıyla işlem hattına beslenir. Bu adımda, flake'ler, hat boyunca taşınması ve işlenmesi için düzenli bir akış sağlamak amacıyla uygun bir şekilde dağıtılır.

### 2.5.2. Ön Kurutma ve Kristalizasyon

PET flake'leri, nemi azaltmak ve kristalizasyon sağlamak amacıyla bir ön kurutucuya gönderilir. Bu adım, amorf PET'in kristalin hale geçmesini sağlar, böylece sonraki işlemler sırasında termal bozunma ve aglomerasyon riski azaltılır.

### 2.5.3. Ekstrüzyon ve Filtrasyon

Ön kurutulan ve kristalize edilen PET flake'leri, bir ekstrüzyon makinesine beslenir. Ekstrüderde, flake'ler eritilerek homojen bir polimer eriyiği haline getirilir. Ekstrüzyon işlemi sırasında, polimerin içerisindeki yabancı maddelerden arındırılması için eriyik filtrasyonu yapılır. Bu filtrasyon, ürün kalitesini artırır ve safsızlıkları giderir.

### 2.5.4. Vakum Gaz Alma (Degassing)

Ekstrüzyon işlemi sırasında, PET eriyiğinden uçucu maddelerin ve gazların uzaklaştırılması amacıyla vakum gaz alma (degassing) işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem, ürün kalitesini iyileştirir ve nihai rPET pellet'lerinin saflığını artırır.

### 2.5.5. Granülasyon (Pelletizasyon)

Erimiş PET, bir granülasyon (pelletizasyon) ünitesine aktarılır ve burada küçük pellet'ler haline getirilir. Bu işlem, eriyiğin su altında kesilmesi veya hava soğutma yöntemiyle gerçekleştirilebilir. Ortaya çıkan PET pellet'leri soğutulur ve kurutulur.

### 2.5.6. Katı Durum Polikondensasyonu (SSP)

Mekanik geri dönüşüm, farklı uygulamalar için daha fazla kullanılabilen PET'e yol açar. Ayrılmış ve yıkanmış PET pulları, bir ekstrüzyon işleminde eritebilir ve peletleri yeniden kalıplayabilir (Sinha, Patel, & Patel, 2010). Mekanik olarak yeniden işlenen bu peletler, örneğin, elyaf üretimi için kullanılabilir. İçsel viskozite şişe sınıfı için

kabul edilebilir bir değere yükseltilecekse, şişeden şişeye geri dönüşüm de mümkündür. PET (0.78 dL: İçsel viskozitenin şişe sınıfı PET için bir değere yükseltilmesi genellikle katı hal polikondensasyon işleminde (SSP işlemi) yapılır. Bu işlem, yan ürünler olarak su, etilen glikol veya düşük ağırlıklı oligomerlerin yoğunlaşması ve buharlaşması ile yüksek molar kütleli polyesterlere yol açar. Bu işlemde PET, camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ile erime sıcaklığının başlangıcı ( $T_m$ ) arasındaki sıcaklıklara ısıtılır. (Mallakpour & Rafiee, 2008)

Bu yoğunlaşma reaksiyonu için  $200\text{ C}^\circ$  ile  $240\text{ C}^\circ$  arasında bir aralık kullanılır (Awaja a & Pavel, 2005.). Ayrıca, yan ürünleri uzaklaştırmak için nitrojen gibi vakumlu veya kuru inert gaz akışı gereklidir (Schiavone, 2002).

Ek olarak, atmosfer, kısmi oksidasyon, zincir bölünmesi veya hidroliz nedeniyle PET üzerinde olumsuz etkisi olan reaktördeki oksijen ve suyu dışarı atar. Katı hal polikondensasyon işleminin reaksiyon süresi yaklaşık 8 saattir. Genel olarak, SSP işlemi, molar kütle artmasına ve uçucu bileşiklerin azalmasına yol açarak poli(etilen tereftalat) kalitesinin iyileştirilmesine neden olur. Döngüsel ve doğrusal oligomerler büyük pratik alaka düzeyine sahiptir. PET filmlerin ve liflerin yüzeyine doğru yayılabilirler ve bu da yüzey özelliklerini etkiler; Ayrıca, siklik oligomerlerin çökmesi liflere neden olur (Dulio, Riccardo , Borrelli , Guarini, & Santini , 2003). Polyesterin boyanması sırasındaki problemler Dulio ve ark. koşullarda tüketici sonrası meşrubat şişelerinden geri dönüştürülmüş PET'te döngüsel ve doğrusal oligomerlerin varlığını inceledi (Dulio, Riccardo , Borrelli , Guarini, & Santini , 2003). Yeniden ekstrüzyona bağımlılık Vakum altında ekstrüzyon, artan sıcaklıklarla birlikte genel oligomer içeriğinin azalmasına neden oldu. Öte yandan, Dulio ve ark. daha yüksek sıcaklıklarda ekstrüzyonun ve artan kalma süresinin oligomer konsantrasyonunun artmasına ve daha büyük zincirlerin oluşumuna neden olduğunu buldular (Dulio, Riccardo , Borrelli , Guarini, & Santini , 2003).

SSP işlemi, PET pellet'lerinin moleküler ağırlığını ve viskozitesini artırmak amacıyla kullanılır. Bu işlem, pellet'lerin yüksek sıcaklıkta, düşük basınçta ve vakum altında tutulmasını içerir. SSP işlemi, PET'in termal ve mekanik özelliklerini iyileştirir, böylece gıda temasına uygun hale getirir (GmbH, 2024).

### 2.5.7. Son Ürün Depolama ve Paketleme

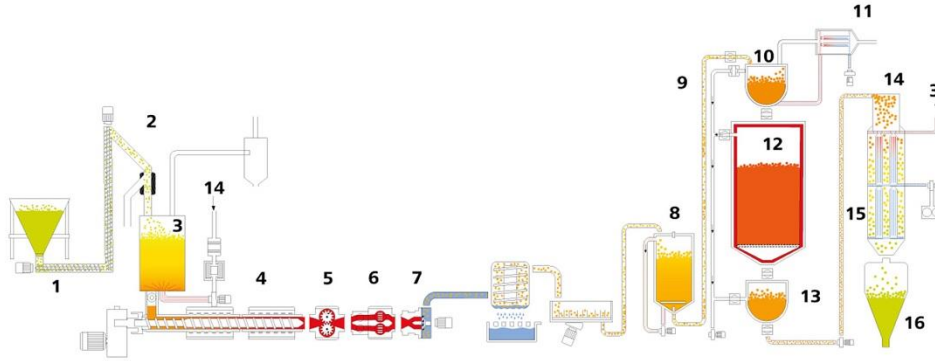
SSP işleminden çıkan food-grade rPET pellet'leri, kalite kontrol aşamalarından geçirilir ve ardından uygun depolama ve paketleme sistemleriyle sevkiyata hazır hale

getirilir. Bu pellet'ler, gıda ambalajı, içecek şişeleri ve diğer yüksek kaliteli PET ürünlerinin üretiminde kullanılabilir.

Bu adımlar, Starlinger recoSTAR PET geri dönüşüm sisteminde food-grade rPET pellet üretimi için temel süreçleri kapsamaktadır (Şekil 2.25 & 2.26). SSP işlemi özellikle önemli olup, PET pellet'lerinin moleküler ağırlığını artırarak gıda temasına uygun hale getirilmesini sağlar.



Şekil-2.25.Starlinger RecoStar PET Food Grade Geri Dönüşüm Hattı



Şekil-2.26.Sistem akış şeması (1.Helezon taşıyıcı, 2.Metal ayrıştırıcı, 3.Kombine kurutma ünitesi, 4.Ekstrüder, 5.Eriyik Pompası, 6.Eriyik filtresi, 7.Kristalize etkili sulu peletizör, 8.Kristalleştirme sonrası ünite, 9.Vakumlu besleme sistemi, 10.SSP ön ısıtıcı, 11.İsı eşanjörü, 12.SSP reaktörü, 13.Çıkış ünitesi, 14.Peletler için ısı eşanjörü, 15.Pelet sulu soğutucu, 16.Depolama silosu)

### 2.5.8. Mekanik PET Şişe Geri Dönüşümünde Karşılaşılan Zorluklar

Öte yandan, geri dönüştürülmüş PET'in tekrarlanan ısıl işlemi sırasında kısmi sararma meydana gelebilir (Alvarado, Brouwer, & Thoden van Velzen, 2020). Bu, örneğin beyaz veya pastel tonlu tekstiller gibi yeni malzemelerin üretiminde sorunlara neden olabilir.

Isıya maruz kalma sırasında poli(etilen tereftalat)'ın bozunma mekanizmaları üzerine yapılan çalışmalar, kinon ve stilben kıvamlarının oluşumunun PET'in sararmasına katkıda bulunabileceğini göstermiştir (Alvarado, Brouwer, & Thoden van Velzen, 2020).

Tüketici sonrası PET'in ısıya bağlı sararması, kopolimerler (örneğin, poli (etilen 2,6-naftalat, PEN) veya yabancı polimerler (örneğin PVC) gibi kirleticiler önceden ayrıştırılırsa azalabilir (Alvarado, Brouwer, & Thoden van Velzen, 2020). PVC safsızlıklarının varlığı ( $\approx 100$  ppm'lik PVC miktarları), polimer zincirinin bozulmasına ve tüketici sonrası PET'in renginin solmasına neden olabilir (Scheirs & E. Long, 2005). Farklı menşeli çeşitli tüketici sonrası PET malzemelerinde proses veya ısı stabilizatörleri (örn. antioksidanlar, sterik olarak engellenmiş aminler) gibi katkı maddelerinin varlığı veya yokluğu, yeniden işleme sırasında PET'in bozulması ve renginin solması üzerinde etkili olabilir (Luzuriaga, Kovarova, & Fortelny', 2006).

### 2.5.8.1. Renk Değişimi, Grileşme ve Sararma

Bu renk değişikliğinin kaynağı farklı kaynaklara sahip olabilir. Birkaç yazar, tekrarlanan ısıtma üzerine geri dönüştürülmüş PET'in gri renk değişikliğinin meydana geldiğini açıklamaktadır. Aharoni, model deneylerinde antimon katalizörlerine dayalı olarak PET'in gri renk değişikliği hakkında bazı sonuçlar yayınladı. PET'te bulunan serbest glikollerin veya glikolatların, karbon monoksit ve karbon dioksit oluşumu ile  $200^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda bozunduğunu keşfetti (Aharoni S. M., 1998). Karbon monoksit, antimon (III) bileşiklerinin varlığında karbondioksite oksitlenen bir indirgeyici ajandır. Bu antimon (III) bileşikleri (örneğin,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) metalik elementel antimona ( $\text{Sb}_0$ ) indirgenir.

SSP işlemi veya ekstrüzyon işlemleri gibi tekrarlanan ısı işlemler, PET'in grileşen bir şekilde renginin bozulmasına neden olur. Fosfit bazlı ışık stabilizatörleri veya alev geciktiriciler gibi stabilizasyon ajanlarının varlığı, indirgeme kapasiteleri nedeniyle grileşme etkisini artırabilir (Duh, 2002). Yeniden işleme sırasında geri dönüştürülmüş PET'in grileşmesinin diğer nedenleri, kızılötesi emiciler olarak kullanılan karbon parçacıklarının varlığı veya siyah noktaların (yani, ekstrüderin duvarına yapışmış bozunmuş polimer kalıntıları) ortaya çıkması olabilir. Boyarmaddeler, pigmentler veya diğer polimerler veya safsızlıklarla kontaminasyon, tekrarlanan ısıtma sırasında tüketici sonrası PET'in grileşmesinin veya renginin solmasının diğer olası nedenleridir (Scheirs J. &., 2005).

Berg ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bazı kullanım sonrası PET malzemelerin yeniden işlenmesi sırasında az ya da çok belirgin sararma meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Poli (etilen tereftalat'ın termal-oksidasyonu nedeniyle oluşan sararmanın, rPET üretimi sırasında vakum veya nitrojen atmosferinde yapılan ekstrüzyon



sırasında meydana gelmediğini tespit etmişlerdir. Fakat bu durumda oksidasyon olmamasına rağmen belirgin sararmanın ana nedeni olarak, PET atık malzemelerden, özellikle meyve suyu şişelerinden kaynaklanan poliamid esaslı bariyer tabakalarının varlığı tasvir edilmiştir. (Berg, ve diğerleri, 2016)

Poliamidler, daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında sararmaya eğilimlidir. Berg ve arkadaşları yaptıkları çalışmada poliamid hammaddelerinin çeşitli ısılarda göstermiş oldukları sararmaları araştırmaları sonucunda ortaya koymuşlardır. Ayrıca rPET üretimi esnasında hem flake hem de rPET granül üretimi sonrasında PA katmanı veya kontaminasyonu olan flake ve rPET granüllerde kesinlikle sararma gerçekleşmiştir. PET malzemesine asidik özellikli meşrubat şişelerindeki dayanımı arttırmak için PA katman uygulaması yaygın görülen bir yaklaşımdır. Fakat bu durum geri dönüşüm esnasındaki görsel kaliteyi gözle görülür bir biçimde azaltmaktadır (Berg, ve diğerleri, 2016).

rPET, polimer omurgasındaki bozunma reaksiyonları nedeniyle sarı bir renge sahip olma eğilimindedir. Masmoudi ve arkadaşları tarafından iki ana sararma mekanizması öngörülmüştür:

- Dietilen glikol komonomerinin oksidasyonu, hidrokinon ve kinon kısımları ile ester kısımlarının kesilmesi ile sonuçlanır. (Masmoudi, Fenouillot, Mehri, Jaziri, & Ammar, 2018)
- Kinonların yanı sıra, polimer omurgası içinde benzofenonlar, stilbenler ve bifeniller gibi bozunma reaksiyonları sırasında başka konjuge yapılar da oluşabilir ve bunlar da rPET granüllerinin sarılığını artırır (Masmoudi, Fenouillot, Mehri, Jaziri, & Ammar, 2018).

Tüm bunların yanında sararmanın henüz yeterince ele alınmamış bir nedeni, güneşten gelen UV radyasyonunun yanı sıra floresan aydınlatma gibi yapay kaynaklardan yayılan radyasyonun PET üzerinde yaratabileceği etkidir. PET, özellikle yüksek sıcaklıklarda, yüksek nem altında ve oksijen varlığında UV ışığına karşı hassastır. Böylece uzun süre kontamine ortamda güneş ışınlarına maruz kalan PET çapaklarının polimer zincirlerinin bozunmasına ve sararmasına sebep olabilir. (Schloss & Voyles, 2018)

### 2.5.8.2. Safsızlıklar

rPET'teki çeşitli polimerik kirleticiler (PVC, PS, EVOH ve PP), bu işlem sırasında zincir uzunluklarının restorasyonunu geciktirir. Ayrıca, temizleme ve ayırma işlemi

sırasında PET pullarından ayrılmayan PA katmanlarının kontaminasyonu, rPET reçinelerinin renginin solmasına neden olabilir (G. Angerer, L. Erdmann, & F. Marscheider-Weidemann, , 2009).

### **2.5.8.3. Vizkozite Azalması**

PET örneklerinin tekrar tekrar ısıtılmasının mekanik özelliklerde bir değişme neden olduğu bildirilmiştir. Bu büyük olasılıkla zincir kopma reaksiyonları ve ardından gelen morfolojik değişikliklerden kaynaklanmaktadır. SSP ile işlenen rPET'te zincir uzunlukları geri yüklenir ve dolayısıyla mekanik özelliklerde bir kayıp olasılığı daha düşüktür. Ayrıca zincir uzatıcı katkı maddeleri rPET'in moleküler ağırlığının artmasına yardımcı olur (Scheirs J. &, 2005).

### **2.5.8.4. Asetaldehit ve uçucu Kontaminasyonu**

Her ne kadar SSP sürecinde kullanılan inert vakum ortamı yardımı ile uzaklaştırılabilse de asetaldehit ve diğer uçucular rPET granüllerin gıdaya uygun olarak kullanılmasına engel olur ve nihai ürün kalitesini doğrudan etkiler. (Paci, M. & La Mantia, F. P. , 1999)

## 2.6 PET Geri Dönüşümünde Kullanılan Test Metotları ve Standartları

PET Flake ve Granüllerin testleri Türkiye’de TS EN 15348 Plastikler - Geri kazanılmış plastikler - Poli(etilen tereftalat)dan (PET) geri kazanılmış bileşenlerin karakterizasyonu ve uluslararası olarak da ISO 12418-2 standardına göre yapılır. Her iki standart da temel olarak aynı testlerden bahseder. TS EN 15348, ISO 12418-2 ‘ye atıfta bulunur. Teknik olarak bu standardın çevirisidir denilebilecek şekilde benzerlikler içerir.

Aşağıdaki tabloda bu sebeple ISO 12418-2 standardına ait testler ve metotları bulunmaktadır (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6 PET Analiz Metotları (International Standart ISO 12418-2, 2012)

| Test Adı   | Birim  | Test metodu   | Açıklamalar   |
|--|--|---|---|
| <b>Zorunlu Testler</b>                                       |  |   |   |
| Şekil  |  | Görsel Analiz   | Flake, granül veya toz  |
| Renk   |  | Görsel Analiz   | Doğal veya renkli   |
| Maksimum flake boyutu  | Mm   |   | Sarsak eleğin boyutlarına göre değişir (Şekil 2.28)   |
| Maximum pellet size  | mm   |   | Pellet kesme kafasının kalıp açıklığına bağlı olarak değişir ve cetvel veya kumpas ile ölçülür. |
| Intrinsic viscosity (IV)                                     | dl/g   | ISO 1628-5 ve ISO 1628-1 düzeltmeleri ile birlikte ISO 1628-1:2009/Amd 1) | Solvent fenol ve tetrakloreten karışımı olmalıdır.  |
| Etiketler ve diğer görünür safsızlıklara bağlı kontaminasyon | mg/kg  | EK A  | Sadece Flakeler için  |
| PVC’ye bağlı kontaminasyon                                   | mg/kg  | EK A  | Sadece Flakeler için  |
| Yapıştırıcılar dahil PO'lere bağlı kontaminasyon             | mg/kg  | EK A  | Sadece Flakeler için  |
| Nem oranı  | %  | ISO 15512:2008 ve EK-B  |   |
| Bulk yoğunluk  | kg/m <sup>3</sup>                                      | EK B  |   |
| <b>Opsiyonel Testler</b>                                     |  |   |   |
| Erime akış hacmi (MVR)                                       | cm <sup>3</sup> /10 min<br>pH<br>MPa/h/cm <sup>2</sup> | EK C  | -   |
| Alkalinity   |  | EK D  | Sadece Flakeler için  |
| Filtreleme   |  | EN 15348:2007 ve EK F   |   |

Bu çizelgeye göre zorunlu olan analizler:

- **Şekil Analizi:** Görsel olarak yapılır.
- **Renk:** Doğal veya Renkli Flake analizi olarak yapılır.
- **Boyut Analizi:** 100 g seçilmiş numune farklı elek boyutlarında hazırlanmış bir kademeli elekten geçirilir. (Şekil 2.27) Bu işlem sonucunda her üretilmiş batch içindeki parçacıkların boyut dağılımı analizi yapılmış olur. Normal olarak kaliteli bir flake boyutu 2-12 mm aralığında olmalıdır.



Şekil-2.27. Sarsak Elek ve boyut testi

- IV (Intrinsic Viscosity) Testi: Vizkozite Testi. ISO 1628-5 ve ISO 1628-1 düzeltmeleri ile birlikte ISO 1628-1:2009/Amd 1) standardı baz alınarak yapılır. Test ve numune hazırlama prosedürü ayrı bir standart ile belirlenmiştir. Kararlı bir test sonucunun alınmasının en zor olduğu test metodudur. Yüksek kalite bir PET hammaddesine ait vizkozitesinin mümkün olduğunca yüksek çıkması beklenir.
- Kontaminasyon (Safsızlık) Oranı Testleri
- Etiketlere, PVC'ye, yapıştırıcılar ve diğer poliolefinlere bağlı kontaminasyonlar ISO 12418-2 standardı EK-A'ya göre yapılır. Söz konusu testin detayları ekte açıklanmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Malzemeler

Mevcut çalışmada orijinal PET şişe hammaddesi ile mekanik olarak gıdaya temasa uygun kriterler ile geri dönüştürülmüş PET şişe hammaddeleri çeşitli karakterizasyon metotları kullanılarak kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamada 3 ayrı malzeme grubu kullanılmıştır.

Kontrol ve referans grubu olarak orijinal PET hammaddesi kullanılmıştır. Bu malzeme Indorama Ventures Corlu PET Sanayi A.S. fabrikasında üretilen RAMAPET N2'dir. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1 Ramapet N2 Hammadde

RAMAPET N2, özellikle su uygulamaları için tasarlanmış, gıda sınıfı bir PET kopolimer reçinesidir. Reçine düşük sıcaklıklarda işlenebilir ve enjeksiyon kalıplamada daha hızlı çevrim süreleri sağlar. Reçine, aroma ve lezzet üzerindeki etkiyi en aza indirmeye yardımcı olmak için mükemmel berraklık, renk, iyi mukavemet özellikleri ve düşük asetaldehit içeriği sunar. Kaynak suyu, yemeklik yağ ve çeşitli kap uygulamaları için uygundur.

RAMAPET N2 reçinesi, FDA yönetmeliği 21 CFR Bölüm 177.1630, EC yönetmeliği 90/128/EEC ve CONEG (Ağır Metaller) yönetmeliklerine uygunluğa dayalı olarak gıda ambalajı uygulamaları için güvenli kabul edilir. (Ventures, 2024) Ramapet N2'ye ait TDS sonuçları tablosu aşağıda verilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Ramapet N2 Teknik Özellikler

| Özellikler                 | Birim     | Değer       | Test Metodu                             |
|----------------------------|-----------|-------------|---|
| Vizkozite                  | Dl/g      | 0.76 ± 0.02 | IR-001 (Ubbelohde Vizkozimetre)         |
| Asetaldehit                | ppm       | 1 maks      | IR-002 (Gaz Kromatografisi)             |
| Erime Sıcaklığı            | °C        | 247 ± 2     | IR-003(DSC)                             |
| Renk değeri b              |           | -2.0 ± 1.5  | IR-004 (Hunterlab)                      |
| Kristalite                 | %         | 50 min      | IR-005 (Yoğunluk değişken kolon metodu) |
| Nem değeri (Paketli Halde) | Ağırlık % | 0.2 maks    | IR-006 (Gravimetrik Metot)              |

Mekanik geri dönüştürülmüş PET hammadde numunesi olarak Başatlı Boru ve Profil San. Tic. A.Ş. tarafından üretilen rPET granül kullanılmıştır (Şekil 3.2). Bu ürünün ticari ürün kodu BST.FGC.001'dir.

rPET Başatlı'ya ait teknik özellikler aşağıda verilmiştir (Çizelge 3.2.).

Çizelge 3.2. BST.FGC.001 rPET Teknik Özellikler

| Özellikler    | Birim | Değer       | Test Metodu                |
|---------------|-------|-------------|----------------------------|
| Vizkozite     | Dl/g  | 0.86 ± 0.02 | Ubbelohde Vizkozimetre)    |
| Renk değeri L |       | 73.42       | Spektrofotometre Hunterlab |
| Renk değeri a |       | -2.68       | Spektrofotometre Hunterlab |
| Renk değeri b |       | -2.24       | Spektrofotometre Hunterlab |

Başatlı BST.FGC.001 rPET TDS



Şekil 3.2 Başatlı BST.FGC.001 rPET granül

Son olarak PET şişe geri dönüşümünde hammaddelerde görülen sararma fenomeninin mekanik özelliklerdeki etkisinin incelenmesi için yine Başatlı Boru ve Profil San.Tic.AŞ. tarafından üretilen ve IV değeri gıdaya temasa uygun (food grade) rPET ile aynı olan fakat renk değerlerini sağlamayan, bu sebeple de gıda dışı üretimlere uygun olarak değerlendirilen ve ticari olarak satışı yapılan BST:NGC.004 kodlu hammadde kullanılmıştır.(Şekil 3.3) (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 BST.NGC.004 rPET Teknik Özellikleri

| Özellikler    | Birim | Değer       | Test Metodu                |
|---------------|-------|-------------|----------------------------|
| Vizkozite     | Dl/g  | 0.86 ± 0.02 | Ubbelohde Vizkozimetre)    |
| Renk değeri L |       | 73.46       | Spektrofotometre Hunterlab |
| Renk değeri a |       | -2.15       | Spektrofotometre Hunterlab |
| Renk değeri b |       | 2.23        | Spektrofotometre Hunterlab |

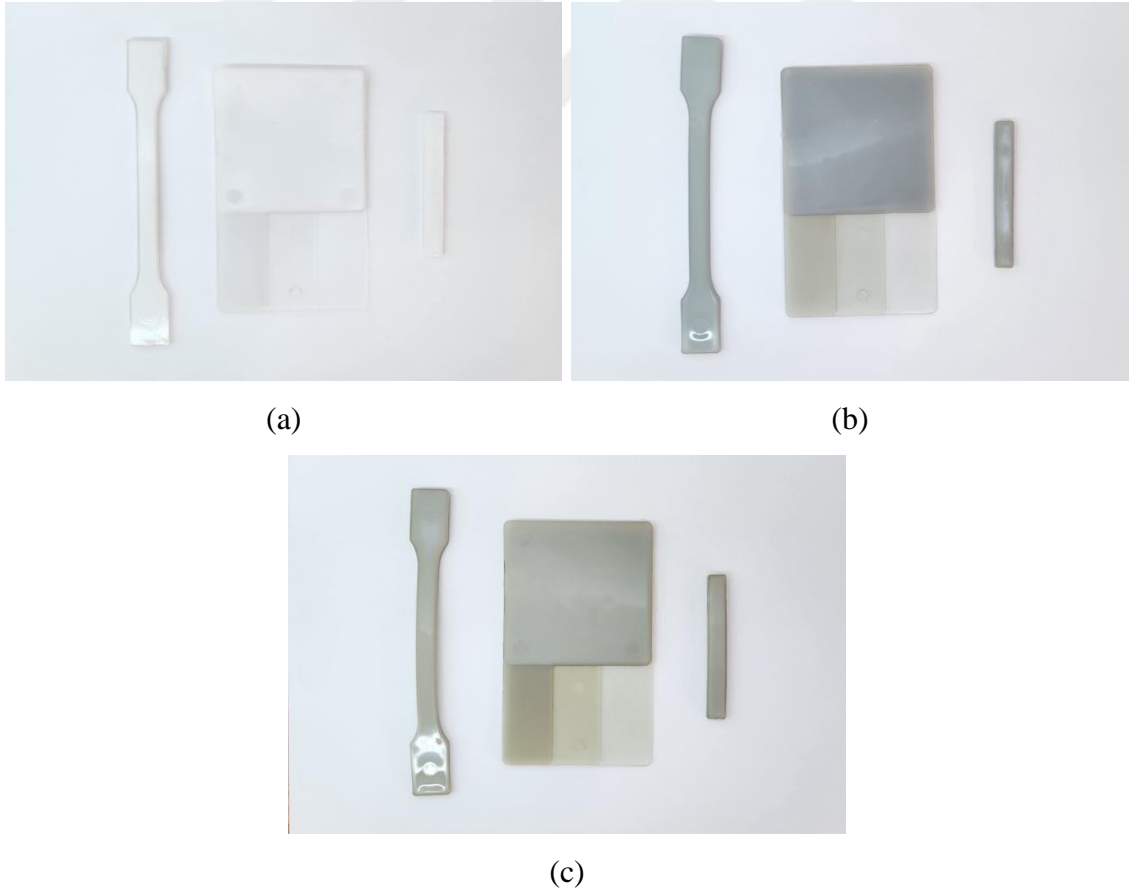
Başatlı BST.NGC.004 rPET TDS



Şekil 3.3. Başatlı BST.NGC.004 rPET granül

### 3.2. Numune Hazırlama

Söz konusu numune gruplarının her birinden tekrarlı testlerde kullanılmak üzere 5 ayrı numune seti hazırlanmıştır (Şekil 3.4). Bu test numuneleri laboratuvar tipi enjeksiyon cihazı yardımı ile MVS Compounds firması laboratuvarında hazırlanmıştır. Mekanik testler için çekme ve darbe numuneleri, optik testler için renk plakaları basılmıştır. DSC ve yoğunluk testleri granüller kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.4. Hazırlanmış olan numuneler Soldan İtibaren (1) Çekme Numunesi örneği, (2) Renk Plakası Örneği, (3) Darbe numunesi örneği  
(a) Ramapet N2 ORG-Numunesi, (b)BST.FGC.001F-Numunesi, (c) BST.NGC.004 N-Numunesi

### 3.3. Karakterizasyon Metotları

Tezin konusu optik özelliklerin mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemek olduğundan sırası ile optik, mekanik, termal ve son olarak da termomekanik özellikler incelenmiştir.

#### 3.3.1. Optik Testler

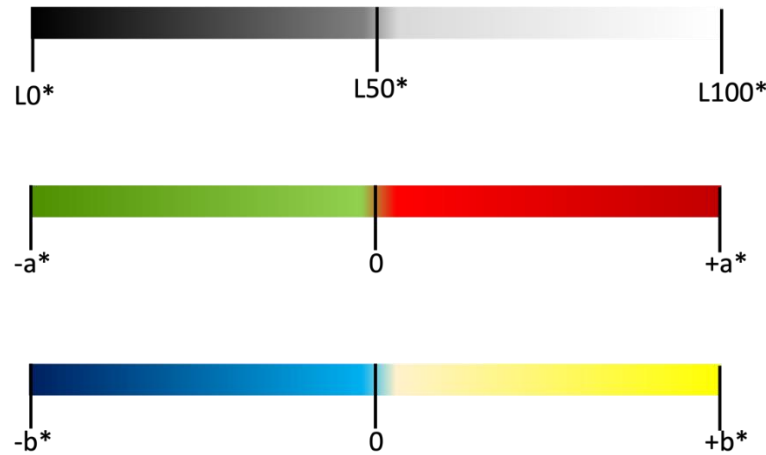
Optik özellikler bu çalışmanın ana temelini oluşturduğundan hem malzemelerin granül halindeki hammadde renkleri hem de renk plakalarına basıldıktan sonraki renkleri incelenmiştir (Şekil 3.5). Renk ölçümleri Konica Minolta test cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.5. Renk Ölçüm Cihazı

Renk ölçümünde Hunterlab cinsinden renk değerleri alınmıştır. CIE-L\*a\*b\* sistemi. Burada üç farklı renk aralığı için sırasıyla L, a ve b değerleri ölçülerek kayıt altına alınmıştır (Şekil 3.6).

Bu sistemde, L\* şeffaflığı temsil eder (L\* = 0 siyahı, L\* = 100 beyazı gösterir). a\*- değeri yeşil-kırmızı eksenine karşılık gelir, burada negatif a\*-değerleri yeşili ve pozitif a\*-değerleri kırmızı tonları belgeler. b\* değeri mavi-sarı eksenini temsil eder, burada negatif b\* değerleri maviyi ve pozitif b\* değerleri sarı tonları belgelemektedir (Berg, ve diğerleri, 2016).



Şekil 3.6. Renk Ölçüm Sistemi



Numunelerin polimer yapılarının benzerliğinin ve sararmanın bu yapılardaki oluşturduğu farkların optik yöntemle anlaşılmasında morötesi, görünür ve yakın kızılötesi (UV-Vis-NIR) absorpsiyon spektroskopisi teknolojisi kullanılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Shimadzu UV-3600 Plus UV-Vis-NIR Spektrofotometresi

### 3.3.2. Kimyasal Yapı Testleri

Numunelerin kimyasal bağ yapı incelemeleri için Kızılötesi (IR) Spektroskopisi ve Raman Spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır (Şekil 3.8). Kızılötesi (IR) Spektroskopisi testleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR Thermo Scientific – Nicolet iS20) cihazı Raman Spektroskopisi ise Renishaw inVia Reflex Konfokal Raman Mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR Thermo Scientific – Nicolet iS20) (Solda) Renishaw inVia Reflex Konfokal Raman Mikroskobu (Sağda)

### 3.3.3. Mekanik Özellik Testleri

Mekanik özelliklerin incelenmesi için çekme testleri uygulanmıştır. Çekme Testleri Zwick Roell Z020 test cihazında yapılmıştır (Şekil 3.9). Uygulanan çekme testleri ve standartları çizelge 3.4 de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Uygulanan Çekme Testleri Birimler ve Test Standartları

|   | Birim | Test Standardı |
|---|-------|----------------|
| Çekme Modülü (Et)                           | Mpa   | ISO 527        |
| Akma Dayanımı ( $\sigma_y$ )                | Mpa   | ISO 528        |
| Akma Gerinimi ( $\epsilon_y$ )              | %     | ISO 529        |
| Çekme Mukavemeti ( $\sigma_M$ )             | Mpa   | ISO 530        |
| Kopma Gerilimi ( $\sigma_b$ )               | Mpa   | ISO 531        |
| Kopmada Nominal Gerinim ( $\epsilon_{tb}$ ) | %     | ISO 532        |



Şekil 3.9. ZwickRoell Z200 Universal Test Cihazı Sağda Çekme Test Aparatı Solda

### 3.3.4. Termal Testler

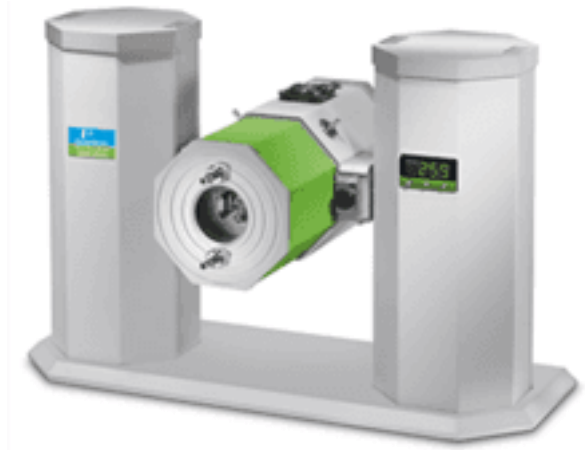
Termal özelliklerin ölçümünde TGA ve DSC test cihazı kullanılmıştır. Setaram – Labsys Evo cihazı kullanılarak hem TGA hem de DSC testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Setaram – Labsys Evo TGA/DSC Test Cihazı

### 3.3.5. Termomekanik Testler

Numunelerin mekanik özelliklerinin termal etki altında incelenmesi için termomekanik testler uygulanmıştır. Söz konusu testler Perkin Elmer DMA 8000 Dynamic Mechanical Analyzer test cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Perkin Elmer DMA 8000 Dynamic Mechanical Analyzer



#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Mevcut çalışma optik özelliklerin değişiminin rPET malzemelerinin öncelikle mekanik ve diğer özelliklerinin nasıl etkilendiğini incelemektir. Bu nedenle sırasıyla optik, kimyasal, mekanik, termal ve termomekanik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Burada tutarlı bir inceleme yapılabilmesi için PET numunelerinin mekanik özelliklerini ve endüstriyel kullanım alanlarını doğrudan etkileyen IV değerleri özellikle yakın seçilmiştir. Numuneler aynı vizkozite ile benzer kullanım alanına-sahip olacak şekilde seçilmiştir (Çizelge 4.1.).

Çizelge 4.1 Vizkozite Test Sonuçları

| Test Adı | Birim | Ramapet N2 | BST.FCG.001 | BST.NGC.004 | Test Standardı |
|----------|-------|------------|-------------|-------------|----------------|
| IV       | dl/g  | 0,76       | 0,78        | 0,78        | Hunterlab      |

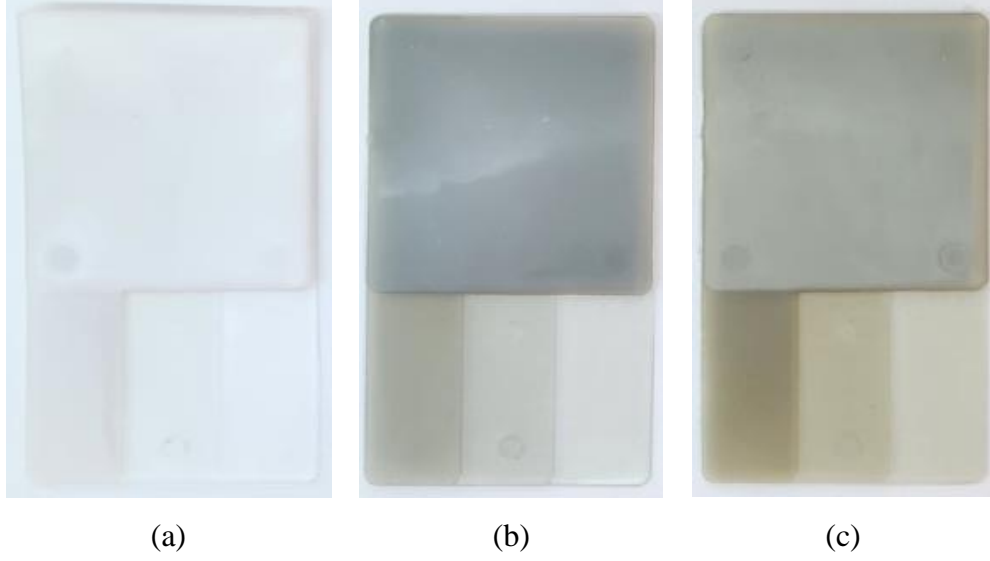
##### 4.1. Optik Karakterizasyon

Optik testler plakalar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu test sonuçlarına göre sararma etkisinin gösterge değeri olan  $b^*$  değerlerinde gıdaya uygun olmayan rPET granüllerin farklılığı net bir şekilde görülmektedir. Orijinal PET ve gıdaya temasa uygun PET şişe granüllerinde – değerli bir  $b^*$  aralığı bulunurken BST.NGC.001 numunesinin renk aralığı +  $b^*$  bölgesinde ve sarı aralığındadır.

Renk testleri hem granül aşamasında hem de renk plakaları ile yapılmıştır. Renk plakalarının basımı esnasındaki ısı işleminin de etkisi ile renk değer farkları daha belirginleşmiştir (Şekil 4.1.). Granül hammaddelerdeki  $b^*$  renk hare farkı ile renk plakaları arasındaki hare farkını aşağıdaki çizelge 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Optik Özellik Test Sonuçları

| Test Adı                 | Birim | Ramapet N2 | BST.FCG.001 | BST.NGC.004 | Test Standardı |
|--------------------------|-------|------------|-------------|-------------|----------------|
| Renk $L^*$               | $L^*$ | 66,63      | 51,96       | 40,2        | Hunterlab      |
| Renk $a^*$               | $a^*$ | -2,65      | -4,71       | -4,63       | Hunterlab      |
| Renk $b^*$               | $b^*$ | -8,13      | -8,19       | 3,65        | Hunterlab      |
| Granül Renk değeri $b^*$ | $b^*$ | -2         | -2.24       | 2,23        | Hunterlab      |

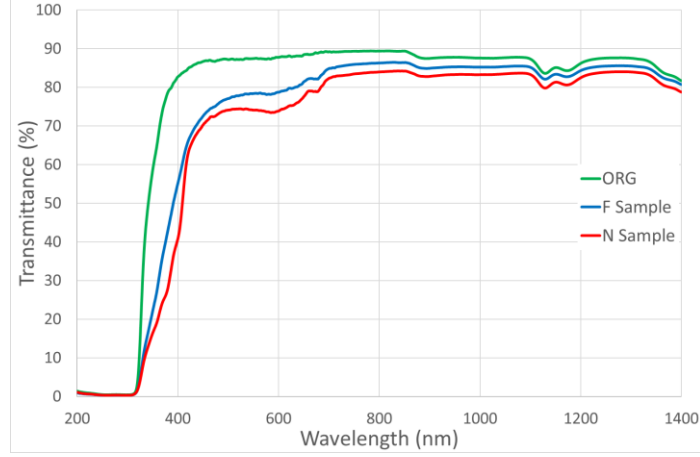


Şekil 4.1 Optik ölçüm plakaları Soldan sağa (a) Ramapet N2 Orijinal PET Granül-ORG (b) BST.FGC.001 rPET Granül -F Sample (c) BST.NGC.004 rPET Granül-N Sample

Numunelerin polimer yapılarının benzerliğinin ve sararmanın bu yapılardaki oluşturduğu farkların optik yöntemle anlaşılmasında morötesi, görünür ve yakın kızılötesi (UV-Vis-NIR) absorpsiyon spektroskopisi teknolojisi kullanılmıştır. Bu yöntem farklı dalga boylarında ışın demetlerinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek tarafından yansıtıldıktan sonra ışının soğurulmasının ölçülmesi prensibi ile çalışır. Burada kullanılan dalga boylarından NIR halihazırda zaten PET şişe geri dönüşüm tesislerinde safsızlıkların yani PET dışındaki polimerlerin ve renk skalası dışında kalan PET numunelerinin otomatik olarak sistem dışına atılmasında da endüstriyel olarak kullanılır. Bu test metodu bu ayrıştırma işleminin sonuçlarını en yakın şekilde yansıtacağı düşünüldüğünden seçilmiştir.

Uygulanan test sonucunda yapısal olarak tüm numunelerin benzer pikler gösterdiği görülmektedir. Özellikle 1000 nm-1200 nm aralığında tüm numunelerin PET referansı olan iki adet pik davranışı sergilediği görülmektedir. Bu da tüm numunelerin UV geçirgenlik farklılıklarına rağmen halen karakteristik PET polimeri pik yapısını koruduğunu göstermektedir.

Geri dönüşüm işlemi esnasında oluşan renk değişimi UV ışın geçirgenliğinin azalmasına sebep olmuştur. Bu farklı geçirgenlik değerlerinin geri dönüşüm işlemi esnasında bozulan polimer zincir yapılarından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Sararma ise bu geçirgenliğin en az seviyede görülmesine sebep olmuştur. Özellikle non-food numunesinin en az geçirgenlik gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.2.).

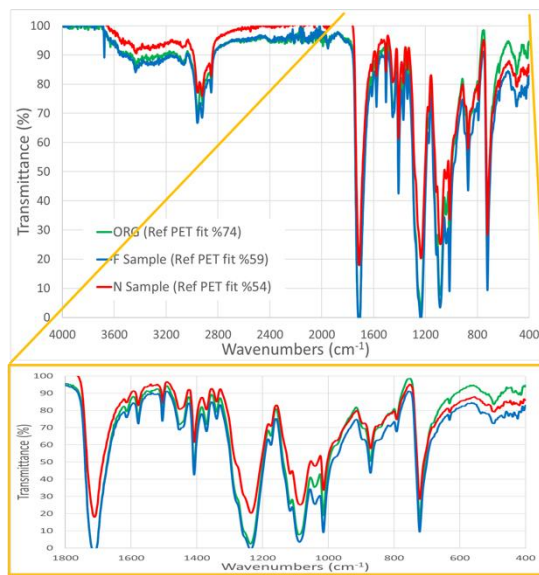


Şekil 4.2. UV-Vis-NIR Testi

#### 4.2. Kimyasal Bağ Yapıları

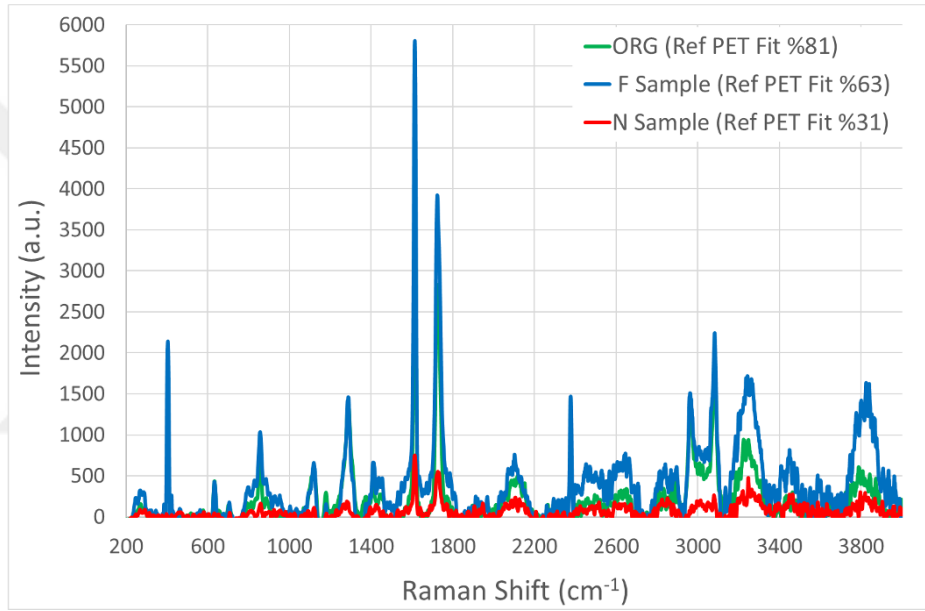
UV geçirgenlik düzeylerindeki değişikliğin kırılan zincir yapılarından kaynaklandığı değerlendirildiğinden bağ yapıları karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda numunelerin FT-IR ve Raman Spektroskopi ölçümleri yapılmıştır.

FT-IR polimer zincirlerindeki bağ sayılarını gösteren bir testtir. Bu testte her polimerin sistem veri tabanında kayıtlı olan referans polimere göre bağ yapısına göre benzerliği ölçülerek yüzdesel bir şekilde ifade edilmiştir. Aşağıdaki şekilde bulunan grafik incelendiğinde ORG numunesinin %74, F-numunesinin %59 ve N numunesinin %54 oranında referans polimere benzer bağ yapısı gösterdiği görülmektedir. Yakın planda 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  dalgasındaki görseller incelendiğinde kırmızı renkli N numunesinden de daha net görüleceği üzere bağ sayıları azaldıkça ORG numunesine nazaran gösterilen pik değerlerinin de belirgin şekilde azaldığı görülmektedir (Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. FT-IR Test Sonuçları Tam spektrum üstte 1800-400 dalga aralığı yakın plan altta.

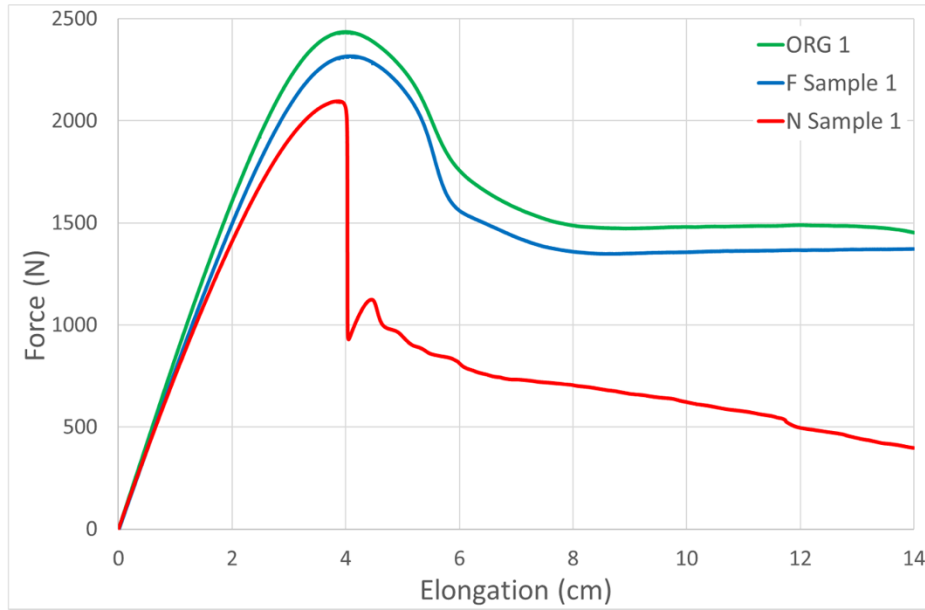
Bağ yapısının daha detaylı incelenmesi adına numuneler Raman spektrometre ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Bu iki test arasındaki temel fark açıklamak gerekirse FT-IR IR ışınlarının geçirgenliği prensibi üzerine çalışırken Raman spektroskopisi sabit lazer dalga boyunda (532 nm yeşil lazer) ışınlarının yansıma oranında bağ yapısı benzerliklerini incelemektedir. Bu test sonucunda elde edilen değerler FT-IR testinde elde edilen değerleri desteklemekte ve daha belirgin şekilde farklılıkları ortaya koymaktadır. Yapılan testte yeşil ve mavi renkli ORG ve F numuneleri neredeyse birbirine yakın ve üst üste binen pik değerleri sergilerken kırmızı renkli N numunesi bu iki numuneye nispeten çok daha düşük pik değerleri göstermiştir.



Şekil 4.4 Raman Test Sonuçları

### 4.3. Mekanik Özellik Testleri

Çekme testinde hız 1mm/dk olarak uygulanmıştır. Test sonucuna ilişkin grafik görseli incelendiğinde numuneler arasında elastik bölgede büyük farklılıklar olmadığı görülmektedir. Plastik bölgeye geçildikten sonra ise kırmızı renkli N numunesinin ani bir kopma davranışı gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.5.).



Şekil 4.5 Çekme Testi Grafiği

Bu özellik kaybını açıklamak gerekirse Aharoni polimerlerin  $T_g$ 'nin altındaki mekanik özellik kusurlarının, amorf yapıdaki dolaşıklıklar arasındaki zincir hacmi,  $Lcd^2$  ile camsı geçişi için aktivasyon hacmi ( $w$ ) arasındaki ilişkiye bağlı olduğu gösterilmiştir.  $Lcd^2$   $w$  daha büyük olduğunda kırılmandır ve  $Lcd^2$   $w$ 'dan daha küçük olduğunda sünektir. Bu mekanik özelliklerin zincir uzunluğuna ( $L_c$ ) olan bariz güçlü bağımlılığı,  $T_g$ 'nin altındaki polimer yapısındaki amorf bir biçimde donmuş zincir dolaşıklıkların, dökme polimer boyunca stresin dağılımında önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Aharoni S. M., 1985).

Esmaceli ve arkadaşları ise maruz kalınan ısıl değişimlerin PET'in kimyasal zincir yapısını bozduğunu ve zincir boylarının kısaldığını ifade etmiştir. (Esmaceli, Namazian, & Ramous, 2020)

Bu bilgiler ışığında malzemenin göstermiş olduğu kopma gerinimi düşüşünü geri dönüşüm sırasında kısalan ve yapısı bozulan zincir yapılarına ilişkilendirmek mümkün görünmektedir.

Hali hazırda üreticiler de geri dönüşüm hammadde kullanımı sırasında meydana gelen mekanik özellik kayıplarını azaltmak ve yok etmek için geri dönüştürülmüş granülleri orijinal hammadde ile kullanım amacı ve alanına göre %25, %50, %75 oranlarında hazırlayarak kullanmaktadırlar. Mekanik olarak geri dönüştürülmüş PET hammaddelerinin %100 yeniden şişe üretiminde kullanılmaları çok yaygın görülen bir uygulama değildir. Özellikle de yüksek geri dönüşüm oranı ile üretim yapan marka ve



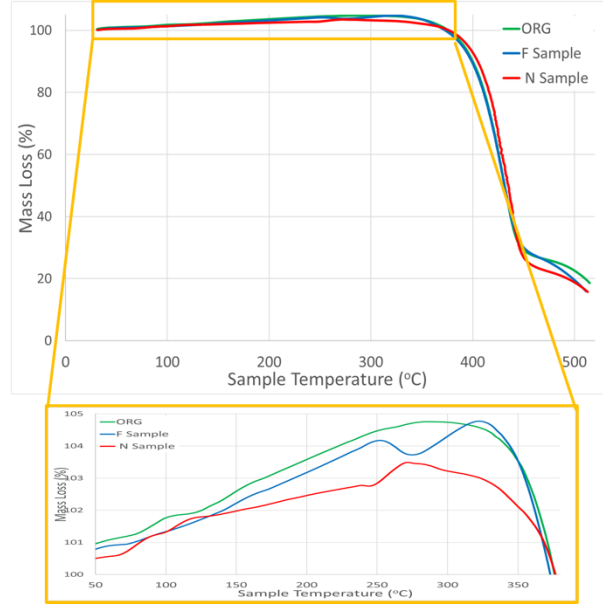
işletmeler bu durumda kaynak kullanımlarına çok hassasiyet göstermekte tek tip ve kontamine olmamış kaynaklardan gelen PET şişe hammaddeleri kullanmaktadırlar.

Bunun yanında gıdaya uygun rPET granül hammaddesi ile uygun olmayan rPET granül hammaddesi arasında mekanik özellikler açısından belirgin bir farklılık tespit edilememiştir. Çalışmanın konusunu teşkil eden sararmış hammaddelerin her ne kadar görsel açıdan uygun olmasalar da görselliğin ikinci plana atılabileceği ve gıda dışı ürünlerin içeriğinde saklanabileceği şişe üretiminde kullanımlarında bir problem teşkil etmeyeceğini düşündürmektedir.

#### 4.4. Termal Özellik Testleri

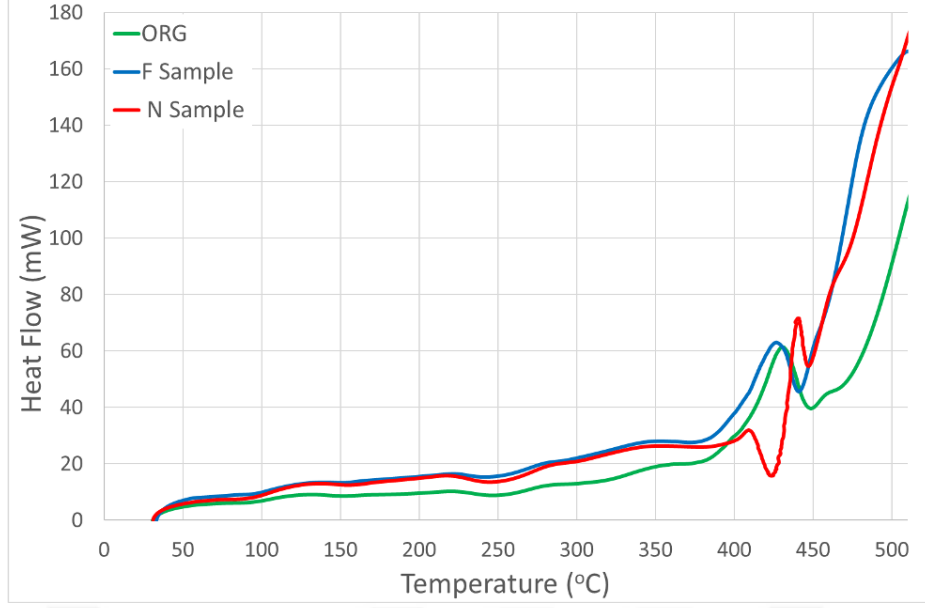
Termogravimetrik analiz cihazı (TGA), sıcaklık ile numunenin kütle kaybını izlemek için kullanılmaktadır. Mevcut TGA karakterizasyonu O<sub>2</sub> atmosferinde ve ısı artışı 10<sup>0</sup>C/dk olarak uygulanmıştır.

Isı artışı ile beklenen ani kütle kaybı 350 °C'den sonra başlayıp numunelerin yanma sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.6.). Benzer davranış gösteren numunelerin yukarıda belirlendiği gibi PET 'in kimyasal yapısını koruduğunu desteklemektedir. Ancak gıdaya uygun olmayan numunenin yaklaşık 450 °C'de ki kütle kaybının diğer numunelere nazaran daha büyük olması, N numunesinin fiziksel yapısı gereği daha kolay yanabileceğini göstermektedir. Bu sonuç geri dönüşüm döngüleri esnasında polimer zincirlerin kısalma olayını destekler nitelikte. Başlangıç sıcaklığı ile 350 oC arasında numunelerin kütlelerinin arttığı görülmektedir. PET özellikle düşük sıcaklıklarda kimyasal tepkime göstermesi beklenilmektedir. Kütle artışının oksijen moleküllerin PET yapısındaki olası gözenek ve yüzey fonksiyonel gruplara hidrojen bağ gibi zayıf bağlar şeklinde etkileşim haline girmesinden düşünülmektedir. Ancak N numunesindeki kütle artışı F ve ORG numunelerinden daha zayıf olması özellikle bu fonksiyonların yapıda daha olduğunu düşündürmektedir. Sonuç olarak geri dönüşüm döngülerinin nihayetinde zincir uzunluklarının azalmasının ve bunun oksijen atomunu bağlayabilecek noktalardan gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca zincirlerin kopma noktalarında yapının oksijeni bağlayamayabilecek şekilde dönüştüğü düşünülmektedir.



Şekil 4.6. TGA Analizi Tam Grafik üstte, 0-350 °C aralığı yakın plan verisi altta

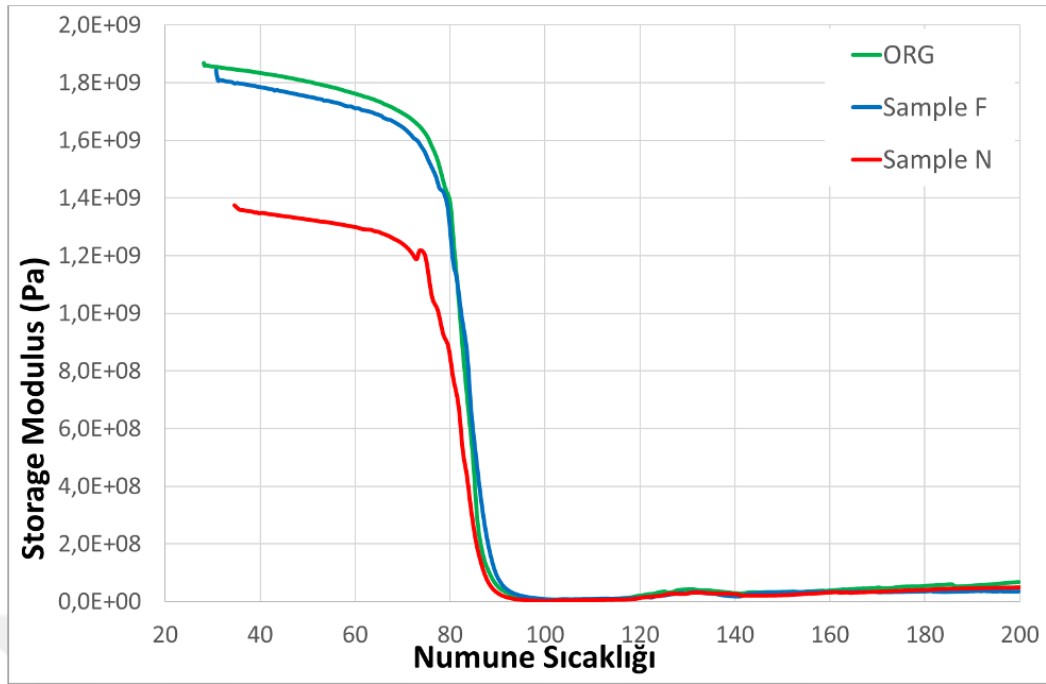
Termogravimetrik ölçüm esnasında numuneden yayılan ısı akışı da takip edilmiştir (DSC). Isı akışları aslında oluşan tepkimelerin endotermik mi, ekzotermik mi olduğunu göstermekle beraber tepkilerin hangi sıcaklıkta olduğunu vermiş oluyor. Yaklaşık 350 °C'ye kadar üç malzemenin de pik profili benzer olmakla birlikte, ORG numunesinin ısı akış değerleri biraz daha düşük olmaktadır (Şekil 4.7.). Bu durum geri dönüşüm prosesinin yapıda tersinmez dönüşümlere yol açtığı anlaşılmaktadır. Ancak 400 °C 'nin hemen üzerinde F ve ORG numunelerinin geniş bir pik, N numunesinin iki keskin pik göstermektedir. Pik ayrıştırma yöntemlerine (*deconvolution*) dayanarak geniş pik her iki piki içermektedir. Geri dönüşüm sürecinde zincirlerin muhtemelen uçlara yakın bölgelerden asimetrik olarak koptuğu, hatta kopan zincirlerin bir kısmı yeniden birleştiği düşünülebilir. Böylece daha kısa/tepkinir ve daha uzun/kararlı polimer zincirleri oluşabilmektedir. Sıcaklık ile birlikte 430 °C civarında yanma tepkimesi gösteren ORG zincirlerinden türeyen daha tepkinir zincirlerin 430 °C'nin altında, daha kararlı zincirlerin ise 430 °C'nin üstünde yandığı düşünülmektedir. Son olarak 450 °C'nin üzerindeki ısı akışların ORG için en düşük olması numunenin daha kararlı olduğunun başka bir ispatı. Termal testler sayesinde geri dönüşüm proses şartlarıyla birlikte kritik döngü sayısının altında PET malzemelerinin bir çok uygulamada kullanımının uygun olabileceği anlaşılmaktadır.



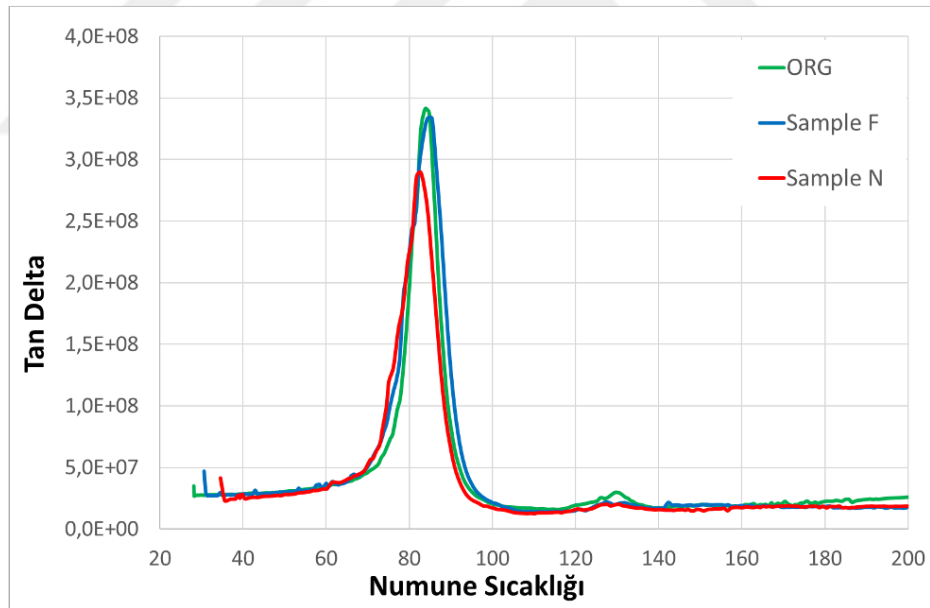
Şekil 4.7. DSC Test Sonucu

#### 4.5. Termomekanik Testler

Malzemenin mekanik özelliklerinin sıcaklık altında nasıl etkilendiğini anlamak için DMA testi uygulanmıştır. Kontrollü titreşim misali, numune ileri-geri hareket ettirilerek sıcaklığın artmasıyla göstermiş olduğu mukavemeti incelenmektedir. Mevcut analizler 10 N kuvvet altında, frekansı 1 Hz ve deplasmanı 10  $\mu\text{m}$  olacak şekilde uygulanmıştır. Camı geçiş sıcaklığının altında ORG ve F numunelerinin birbirine yakın değerler göstermesi, F numunelerinin geri dönüşüm sürecinden daha az etkilendiğini, N numunesinin ise daha fazla etkilendiğini göstermektedir (Şekil 4.8). Ayrıca mukavemet kaybı N numunesinde daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır. Bu durumun daha detaylı incelenmesi için numunelerin depolama enerji modülüne oranla kayıp enerji modül değerlerini temsil eden tan delta ( $\tan \delta$ ) eğrileri hazırlanmıştır (Şekil 4.9). Tan delta sayesinde numunenin enerji sönümlene kabiliyeti ve gerçek camı geçiş sıcaklığı belirlenebilmektedir. F ve ORG numunelerinin enerji sönümlene kabiliyetleri ve Tg sıcaklıkları birbirine çok yakınken, N numunesi için her iki değer daha düşük. Sonuç olarak geri dönüşüm döngülerinin vermiş olduğu yapısal hasar, termomekanik olarak kritik döngü sayısına kadar kabul edilebileceği gösterilmiştir.



Şekil 4.8. DMA Elastik Modül Grafiği



Şekil 4.9 DMA Tan Delta Grafiği

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Mevcut tez çalışmasının başlangıç noktası gıdaya uygun şişe üretiminde kullanılan PET malzemelerinin geri dönüşüm sonrası şişe olarak yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Endüstride PET şişe üretiminde dikkat edilen en önemli parametrelerden biri malzeme viskozitesidir. İşlenmemiş orijinal PET malzemesinde aranan viskozite en az 0.74 iken, en az 1 kere geri dönüştürülmüş malzemede ise 0.78 ve üzeri olmaktadır. İkinci husus ise işlendikten sonra malzemelerin mekanik özelliklerinin korunmasıdır. Mevcut çalışmada işlenmemiş PET, gıda uyumlu daha önce işlenip geri dönüşümü yapılmış PET ve birkaç geri dönüşüm evresi geçirdikten sonra sararmış gıda uyumu olmayan PET numuneleri üzerine çalışılmıştır. Numunelerin ortak özellikleri her biri şişe üretimine uygun viskoziteye sahip olmasıdır.

Farklı malzemeleri kullanarak şişe üretimine benzeterek hazırlanan numunelerin optik, kimyasal, mekanik, termal ve termomekanik analizleri yapılmıştır. Analizler sonucu optik özelliklerin değişimi aslında yapısal değişikliklerden kaynaklandığı ve bunların mekanik özellikleri doğrudan etkilediği anlaşılmıştır. Ancak gıda temasına uygun olan malzemelerin performansları hiç işlenmemiş malzemelere çok yakın olduğu ve rahatlıkla şişe üretiminde kullanılabileceğini gösterdi. Sararmış PET malzemelerin ise mekanik performans değerlerinin azaldığı anlaşılmıştır. Sararmış PET ile hazırlanan şişenin hem taşıyabileceği yük hem de maruz kalabileceği darbelere karşı daha zayıf olacağı anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında alınan sonuçlar incelendiğinde gıdaya temasa uygun olarak geri dönüştürülen numunelerin orijinal hammadde numunelerine benzer sonuçlar gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun yanında bir kalite problemi olarak adlandırılan sararma fenomeninin malzemenin kimyasal yapısı ve buna bağlı olarak da termal, mekanik ve termomekanik özelliklerinde belirgin kayıplara sebep olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Aslında bu çalışmada yapılan her analizde gözlemlenen gelişmeler, mevcut yapılan karakterizasyon yöntemlerinden herhangi birini kullanarak PET malzemesinin şişe üretiminde yeterli özelliklere sahip olup olmadığı belirlenebileceğidir. En önemli husus referans değerlerin tespit edilmesidir.

Sonuç olarak geri dönüştürülmüş ve üzerinde sararma gözlemlenen PET malzemeleri endüstriyel üretimde kullanılabilirliği tavsiye edilebilir. Ancak çekme kuvvetlerine daha az maruz kalınacak olan gıda dışı şişe, renkli PET levha, ve elyaf uygulamaları daha uygun olacaktır.

## 5.2 Öneriler

Bu tez çalışması Türkiye’de PET şişelerin mekanik geri dönüşümü ve yeniden şişe uygulamalarında kullanımını alanında öncü çalışmadır. Sonuçların bundan sonraki çalışmalara ışık tutması ve yeni araştırma alanlarına temel oluşturması temenni edilmektedir.

PET geri dönüşümü ve yeniden şişe ambalaj malzemesi olarak kullanılması son yılların en önemli sürdürülebilirlik konularının başında gelmektedir. Halihazırda Türk Gıda kodeksi mekanik olarak geri dönüştürülmüş rPET granüllerinin gıdaya temasa uygun ambalajlarda kullanımını yasaklamaktadır. Bu nedenle de Türkiye’de üretilen rPET granülleri yurt dışındaki içecek ambalajı üretici firmalarının kullanımını için ihraç edilmekte ve ekonomiye katma değer sağlamaktadır.

Burada asıl olan ise gerekli kontrol mekanizmalarının hayata geçirilip öncelikle PET depozito ve geri toplama sistemlerinin oluşturulması, mevcut toplama sistemlerinin işlevselliklerinin ve kayıt dışı toplama mekanizmalarının ortadan kaldırılmasıdır. Böylece uzun vadede PET geri dönüşümünün ülkemizde de hak ettiği seviyelerine gelmesinin önünü açılması beklenilmektedir. Bu sayede üstün teknolojiye geri dönüşüm yatırımlarının sayısı artacak ve üreticilerde olumlu yönde bir üretim ve yatırım motivasyonu oluşacaktır.

Bu motivasyonun ülkemizin çevresel koşullarında oluşturacağı pozitif etki gelecek nesillerin sürdürülebilir bir dünyada yaşamasının önünü açacaktır. Burada da ülkemizdeki geri dönüşüm tesis sayılarının artırılması çok büyük önem arz etmektedir.

Yapılan araştırmalar göstermiştir ki PET şişeler etkili bir toplama ve ayrıştırma sistemi tesis edildiğinde en az 7-8 döngü boyunca yeniden kullanıma uygun özellik göstermektedirler. Toplama sisteminin ayrıştırılmış olması nihai ürün kalitesini doğrudan etkilemekte ve bu döngü sayılarını arttırmaktadır.

Geri dönüşüm oranlarını arttıran en önemli faktörlerden birisi de nihai kullanıcıların göstermiş olduğu taleptir. Ülkemizde şişe üretiminde rPET kullanımının gıda kodeksi nedeniyle düşük olması ve bu oranı arttıracak devlet desteklerinin bulunmaması nedeniyle geri dönüştürülmüş PET hammaddeler genellikle levha, iplik, elyaf ve ambalaj şeridi ikincil ve üçüncül kullanımlarına tahsis edilmektedir. Bu endüstrilerin de geri dönüşüm malzeme kullanımındaki motivasyonu sürdürülebilirlikten daha çok ekonomik uygunluktur.

Bu çalışma sonuçları göstermiştir ki mekanik özellik açısından gıdaya temasa uygun standarttaki geri dönüştürülmüş rPET granülleri orijinal hammaddeye yakın performans göstermektedir. Avrupalı üreticiler mekanik özellik eksikliklerini elimine etmek adına kullandıkları yaklaşım oransal olarak orijinal hammadde ile geri dönüşüm hammaddeyi karıştırarak şişe üretiminde kullanılmaktadır. Türkiye’de benzer bir üretim modelinin uygulanması geri dönüşüm oranlarının artmasına katkı sağlayacaktır.

Bundan sonraki çalışmalarda bu olgunun test edilebilmesi için oransal olarak %25, %50, %75 ve %100 geri dönüşüm kullanılarak hazırlanan numunelerin testleri yapılarak bu oransal farklılıkların optik, mekanik, termal ve reolojik özellikler üzerine olan etkileri incelenebilir.

Ayrıca sararma fenomeninin çeşitli nedenleri farklı akademik çalışmalar ile ortaya konmuş olsa da Türkiye’de üretilen PET şişelerin geri dönüşümündeki rPET sararmalarının kök nedenleri, zincir yapılarının kısalması ve kopmasına sebep olan faktörler ayrıca incelenebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Aharoni, S. M. (1998). The cause of the grey discoloration of PET prepared by the use of antimony-catalysts. *Polymer Engineering & Science*, 38(7), 1039-1047.
- Alvarado, F., Brouwer, M., & Thoden van Velzen, U. (2020). Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part I: Optical and mechanical properties. *Packaging Technology and Science* 33(2), 2430.
- Andrady, A., & Sandler, D. (2019). The future of PET bottle recycling. In PET bottles, recycling processes and environmental concerns. *Elsevier*, 245-262.
- Awaja a, F., & Pavel, D. (2005,). Recycling of PET. *European Polymer Journal Volume 41*, 1453-1477.
- Benning, C. J. (1983). Plastic Films for Packaging, . *Technomic Publishing Co. Lancaster, Pennsylvania*, , 201-205.
- Berg, D., Schaefer, K., Koerner, A., Kaufmann, R., Tillmann, W., & Moeller, M. (2016). Reasons for the Discoloration of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) during Reprocessing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 1454-1467.
- Biological Recycling of Plastic Wastes*. (2019, 1 3). <https://www.hindawi.com:https://www.hindawi.com/journals/ijps/2019/9078269/> adresinden alındı
- Brizendine, R. K., Erickson, E., Haugen, S. J., Ramirez, K. J., Miscall, J., Salvachúa, D., . . . Beckham, G. T. (2022). Particle size reduction of poly(ethylene terephthalate) increases the rate of enzymatic depolymerization but does not increase the overall conversion extent. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 10,, 9131–9140.
- Chaudhary, A., & Srivastava, R. (2023). Ionic liquid-assisted depolymerization of condensation polymers: A review. *Chemistry Select No.8*, e202301709.
- Collins, E., Bares, J., & Billmeyer, F. (1973). Experiments in Polymer Science, New York, USA,. *John Wiley and Sons*,, 50-55.
- de Dios Caputto, M. D., Navarro, R., Valentín, J. L., & Marcos- Fernández, A. (2022). Chemical upcycling of poly(ethylene terephthalate) waste: Moving to a circular model. *J. Polym. Sci.* 2022, 60, 3269– 3283.
- Dennis, B., Schaefer, K., Koerner, A., Kaufmann, R., Tillmann, W., & Moeller, M. (2016). Reasons for the Discoloration of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) during Reprocessing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 1454-1467.



- Dey, S., Veerendra, G., Babu, P., & Manoj. (2024). Degradation of plastics waste and its effects on biological ecosystems: A scientific analysis and comprehensive review. *Biomedical Materials & Devices*, 2(1), 70-112.
- Duh, B. (2002). Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 43(11), 3147-3154.
- Dulio, V., Riccardo, P., Borrelli, R., Guarini, A., & Santini, C. (2003). Characterization of low-molecular-weight oligomers in recycled poly(ethylene terephthalate). *Angewandte Makromolekulare Chemie* 225(1):DOI:10.1002/apmc.1995.052250110, 109 - 122.
- Ellen Macarthur Foundation *The new plastics economy: Rethinking the future of plastics*. (2018). [www.ellenmacarthurfoundation.org](http://www.ellenmacarthurfoundation.org):  
<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics> adresinden alındı
- EPA. (2022, 01 3). *Facts and Figures about Materials, Waste and Recycling: Plastics: Material-Specific Data*. EPA: <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/plastics-material-specific-data> adresinden alındı
- Eriksen, M. v. (2022). Microplastic pollution in the world's oceans: Sources, abundance, and distribution. *Science*, 370(6515), doi:10.1126/science.abb6939, 739-747.
- Esmaeili, M., Namazian, M., & Ramous, M. (2020). Chemical recycling of PET: A review. *Waste and Biomass Valorization*, 11, 3883-3903.
- European Commission "Waste Incineration" . (2021). [www.ec.europa.eu](http://www.ec.europa.eu):  
[https://ec.europa.eu/environment/waste/waste\\_incineration.htm](https://ec.europa.eu/environment/waste/waste_incineration.htm) adresinden alındı
- G. Angerer, L. Erdmann, & F. Marscheider-Weidemann, . (2009). *Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage*. Karlsruhe, Germany: Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI.
- Ghosal, K., & Nayak, C. (2022). Recent advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate waste into value added products for sustainable coating solutions. *Royal Society of Chemistry DOI: 10.1039/d1ma01112j*, 1974-1992.
- GmbH, S. &. (2024, 6 5). *Recycling Lines RecoSTAR*. Starlinger RecoSTAR: <https://www.starlinger.com/en/recycling-technology/recoSTAR-dynamic> adresinden alındı
- Gracida, A., Xu, U., & Benavides, P. (2023). Circular economy sustainability analysis framework for plastics: application for poly(ethylene terephthalate)(PET). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(2), 514-5.
- Groeninckx, G., Berghmans, H., & Overbergh, N. (1974). Crystallization of poly(ethylene terephthalate) induced by inorganic compounds. I. crystallization

behavior from the glassy state in a low-temperature region. *Journal Polymer Science, Polymer Physic*, 12, 303-316.

Groeninckx, G., Berghmans, H., & Overbergh, N. (1974). Crystallization of poly(ethylene terephthalate) induced by inorganic compounds. I. crystallization behavior from the glassy state in a low-temperature region. *Journal Polymer Science, Polymer Physic*, 12, 303-316.

Guclu, M., Alkan, G., Özdemir, B., & Ghabandari, B. (2022). Thermal stabilization of recycled PET through chain extension and blending with PBT. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-9.

Harkins, J. (2019). The history and future of PET bottle recycling. In PET bottles, recycling processes and environmental concerns. *Elsevier*, (pp. 1-24).

Harris, J., Wise T., & Gallegher, K. (2001). A Survey of sustainable development: social and economic dimensions. *Choice Reviews Online*, 3,, 263-264.

Hossain, S., & Rahman, M. (2020). Post-consumer PET Bottle Recycling: Chemical Dose Optimization. *Journal of Engineering Advancements Vol. 01*, 70-75.

*International Renewable Energy Agency*. (2024, 1 20). International Renewable Energy Agency: <https://www.irena.org/> adresinden alındı

(2012). *International Standart ISO 12418-2*. ISO.

Jabarin, S. (1984). Orientation studies of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 24, 376-384.

Jones, H., Saffar, F., Koutsos, V., & Ray, D. (2021). Polyolefins and Polyethylene Terephthalate Package Wastes: Recycling and Use in Composites. *Energies 14*, 7306.

Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., & Rubino, M. (2007). Compostability of bioplastic packaging materials: An overview. *Macromolecular Bioscience*, 7,, 255-277.

Lebreton, L. e. (2021). River plastic emissions to the world's oceans. *Nature doi:10.1038/s41586-021-03603-3*, s. 590(7847), 358-361. .

Lepoittevin, B., & Roger, P. (2011). Poly(ethylene terephthalate). *Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Polyethers and Polyesters*.

Looney, B. (2024, 1 15). *Statistical Review of World Energy*. [www.bp.com](http://www.bp.com): <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. adresinden alındı

Luzuriaga, S., Kovarova, J., & Fortelny', I. (2006). Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability. *Polymer Degradation and Stability 91* , 1226-1232.

- Malik, N., Kumar, P., Shrivastava, S., & Ghosh, S. (2017). An overview on PET waste recycling for application in packaging. *International Journal of Plastics Technology*, 21,, 1–24.
- Mallakpour, S., & Rafiee, Z. (2008). Solid-State Polymerization of 4-(4-Dimethylaminophenyl)-urazole with Diisocyanates . . *Polym. Bull.* 60, <https://doi.org/10.1007/s00289-008-0888-8>, 507–514.
- Masmoudi, F., Fenouillot, F., Mehri, A., Jaziri, M., & Ammar, E. (2018). Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly (ethylene terephthalate) (PET). *Environ Sci Poll Res Int.*, 23307-23314.
- McNeeley, A., & Liu\*, Y. (2024). Assessment of PET Depolymerization Processes for Circular Economy. 1. Thermodynamics, Chemistry, Purification, and Process Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* 63,, 3355–3399.
- Miller, M. L. (1966). The Structure of Polymers. *Reinhold Publishing Corp., New York, USA*, , 1130-1140.
- Montes, A., Suarez-Garcia, F., & Vega, L. (2021). Recent advances in the chemical recycling of PET. *Polymers*, 13(12), 2308.
- Munk, P., & Aminabhavi, T. (2002). Introduction to Macromolecular Science. *John Wiley & Sons, Inc., New York, USA*,.
- Naujokas, A. A. (1996). Recovery of terephthalate diesters from glycol residues. *US 5672729A*, .
- Naujokas, A. A., & Gamble, W. J. (1996). Recovery of components from polyester resins. *US5747547A*,.
- Naujokas, A. A., & Ryan, K. M. (1990). Recovery process for ethylene glycol and dimethylterephthalate. *US5051528A*.
- Payne, J., & Jones, M. D. (2021). The Chemical recycling of polyesters for a circular plastics economy: Challenges and emerging opportunities. *ChemSusChem*, 14, 4041–4070.
- Plastics Europe/Recycling Technologies*. (2021). [plasticseurope.org](https://plasticseurope.org): <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/recycling/recycling-technologies/> adresinden alındı
- Plasticsforchange. (2024, 1 15). *Types of Recycling*. [www.plasticsforchange.org](http://www.plasticsforchange.org): <https://www.plasticsforchange.org/blog/types-of-recycling> adresinden alındı
- Raheem, A. B., Noor, Z. Z., Hassan, A., Abd Hamid, M. K., Samsudin, S. A., & Sabeen, A. H. (2019). Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review. *Journal of Cleaner Production* 225,, 1052–1064.

- Robertson, G. (1993). *Food Packaging: Principles and Practice*. Marcel Dekker Inc.
- Rochman, C. M. (2020). The future of plastic pollution in the oceans. *Nature* 589(7839), . doi:10.1038/s41586-020-2293-y, s. 351-359.
- Sıfır Atık yönergesi, E.-4. (2022). *Sıfır Atık yönergesi EK-4*. TC Cumhurbaşkanlığı.
- Salem, D. (1998). Microstructure development during constant-force drawing of poly(ethylene terephthalate) film. *Polymer*, 39, 7067-7077.
- Scheirs, J. &. (2005). *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. John Wiley & Sons.
- Scheirs, J., & E. Long, T. (2005). *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. Wiley Online Library- ISBN: 978-0-470-09067-1, 784.
- Scheirs, J., & Kaminsky, W. (2006). Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics. *Chichester, UK ; Hoboken, NJ : J. Wiley & Sons*, 1-41.
- Schiavone, R. (2002). Solid state polymerization (SSP) of low molecular weight poly(ethylene terephthalate) (PET) copolyesters compared to conventional SSP of PET. *Journal of Applied Polymer Science* 86(1):DOI:10.1002/app.10952 , 230 - 238.
- Schloss, F., & Voyles, J. (2018). *How Light Impacts Recycled Polyethylene Terephthalate (rPET) Characteristics*. Plastic Technologies, Inc. www.pti-usa.com.
- Sinha, V. K., Patel, M., & Patel, J. (2010). Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *ournal of Environmental Polymer Degradation* 18(1):8-25, DOI: 10.1007/s10924-008-0106-7.
- Strobl, G. (1997). *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*., Springer, Berlin, Germany, 101-105.
- Te Nijenhuis, K., & Krevelen, D. (2009). *Properties of Polymers*. *Properties of Polymers*.
- Thiele, U. (2007). *Polyester Bottle Resins, Production, Processing, Properties and Recycling*. PETplanet Print, Vol. 5, PETplanet Publisher GmbH, Heidelberg, Germany.
- Torres, N., Robin, J., & Boutevin, B. (2001). Chemical modification of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1816-1824.
- Tremblay, D. (2023). *Estimating solubility in multiple solvents*. Technical support guide;. Aspen Technology, Inc.: Bedford, MA.

- Varma , P., Lofgren, E., & Jabarin, S. (1998). Properties and kinetics of thermally crystallized orientated poly(ethylene terephthalate) (PET) I: kinetics of crystallization. *Polymer Engineering and Science*, 38,, 237-244.
- Ventures, I. (2024). *Ramapet N2 Technical Data Sheet*. Tekirdağ: Indorama Ventures.
- Weng, K. &. (2019). The energy and carbon footprint of recycling plastic bottles and polyester textiles. *Resources, Conservation & Recycling*, 148, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.010>, s. 193-200.
- [www.britannica.com](http://www.britannica.com). (2023, Haziran 1). [www.britannica.com](http://www.britannica.com):  
[www.britannica.com/science/recycling](http://www.britannica.com/science/recycling) adresinden alındı
- [www.epa.gov](http://www.epa.gov). (2023). [www.epa.gov](http://www.epa.gov): [www.epa.gov/recycle/recycling-basics](http://www.epa.gov/recycle/recycling-basics) adresinden alındı
- [www.gov.uk](http://www.gov.uk). (2023). [www.gov.uk](http://www.gov.uk):  
[www.gov.uk/government/publications/legaldefinitions-of-waste-guidance](http://www.gov.uk/government/publications/legaldefinitions-of-waste-guidance) adresinden alındı
- [www.plasticseurope.org/Chemical Recycling](http://www.plasticseurope.org/Chemical-Recycling). (2023). [www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org):  
<https://www.plasticseurope.org/recycling/chemical-recycling> adresinden alındı
- [www.recyclingtoday.com/Mechanical Recycling](http://www.recyclingtoday.com/Mechanical-Recycling). (2022). [www.recyclingtoday.com](http://www.recyclingtoday.com):  
<https://www.recyclingtoday.com/article/mechanical-recycling-plastics/> adresinden alındı
- [www.sciencedirect.com/chemical-recycling-of-plastics](http://www.sciencedirect.com/chemical-recycling-of-plastics). (2023).  
[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com):  
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/chemical-recycling-of-plastics> adresinden alındı
- [www.sciencedirect.com/Mechanical Recycling](http://www.sciencedirect.com/Mechanical-Recycling). (2023). [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com):  
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/mechanical-recycling> adresinden alındı
- [www.sifiratik.gov.tr](http://www.sifiratik.gov.tr). (2023). [www.sifiratik.gov.tr](http://www.sifiratik.gov.tr): [www.sifiratik.gov.tr/sifir-atik-sozlugu/geri-donusum](http://www.sifiratik.gov.tr/sifir-atik-sozlugu/geri-donusum)
- Zhang, Y. e. (2021). Microplastics in soil: Effects on plant growth and the soil microbiome. . *Environmental Pollution*, 273, 115544.  
[doi:10.1016/j.envpol.2020.115544](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115544).
- Zia, K., Bhatti, H., & Bhatti, A. (2007). Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and Functional Polymers*,, 675-692.

## EKLER

### EK-1 PET pullarındaki safsızlıkların belirlenmesi için yöntem

#### 1.1 Genel

Bu metot safsızlıkların muhtevasının tayini için bir yöntemi kapsar. PET geri dönüştürülür. Devamında etiket parçaları ve diğer görünür kirleticiler; poli (vinil klorür) (PVC);ve poliolefinler (PO'lar) ve yapıştırıcı dahil olarak analiz edilir

#### 1.2 İlke

Geri dönüştürülmüş ürünün tartılmış bir test kısmı, sıg bir tepsinin tabanına eşit olarak yayılır. Etiket parçaları ve diğer görünür kirleticiler cımbız kullanılarak alınır ve tartılır. Hala tepside olan kısım daha sonra 220 °C'de 1 saat basınçlı hava sirkülasyonlu bir fırına yerleştirilir.

Bu ısıl işlem sırasında, test kısmındaki PVC'nin rengi değişir ve görsel olarak tespit edilebilir. Bu test kısmındaki poliolefinler erir ve sararır. Yapıştırıcılar da sararmıştır ve ayırt edilemeyebilir.

#### 1.3 Kullanılacak Cihazlar

- Zorunlu hava sirkülasyonlu fırın, 220 °C'de muhafaza edilebilir.
- En yakın 0,1 g hassasiyetle tartabilen teknik terazi.
- En yakın 0,0001 g hassasiyetle tartabilen analitik terazi.
- Tahta veya metal spatula.
- Pens.
- Taban yüzey alanı 0,05 m<sup>2</sup>'den az olmayan alüminyum veya emaye demir eşyadan yapılmış tepsi.



Şekil-E.1 Fırın Testi Uygulaması

#### 1.4 Prosedür

Yaklaşık 100 g flake 0,1 g hassasiyetle tartılır ve kütleyi ( $m_0$ ) kaydedin. Flakeler yayılarak metal tepsinin tabanına eşit şekilde yayılır. Flakeler tepside yavaşça bir spatula yardımı ile karıştırılır ve etiket parçalarını ve diğer görünür kirleticileri cımbız kullanarak ayırın. Etiket parçaları ve diğer görünen safsızlıklar analitik terazi kullanılarak tartılır.

Kalan malzeme tepsiye yayılıp önceden 220 °C'ye ısıtılmış fırına koyulur ve bu sıcaklıkta 1 saat bırakılır. Tepsi çıkarılır ve soğumaya bırakılır. Devamında tepside görülen safsızlıklar bir cımbız yardımı ile yeniden ayrıştırılır.

a) Siyah kömürleşmiş parçacıkları (PVC) ayıklayın. Toplanan partikülleri ( $m^2$ ) bir analitik terazi kullanarak tartın.

b) Sarımsı partikülleri (PO'lar ve yapışkan) ayıklayın. Sararan parçalar eğer PET pullarına yapışmışlarsa ayırın. Analitik terazi kullanarak ayrılan safsızlıkları tartın.

#### 1.5 Sonuçların ifadesi

A.5.1 Etiket içeriği ve diğer görünür kirleticiler, mg/kg olarak ifade edilir ve aşağıdaki formülle verilir: Test sonucunda ayrıştırılan her bir tür safsızlık test başlangıcında elde edilen toplam kütleyle bölünür. Bu değer 100 ile çarpılarak PPM adı da verilen değer bulunur. Burada safsızlıkların cinsleri ve miktarları çok önemlidir. Özellikle PVC oranınının 30 PPM seviyesini geçmemesi beklenir.

#### 1.6 Fırın Testi:

PET Flake içerisinde bulunan özellikle PVC ve diğer PO (Poliolefin) grubu parçacıkların miktarının hızlı şekilde tespiti için yapılır. Bu işlem sonrasında ayrılmış olan numune 220 derece ısınmış fırında 1 saat bekletilir. (Şekil E.2) Fırın testi sonucunda PET Flake parçacıkları yaklaşık olarak rengi ve formunu korurken PVC ve diğer PO malzemeler erime sıcaklıklarını geçtiği için kararlılar veya eriyerek numune tablası üzerine yapışırlar. (Şekil E.3) Bu sayede bunların miktarı da bulunur.



Şekil-E.2 Fırın Testi Öncesi PET Flake Analizi



Şekil-E.3 Fırın Testi ile Yanmış PET Flake Numunesi

**PH Testi:** Bu test 12418-2 EK D'ye göre yapılır. İşlemi tamamlanan PET Flake'lerin yüzeyinde kalan proses sonrası kostik ve deterjan kalıntılarının varlığını tespit için kullanılır. Öncelikle saf suyun PH değeri ölçülür. Devamında bu suyun içerisine PET flake test numuneleri konur bir müddet karıştırılıp bekletilir. Devamında PH tespit problemleri kullanılarak bu test suyunun PH değeri ölçülür. Kostik ve deterjan kalıntısı bulunan parçacıklar daha yüksek PH değeri sonucu vereceklerdir.

**Renk Analizi:** PET Flakeler geri dönüştükleri şişelerin renklerinin şeffaf ve hafif mavi oluşlarına göre ayrıştırılırlar. 100 g numune içerisinde açık mavi flake miktarı tespit edilir ve bu değer kaydedilir.

**Nem Analizi:** 12418 EK-B'ye göre yapılır. 50 g PET Flake numunesi porselen bir kaba konur. Analitik terazi ile tartılır. 150 C ye daha önceden ısıtılmış fırına konur. 4 saat boyunca bekletilir. Soğumaya bırakılmadan önce desikatöre konur ve 30 dk boyunca soğuması beklenir. İşlem sonrasında numune dara düşülmüş olarak tekrar tartılır. Aradaki kütle farkı su kaybını ve nem oranını verir.