



## EKMEK ATIKLARINDAN TERMOPLASTİK NIŞASTA ELDESİ VE DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN İLE HARMANLARININ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

<sup>1</sup>Rumeysa YILDIRIM , <sup>2</sup>Özgenur İNAN , <sup>3</sup>Mehmet KODAL , <sup>4</sup>Güralp ÖZKOÇ 

<sup>1,2,3</sup>Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı, Kocaeli, TÜRKİYE

<sup>3</sup>Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, TÜRKİYE

<sup>4</sup>İstinye Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE

<sup>4</sup>Sabancı Üniversitesi, Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SUNUM), İstanbul, TÜRKİYE

<sup>1</sup>yildirimrumeysa@gmail.com, <sup>2</sup>inannozgee@gmail.com, <sup>3</sup>mehmet.kodal@kocaeli.edu.tr,

<sup>3,4</sup>guralp.ozkoc@istinye.edu.tr

Received: 13.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 20.12.2021

**ÖZ:** Bu çalışma kapsamında, ekmeğin atıklarının yapısında bulunan nişastanın termoplastik nişastaya (TPS) dönüştürülmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Plastikleştirici olarak su ve gliserol kullanılarak literatürde ilk kez ekmeğin atıklarındaki nişastadan TPS üretilmiştir. TPS'nin mekanik özelliklerinin iyileştirebilmesi için düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile karışımları oluşturulmuştur. LDPE/TPS karışımları çift vidalı laboratuvar ölçekli Xplore model bir mikro-harmanlayıcıda gerçekleştirilmiştir. Harmanlama işleminin akabinde karışımlar, standart test örnekleri elde etmek üzere Xplore model mikro-enjeksiyon cihazı kullanılarak kalıplanmıştır. LDPE/TPS karışımlarının TPS oranına bağlı olarak mekanik, morfolojik, ısıl ve biyobozunurluk özellikleri incelenmiştir. LDPE'nin çekme dayanımı ve kopmada uzama değeri TPS ilavesi ile azalış göstermiştir. LDPE ve TPS arasındaki ara yüzey etkileşimi LDPE/TPS karışımlarında artan miktarda TPS kullanılmasıyla iyileşmiştir. TPS miktarı yüksek olan karışımların biyobozunma sürelerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** TPS, LDPE, Mekanik özellikler, Isıl özellikler, Biyobozunma

### Production of Thermoplastic Starch from Bread Wastes and Investigate the Properties of its Blends with Low Density Polyethylene

**ABSTRACT:** Within the scope of this study, it was aimed to obtain thermoplastic starch (TPS) from bread waste and convert it into qualified products. TPS was produced from bread waste for the first time in the literature. Water and glycerol were used as plasticizers. To improve the mechanical properties of TPS, blends of low-density polyethylene (LDPE)/TPS were produced. LDPE/TPS blends were carried out in a twin screw lab-scale Xplore model micro-compounder. After blending process, LDPE/TPS blends were injection-molded using an Xplore model micro-injection molding device to obtain standard test samples. Mechanical, morphological, thermal, and biodegradable properties of LDPE/TPS blends were investigated depending on the TPS ratio. Tensile strength and elongation at break of LDPE decreased with the addition of TPS. The interfacial interaction between LDPE and TPS improved with the use of increasing amounts of TPS in LDPE/TPS blends. It was observed that the biodegradation times of the blends decreased at high TPS loading levels.

**Keywords:** TPS, LDPE, Mechanical Properties, Thermal Properties, Biodegradability

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Plastiklerin hafiflik, şekillendirme kolaylığı, korozyona dayanıklılık, düşük maliyet ve elektriksel yalıtkanlık gibi özellikleri, plastik malzemelere olan talebin ve dolayısıyla plastik tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte bu malzemelerin çoğunluğunun biyobozunur özellikte olmaması ciddi bir çevresel problemini de beraberinde getirmektedir. Günümüzde katı atıkların %40'a yakını sentetik polimerlerden üretilen malzemeler oluşturmaktadır. Günümüzde plastik kullanımının artmasıyla birlikte bilim insanları ve endüstri, çevre dostu ve geri dönüştürülebilir ürünlerle çalışmaya odaklanmışlardır. Bu sebeple doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerlere olan ilgi son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Ekmek israfı, günümüzde yaşanan en önemli toplumsal sorunlardan birisidir. Yanlış saklama koşulları ve ekmeğin gereğinden fazla miktarda satın alınıp tüketilmemesi, ekmeğin bayatlamasına yol açmaktadır. Bayatlama sonucunda hala sağlıklı ve yenilebilir olmasına rağmen tonlarca ekmek çöpe atılmaktadır. Bu durum aynı zamanda milli gelirin de çöpe atılmasına sebep olmaktadır. Toprak Mahsulleri Ofisi (TMO)'nin yaptığı araştırmaya göre, Türkiye'de toplam günlük ekmek üretimi 101 milyon; tüketimi ise 95 milyon olup bunun 6 milyonu israf edilmektedir. TMO'nun yaptığı bu çalışmada ekmek israfının Türkiye ekonomisine olan yükü yıllık 1,546 milyar TL olarak belirlenmiştir (Türkiye İsrar Raporu, 2018).

Bayatlama, mikroorganizmaların neden olduğu değişikliklerin dışında kalan ve tüketicilerin beğenisini azaltan ekmek içinin katılaşması, kabuk gevrekliğinin sona ermesi ve taze ekmek aromasının kaybolması olarak tanımlanabilir (Ercan, 1985). Bununla birlikte, bayatlama sonucu ekmekte bulunan nişastada kimyasal bir değişim gerçekleşmemektedir. Bu sayede bayat ekmek, insan sağlığına herhangi bir zararı olmadan başka bir şekilde değerlendirilerek tekrar kullanılabilir.

Geleneksel olarak ekmek; un, su, tuz ve mayadan oluşmaktadır. Ekmekte bulunan buğday ununda yaklaşık %85 oranında nişasta bulunmaktadır. Nişasta; mısır, buğday ve patates gibi bitkilerde bulunan doğal bir polimerdir. Ayrıca, granüllü yapısı, düşük maliyeti, bol bulunması ve termoplastik özelliği sayesinde, termoplastik nişasta (TPS) gibi biyobozunur polimerler için oldukça uygun bir hammadde (Çelik, 2008). Ancak, nişastanın sahip olduğu moleküller arası bağlar ve hidrojen bağları nedeniyle termoplastik bir malzeme gibi işlenebilmesi çok zordur. Bu bağları kırmak için su, gliserol, sitrik asit gibi plastikleştiriciler kullanılabilir (Can, 2017). Plastikleştirici, nişasta granülleri arasına nüfuz ederek kristal yapıların dağılmasını sağlar ve nişasta eriyik hale geçerek amorf bir morfolojiye ulaşır (Karagöz, 2012). Böylece, plastikleştirici eklenmesiyle esneklik ve proses edilebilirlik artar. Nişasta ve plastikleştiricinin uygun oranlarda karıştırılmasıyla TPS elde edilmektedir. TPS; geri dönüştürülebilir olması ve düşük maliyet özelliklerinden dolayı başta ambalaj ve film sektörü olmak üzere eşya ve eczacılık gibi birçok sektörde uygulama alanı bulmaktadır. Termoplastik nişastanın mekanik özelliklerini iyileştirmek için polietilen (PE) başta olmak üzere polimerlerle karışımlarının oluşturulması yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır (Khan ve diğ., 2017.).

Sabetzabeh ve arkadaşları 2015 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, ambalaj sektöründe kullanılmak üzere yüksek TPS içeriğine sahip LDPE/lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)/TPS filmleri hazırlamışlardır. Karıştırma işlemi çift vidalı bir ekstrüderde hazırlandıktan sonra şişirme yöntemi ile örnekler elde edilmiştir. Çalışmada uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılansız polietilen (PE-g-MAH) kullanılmıştır. Yazarlar, TPS'nin PE matris içerisinde homojen olarak dağıldığını ve nişastanın LLDPE'nin kristallenme davranışını iyileştirdiğini ifade etmişlerdir (Sabetzabeh ve diğ., 2015).

Gonzales ve arkadaşları geri dönüştürülmüş TPS/LDPE karışımlarının özelliklerini tek basamaklı ekstrüzyon ile üretilmiş TPS/LDPE örnekleri ile karşılaştırmışlardır. Tek basamaklı ekstrüzyon ile üretilen örneklerin yüksek oranda anizotropi davranışı sergilediklerini tespit etmişlerdir. Tekrarlı ekstrüzyona maruz bırakılmış örneklerde TPS taneciklerinde herhangi bir faz birleşmesi olmadığını gözlemlemişlerdir (Gonzales ve diğ., 2003).

St-Pierre ve arkadaşları; buğday nişastası ve plastikleştirici olarak gliserol kullanarak LDPE/TPS ve LLDPE/TPS karışımları üretmişlerdir. LDPE matrisine kütlece %8 ve %36 TPS eklenmesiyle birlikte, dağılan faz olan TPS'nin sayıca ortalama çapının sırasıyla 4 µm ve 18 µm olduğunu tespit etmişlerdir.

Yüksek TPS yükleme oranlarında dahi herhangi bir uyumlaştırıcı kullanmadan yüksek kopmada uzama değerleri elde edildiğini ifade etmişlerdir (St-Pierre ve diğ., 1997).

Bikiaris ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; LDPE/TPS karışımlarında ara yüzey uyumluluğunu artırmak için LDPE/TPS karışımlarına uyumlaştırıcı olarak PE-g-MA eklemiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarından PE-g-MA'nın, TPS ve LDPE arasında düzenli bir faz morfolojisi oluşturduğu elde edilmiştir. Ayrıca, mekanik özelliklerde de bir artış gözlenmiştir. PE-g-MA ile uyumlaştırılmış LDPE/TPS karışımının, uyumlaştırılmamış LDPE/TPS karışımına kıyasla daha düşük bir bozunma davranışı gösterdiği tespit edilmiştir (Bikiaris ve diğ., 1998).

Bu çalışmada plastikleştirici olarak su ve gliserol kullanılarak literatürde ilk kez atık ekmeklerden TPS elde edilmiştir. Elde edilen TPS'nin fiziksel özelliklerini iyileştirebilmek için LDPE/TPS karışımları hazırlanmıştır. Örnekler laboratuvar ölçekli bir mikro-harmanlayıcıda eriyik olarak harmanlanmıştır. LDPE/TPS karışımlarına ekstrüzyon aşamasında prosesi kolaylaştırmak için lubrikant, oksidasyonu önlemek için ise antioksidan ilave edilmiştir. Elde edilen LDPE/TPS karışımlarının mekanik, ısıl, morfolojik ve biyobozunurluk özellikleri incelenmiştir.

## MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

### Malzemeler (Materials)

Bayat ekmek atıkları Kocaeli Üniversitesi yemekhanesinden temin edilmiştir. Plastikleştirici olarak kullanılan gliserol, Riedel-de Haen firmasından tedarik edilmiştir. Gliserole ilave olarak plastikleştirici olarak saf su da kullanılmıştır. LDPE (LDPE PG 7008), DOW firmasından temin edilmiştir. Irganox 1010 ve Irgafos 168 antioksidan olarak kullanılmış ve BASF firmasından tedarik edilmiştir. Lubrikant olarak kullanılan poliolefinik yağ, Octopus PW 522, Petroyağ firmasından temin edilmiştir.

### Örneklerin Hazırlanması (Preparation of Samples)

Eriyik harmanlama öncesi ekmek atıkları 80°C'de 24 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuştur. Ekstrüdere besleme öncesinde kütlece %45 saf su, %36 ekmek atığı ve %19 gliserol ön karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve 30 dakika oda sıcaklığında bekletilmiştir. 15 ml hacimli ve çift vidalı Xplore marka mikro-harmanlayıcı kullanılarak hazırlanan karışımdan TPS elde edilmiştir. Mikro harmanlayıcı proses koşulları; 125°C kovan sıcaklığı, 100 rpm vida hızı ve 30 saniye karıştırma süresi şeklindedir. Daha sonrasında, elde edilen TPS aynı proses koşullarında LDPE ile harmanlanmıştır. Harmanlama işleminin hemen ardından karışımlar 12 ml hacimli Xplore marka mikro-enjeksiyon cihazı kullanılarak standart test çubukları elde etmek üzere kalıplanmıştır. Mikro-enjeksiyon kalıplama proses koşulları; 25°C kalıp sıcaklığı ve 8 bar kalıplama basıncı şeklindedir. Hazırlanan LDPE/TPS harmanlarının kütlece bileşen oranları Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** LDPE/TPS harmanlarının bileşim oranları

*Table 1. Compositions of LDPE-TPS blends*

Örnek	LDPE (%wt)	TPS (%wt)	Poliolefinik Yağ (%wt)	Irganox (%wt)	Irgafos (%wt)
LDPE	99,70	0	0,10	0,10	0,10
75LDPE/25TPS	74,78	24,93	0,10	0,10	0,10
50LDPE/50TPS	49,85	49,85	0,10	0,10	0,10

### Karakterizasyon (Characterization)

#### Çekme Testi (Tensile Test)

Enjeksiyonlu kalıplama ile kalıplanmış harmanların çekme testleri ISO 37 standardına uygun olarak Tip 2 örnek geometrisi kullanılarak 10 mm/dak çekme hızında Instron marka Universal Tester (Model 3345) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tip 2 tür numune standarda da ifade edildiği gibi “kaşık” şeklinde bir numunedir. Tip 2 tür numunesinin toplam uzunluğu ilgili standartta da belirtildiği üzere 75 mm olup dar bölümü  $4\pm 0,1$  mm genişliğe,  $2\pm 0,2$  mm ve  $25\pm 1$  mm uzunluğa sahiptir. Elde edilen gerilme-gerinim eğrilerinden örneklerin çekme dayanımı, kopmada uzama ve Young modülü değerleri elde edilmiştir.

#### Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Scanning Electron Microscope)

Örneklerin çekme testi sonrasında kopan yüzeylerinin morfolojileri QUANTA 400F Field Emission marka SEM cihazı ile incelenmiştir. SEM analizi öncesinde örnekler altın/paladyum alaşımı ile kaplanmıştır. SEM görüntülerinden fazlar arası etkileşimler ve faz boyutları incelenmiştir.

#### Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Differential Scanning Calorimetry)

Örneklerin ısıl özellikleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Analizler, azot gazı altında örneklerin  $25^{\circ}\text{C}$ 'den  $225^{\circ}\text{C}$ 'ye  $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$  hızla ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir.

#### Termal Gravimetrik Analiz (TGA) (Thermal Gravimetric Analysis)

Örneklerin ısıl kararlılıklarını belirlemek için Mettler Toledo TGA1 cihazı kullanılmıştır. Analizler azot atmosferinde  $20^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$  ısıtma hızı ile örneklerin  $25^{\circ}\text{C}$ 'den  $600^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

#### Temas Açısı Testi (Contact Angle Test)

Örneklerin hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi için Attension Theta Lite model cihaz kullanılarak oda sıcaklığında temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Gösterge sıvısı olarak distile su kullanılmıştır.

#### Su Absorbsiyonu Testi (Water Absorption Test)

Su absorpsiyonu testlerinden önce örnekler  $80^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuş ve ardından soğuması için desikatöre alınmıştır. Daha sonra örneklerin kuru ağırlıkları tartılmış ve bütün örnekler  $23^{\circ}\text{C}$ 'deki distile suya daldırılmışlardır. Örnekler 1 saat sonunda sudan çıkarılmış, bir bez ile hafifçe silinmiş ve ıslak ağırlıkları tartılmıştır. Bu işlem birkaç kez tekrarlanmıştır. Absorblanan su miktarları Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%W_{ab} = \frac{w_{ıslak} - w_{kuru}}{w_{kuru}} * 100 \quad (1)$$

Burada  $w_{ıslak}$  ıslak örneğin ağırlığını,  $w_{kuru}$  kuru örneğin ağırlığını ve  $w_{ab}$  ise absorbe edilen su miktarını göstermektedir.

#### Biyobozunurluk Testi (Biodegradability Test)

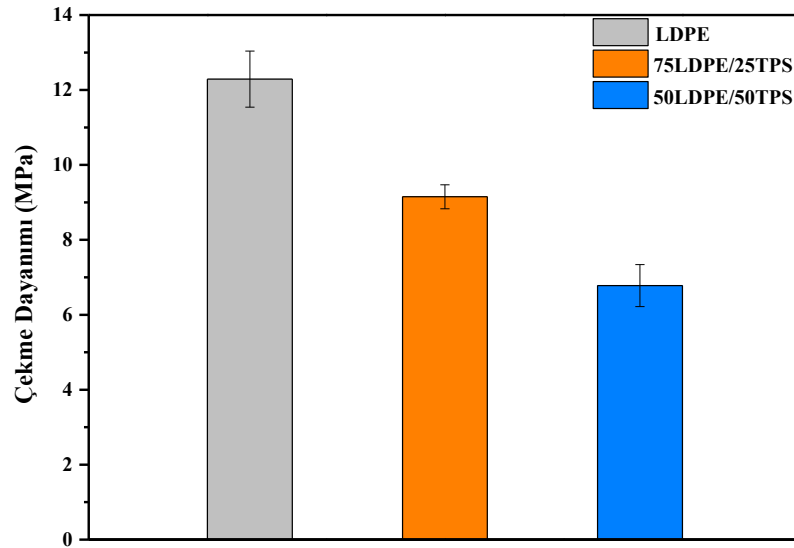
Örneklerin biyobozunma testleri ASTM D5338 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Biyobozunma testlerinde çekme test çubuklarının uç kısımları kesilerek bir kese içerisine konulmuş ve

toprağın 30 cm altına gömülmüştür. Test için kullanılan kompost ortamı; bitkisel atıklar, saman ve at gübresinden oluşmaktadır. Toprağın nem içeriği yaklaşık %70 olarak belirlenmiştir. Örnekler karanlık bir ortamda ve yaklaşık  $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de ve  $8,5\pm 0,5$  pH'da toprak altında bekletilmiştir. Biyobozunma testi toplam 21 gün boyunca sürmüştür ve her 7 günde bir kütle kayıpları ölçülmüş ve örneklerin görüntüleri alınmıştır. Test öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri ve kütle kayıpları karşılaştırılarak örneklerin biyobozunurlukları hakkında bilgi edinilmiştir.

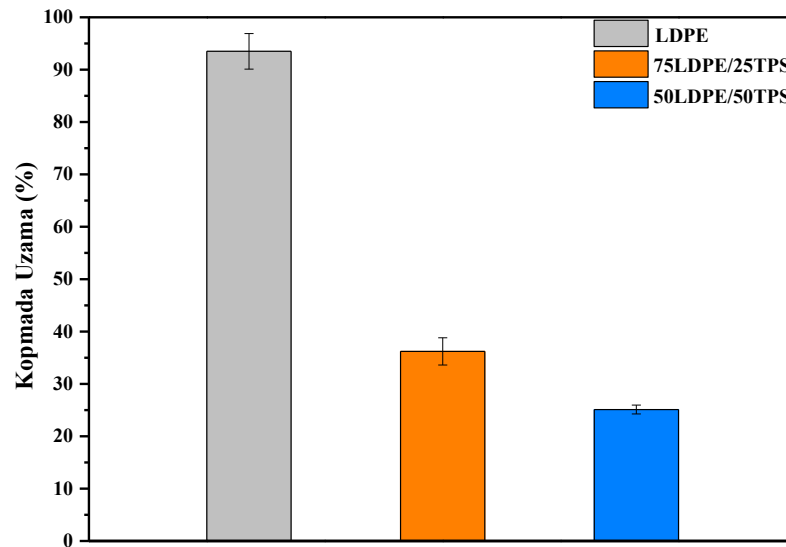
## SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSIONS)

### Çekme Testi Sonuçları (Results of Tensile Test)

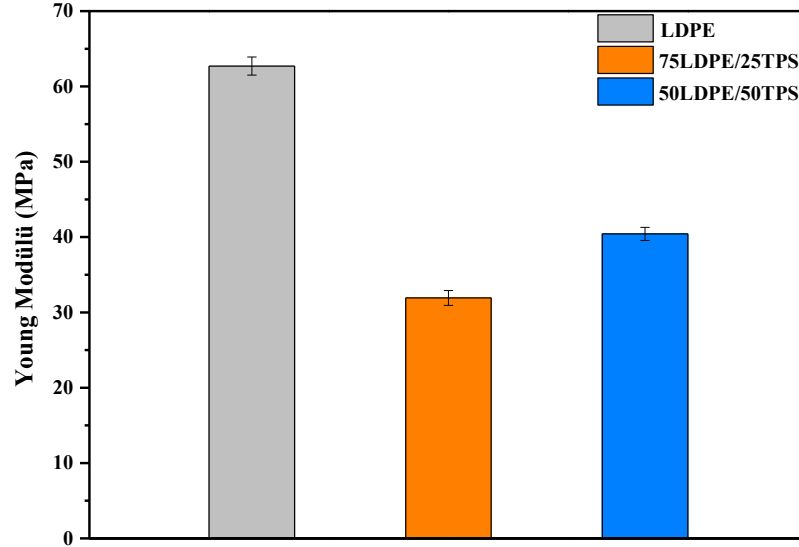
Saf LDPE ve LDPE/TPS harmanlarının çekme dayanımı, kopmada uzama ve Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 1 – Şekil 3 arasında gösterilmektedir. Çekme testi sonucunda elde edilen veriler ise Çizelge 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Örneklerin çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler  
Figure 1. The changes in tensile strength values of samples



Şekil 2. Örneklerin kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler  
Figure 2. The changes in elongation at break values of samples



Şekil 3. Örneklerin Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

Figure 3. The changes in Young modulus values of samples

Çizelge 2. Örneklerin mekanik özellikleri

Table 2. Mechanical properties of samples

Örnek	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)
LDPE	12,08±0,75	93,91±3,4	62,73±1,20
75LDPE/25TPS	8,71±0,32	35,51±2,6	31,92±0,98
50LDPE/50TPS	6,78±0,56	31,69±0,85	40,42±0,87

Polimer karışımlarında mekanik özellikleri etkileyen temel parametreler, dağılan fazın tanecik boyutu ve fazlar arası etkileşimdir. Bu durum kararlı bir faz morfolojisinin elde edilebilmesinde kritik bir öneme sahiptir. Polimer karışımlarında bileşenlerin polariteleri farklıysa ve iki faz arasında hidrojen bağları gibi güçlü ikincil etkileşimler yoksa polimer karışımını oluşturan bileşenler arası ara yüzey etkileşimi yeterli seviyede olmamakta ve bu durum mekanik özellikler başta olmak üzere malzeme özelliklerinin kötüleşmesine neden olmaktadır (Yamak, 2016).

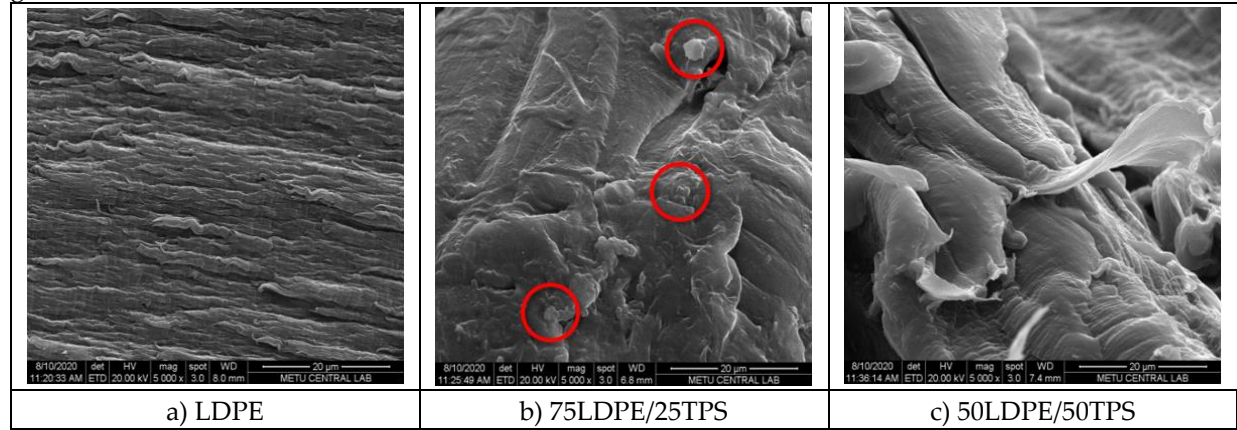
Şekil 1 ve Şekil 2'den görüleceği üzere LDPE/TPS harmanlarının çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri TPS oranının artmasıyla birlikte bir azalış göstermektedir. Bu durum, LDPE'nin apolar ve TPS'nin ise polar fazda olmalarından yani kimyasal olarak uyumsuz olmalarından kaynaklanmaktadır. Böylece fazlar arasında herhangi bir ara yüzey etkileşimi oluşmamaktadır (Bikiaris ve diğ., 1998). Polimer harmanlarının morfolojisi, örneklerin mekanik özelliklerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir (Shujun ve diğ., 2005). Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde de tartışıldığı üzere, SEM analiz sonuçları dağılan faz olan TPS'nin sürekli faz olan LDPE içinde homojen bir şekilde dağılmadığını göstermiştir. Bu bulgular, LDPE ve TPS ara yüzey etkileşiminin yeterli seviyede olmadığını ve azalan mekanik özelliklerin nedenini doğrulamaktadır (Yamak, 2016).

Benzer bulgular Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimlerde de görülmektedir. LDPE/TPS karışımlarının Young modülü değerleri saf LDPE'ye kıyasla daha düşük değerler sergilemiştir. Benzer bulgular literatürde de görülmektedir (St-Pierre ve diğ., 1997). Çizelge 2'den görüleceği üzere, saf LDPE, 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS örneklerinin Young modülü değerleri sırasıyla 62,73 MPa, 31,92 MPa ve 40,42 MPa'dır (Şekil 3). TPS miktarının artmasıyla birlikte, Young modülü değerlerinde meydana

gelen artış LDPE varlığında TPS fazının kristalitesinde meydana gelen artışa bağlanabilir. Bu durum, DSC analiz sonuçlarında ele alınmıştır.

#### Morfoloji Analiz Sonuçları (Results of Morphological Analysis)

Örneklerin faz morfolojileri ve TPS ve LDPE arasındaki ara yüzey etkileşimini incelemek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. LDPE ve LDPE/TPS harmanlarının SEM görüntüleri Şekil 4'te gösterilmektedir.



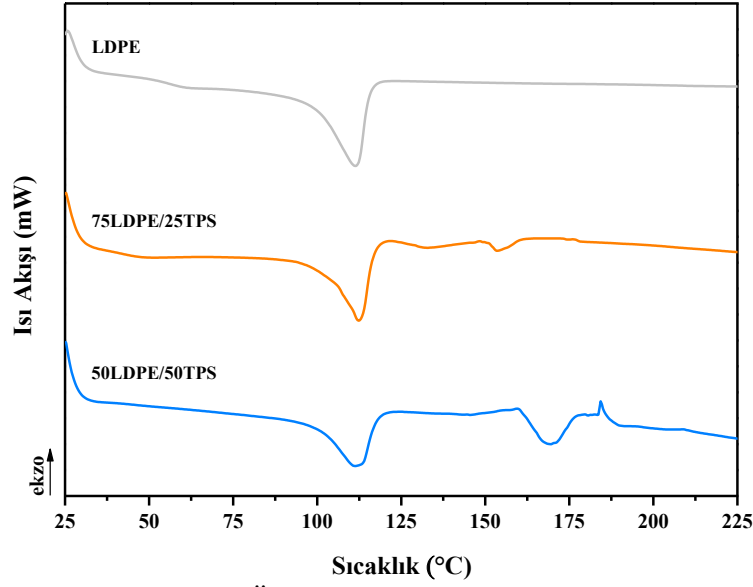
Şekil 4. Örneklerin SEM görüntüleri (büyütme oranı x5000)

Figure 4. SEM images of samples (magnification 5000x)

Şekil 4(a)'dan görüleceği üzere, saf LDPE yumuşak bir yüzey morfolojisine sahiptir. Elde edilen fibrilli morfolojik yapı çekme testi esnasında LDPE'nin plastik deformasyona uğradığını göstermektedir. LDPE içerisine kütlece %25 TPS ilavesi ile birlikte LDPE içerisinde küresel yapıda TPS'ye ait tanecikler göze çarpmaktadır. TPS fazının ortalama tanecik boyutunun ( $d_{AVG}$ ) ise  $1,84 \mu m$  olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4(b)). Elde edilen bu iki fazlı morfolojik yapı LDPE ve TPS'nin ara yüzey geriliminin yüksek olduğunu ve fazlar arasındaki etkileşimin yetersizliğini göstermektedir. Daha önceden de ifade edildiği gibi LDPE ve TPS'nin polarite farklılıkları bu duruma neden olmaktadır (Mazerolles ve diğ., 2019). Ara yüzeydeki bu zayıf yapışma çekme testi sonuçlarında da görüldüğü gibi mekanik özelliklerin saf LDPE ile kıyaslandığında daha düşük olmasına yol açmıştır (Ocelić Bulatović ve diğ., 2019). Bununla birlikte, TPS oranının kütlece %50'ye çıkarılmasıyla birlikte belirgin bir faz ayrımı tespit edilmemiş, eş süreklili bir faz morfolojisinin oluştuğu görülmüştür.

#### Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analiz Sonuçları (Results of Differential Scanning Calorimeter Analyses)

Saf LDPE, 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/25TPS örneklerinin DSC termogramları Şekil 5'te, DSC termogramlarından elde edilen veriler ise Çizelge 3'te verilmiştir.



Şekil 5. Örneklerin DSC termogramları

Figure 5. DSC thermograms of samples

Çizelge 3. Örneklerin DSC sonuçları

Table 3. DSC results of samples

Örnek	$T_{m,LDPE}$ (°C)	$\Delta H_{m,LDPE}$ (J/g)	$T_{m,TPS}$ (°C)	$\Delta H_{m,TPS}$ (J/g)
LDPE	112,11	94,33	-	-
75LDPE/25TPS	111,86	60,58	153,25	3,28
50LDPE/50TPS	110,88	47,97	169,04	20,97

Şekil 5'ten görüleceği üzere, saf LDPE 112,11°C'de bir erime davranışı sergilemiştir. LDPE'ye TPS ilave edilmesiyle LDPE'nin erime sıcaklığında ( $T_{m,LDPE}$ ) belirgin bir değişiklik meydana gelmemiştir (Çizelge 3). Ancak, LDPE/TPS harmanlarında saf LDPE'den farklı olarak ikinci bir erime endotermi daha görülmektedir. Bu entalpi değişim TPS kristallerinin erimesinden kaynaklanmaktadır. LDPE/TPS karışımlarında iki farklı erime sıcaklığının gözlemlenmesi de bileşenlerin karışamaz karakterde olduğunun ve aralarında faz ayrımı gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir (Pushpadass ve diğ., 2010).

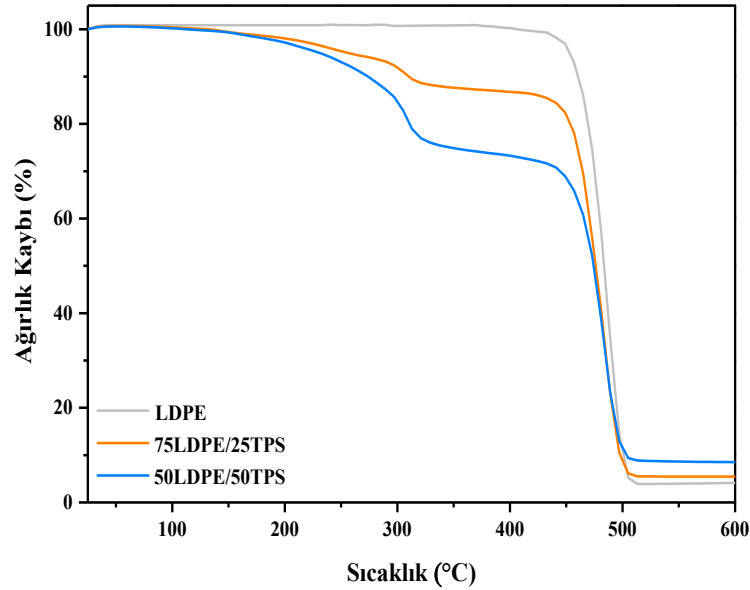
LDPE'ye TPS eklenmesi ile birlikte LDPE'nin erime entalpisinde ( $\Delta H_{m,LDPE}$ ) bir azalış ancak TPS'nin kütlece %50 olduğu durumda TPS'nin erime entalpisini ( $\Delta H_{m,TPS}$ ) değerinde bir artış görülmektedir. Elde edilen bu bulgular, LDPE fazının TPS için bir çekirdekendirici ajan gibi davrandığını göstermektedir. TPS'nin daha kolay kristallenebilmesi ile birlikte ise LDPE'nin kristal morfolojisi daha düzensiz bir hal almış ve bu durum TPS varlığında LDPE'nin daha düşük erime entalpi değerleri sergilemesine neden olmuştur. (Sabetzabeh ve diğ., 2015).

#### Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları (Results of Thermal Gravimetric Analyses)

Şekil 6'da saf LDPE ve LDPE/TPS harmanlarının TGA eğrileri verilmiştir. Saf LDPE'nin ısı dayanımının LDPE/TPS harmanlarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Saf LDPE'nin tek basamaklı bir bozunma davranışı sergileyerek, 465°C'de bozunmaya başladığı görülmektedir. Bununla birlikte 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS karışımlarının bozunmasının çoklu basamakta gerçekleştiği görülmektedir. LDPE/TPS karışımlarında yaklaşık 100°C'lerde gerçekleşen ilk bozunma basamağı su



kaybına karşılık gelirken, 200°C civarında oluşan ikinci bozunma basamağı gliserolün bozunma sıcaklığını temsil etmektedir. Nişastanın ısıl bozunması ise 300-400°C arasında gerçekleşmektedir. Son basamak ise LDPE'nin bozunma sıcaklığına karşılık gelmekte olup, yaklaşık 450°C'lerde gerçekleşmektedir (Can, 2017; Mazerolles ve diğ., 2019). Çizelge 4'teki sonuçlar incelendiğinde; LDPE içerisinde TPS miktarı arttıkça, %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıklarının ( $T_{d,5}$  ve  $T_{d,10}$ ) azaldığı görülmektedir. TGA eğrilerinden elde edilen bulgular, LDPE'ye TPS ilavesi ile birlikte LDPE'nin ısıl kararlılığının azaldığını göstermektedir. Ayrıca artan TPS miktarı ile kül miktarının giderek arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, TPS'de bulunan ve aynı zamanda karbonhidrat olan nişastanın daha yüksek kül miktarına sebep olması ile açıklanabilir (Can, 2017).



Şekil 6. Örneklerin TGA termogramları

Figure 6. TGA thermograms of samples

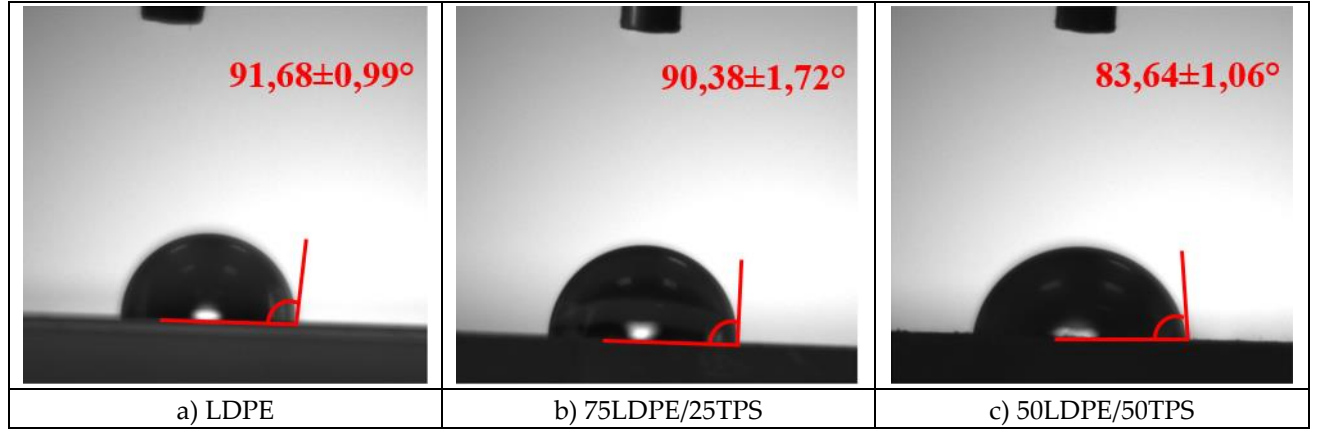
Çizelge 4. Örneklerin TGA sonuçları

Table 4. TGA results of samples

Örnek	$T_{d,5}$ (°C)	$T_{d,10}$ (°C)	$T_{d,max}$ (°C)	Kül Miktarı (%)
LDPE	452,92	460,83	485,70	4,47
75LDPE/25TPS	256,00	307,80	480,62	5,46
50LDPE/50TPS	232,09	271,08	481,77	8,51

#### Temas Açısı Testi Sonuçları (Results of Contact Angle Tests)

Örneklerin hidrofili özelliklerinin belirlenmesi için yapılan temas açısı testi sonunda elde edilen ortalama temas açısı değerleri ve görüntüleri Şekil 7'de verilmiştir.



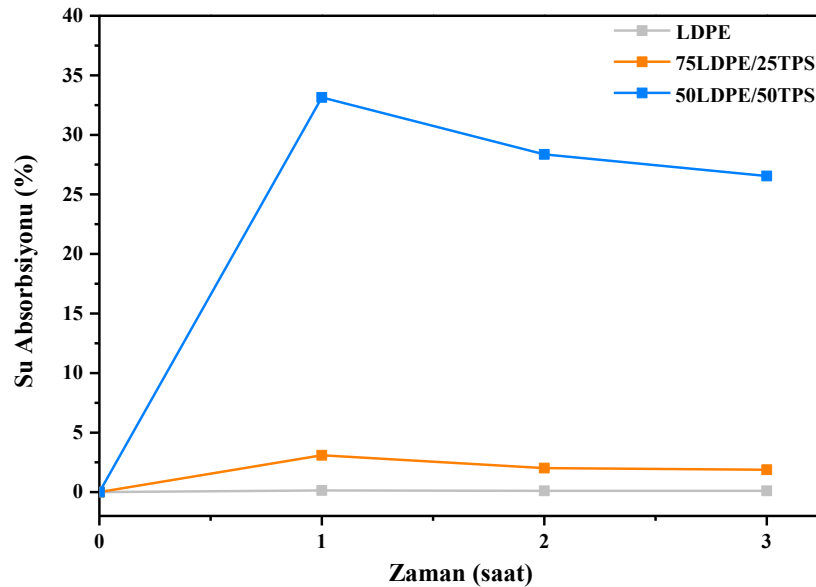
Şekil 7. Örneklerin temas açısı ölçümü görüntüleri  
Figure 7. Images of contact angles of samples

Örnek yüzeyindeki su damlasının ortalama temas açısı değeri arttıkça, yüzey daha hidrofobik bir karaktere sahip olmaktadır. Temas açısı değeri yüzeyin kimyasal bileşimden önemli derecede etkilenmektedir. Şekil 7’de verilen sonuçlar incelendiğinde; saf LDPE, 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS örneklerinin ortalama temas açısı değerleri sırasıyla  $91,68\pm 0,99^\circ$ ,  $90,38\pm 1,72^\circ$  ve  $83,64\pm 1,06^\circ$  olarak elde edilmiştir. LDPE/TPS karışımlarında TPS miktarının artmasıyla örneklerin ıslanabilirlik özelliği artmıştır. Bu sonuç, hidrofobik özellik gösteren LDPE’ye hidrofilik özellikteki TPS ilave edilmesinin, örnek yüzeylerinde fizikokimyasal değişiklikler meydana getirdiğini göstermektedir (Yamak, 2016).

#### Su Absorbsiyonu Testi Sonuçları (Results of Water Absorption Test)

Örneklerin absorblayabilecekleri su miktarlarını ve nemli ortamdaki davranışlarını incelemek için yapılan su absorpsiyonu testi sonucunda zamana karşı elde edilen veriler Şekil 8’de ve yüzde su absorpsiyon değerleri ise Çizelge 5’te verilmiştir.

TPS hidroskopik yapısı nedeniyle su varlığında aşırı derecede şişebilmektedir. LDPE ise hidrofobik yapısı nedeniyle suya karşı yüksek direnç gösterir. TPS üretiminde kullanılan ekmek atıklarında bulunan nişasta hidroksil grubu içermektedir ve su ile hidrojen bağı oluşturabilmektedir. Bu sebeple örneklerin su absorpsiyon özelliklerinin araştırılması oldukça önemlidir (Ocelić Bulatović ve diğ., 2019).



Şekil 8. Zamana karşı su absorpsiyonu grafiği  
Figure 8. Water absorption versus time

**Çizelge 5.** Örneklerin yüzde su absorpsiyon değerleri*Table 5. Percent water absorption values of samples*

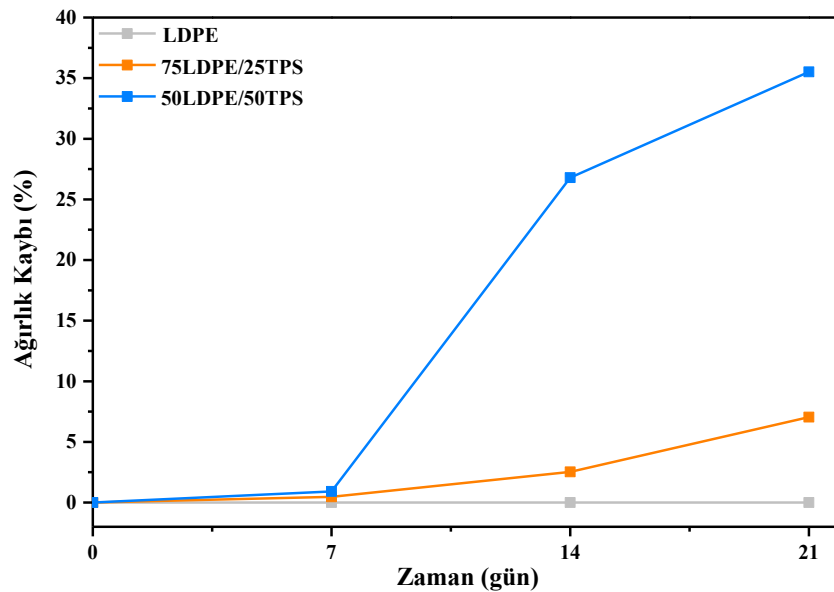
Örnek	%W <sub>ab</sub>
LDPE	0,15±0,01
75LDPE/25TPS	3,10±0,12
50LDPE/50TPS	33,15±0,98

Sonuçlar incelendiğinde; saf LDPE, 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS örneklerinin sırasıyla %0,15±0,01, %3,10±0,12 ve %33,15±0,98 su absorbladıkları görülmektedir. Örneklerin yüzde su absorpsiyon değerlerinin harmandaki TPS miktarı ile doğru orantılı olduğu anlaşılmıştır. Diğer bir ifadeyle, harmandaki TPS miktarı arttıkça yüzde su absorpsiyon değerleri artmaktadır. Bu artışın sebebi; LDPE/TPS karışımlarındaki hidrofilik karakterdeki TPS'nin hidroksil gruplarıyla su molekülleri arasında hidrojen bağları oluşturması ve dolayısıyla örneklerin su absorpsiyonunu kolaylaştırmasıdır. (Sabetzabeh ve diğ., 2015). En yüksek su absorpsiyonu değeri beklendiği üzere 50LDPE/50TPS harmanında elde edilmiştir. Bu durum nişasta moleküllerinin suyu absorbe etme yeteneğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Örneklerin su absorblama miktarlarında zamanla bir azalma olduğu görülmektedir. Bu azalma; harmanda bulunan TPS'nin su etkisiyle parçalanmasından kaynaklanmaktadır. Su absorpsiyonu polimerik örneklerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Ocelić Bulatović ve diğ., 2019). Dolayısıyla, 50LDPE/50TPS harmanının daha düşük mekanik özellikler sergilemesi bu duruma da bağlanabilir.

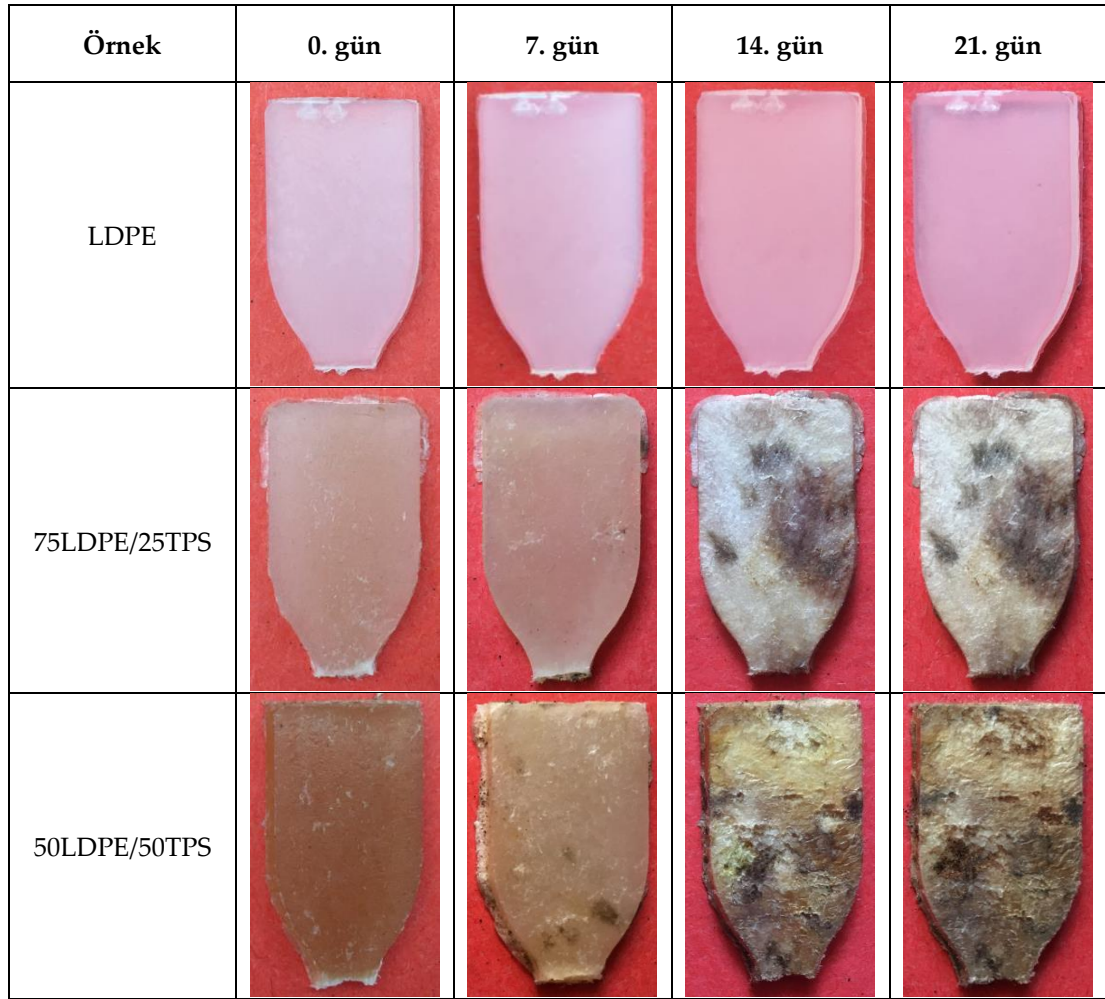
#### Biyobozunurluk Testi Sonuçları (Results of Biodegradability Test)

Kompost ortamında örneklerin zamana karşı kütlelerinde meydana gelen değişim Şekil 9'da ve örnek yüzeylerinde meydana gelen değişimlerin görüntüleri ise Şekil 10'da verilmiştir.

**Şekil 9.** Zamana karşı ağırlık kaybı grafiği*Figure 9. Weight loss versus time*

Şekil 9'dan görüleceği üzere, kompost ortamında en yüksek ağırlık kaybının %35,52 ile 50LDPE/50TPS örneğinde gerçekleşmektedir. 75LDPE/25TPS örneğinde ise %7,05'lik bir ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Saf LDPE'de beklendiği gibi hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Ayrıca, harmanlardaki TPS miktarı arttıkça örneklerdeki ağırlık kaybının arttığı görülmüştür. Ortamda bulunan mikroorganizma miktarı, pH, sıcaklık, mineral madde miktarı, nem ve degrade olan örneğin hidrofilik özellikleri biyobozunma prosesini önemli derecede etkileyen parametrelerdir (Nguyen ve diğ., 2016). TPS'nin hidrofilik yapıda olması nedeniyle mikroorganizmalar tarafından parçalanması kolaylaşmaktadır. Bu durum, artan TPS miktarı ile örneklerin zamanla biyobozunma hızının artmasına neden olmuştur.

Şekil 10'da verilen biyobozunma görüntüleri incelendiğinde; örneklerin biyobozunurluklarının harmandaki TPS miktarı ile doğrudan bağlı olduğu görülmektedir. 14. gün sonunda; 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS örneklerinde büyük miktarda biyobozunma gözlenmiştir. 21. gün sonunda; saf LDPE örneğinin yüzey görüntüsünde gözle görülen hiçbir değişim gerçekleşmemiştir. Bu durum, LDPE'nin hidrofobik karakterde olmasından ve ayrıca mikrobiyal parçalanmaya karşı oldukça dayanıklı olmasından ileri gelmektedir (Weiland ve diğ., 1995) 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS örneklerinin yüzeylerinde ise örneklerdeki TPS miktarına bağlı olarak çeşitli büyüklüklerde delikler meydana gelmiştir. Bu delikli yapılara mikroorganizmaların difüzyonunun kolaylaşması ile biyobozunurluk hızlanmıştır.



Şekil 10. Biyobozunma testi görüntüleri

Figure 10. Images of biodegradation test

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Termoplastik nişasta, ilaç dağıtım kapsülleri, çatal bıçak takımı, tabak ve yiyecek kapları gibi birçok ürün imalatında ticari ölçekte kullanılan bir biyobozunur termoplastik polimerdir. Avrupa'da biyoplastikler, mevcut plastik pazarının yaklaşık %5-10'unu oluşturmaktadır. Çevre hassasiyetinin artmasıyla birlikte, özellikle biyolojik olarak parçalanabilen ambalaj malzemelerin üretimi büyük bir ivme kazanmıştır. TPS; ucuz olması, bol miktarda bulunabilmesi ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmesi nedeniyle ambalaj üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahip biyopolimerlerin başını çekmektedir. Bununla birlikte, düşük mekanik özellikler sergilemesi ve zayıf su buharı direnci TPS'nin uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, TPS'nin özellikleri optimize edilmelidir. Nişasta modifikasyonu, biyolojik olarak parçalanabilen veya sentetik polimerler ile harmanlama ve nanokil gibi güçlendirici ajanların ilavesi ile TPS ürünlerinin mekanik ve bariyer özellikleri iyileştirilebilmektedir.

Bu çalışma kapsamında özellikle ambalaj sektöründe kullanılacak özelliklere sahip TPS üretilmesi hedeflenmiştir. TPS üretiminde kullanılan nişasta literatürde ilk defa ekmek atıklarından elde edilmiştir. Ayrıca, TPS'nin mekanik ve su absorbe etme özelliklerinin iyileştirilmesi için LDPE ile eriyik harmanlama yöntemi ile karışımları hazırlanarak mekanik, ısı, biyozunma ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. LDPE/TPS harmanlarının gıda ambalaj malzemesi olarak da kullanılabilmesi için antimikrobiyal ve antioksidanlarla birlikte kullanılarak uygulama alanlarının daha da ileri boyutta iyileştirileceği öngörülmektedir.

## KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2209-B Sanayiye Yönelik Lisans Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir. Ayrıca Sunar Mısır'a katkılarından dolayı teşekkürlerimizi sunarız.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Bikiaris, D., Prinos, J., Koutsopoulos, K., Pavlidou, E., Frangis, N., Panayiotou, C., 1998, "LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer", *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1-3, 287-291.
- Can, B.N., 2017, Poli(Bütülen Adipat-Ko-Teraftalat)/Termoplastik Nişasta Karışımlarında Okside Termoplastik Nişasta Ve Uyumlaştırıcı Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Türkiye İsrar Raporu, Türkiye Cumhuriyeti Ticaret Bakanlığı, 2018.
- Çelik, E., 2008, Ekmek Yapımında Kullanılan Bazı Katkı Maddelerinin Ekmek Kalitesi Ve Bayatlama Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Ercan, R., 1985, "Ekmeğin Bayatlaması", *Gıda*, 10, 6, 335-340.
- Karagöz, S., 2012, Poli(Laktik Asit)/Modifiye Termoplastik Nişasta Karışımları, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Khan, B., Bilal Khan Niazi, M., Samin, G., & Jahan, Z., 2017, "Thermoplastic starch: a possible biodegradable food packaging material—a review", *Journal of Food Process Engineering*, 40, 3.
- Mazerolles, T., Heuzey, M.C., Soliman, M., Martens, H., Kleppinger, R., Huneault, M., A., 2019, "Development of co-continuous morphology in blends of thermoplastic starch and low-density polyethylene", *Carbohydrate Polymers*, 206, 15, 757-766.
- Nguyen, D.M., Do, T.V.V., Grillet, A.C., Thuc, H.H., Thuc, C.N.H., 2016, "Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 115, 257-265.
- Ocelić Bulatović, V., Mandić, L., Turković, A., Kučić Grgić, D., Jozinović, A., Zovko, R., Govorčin Bajsić, E., 2019, "Environmentally Friendly Packaging Materials Based on Thermoplastic Starch", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 33, 3, 347-361.
- Pushpadass, H.A., Bhandari, P., Hanna, M.A., 2010, "Effects of LDPE and glycerol contents and compounding on the microstructure and properties of starch composite films", *Carbohydrate Polymers*, 82, 4, 1082-1089.
- Rodriguez-Gonzalez, F. J., Virgilio, N., Ramsay, B. A., & Favis, B. D., 2003, "Influence of melt drawing on the morphology of one-and two-step processed LDPE/thermoplastic starch blends". *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 22, 4, 297-305.
- Sabetzabeh, M., Bagheri, R., Masoomi, M., 2015, "Study on ternary low density polyethylene/linear low density", *Carbohydrate Polymers*, 119, 125-133.
- Shujun, W., Jiugao, Y., Jinglin, Y., 2005, "Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends", *Polymer Degradation and Stability*, 87, 3, 395-401.
- St-Pierre, N., Favis, B.D., Ramsay, B.A., Ramsay, J.A., Verhoogt, H., 1997, "Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends", *Polymer*, 38, 3, 647-655.
- Weiland, M., Daro, A., David, C., 1995, "Biodegradation of thermally oxidized polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, 48, 275-289.
- Yamak, H.B., 2016, "Thermal, Mechanical and Water Resistance Properties of LDPE/Starch Bio-Based Polymer Blends for Food Packing Applications", *Journal of the Turkish Chemical Society Section A (JOTCSA)*, 3, 3, 637-656.