

PLA esaslı grafen, kara havuç atığı ve huntit-hidromanyezit takviyeli biyokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu

Production and characterization of PLA based graphene, black carrot waste and huntite-hydromagnetite reinforced biocomposites

Ayşenur SÖNMEZ¹ , Şeyma DUMAN² , Muhammed Said FİDAN^{*3,4} 

¹Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı, 16310, Bursa

²Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa

³Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa

⁴Bursa Teknik Üniversitesi, Mobilya ve Ahşap Uygulama ve Araştırma Merkezi, 16310, Bursa

• Geliş tarihi / Received: 27.01.2025

• Kabul tarihi / Accepted: 05.05.2025

Öz

Bu çalışmada; polilaktik asit (PLA) matrisi içerisinde takviye malzemesi olarak kara havuç (KH), katkı maddesi olarak grafen nanoplateletler (GNP) ve mineral katkı olarak huntit-hidromanyezit (HH) eklenerek biyokompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen biyokompozitlerin morfolojik, fiziksel, mekanik, termal ve alev geciktirici özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Biyokompozit üretimi için çift vidalı ekstrüzyon yöntemi kullanılmış, ardından sıcak pres kalıplama ile numuneler şekillendirilmiştir. Numunelerin karakterizasyonunda fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapısal ve morfolojik analizler gerçekleştirilmiştir. Mekanik özellikler çekme, eğilme ve darbe dayanımı testleriyle, termal davranış ise diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) testleriyle değerlendirilmiştir. Alev geciktirici performans UL-94 V yanma testi ile ölçülmüştür. Sonuçlara göre, KH ve HH katkıları PLA biyokompozitlerin kristalizasyon derecesini tüm varyasyonlarda arttırmıştır. HH ilavesi, matrisin bozunma sıcaklığını iyileştirirken termal kararlılık ve kalıntı miktarını da yükseltmiştir. PLA/GNP/KH biyokompozitinde KH katkısı, ısı dayanımı hafifçe düşürmesine rağmen kütle kaybı hızını yavaşlatmış ve kalıntı oranını artırmıştır. PLA/GNP/KH/HH biyokompozitinde ise HH ilavesiyle termal deformasyon sıcaklığı 55,5 °C'ye yükselerek saf PLA'ya kıyasla %2,97'lik iyileşme sağlanmıştır. Elde edilen veriler, KH ve HH katkılarının PLA tabanlı biyokompozitin termal performansını önemli ölçüde optimize ettiğini ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Biyokompozit, Grafen, Hidromanyezit, Huntit, Kara havuç, PLA

Abstract

In this study, biocomposite materials were produced by incorporating black carrot (KH), as a reinforcement material, graphene nanoplatelets (GNP) as additives, and huntite-hydromagnesite (HH) as mineral additives into a polylactic acid (PLA) matrix. A comprehensive investigation was conducted on the morphological, physical, mechanical, thermal, and flame retardant properties of the resulting biocomposites. The fabrication of the biocomposites was carried out through the implementation of a twin-screw extrusion method, subsequently followed by a process of hot press molding. Structural and morphological analysis were performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) for characterization of the samples. Mechanical properties were evaluated by tensile, flexural, and impact strength tests. Thermal behavior was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and bending temperature under load (HDT) tests. The flame retardant performance of the samples was measured using the UL-94 V combustion test. The experimental findings revealed that the incorporation of KH and HH enhanced the degree of crystallization in all variations of PLA biocomposites. The incorporation of HH enhanced the degradation temperature of the matrix, concurrently augmenting its thermal stability and residual amount. In the PLA/GNP/KH biocomposite, the addition of KH led to a slight decrease in thermal strength, but it also slowed down the rate of mass loss and increased the residue rate. In the PLA/GNP/KH/HH biocomposite, the addition of HH increased the thermal deformation temperature to 55.5 °C, representing an improvement of 2.97% compared to pure PLA. The finding of this study indicate that the incorporation of KH and HH additives led to a substantial enhancement in the thermal performance of PLA-based biocomposites.

Keywords: Biocomposite, Graphene, Hydromagnesite, Huntite, Black carrot, PLA

*Muhammed Said FİDAN; said.fidan@btu.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Günümüzde artan çevresel kaygılar ve sürdürülebilirlik gereksinimleri, kabul edilebilir mekanik özelliklere sahip, biyolojik olarak parçalanabilir, düşük yoğunluklu ve ekonomik malzemelerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır (Yang vd., 2021). Bu bağlamda, doğal liflerin biyobazlı ve/veya biyoparçalanabilir polimerler (biyopolimerler) ile birleştirilmesiyle üretilen yeşil kompozitler, alternatif bir çözüm olarak öne çıkmaktadır (Righetti vd., 2019a). Sürdürülebilirlik, çevre dostu yapı, hafiflik ve düşük maliyet avantajları sayesinde bu kompozitler; otomotiv, ambalaj, biyomedikal, spor endüstrileri başta olmak üzere çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır (Mann vd., 2018; Torres vd., 2019; Crupi vd., 2023; Zorah vd., 2023).

Polilaktik asit (PLA), teknik uygulamalar için gelecek vaat eden biyopolimerlerden biridir. Yenilenebilir kaynaklardan üretilen PLA, düşük maliyet, yüksek üretim kapasitesi, üstün sertlik ve şeffaflık gibi avantajlara sahiptir. Ancak darbe direnci, süneklik, gerilme mukavemeti, işlenebilirlik, uzun vadeli termal stabilite ve alev geciktirici özellikler gibi alanlarda performansının iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu eksikliklerin giderilebilmesi için PLA'nın nano takviye malzemeleri ve/veya dolgu maddeleri ile güçlendirilmesi kritik önem taşır (Mincheva vd., 2019; Ramesh vd., 2020; Panchal vd., 2021; Mohd vd., 2022).

PLA'nın mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla nano dolgu maddeleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Gao vd., 2016; Gonçalves vd., 2016). Bunlardan biri olan GNP, grafen ailesine ait olup tabakalı grafen yapılarından oluşur. GNP'ler, grafenin temel avantajlarını (yüksek çekme mukavemeti, esneklik, geniş özgül yüzey alanı, yüksek yüzey/hacim oranı ve iki boyutlu yapı) korurken, diğer grafen bazlı bazı nanomalzemelere kıyasla düşük üretim maliyeti sunmasıyla dikkat çeker (Kim & Lee, 2019; Gavallas vd., 2023; Göçüğünci & Keskin, 2023; Rahmat vd., 2024). Bu özellikleri nedeniyle GNP'ler, polimer matrislerde çok işlevli bir yeni nesil dolgu maddesi olarak kabul edilir (Gao vd., 2016). Literatürde; polikarbonat (PC), poli(etilen-2,6-naftalat) (PEN), poli(kaprolakton) (PCL), naylon-6, poli(metil metakrilat) (PMMA), poli(viniliden florür) (PVDF), epoksi, poliüretanlar, poli(vinil alkol), poliamid 6 (PA6), polistiren (PS) ve PLA gibi polimerlerle grafen kompozitleri üzerine kapsamlı çalışmalar mevcuttur (Chieng vd., 2012). Örneğin, Yenier vd. (2015), grafen nanoparçacık takviyeli kitosan biyokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, %2 ağırlık oranında grafen nanoparçacık takviyeli kitosan biyokompozitlerde çekme dayanımında %72, Young Modülünde %170 ve termal iletkenlikte %258 artış gözlemlenmiştir (Yenier vd., 2015).

Pinto vd. (2015), PLA matrisine iki farklı tipte GNP ekleyerek ürettikleri PLA/GNP kompozitlerinin biyolojik bozunma sürecinin mekanik özellikler ve biyouyumluluk üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonuçları %5 ağırlık oranında dolgu içeren kompozitlerde Young modülünde %14, çekme mukavemetinde ise xGNP-C750 tipi GNP'lerde %20 ve xGNP-M5 tipinde %6 oranında artış olduğunu göstermiştir. Ancak bu çalışmanın odak noktası parçacık boyutunun mekanik özelliklere etkisinden ziyade biyolojik bozunma davranışa odaklandığı için sözkonusu mekanik iyileşmeler detaylı analiz edilmemiştir (Pinto vd., 2015). Kim ve Jeong (2010) ise, eriyik karıştırma yöntemiyle PLA'ya pullu grafit (EG) entegre ederek PLA/EG nanokompozitleri geliştirmiştir. Elde edilen bulgular, %3 ağırlık oranının altında EG içeren kompozitlerin hem termal kararlılık hem de mekanik performansta belirgin iyileşme sergilediğini ortaya koymuştur (Kim & Jeong, 2010).

Doğal liflerin biyopolimerlere dahil edilmesi, düşük maliyet, geri dönüştürülebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik, toksik olmama ve üstün mekanik performans gibi avantajları nedeniyle yaygın bir strateji haline gelmiştir. Son yıllarda, sürdürülebilir malzemelere olan talebin artmasıyla birlikte, tarımsal-endüstriyel atıkların polimer kompozitlerde takviye malzemesi veya fonksiyonel katkı olarak kullanımı önemli ölçüde yaygınlaşmıştır. Bu atıkların döngüsel ekonomiye kazandırılması, artan küresel gıda ihtiyacına paralel olarak kaynak verimliliğini artırmaya yönelik kritik bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, tarımsal atık bazlı kompozitlerin geliştirilmesine yönelik akademik ve endüstriyel araştırmalar hızla yoğunlaşmaktadır (Sogut & Cakmak, 2020).

Türkiye'de yetiştirilen siyah havuçlar, şalgam, meyve suyu ve meyve suyu konsantre üretimi gibi endüstriyel işlemlerde kullanılmakta ve bu süreçte önemli miktarda havuç posası yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Söz konusu posanın bir bölümü hayvan yemi olarak değerlendirilse de büyük kısmı endüstriyel atık olarak kalmaktadır. Oysa bu posa, yüksek bitkisel lif içeriğiyle yenilenebilir bir biyokütle kaynağı olarak dikkat

çekmektedir. Liflerin temel bileşeni olan selüloz, doğada en yaygın bulunan hammaddedir ve bitki hücre duvarında hemiselüloz, lignin, kül ve ekstraktiflerle birleşerek lignoselülozik yapıyı oluşturur (Hayatioğlu vd., 2024). Bu atıklar, biyopolimerlerin mekanik ve fonksiyonel özelliklerini geliştirmek için potansiyel bir katkı maddesi kaynağıdır. Nitekim havuç liflerinin biyokompozit ambalaj malzemelerinde takviye elemanı olarak kullanımını araştıran çalışmalar mevcuttur. Ayrıca, antioksidan ve immünomodülatör aktiviteleri nedeniyle havuç posasının tıbbi uygulamalarda kullanımı da literatürde desteklenmektedir (Sucheta vd., 2020).

Havuç lifleri (CF) ve mikrokristalin selüloz (MCC) ile takviye edilmiş kitosan (CH) esaslı filmler üzerine yapılan bir çalışmada, dolgu maddesi konsantrasyonu arttıkça mekanik performans, bariyer özellikleri ve termal stabilitede iyileşme gözlemlenmiştir. Özellikle havuç posasından elde edilen selülozik malzemelerin, ambalaj filmlerinin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirme potansiyeline olduğu vurgulanmıştır (Sogut & Cakmak, 2020).

Hussain ve Rafiq (2012), havuç lifi takviyeli epoksi kompozitlerinde lif boyutunun darbe dayanımı üzerindeki etkisini incelemiştir. Çalışma sonuçları, iri boyutlu lifler içeren kompozitlerin daha yüksek darbe dayanımı sergilediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, artan lif içeriğiyle sertlik değerlerinin yükseldiği, ancak Young modülünün azaldığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular, havuç lifi-epoksi kompozitlerinin daha yüksek enerji emilimi ve deformasyon kapasitesi gerektiren uygulamalarda avantaj sağlayabileceğini göstermektedir (Hussain & Rafiq, 2012).

Ersus vd. (2020), meyve suyu işleme atıklarının biyokompozit ambalaj malzemeleri geliştirilmesinde önemli bir kaynak potansiyeli taşıdığını belirtmiştir. Benzer şekilde, Chhoden vd. (2024), siyah havuç posası ekstraktıyla zenginleştirilmiş hidroksimetil selüloz (HMC) ve gliserol katkılı mısır nişastası filmlerini araştırmıştır. Bu biyo-fonksiyonel yenilebilir filmlerin, kontrol grubuna kıyasla daha iyi fiziksel, mekanik ve termal özellikler sergilediği raporlanmıştır. Ayrıca yüksek fitokimyasal içerik sayesinde antioksidan kapasitesini koruduğu ve etkili bariyer özellikler gösterdiği sonucuna varılmıştır (Chhoden vd., 2024).

PLA'nın saf hali, hızlı yanma davranışı ve yoğun damla oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir. Yanma sırasında oluşan bu damlalar, ikincil yaralanma riskini artırabilir (Han vd., 2022). Bu nedenle PLA'nın yangın güvenliği gerektiren uygulamalarda kullanımını yaygınlaştırmak için alev geciktirici özelliklerinin iyileştirilmesi kritik önem taşımaktadır. Bu amaçla, PLA matrisine çeşitli alev geciktirici katkıları eklenmekte olup, bunlardan biri de Türkiye'de bol rezervlere sahip huntit-hidromanyezit (HH) mineral karışımıdır (Alaybeyoğlu vd., 2022). Huntit, karbonatlar sınıfında yer alan ve kimyasal formülü $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ olan bir kalsiyum magnezyum karbonat bileşiğidir. Hidromanyezit ise sulu bir magnezyum karbonat minerali olup kimyasal formülü $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Her iki mineral de dolomit grubunda sınıflandırılır (Zakut, 2012; Türk vd., 2023). HH karışımı, çevre dostu ve ekolojik özellikleriyle öne çıkar. Nano-kil ve fosfor esaslı alev geciktiricilere kıyasla kimyasal işlem gerektirmemesi, düşük maliyetli olması ve kolay temin edilebilirliği, bu minerali avantajlı kılan faktörlerdir. Ayrıca düşük duman emisyonu, azaltılmış yanma eğilimi, geri dönüştürülebilirlik, halojen ve asit gazı içermemesi, korozif etki göstermemesi ve doğal beyaz renk özelliği gibi teknik üstünlükler sunmaktadır (Camlibel vd., 2019).

HH karışımının termal bozunması, iki farklı sıcaklık aralığında endotermik olarak gerçekleşir: Huntit 400–850 °C, Hidromanyezit ise 220–550 °C aralığında ayrışır. Bu süreçte su ve CO_2 açığa çıkması, ortam sıcaklığın düşmesine ve yanıcı gazların seyreltilmesine neden olarak alevin yayılmasını engeller. Ardından gerçekleşen karbonizasyon (kömürleşme), polimer yüzeyinde koruyucu bir katman oluşturarak ısı ve alev transferini minimize eder. Aynı zamanda bu katman, duman yoğunluğunun absorpsiyon yoluyla azalmasına katkı sağlar (Camlibel vd., 2019; Camlibel & Koç, 2021). Ancak; HH'nin etkin bir alev geciktirici performans sergilemesi için yüksek konsantrasyonlarda kullanılması gerekmekte, bu durum ise kompozitlerin mekanik dayanımında bozulmaya yol açabilmektedir (Han vd., 2022).

Akan (2013), PET polimerinin mekanik özelliklerini korurken alev geciktirici performansını artırmak amacıyla nano-çinko borat ve huntit-hidromagnezit (HH) katkılarını incelemiştir. Çalışma sonuçları, %2 HH ve %10 çinko fosfinat içeren PET kompozitinin hem etkili alev geciktirici özellik sergilediğini hem de kopma uzama değerinin saf PET'ten %X daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur (Akan, 2013).

Camlibel vd. (2019), HH katkılı poliakrilat esaslı bir polimer macunla kaplanan pamuklu kumaşların fonksiyonel performansını analiz etmiştir. %5 ağırlıkça HH içeren numunelerde; alev geciktirici,

antibakteriyel, UV koruma ve mekanik dayanım özelliklerinde belirgin bir iyileşme gözlemlenmiştir. Bu çalışma, HH'nin tekstil endüstrisinde çok yönlü bir katkı maddesi olarak potansiyelini vurgulamaktadır (Camlibel vd., 2019).

Bu çalışmanın amacı, otomotiv, ambalaj, inşaat, biyomedikal ve spor sektörlerinde kullanıma uygun hafif, çevre dostu ve yüksek performanslı PLA-esaslı biyokompozitlerin ekstrüzyon ve sıcak izostatik presleme yöntemleriyle üretilmesidir. Bu kapsamda, PLA/GNP/KH ve PLA/GNP/KH/HH biyokompozitleri geliştirilerek; morfolojik, fiziksel, mekanik, termal ve alev geciktirici özellikleri kapsamlı bir şekilde karakterize edilecektir. Ayrıca, literatürde kara havuç (KH) kullanımına yönelik sınırlı sayıda çalışma bulunması nedeniyle bu araştırma, hem araştırma boşluğunu doldurmayı hem de sürdürülebilir malzeme teknolojilerine yenilikçi bir katkı sağlamayı hedeflemektedir.

2. Materyal ve metot

2. Material and method

2.1. Materyal

2.1. Material

Bu çalışmada, granül formunda PLA (Luminy™ LX 175 Total Corbion, Hollanda) kullanılmıştır. PLA'nın yoğunluğu 1,24 g/cm³, erime akış indeksi ise 6 g/10 dk (210 °C'de 2,16 kg yük altında, ISO 1133 standardına uygun) olarak belirlenmiştir. Kara havuç numuneleri Konya'nın Ereğli ilçesindeki yerel bir pazardan temin edilmiş ve öğütme işlemi sonrası 250-300 µm partikül boyutuna sahip toz haline getirilmiştir. Grafen nanoparçacıklar (GNP), Nanografi™ Nano Teknoloji A.Ş. (Türkiye) tarafından sağlanmış olup; %99,9 saflık, 1,5 µm çap, 3 nm kalınlık ve 800 m²/g özgül yüzey alanı özelliklerine sahiptir. HH mineralleri ise Mikrolite™ Mineral San. ve Tic. A.Ş. (Aydın, Türkiye) tarafından temin edilmiştir. HH, toksik olmayan, çevreye uyumlu ve yüksek alev geciktirici performans sergileyen bir mineraldir. Ayrıca Türkiye'de geniş rezervleri bulunması, endüstriyel kullanımını ekonomik açıdan avantajlı kılmaktadır.

2.2. Metot

2.2. Method

2.2.1. Deneyisel Yöntem

2.2.1. Experimental procedure

PLA granülleri ve kara havuç tozu 60 °C'de sabit tartım ağırlığa gelinceye kadar etüvde bekletilerek içerisindeki nem uzaklaştırılıp biyokompozit malzeme üretimi için hazır hale getirilmiştir. Sonrasında hazırlanan PLA granülleri, kara havuç, grafen, huntit-hidromanyezit terazide tartılarak reçete içerik oranlarına göre konularak karıştırılmıştır.

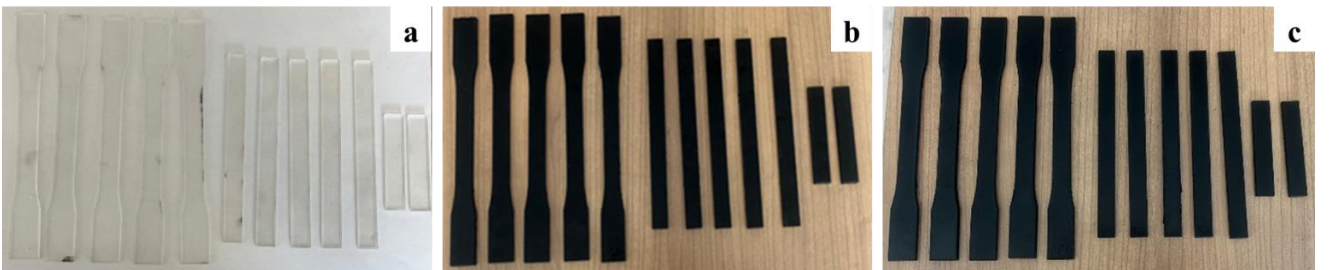
Hazırlanan biyokompozitler, PLA'nın erime noktası referans alınarak laboratuvar ölçekli 16 mm çift vidalı bir ekstrüderde (Gülner™ Makine A.Ş., Türkiye) ortalama 35 rpm hızında ve 140-180 °C işleme sıcaklığında ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstrüzyona başlamadan önce, bileşenler kuru halde belirlenen oranlarda karıştırılarak biyokompozit karışımları hazırlanmış ve ardından besleme hunisi yardımıyla ekstrüder kovanına beslenmiştir. Ekstrüderden çıkan biyokompozitler sırasıyla peletlenmiş, soğutulmuş ve granül haline getirilmiştir. Granüller, 60 °C sıcaklıktaki etüv fırında değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletildikten sonra, sıcak pres (Carver™ A.Ş., ABD) kullanılarak 180 °C'de 0,24 MPa basınç altında 5 dakika süreyle kalıplanmıştır.



Şekil 1. Biyokompozit levhaların hazırlık, basım ve test süreçlerine ait görseller **a.** Öğütme **b.** Eleme **c.** Eleme sonucu hammadde **d.** Kurutma **e.** Ekstrüder **f.** Sıcak pres **g.** Kalıplama **h.** Levha **i.** Test

Figure 1. Images of the preparation, printing and testing processes of biocomposite boards **a.** Grinding **b.** Screening **c.** Raw material resulting from screening **d.** Drying **e.** Extruder **f.** Hot press **g.** Molding **h.** Sheet **i.** Testing

Şekil 1’de biyokompozit levhaların hazırlık aşaması, basım aşaması ve test süreçlerine ait görseller Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Üretilen biyokompozitlerin görüntüsü **a.** PLA **b.** PLA/GNP/10KH **c.** PLA/GNP/10KH/5HH

Figure 2. Image of produced biocomposites **a.** PLA **b.** PLA/GNP/10KH **c.** PLA/GNP/10KH/5HH

Elde edilen biyokompozit levhalar, yapılacak testler için lazer kesim cihazı (Taşlazer™ Makine, Türkiye) kullanılarak boyutlandırılmıştır (Şekil 2).

Hazırlanan biyokompozit karışımlar ve deneysel kodlar Tablo 1’de gösterilmektedir.

Tablo 1. Üretilen PLA esaslı biyokompozitlerin bileşim oranları ve deneysel kodlar
Table 1. Composition ratios and experimental codes of the produced PLA-based biocomposites

Numune	PLA (% ağı.)	Grafen Nanoplatelet (% ağı.)	Kara Havuç (% ağı.)	Huntit- Hidromanyezit (%50-%50 ağı.)
PLA	100	-	-	-
PLA/GNP/10KH	88	2	10	-
PLA/GNP/10KH/5HH	83	2	10	5

2.2.2. Karakterizasyon

2.2.2. Characterization

Biyokompozit numunelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için 65×13×3 mm boyutlarındaki numuneler kullanılmıştır. Su alma testi [ASTM D570 \(2022\)](#) standardına göre yapılmıştır. Numunelerin su emme oranları (SEO), distile suya daldırılmadan önce ve sonra tartılarak, Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$SAO = \frac{W_r - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

Denklemde; w_0 biyokompozit numunenin kuru ağırlığını ve w_r ise biyokompozit numunenin rutubetli ağırlığını ifade etmektedir.

Yoğunluk testi [ASTM D792 \(2020\)](#) standardına göre yapılmıştır. Biyokompozit numunelerin kuru ağırlıkları hassas terazide tartıldıktan sonra, numune boyutları kumpasla ölçülerek hacimleri hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler kullanılarak, Denklem 2 ile yoğunluk (d) değerleri de hesaplanmıştır.

$$d = \frac{m}{v} \quad (2)$$

Denklemde; m (g) kütleyi ve v (cm³) hacmi ifade etmektedir. Her numune için üç adet ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınarak yoğunluk sonuçları elde edilmiştir.

Biyokompozit numunelerin mekanik özelliklerini değerlendirmek amacıyla, evrensel bir test cihazı (Shimadzu™, Japonya) kullanılarak çekme testi ve üç nokta eğme testi gerçekleştirilmiştir. Çekme testi, [ASTM D638 \(2014\)](#) standardına göre 5 mm/dk test hızında yapılmıştır. Üç nokta eğilme testi, [ASTM D790 \(2017\)](#) standardına uygun olarak 2 mm/dk test hızında gerçekleştirilmiştir. Charpy darbe testi ise [ISO 179-1 \(2010\)](#) standardına göre 5J çekiç (Instron™ Ceast 9050, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Biyokompozitlerin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (Carl Zeiss™ Gemini 300, Almanya) kullanılarak 5.00 kV hızlanma voltajında incelenmiştir. Numuneler morfolojik inceleme öncesinde elektrik iletkenliğini artırmak için altın-paladyum (Au-Pd) karışımı ile kaplanmıştır ([Ermeýdan vd., 2024](#)).

PLA ile bileşenler arasında oluşturulan kimyasal bağların ve etkileşimlerin türlerini tanımlamak için Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektrometresi kullanılmıştır. Numuneler, FTIR spektrometresi (Bruker™ Tensor 37, ABD) ile 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısında ve 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükle analiz edilmiştir.

Termogravimetrik analiz (TGA), biyokompozit numunelerin bozunma davranışını ve kalıntı miktarını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gözlemlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, 3-9 mg aralığındaki numuneler kullanılarak 30 °C’den 800 °C’ye kadar 200 ml/dk azot atmosferinde ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla termogravimetrik analiz cihazı (Hitachi™ Hi-Tech STA7200, Japonya) ile yapılmıştır ([Angin vd., 2023](#)).

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümleri, ASTM D3418 standardına göre 20-200 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızında, nitrojen atmosferinde gerçekleştirilmiştir (TA™ Discovery 250 series, ABD). Analiz sonucunda, PLA ve biyokompozit numunelerin erime sıcaklığı (T_m), camsı geçiş sıcaklığı (T_g)

ve kristalleşme sıcaklığı (T_c) değerleri belirlenmiş ve kristallik derecesi (X_c) Denklem 3 kullanılarak hesaplanmıştır (Angin vd., 2023).

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{W_{PLA} \times \Delta H_{PLA}} \times 100 \quad (3)$$

Denklemde; ΔH_m (J/g cinsinden) erime entalpisini, ΔH_c (J/g cinsinden) kristalizasyon entalpisini, W_{PLA} , biyokompozitteki PLA'nın ağırlık fraksiyonunu, ΔH_{PLA} ise %100 kristalli PLA'nın teorik erime entalpisini ifade etmektedir. ΔH_{PLA} PLA için 93,0 J/g'dır.

Isıl sapma sıcaklığı (HDT) analizi, biyokompozit numunelerin ısıl sapma sıcaklığını belirlemek amacıyla, ASTM D648-18 (2018) standardına göre 120 °C/saat akış hızı ve 0,46 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir (Instron Ceast HV3).

Huntit-hidromanyezit minerallerinin polimer matrisin yanma davranışı üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla, UL-94 V testi gerçekleştirilmiştir. Bu test, UL-94 V (2014) standardına göre 127×12,7×3 mm boyutlarındaki test çubukları üzerinde yapılmıştır.

3. Bulgular ve tartışma

3. Result and discussion

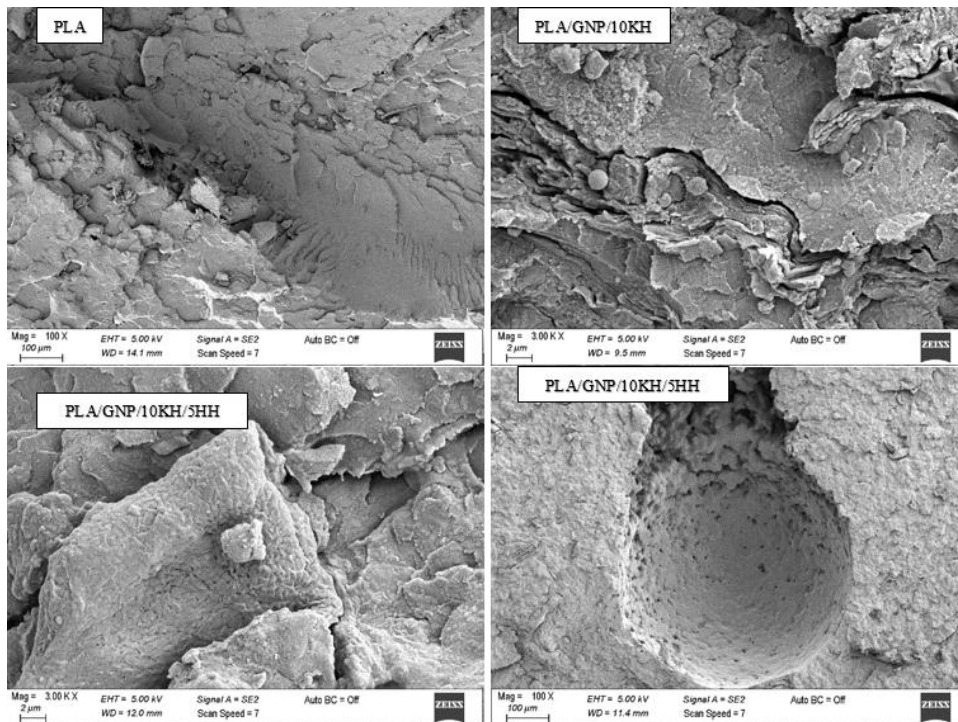
3.1. Mikroyapısal ve mekanik özelliklerin karakterizasyonu

3.1. Characterization of microstructural and mechanical properties

3.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

3.1.1. Scanning electron microscope (SEM)

Saf PLA, ağ. %10 KH içeren PLA/GNP/KH biyokompoziti ve ağ. %5 HH içeren PLA/GNP/KH/HH biyokompozitine ait SEM görüntüleri Şekil 3'te gösterilmektedir. KH'un küresel bir morfolojiye sahip olduğu, PLA matrisi ile zayıf bir yapışma sergilediği ve bu nedenle yüzeyde kalarak homojen dağılmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, toplanmaların olduğu, deforme olmuş parçacıkların ortaya çıktığı, kırılma yüzeyinde çatlakların bulunduğu ve boşluklar gibi iç kusurların varlığının açıkça görüldüğü tespit edilmiştir (Sucheta vd., 2020; Sarıoğlu & Dirim, 2023; Chhodden vd., 2024; Ermeydan vd., 2024; Miller vd., 2024).



Şekil 3. PLA esaslı biyokompozitlere ait SEM görüntüleri

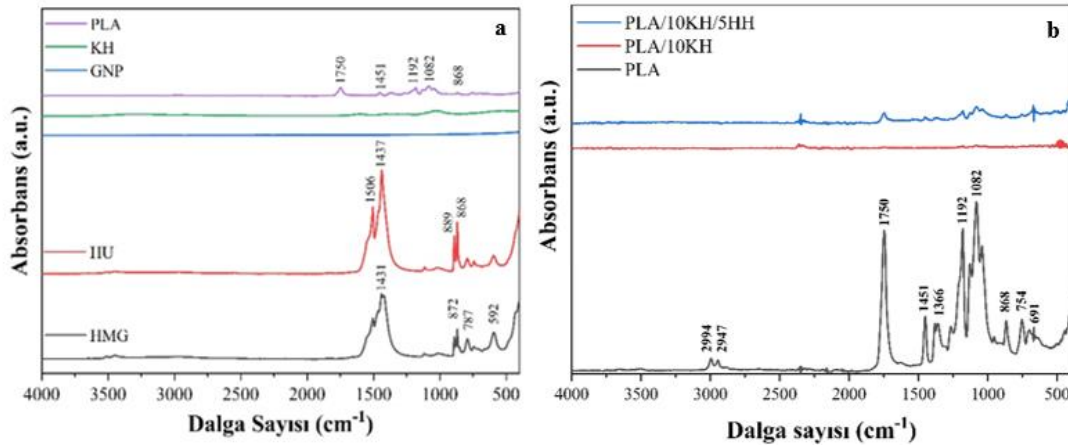
Figure 3. SEM images of PLA-based biocomposites

PLA/GNP/KH/HH biyokompozitlerinin incelenmesi sonucunda, HH parçacıklarının matris içinde homojen bir dağılım sağlayamadığı ve kaba, düzensiz bir yapı sergilediği gözlemlenmiştir. Bu durumun temel nedeni, HH parçacıklarının boyutunun 5 µm üzerinde olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca hem KH ve hem de HH parçacıklarının kompozit matrisle tam uyum sağlayamadığı ve yüzeyde bağımsız birer faz olarak belirginleştiği tespit edilmiştir. Bu durum, KH ve HH ile matris arasındaki yapışma etkinliğinin yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, PLA/GNP/KH/HH biyokompozitinde; topaklanmalar, deforme parçacıklar, artan sayı ve boyutta boşluklar ile kırılma yüzeylerinde çatlaklar gibi mikro yapısal kusurlar açıkça tanımlanmıştır. Elde edilen bu morfolojik bulgular, biyokompozitlerin mekanik özelliklerindeki düşüşü destekler niteliktedir (Hollingbery & Hull, 2010; Atay & Çelik, 2013; Seki vd., 2013; Dike, 2020; Ermeýdan vd., 2024).

3.1.2. FTIR Analizi

3.1.2. FTIR Analysis

Hammaddelerin ve biyokompozitlerin fonksiyonel gruplarını karakterize eden FTIR spektrumları Şekil 4'te verilmiştir. Saf PLA'nın FTIR spektrumunda 2994-2947 cm⁻¹ (CH₃ gerilme titreşimleri), 1750 cm⁻¹ (C=O, karbonil grubu), 1192 cm⁻¹ (C-O gerilme titreşimleri), 1082 cm⁻¹ (O=C-O) ve 868-754 cm⁻¹ (kristal ve amorf fazlara ait pikler) gözlemlenmiştir. KH spektrumunda ise 3273 cm⁻¹ (O-H germe bandı), 2920 cm⁻¹ (CH, CH₂ ve CH₃ gruplarının -CH gerilme titreşimleri), 1733 cm⁻¹ (hemiselüloz ve lignindeki ksilen, karbonil ve asetil gruplarının C=O gerilme titreşimleri), 1599 cm⁻¹ (suya bağlı O-H bükülme titreşimleri), 1236 cm⁻¹ (lignin varlığını gösteren C-O-C esneme) karakteristik bantlar tespit edilmiştir. Bu bulgular, KH posasında hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 4. PLA, katkı maddeleri (a) ve PLA esaslı (b) biyokompozitlerin FTIR analizleri

Figure 4. FTIR analyses of PLA, additives (a) and PLA-based (b) biocomposites

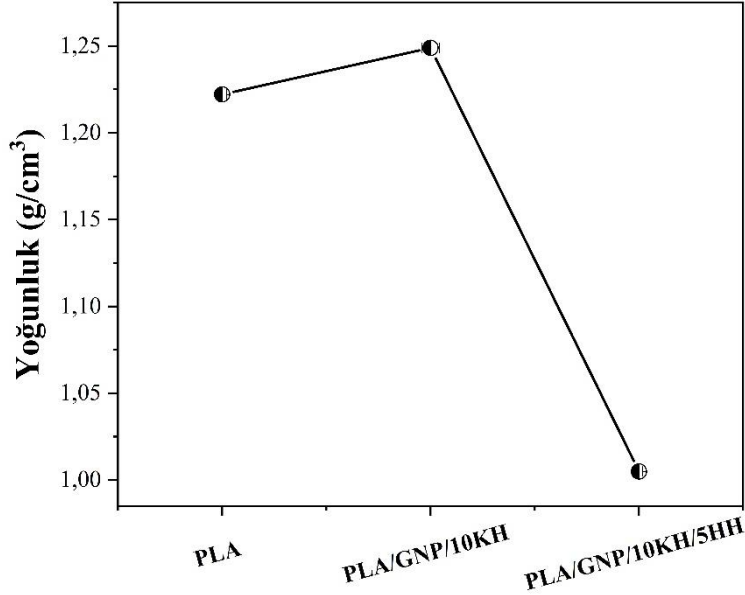
Grafene ait FTIR spektrumu incelendiğinde, grafenin düzlemsel bir yapıya sahip olduğu ve bunun, tek atom kalınlığındaki grafit tabakasından oluşan bir kristal yapıdan kaynaklandığı görülmüştür. Huntite ait FTIR spektrumunda 1506-1437 cm⁻¹ aralığında (kalsiyum karbonat gerilme titreşimleri) ve 889-868 cm⁻¹'de (magnezyum karbonat gerilme titreşimleri) belirgin pikler gözlemlenmiştir. Hidromanyezite ait FTIR spektrumunda ise 1431 cm⁻¹'de (karbonat ve bikarbonat iyon bağlarının asimetrik gerilme titreşimleri) ile 872, 787 ve 592 cm⁻¹'de (karbonat iyonunun simetrik gerilme titreşimleri) bölgelerinde pikler tespit edilmiştir. FTIR sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Auras vd., 2004; Kangal & Güney, 2006; Atay & Çelik, 2010; Han vd., 2011; Şen vd., 2014; Tucureanu vd., 2016; Kuenzel vd., 2018; Sucheta vd., 2020; Hayatioğlu vd., 2024).

Biyokompozit numunelerin FTIR spektrumları incelendiğinde, yeni bir pik oluşumu veya piklerde kayma gözlemlenmemiştir. Ancak KH ilavesi sonrasında 2994-2947, 1750, 1451, 1366, 1192, 1082, 868, 754, 691 cm⁻¹ bantlarındaki pik yoğunluklarının azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, KH'un yapısında meydana gelen kısmi bozunmadan kaynaklandığı düşünülmektedir (Kumarage vd., 2023; Merino vd., 2024). HH ilavesi sonrasında ise pik yoğunluklarında hafif bir artış gözlemlenmiştir. 1750, 1451 cm⁻¹ bantlarının HH'in CO₃²⁻ asimetrik bantlarına, 1192, 1082, 868, 754 cm⁻¹ bölgelerindeki düşük yoğunluklu piklerin ise karbonat ligandlarına karşılık geldiği düşünülmektedir (Camlibel vd., 2019).

3.1.3. Yoğunluk

3.1.3. Density

PLA ve biyokompozitlerin ölçülen yoğunlukları Şekil 5'te gösterilmektedir. Saf PLA numunesinin yoğunluğu $1,22 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiş olup, bu değer literatürde rapor edilen verilerle uyumludur. Yapılan araştırmalara göre, havuç liflerinin yoğunluğunun yaklaşık $1,5 \text{ g/cm}^3$ olduğu belirlenmiştir. Kara havuç parçacıklarının PLA matrisine kıyasla daha yüksek yoğunluğa sahip olması nedeniyle, biyokompozitin yoğunluk değerinde %1,6'lık bir artış gözlemlenmiş ve yoğunluk $1,24 \text{ gr/cm}^3$ olarak ölçülmüştür (Hussain & Rafiq, 2012; Encalada vd., 2016; Siquera vd., 2016).



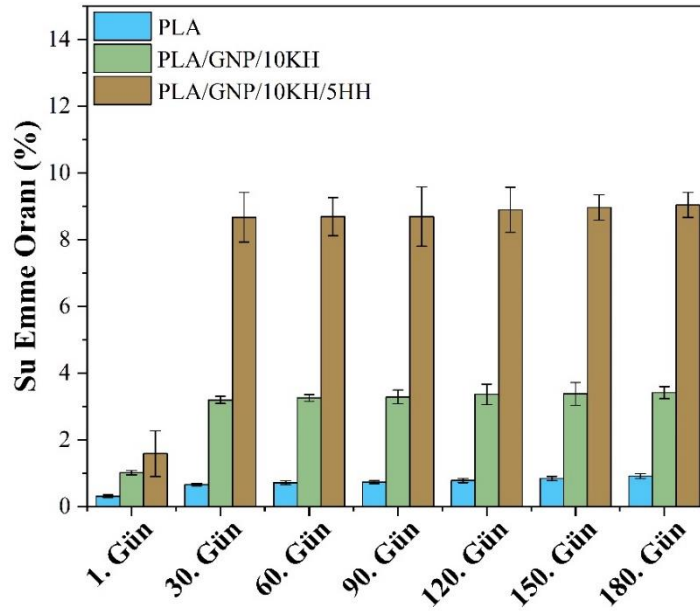
Şekil 5. PLA esaslı biyokompozitlerin yoğunlukları
Figure 5. Densities of PLA-based biocomposites

HH minerallerinin yoğunluğunun yaklaşık $2,70 \text{ gr/cm}^3$ olması sebebiyle, PLA/GNP/KH kompozitine ağı. %5 HH ilavesiyle yoğunluk değerinde bir artış beklenirken, tersine %17 oranında azalarak $1,03 \text{ gr/cm}^3$ seviyesine düştüğü belirlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, yoğunluğun azalmasının büyük gözeneklerin varlığı ve miktarındaki artışla ilişkili olduğu düşünülmektedir (Zakut, 2012).

3.1.4. Su emme oranı

3.1.4. Water absorption rate

PLA ve biyokompozitlerin su emme oranları Şekil 6'da gösterilmektedir. Saf PLA, hidrofobik yapısı nedeniyle düşük su emme kapasitesi sergilemiş ve 180. günde %1 su emme değeri kaydedilmiştir. Bu düşük su emme oranı, PLA'nın hidrofobik doğasına atfedilebilir. Bu durum, PLA'nın polar olmayan kimyasal yapısının su ile etkileşimi sınırlandırmasıyla açıklanabilir. KH ilavesiyle su emme oranında belirgin bir artış meydana gelmiştir. Bu artış, lignoselülozik yapıdaki selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi hidrofilik bileşenlerin nem çekme eğiliminden kaynaklanmaktadır. HH katkılı biyokompozitler ise en yüksek su emme değerlerine ulaşmıştır. Bu davranış, Fick'in tek fazlı difüzyon modeli ile uyumlu olup suyun polimer matris içindeki difüzyonel penetrasyonunu yansıtmaktadır (Dike, 2020). Ayrıca, malzeme yapısındaki gözenekliliğin artmasının da su emme kapasitesini olumlu yönde etkilediği öngörülmektedir.



Şekil 6. PLA esaslı biyokompozitlerin su emme oranları
Figure 6. Water absorption rates of PLA-based biocomposites

Saf PLA numunesi, 6 ay sonunda %0,91 su emme seviyesine ulaşırken, PLA/GNP/KH biyokompoziti %3,41 seviyesine, PLA/GNP/KH/HH biyokompoziti ise %9,04'e yükselmiştir (Ersus vd., 2020; Santos vd., 2020; Begum vd., 2021; Benaniba vd., 2023; Crupi vd., 2023; Hayatioğlu vd., 2024; Merino vd., 2024). Su emme miktarı, üretim yöntemi ve kompozit koşulları (örneğin, gazların varlığı), gözenek yapısı, dolgu parçacıklarının şekli ve boyutu gibi faktörlerden etkilenmektedir. Özellikle, dolgu parçacıklarının polimer yüzeyine kusurlu şekilde yerleşmesi, kompozitte oluşan gözeneklerin miktarını artırarak emilen su miktarının yükselmesine neden olabilir. ASTM D792-20 (2020) standardına göre, yoğunluk, gözeneklilik ve su emme özellikleri birbiriyle ilişkilidir ve bu durum mekanik özellikler üzerinde değişikliklere yol açabilir. Örneğin, yüksek gözenekliliğin çekme mukavemetini azalttığı bilinmektedir (Santos vd., 2020).

3.1.5. Mekanik özellikler

3.1.5. Mechanical properties

Saf PLA ve PLA biyokompozitlerin mekanik özelliklerindeki değişimler Tablo 2'de sunulmuştur. Ağırlıkça düşük oranlarda GNP eklenmesi, biyokompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirirken, daha yüksek oranlarda ise topaklanma oluşumu nedeniyle mekanik özelliklerde azalma gözlemlenmiştir (Santo vd., 2021). KH ilavesinin, PLA/GNP/KH biyokompozitinin çekme mukavemetini önemli ölçüde düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu düşüş, dolgu maddesi ile matris arasındaki aglomerasyon ve verimsiz bağlanmadan kaynaklanmaktadır. HH ilavesi, PLA/GNP/KH biyokompozitine kıyasla çekme mukavemeti, tokluk ve kopma uzama yüzdesinde azalmaya yol açmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda, mineral esaslı alev geciktirici dolgular içeren polimerlerde de benzer eğilimler rapor edilmiştir (Savaş vd., 2018). Çekme mukavemetindeki bu azalma, HH parçacıkları çevresinde çatlakları başlatan gerilim yoğunlaşmalarına bağlanmaktadır. Ayrıca HH'in topaklanma eğiliminden dolayı, biyokompozitlerin yük taşıma kapasitesinin azaldığı düşünülmektedir. Bu topaklanmalar, gerilim yoğunlaşma merkezleri olarak işlev görerek HH parçacıkları etrafında çatlak oluşumunu tetiklemektedir (Erdem & Doğan, 2020).

PLA/GNP/KH biyokompozitinin gerilme modülü ve kopma uzaması, saf PLA'ya kıyasla sırasıyla %32,5 ve %70,8 oranında azalmıştır. Kopma uzamasındaki bu düşüş, dolgu maddesinin polimer/dolgu arayüzünde gerilme yoğunlaşmasına neden olması ve malzemenin daha kırılğan hale gelmesiyle açıklanabilir (Seki vd., 2013; Righetti vd., 2019b; Kumar & Saha, 2024; Miller vd., 2024). PLA/GNP biyokompozitinde kara havucun aşırı miktarda eklenmesi (%10), PLA ile takviye elemanı arasında kümeleşmeye yol açarak gerilme konsantrasyon faktörünü artırmakta ve bu da eğilme özelliklerinde azalmaya neden olmaktadır. Maksimum eğilme modülü, PLA/GNP/KH/HH biyokompozitinde 12699,6 MPa olarak ölçülmüştür (Kumar & Saha, 2024).

Saf PLA'nın darbe dayanımı $9,27 \text{ kJ/m}^2$ olarak belirlenmiştir. Matris ve fiber arasındaki arayüzey bağlanma kuvvetinin, PLA biyokompozitlerinin darbe dayanımını doğrudan etkilediği bilinmektedir (Sun vd., 2017). Takviye elemanlarının matris içinde homojen dağılmaması ve arayüzey bağlarının zayıf olması nedeniyle, PLA/GNP/KH biyokompozitinin darbe dayanımı düşüş göstermiştir (Hussain & Rafiq, 2012; Güler, 2017). HH ilavesi, PLA/GNP/KH biyokompozitinin darbe dayanımında %14 oranında bir azalmaya yol açmıştır. Kırılma başlangıcı ve çatlak yayılımı, çentiksiz numunelerdeki parçacık dolgu polimerlerde temel enerji dağıtım mekanizmalarıdır. HH parçacıkları, gerilme yoğunlaşma merkezleri olarak işlev görerek çatlak oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Seki vd., 2013; Erdem & Doğan, 2020).

Tablo 2. PLA esaslı biyokompozitlerin mekanik özellikleri
Table 2. Mechanical properties of PLA-based biocomposites

Materyal	Çekme Direnci (MPa)	Çekme Elastikiyet Modülü (MPa)	Kopmada Uzama Miktarı (%)	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilme Elastikiyet Modülü (MPa)	Darbe Direnci (kJ/m^2)
PLA	33,9	1440,6	2,4	70,4	10321,9	9,27
PLA/GNP/10KH	7,1	971,9	0,7	19,4	9780,6	1,99
PLA/GNP/10KH/5HH	3,8	763,7	0,5	10,2	12699,6	1,71

3.2. Termal ve alev geciktirici özelliklerin karakterizasyonu

3.2. Characterization of thermal and flame retardant properties

3.2.1. TGA analizi

3.2.1. TGA analysis

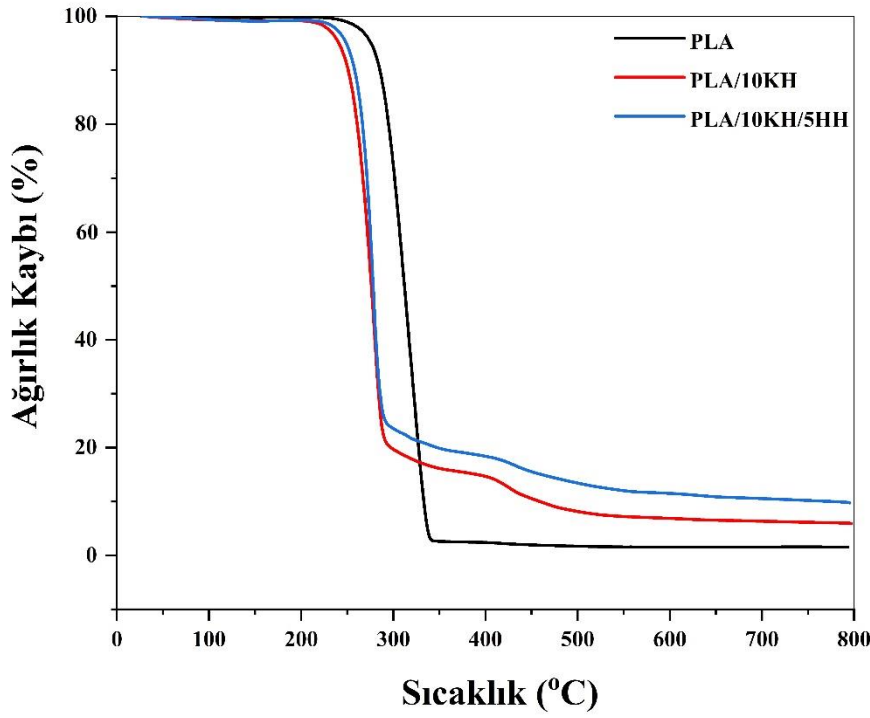
Biyokompozitlerin TGA grafiği ve sonuçları Tablo 3 ve Şekil 7'de özetlenmiştir. $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ ve $T_{\max}$ sırasıyla numunelerdeki %5 ve %10'luk kütle kayıplarının gerçekleştiği bozunma sıcaklıklarını ve en yüksek termal bozunmanın gerçekleştiği sıcaklığı ifade etmektedir. TGA sonuçları, PLA'nın $276 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de %5'lik bir kütle kaybına uğradığını, $285,6 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de %10'luk bir bozunmanın meydana geldiğini ve $315,3 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de tam bozunduğunu göstermiştir. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki nitrojen atmosferi altında kalan PLA miktarı ise %1,5 olarak belirlenmiştir. Benzer bir sonuç Kopinke vd. (1996) tarafından da rapor edilmiştir.

Tablo 3. PLA esaslı biyokompozitlerin TGA analiz sonuçları
Table 3. TGA analysis results of PLA-based biocomposites

Materyal	$T_{5\%} (^\circ\text{C})$	$T_{10\%} (^\circ\text{C})$	$T_{\max} (^\circ\text{C})$	Kalıntı (800°C)
PLA	276	285,6	315,3	1,5
PLA/GNP/10KH	239,3	250,4	280,7	6
PLA/GNP/10KH/5HH	247,7	257,7	278,9	9,7

PLA/GNP kompozitine KH ilavesi ile $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ ve $T_{\max}$ sıcaklıklarının belirgin şekilde düştüğü gözlemlenmiştir. Isıl dayanımdaki bu düşüş, lignoselülozik malzemenin termal bozunması sırasında ortaya çıkan serbest radikallere atfedilmektedir. Bu serbest radikaller, malzemenin termal bozunmasını hızlandırarak polimer matrisinin daha düşük sıcaklıklarda bozunmasına neden olmaktadır (Angin vd., 2023).

Öte yandan, PLA/GNP/KH kompozitine HH ilavesi ile $T_{5\%}$ ve $T_{10\%}$ sıcaklıklarının arttığı belirlenmiştir. Hidromanyezitin, PLA'nın ilk adım bozunma sıcaklığından daha düşük bir dehidrasyon sıcaklığına sahip olması nedeniyle termal stabilite değerlerinde bir azalma beklenirken, aksine bu değerlerde artış gözlemlenmiştir. Bu artışın, HH tarafından oluşturulan koruyucu inorganik tabakanın, PLA'dan açığa çıkan gazların bir kısmını engellemesi sonucu meydana geldiği düşünülmektedir (Atabek Savaş vd., 2016).



Şekil 7. PLA esaslı biyokompozitlerin TGA eğrileri
Figure 7. TGA curves of PLA-based biocomposites

Biyokompozit numuneler kalıntı miktarları açısından değerlendirildiğinde, KH ve HH ilavesiyle kalıntı miktarlarının da arttığı tespit edilmiştir. KH (%10) ilavesiyle PLA/GNP/ KH biyokompozitinin kalıntı miktarı %6'ya yükselmiştir. Bu artış, havuç liflerindeki kül ve ligninin varlığına atfedilebilir. Piroliz nedeniyle lignin, selülozdan daha fazla artık kömür üretmektedir. Ayrıca karbon içeren liflerin yüksek artık ağırlık göstermesi, külün yüksek sıcaklıklarda bozunmamasına neden olmaktadır. HH (%5) ilavesiyle PLA/GNP/KH/HH biyokompozitinin kalıntı miktarı ise %9,7'ye yükselmiştir. Bu artışın, hidromanyezitin ayrışması sonucu oluşan magnezyum oksit ile huntitin ayrışması sonucu oluşan kalsiyum oksit ve magnezyum oksite dayalı inorganik kalıntıya bağlı olduğu düşünülmektedir (Hollingbery & Hull, 2010; Atabek Savaş vd., 2016; Rajinipriya vd., 2018; Erdem & Doğan, 2020).

3.2.2. DSC Analizi

3.2.2. DSC Analysis

PLA ve biyokompozitlerin DSC sonuçlarının özeti Tablo 4'te sunulmuştur. Yarı kristalin bir polimer olan saf PLA'nın camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 58,3 °C, kristalizasyon sıcaklığı (T_c) 118 °C, erime sıcaklığı (T_m) 149 °C ve kristalizasyon derecesi (X_c) % 9 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin literatürdeki verilerle uyumlu olduğu görülmektedir (Mortalı vd., 2023).

PLA/GNP kompozitine KH ve HH ilavesi ile genel olarak T_g noktalarında belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum, PLA moleküllerinin zincir hareketliliğinin artmasına atfedilmektedir (Angin vd., 2023). Öte yandan, PLA/GNP/KH örneğinde KH varlığının, erime tepe şiddetinde artışa neden olduğu görülmüştür. Bu artış, PLA'nın erime tepe yoğunluğuna kıyasla daha belirgindir. PLA/GNP/KH/HH numunesinde ise HH ilavesinin erimeye karşı bir bariyer oluşturduğu ve PLA'nın erime zirvesinin şiddetinin azaldığı gözlemlenmiştir (Faghihi Rezaei vd., 2022).

Hem saf PLA hem de biyokompozit numunelerinde, KH ilavesiyle ΔH_m ve ΔH_c değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durum, KH'un yüzeyinde PLA kristallerinin heteronükleasyonu ve büyümesinin gerçekleşmesiyle açıklanabilir (Chen vd., 2008). Ancak, PLA/GNP/KH kompozitine HH ilavesi ile ΔH_m ve ΔH_c değerlerinde düşüş gözlemlenmiş olup, bu durum katkı maddelerinin matris üzerindeki seyreltici etkisine atfedilmektedir (Angin vd., 2023).

Saf PLA'nın kristalleşme sıcaklığı (T_c) 118 °C belirlenmiştir. Biyokompozit karışıma KH ve HH ilavesiyle T_c değerinin kademeli olarak azaldığı tespit edilmiştir. Saf PLA'nın kristalleşme derecesi %9 ölçülürken, KH ilavesiyle üretilen biyokompozit numunesinde kristalleşme derecesinin arttığı görülmüştür. Benzer bir sonuç, Miller vd. (2024) tarafından raporlanmış olup, 125–250 μm parçacık boyut aralığındaki patates kabuğu takviyeli PLA kompozitlerinde kristalleşme derecesinin saf PLA'ya kıyasla arttığı belirtilmiştir (Miller vd., 2024). PLA/GNP/KH/HH numunesinde ise HH ilavesiyle kristalleşme derecesindeki artış, HH minerallerinin kristalizasyon derece sürecini desteklediğini ve PLA'nın kristalleşme sürecini hızlandırarak kristal büyüme oranını iyileştiren etkili bir çekirdekletirici olarak görev yaptığını düşündürmektedir (Şen vd., 2014; Macedo vd., 2015; Tawiah vd., 2019).

Tablo 4. PLA esaslı biyokompozitlerin DSC analiz sonuçları

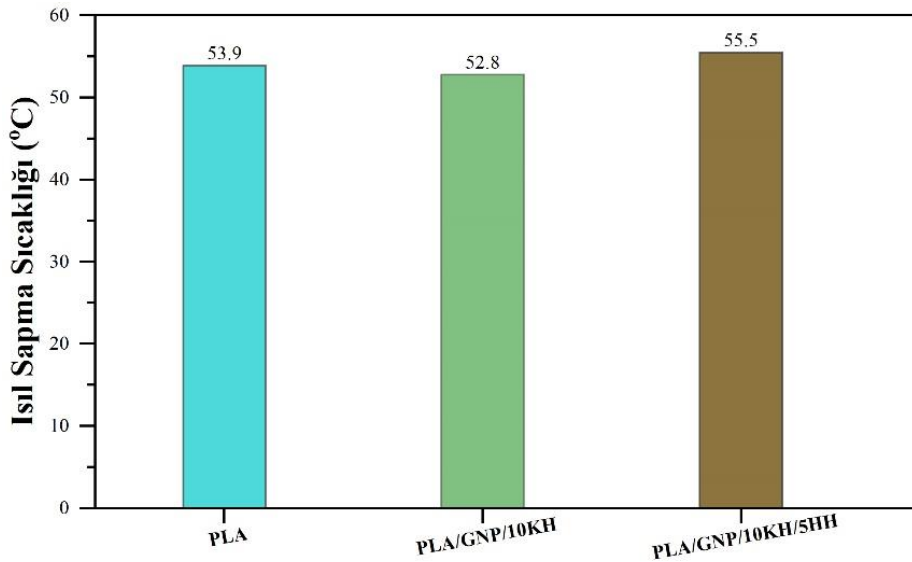
Table 4. DSC analysis results of PLA-based biocomposites

Materyal	Erime			Kristalleşme		
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PLA	58,3	149	21	118	12	9
PLA/GNP/10KH	56,71	153,27	34,612	97,75	25	11,28
PLA/GNP/10KH/5HH	55,66	151,22	33,189	81,73	8,8761	31,50

T_g : Camı geçiş sıcaklığı, T_m : erime sıcaklığı, ΔH_m : eriyik kristalizasyonu, T_c : kristalizasyon sıcaklığı, ΔH_c : soğuk kristalizasyonu, X_c : kristalizasyon derecesi

3.2.3. HDT analizi

3.2.3. HDT analysis



Şekil 8. PLA esaslı biyokompozitlerin HDT analiz sonuçları

Figure 8. HDT analysis results of PLA-based biocomposites

PLA ve biyokompozitlerin HDT analizi sonuçları Şekil 8'de gösterilmektedir. Isıtma ve sabit yükleme koşulları altında, saf PLA'nın ısıl sapma sıcaklığı 53,9 °C olarak bulunmuştur. Benzer bir sonuç, Yaisun ve Trongsatitkul tarafından da rapor edilmiştir (Yaisun & Trongsatitkul, 2023). PLA'nın düşük ısıl sapma sıcaklığı, kısmen düşük kristalliliğinden kaynaklanmaktadır. PLA/GNP kompozitine ağ. %10 KH ilavesiyle HDT değerinin 52,8 °C'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Nyambo vd. (2011), PLA'ya tarımsal kalıntıların eklenmesinin etkisini incelemiş ve ağ. %30 elyaf yüklemesi durumunda bile HDT'de bir iyileşme olmadığını tespit etmiştir. Bunun sebebi, kristalinite önemli bir değişiklik olmamasıdır. Öte yandan, PLA/GNP/KH

kompozitine HH minerallerinin ilavesiyle ısıl sapma sıcaklığı 55,5 °C'ye yükselmiştir. Bu artışın, kristalizasyon derecesindeki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir (Nagarajan vd., 2015; Kahraman, 2022).

3.2.4. UL-94 V Yanma Testi

3.2.4. UL-94 V Burning Test

HH ilavesinin PLA esaslı biyokompozitlerin alev geciktirici etkinliğini değerlendirmek amacıyla, UL-94 V (2014) standardına uygun dikey yanma testi gerçekleştirilmiştir. Tablo 5'te, saf PLA ve HH katkılı biyokompozitlerin test sonuçları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Saf PLA, alevle temas sonrası yoğun damla oluşumu eşliğinde sürekli yanma davranışı sergilemiş ve herhangi bir alev geciktirici kategoriye (V-0, V-1, V-2) girmemiştir. Bu durum, PLA'nın doğal yanıcılığı ile tutarlıdır (Jing vd., 2016; Gong vd., 2020; Zhu vd., 2020). HH katkılı biyokompozitlerde ise alev geciktirici verimlilikte kısmi iyileşme gözlemlenmiş ancak PLA/GNP/KH/HH örneği, homojen olmayan dağılım nedeniyle test sırasında yoğun damlama ve sürekli yanma davranışı sergileyerek başarısız olmuştur. Bu sonuç, HH'nin etkisinin ancak optimal dispersiyon sağlandığında ortaya çıkabileceğini vurgulamaktadır (Akan, 2013; Camlibel vd., 2019).

Tablo 5. PLA esaslı biyokompozitlerin yanma testi sonuçları (UL-94 V)

Table 5. Combustion test results of PLA-based biocomposites (UL-94 V)

Materyal	Birinci ve İkinci Ateşlemeden Sonra Ortalama Alevlenme Süresi (s)	Damlama	Pamuk Tutuşması	UL-94 V Derecelendirme
PLA	YANDI	DAMLADI	EVET	BAŞARISIZ
PLA/GNP/10KH/5HH	YANDI	DAMLADI	EVET	BAŞARISIZ

4. Sonuçlar

4. Conclusions

Bu çalışma, grafen katkılı, huntit-hidromanyezit mineralleri ve kara havuç atık dolgu maddeleriyle güçlendirilmiş PLA esaslı yeşil kompozitlerin morfolojik, fiziksel, mekanik, termal ve alev geciktirici özellikleri üzerindeki etkilerini incelemeyi amaçlamıştır. SEM mikrografları, kara havuç ve huntit-hidromanyezit minerallerinin matris içinde zayıf dağılım gösterdiğini ve matrisle uyumsuzluk sergilediğini ortaya koymuştur. Bu durum, sistemdeki kusurların artmasına ve daha yüksek gerilim konsantrasyonlarına yol açarak PLA biyokompozitlerin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemiştir. FTIR spektroskopisi sonuçları, PLA/GNP/KH biyokompozitindeki pik yoğunluklarının azalmasının, kara havuçtaki lignin, pektin ve hemiselüloz gruplarının uzaklaştırıldığını doğrulamıştır. Ayrıca, PLA/GNP/KH/HH biyokompozitinin IR spektrumunda 1750 cm⁻¹ ve 1451 cm⁻¹ dalga sayılarında CO₃⁻² asimetrik bantlarındaki artışı, huntit-hidromanyezit bileşiklerinin biyokompozit yapıda mevcut olduğunu kanıtlamıştır. TGA analizleri, KH'un düşük termal kararlılığı nedeniyle PLA/GNP/KH biyokompozitinin termal dayanımının azaldığını göstermiştir. Ancak, KH ilavesi kütle kayıp hızını yavaşlatmış ve kalıntı miktarını artırmıştır. HH ilavesiyle üretilen PLA/GNP/KH/HH biyokompozitinde ise T_{5%} ve T_{10%} sıcaklıkları, PLA/GNP/KH biyokompozitine kıyasla sırasıyla %3,5 ve %1,3 oranında artış göstermiştir. Ayrıca, HH katkısı nitrojen ortamında 800 °C'de kalıntı miktarını da belirgin şekilde yükseltmiştir. DSC analizi sonuçlarına göre, KH ve HH ilavesiyle üretilen tüm PLA biyokompozitlerin kristalizasyon derecelerinde artış gözlenirken, kristalleşme sıcaklıkları (T_c) önemli ölçüde düşmüş (97,75 - 81,73 °C) ve bu durum termal davranışı etkilemiştir. HDT analizinde, KH ilaveli PLA/GNP/KH biyokompozitinin ısısal deformasyon sıcaklığının azaldığı tespit edilmiştir. Buna karşılık, HH katkılı PLA/GNP/KH/HH biyokompozitin deformasyon sıcaklığı 55,5 °C'ye yükselerek saf PLA'ya kıyasla yaklaşık %2,97'lik bir iyileşme sağlamıştır. Alev geciktirici özellikler incelendiğinde ise PLA/GNP/KH karışımına HH eklenmesiyle üretilen biyokompozitin homojen dağılım sağlanmadığı için herhangi bir standart derecelendirme kategorisine giremediği anlaşılmıştır.

Yazar katkısı

Author contribution

AS: Araştırma, Deney, Kaynaklar, Görselleştirme. ŞD: Deney tasarımı, Metodoloji, Yazma. MSF: Araştırma, Deney tasarımı, Analiz ve Yorumlama, Yazma.

Etik beyanı*Declaration of ethical code*

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması*Conflicts of interest*

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar*References*

- Akan, M. (2013). Production of flame retardent polyester composites and fibers. Master of Science. Middle East Technical University, Polymer Science and Technology Department, Ankara 67 s.
- Alaybeyoğlu, E., Duran, K., & Körlü, A. (2022). Flammability behaviours of knitted fabrics containing pla, cotton, lyocell, chitosan fibers. *Mugla Journal Science and Technology*. <https://doi.org/10.22531/muglajsci.1109115>
- Angin, N., Ertas, M., Caylak, S., & Fidan, M.S. (2023). Thermal and electrical behaviors of activated carbon-filled PLA/PP hybrid biocomposites. *Sustainable Materials and Technologies*, 37, e00655. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00655>
- ASTM D570-22. (2022). *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*.
- ASTM D792-20. (2020). *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*.
- ASTM D638-14. (2014). *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*.
- ASTM D790-17. (2017). *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*.
- ASTM D648-18. (2018). *Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position*.
- Atabek Savaş, L., Kaya Deniz, T., Tayfun, Ü., & Doğan, M. (2016). Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral. *Polymer Degradation and Stability*, 135(4). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.001>
- Atay, H.Y., & Çelik, E. (2010). Use of Turkish huntite/hydromagnesite mineral in plastic materials as a flame retardant. *Polymer Composites*, 31(10), 1692–1700. <https://doi.org/10.1002/pc.20959>
- Atay, H.Y., & Çelik, E., (2013). Mechanical properties of flame-retardant huntite and hydromagnesite-reinforced polymer composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(2), 182–188. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.735310>
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- Begum, H.A., Tanni, T.R. & Shahid, M.A. (2021). Analysis of water absorption of different natural fibers. *Journal of Textile Science and Technology*, 7, 152–160. <https://doi.org/10.4236/jtst.2021.74013>
- Benaniba, S., Djendel, M., Kessal, O., Abderraouf, B. A., Boubaaya, R., Dridi, M., & Driss, Z. (2023). Evaluation of mechanical properties of biocomposites treated with date palm fiber. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 18, 1–10.

- Camlibel, N.O., Avinc, O., Arik, B., Yavas, A., & Yakin, I. (2019). The effects of huntite–hydromagnesite inclusion in acrylatebased polymer paste coating process on some textile functional performance properties of cotton fabric. *Cellulose*, 26, 1367–1381. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1924-y>
- Chen, F., Liu, C.K., Cooke, P., Hicks, K.B., Zhang, J. (2008). Performance enhancement of poly (lactic acid) and sugar beet pulp composites by improving interfacial adhesion and penetration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(22). <https://doi.org/10.1021/ie800930j>
- Chhoden, T., Aggarwal, P., Singh, A., & Kaur, S. (2024). Valorization of black carrot pomace for the development of anthocyanin rich bio functional edible films: implications on structural, morphological and thermal properties for a sustainable approach. *Journal of Food Measurement and Characterization*. <https://doi.org/10.1007/s11694-024-02582-y>
- Chieng, B.W., Ibrahim, N.A., Yunus, W.M.Z.W., Hussein, M.Z., & Silverajah, V.S.G. (2012). Graphene nanoplatelets as novel reinforcement filler in poly(lactic acid)/epoxidized palm oil green nanocomposites: mechanical properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 10920-10934. <https://doi.org/10.3390/ijms130910920>
- Crupi, V., Epasto, G., Napolitano, F., Palomba, G., Papa, I., & Russo, P. (2023). Green composites for maritime engineering. *Journal of Marine Science and Engineering*, 11(3), 599. <https://doi.org/10.3390/jmse11030599>
- Çamlıbel, N. O., & Koç, E. (2021). flame retardant and antibacterial coating on cotton fabric by layer-by-layer assembly with huntite-hydromagnesite, ammonium polyphosphate, chitosan and aptes. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 32(2). <https://doi.org/10.32710/tekstilvekonfeksiyon.959838>
- Dike, A.S., (2020). Improvement of mechanical and physical performance of poly (lactic acid) biocomposites by application of surface silanization for huntite–hydromagnesite mineral. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 35(5), 1–15. <https://doi.org/10.1177/0892705720930776>
- Encalada, A. M.I., Basanta, M. F., Fissore, E. N., De’Nobili, M. D., & Rojas, A. M. (2016). Carrot fiber (CF) composite films for antioxidant preservation: Particle size effect. *Carbohydrate Polymers*, 136, 1041–1051.
- Erdem, A., & Dogan, M. (2020). Production and characterization of green flame-retardant poly (lactic acid) composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 2837–2850. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01817-5>
- Ermeydan, M.A., Aykanat, O., & Altın,Y. (2024). Preparation and characterization of hybrid PLA biocomposites reinforced by wood and silane treated basalt fibers or compatibilized by Maleicanhydride-Grafted Polypropylene (MAPP). *Polymer Composites*, 1–14. <https://doi.org/10.1002/pc.28442>
- Ersus, S., Yalçın Melikoğlu, A., & Cesur, S. (2020). Production of biocomposite packaging materials from fruit juice processing wastes. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(1), 250–259. <https://doi.org/10.21597/jist.528965>
- Faghihi Rezaei, V., Khonakdar, H.A., Goodarzi, V., Darbemamieh, G., & Otadi, M. (2022). Hydroxyapatite/TPU/PLA nanocomposites: Morphological, dynamic-mechanical, and thermal study. *Green Processing and Synthesis*, 11, 996–1012. <https://doi.org/10.1515/gps-2022-0087>
- Gao, Y., Picot, O.T., Bilotti, E., & Peijs, T. (2016). Influence of filler size on the properties of poly(lactic acid) (pla)/graphene nanoplatelet (gnp) nanocomposites. *European Polymer Journal*, 86(1). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.045>
- Gavallas, P., Savvas, D., & Stefanou, G. (2023). Mechanical properties of graphene nanoplatelets containing random structural defects. *Mechanics of Materials*, 180(20), 104611. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2023.104611>
- Gonçalves, C., Pinto, A.M., Machado, A.V., Moreira, J.A., Gonçalves, I.C., & Magelhaes, F.D. (2016). Biocompatible reinforcement of poly(Lactic acid) with graphene nanoplatelets. *Polymer Composites*, 39. <https://doi.org/10.1002/pc.24050>
- Göçüğenci, A., & Keskin, S.B. (2023). The effect of graphene nanoplatelet addition on the mechanical, durability and self-healing properties of engineered cementitious composites. *MATEC Web conferences*, 378, 02024. <https://doi.org/10.1051/matecconf/202337802024>

- Güler, T. (2017). Mechanical, thermal and flammability properties of huntite hydromagnesite reinforced polyurethane elastomer. M.Sc. Thesis. Middle East Technical University Polymer Science and Technology Department, Ankara 120s.
- Han, D., Wang, H., Lu, T., Cao, L., Dai, Y., Cao, H., & Yu, X. (2022). Scalable manufacturing green core-shell structure flame retardant, with enhanced mechanical and flame-retardant performances of polylactic acid. *Journal of Polymers and the Environment*, 30, 2516 – 2533. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02358-1>
- Han, H., Hu, S., Feng, J., & Gao, H. (2011). Effect of stearic acid, zinc stearate coating on the properties of synthetic hydromagnesite. *Applied Surface Science*, 257, 2677–2682.
- Hayatioğlu, N., Tekin, İ., & Ersus, S. (2024). Optimization of cellulose extraction parameters and production of nanocellulose from black carrot juice wastes. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, 21(2), 547–560. <https://doi.org/10.33462/jotaf.1326627>
- Hollingbery, L.A., & Hull, T.R., (2010). The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite. *Thermochimica Acta*, 509(1-2), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.06.012>
- Hussain, W. A., & Rafiq, S. N. (2012). Mechanical properties of carrot fiber – epoxy composite. *Baghdad Science Journal*, 9(2), 335–340.
- Kahraman, M. (2022). Polipropilen bileşiklerinin mekanik, fiziksel ve alev geciktirici özelliklerinin mineraller ve köpüren alev geciktiricilerin sinerjistik kombinasyonunun kullanılarak incelenmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı, İstanbul.
- Kangal, O., & Güney, A. (2006). A new industrial mineral: Huntite and its recovery. *Minerals Engineering*, 19, 376–378.
- Kim, H., & Lee, S. (2019). Characterization of electrical heating textile coated by Graphene Nanoplatelets/PVDF-HFP composite with various high graphene nanoplatelet contents. *Polymers*, 11(5), 928. <https://doi.org/10.3390/polym11050928>
- Kim, I., & Jeong, Y.G. (2010). Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity. *Journal of Polymers Science Part B Polymer Physics*, 48(8), 850 – 858. <https://doi.org/10.1002/polb.21956>
- Kuenzel, C., Zhang, F., Ferrandiz-Mas, V., Cheeseman, C.R., & Gartner, E.M. (2018). The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends. *Cement and Concrete Research*, 103, 123–129.
- Kumar, S., & Saha, A. (2024). Utilization of coconut shell biomass residue to develop sustainable biocomposites and characterize the physical, mechanical, thermal and water absorption properties. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 12815–12831. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03293-4>
- Kumarage, S.H., Godakumbura, P.I., & Prashantha, M.A.B. (2023). A Novel banana fiber reinforced green composite from maleated castor oil and linseed oil. *Sustainable Chemical Engineering*, 5(1), 71–88. <https://doi.org/10.37256/sce.5120243616>
- Macedo, J. N., Rosa, D. S., Garcia, M. P., Scuracchio, C. H., & Felisberti, M. I., (2015, October). Effect of nanoclay on viscoelasticity properties behaviour of PLA/MMT composites. XI Simposio Argentino de Polimeros. SAP
- Mann, G.S., Singh, L.P., Kumar, P., & Singh, S. (2018). Green composites: A review of processing Technologies and recent applications. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 33(3), 089270571881635. <https://doi.org/10.1177/0892705718816354>
- Merino, D., Paul, U.C., & Athanassiou, A. (2024). Blending of polysaccharide-based carrot pomace with vegetable proteins for biocomposites with optimized performance for food packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 152, 109903. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.109903>
- Miller, K., Reichert, C.L., Loeffler, M., & Schmid, M. (2024). Effect of particle size on the physical properties of PLA/Potato peel composites. *Compounds*, 4, 119–140. <https://doi.org/10.3390/compounds4010006>
- Mincheva, R., Guemiza, H., Hidan, C., Moins, S., Coulembier, O. Dubois, & P., Laoutid, F. (2019). Development of inherently flame-retardant phosphorylated pla by combination of ringopening polymerization and reactive extrusion. *Materials*, 13, 13. <https://doi.org/10.3390/ma13010013>

- Mohd, S.H., Rosdi, N.A.M., Bakar, M.B.A., Mohammed, M., Akil, H.M., & Thirmirzir, M.Z.A. (2022). Cellulose nano crystal/graphene nano platelets hybrid nanofillers reinforced polylactic acid biocomposites: mechanical and morphological properties. 4th International Conference on Tropical Resources and Sustainable Sciences, 1102, 012005. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1102/1/012005>
- Mortalo, C., Russo, P., Miorin, E., Zin, V., Paradisi, E., & Leonelli, C. (2023). Extruded composite films based on polylactic acid and sodium alginate. *Polymer*, 282(23), 126162. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126162>
- Nagarajan, V., Zhang, K., Misra, M., & Mohanty, A.K. (2015). Overcoming the fundamental challenges in improving the impact strength and crystallinity of PLA biocomposites: Influence of nucleating agent and mold temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 11203–11214. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01145>
- Nyambo, C., Mohanty, A.K., & Misra, M. (2011). Effect of maleated compatibilizer on performance of PLA/wheat straw-based green composites. *Macromolecular Material Engineering*, 296, 710–718. <https://doi.org/10.1002/mame.201000403>
- Panchal, M., Raghavendra, G., Reddy, A.R., Omprakash, M., & Ohja, S. (2021). Experimental investigation of mechanical and erosion behavior of eggshell nanoparticulate epoxy biocomposite. *Polymers and Polymer Composites*, 29(7), 897 – 908. <https://doi.org/10.1177/0967391120943454>
- Pinto, A.M., Gonçalves, C., Gonçalves, I.C., & Magalhaes, F.D. (2015, February). Effect of biodegradation on PLA/graphene-nanoplatelets composites mechanical properties and biocompatibility. nanoPT 2015 Nanoscience and Nanotechnology International Conference, Porto.
- Rahmat, N.F., Sajab, M.S., Afdzaluddin, A.M., Chia, C.H., & Ding, G. (2024). Enhancing the electrochemical properties of biopolymer composites using starch-graphene nanoplatelets. *Polymer Composites*, 1–11. <https://doi.org/10.1002/pc.28809>
- Rajinipriya, M., Nagalakshmaiah, M., Robert, M., & Elkoun, S. (2018). Homogenous and transparent nanocellulosic films from carrot. *Industrial Crops & Products*, 118, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.076>
- Ramesh, P., Prasad, B.D., & Narayana, K.L. (2020). Effect of MMT clay on mechanical, thermal and barrier properties of treated aloe vera fiber/ PLA-hybrid biocomposites. *Silicon*, 12, 1751–1760. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00275-6>
- Righetti, M.C., Cinelli, P., Mallegni, N., Massa, C.A., Aliotta, L., & Lazzeri, A. (2019a). Thermal, mechanical, viscoelastic and morphological properties of poly(lactic acid) based biocomposites with potato pulp powder treated with waxes. *Materials*, 12, 990. <https://doi.org/10.3390/ma12060990>
- Righetti, M.C., Cinelli, P., Mallegni, N., Massa, C.A., Bronco, S., Stäbler, A., & Lazzeri, A. (2019b). Thermal, mechanical, and rheological properties of biocomposites made of poly (lactic acid) and potato pulp powder. *International Journal of Molecular Science*, 20, 675. <https://doi.org/10.3390/ijms20030675>
- Santos, L.G.S., Paz, S.P.A., Cunha, E.J.S., & Souza, J.A.S. (2020). Non-halogenated flame-retardant additive from Amazon mineral waste. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 11531–11544.
- Savaş, L.A., Arslan, C., Hacıoglu, F., & Dogan, M. (2018). Effect of reactive and nonreactive surface modifications and compatibilizer use on mechanical and flame-retardant properties of linear low-density polyethylene filled with huntite and hydromagnesite mineral. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134, 1657–1666. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7378-5>
- Seki, Y., Sever, K., Sarikanat, M., Sakarya, A., & Elik, E. (2013). Effect of huntite mineral on mechanical, thermal and morphological properties of polyester matrix. *Composites: Part B*, 45, 1534–1540.
- Siqueira, G., Oksman, K., Tadokoro, S. K., & Mathew, A. P. (2016). Re-dispersible carrot nanofibers with high mechanical properties and reinforcing capacity for use in composite materials. *Composites Science and Technology*, 123, 49–56.
- Sogut, E., & Cakmak, H. (2020). Utilization of carrot (*Daucus carota* L.) fiber as a filler for chitosan based films. *Food Hydrocolloids*, 106, 105861. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105861>

- Sucheta, Misra, N.N., & Yadav, S.K. (2020). Extraction of pectin from black carrot pomace using intermittent microwave, ultrasound and conventional heating: Kinetics, characterization and process economics. *Food Hydrocolloids*, 102, 105592. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105592>
- Sun, Z., Zhang, L., Liang, D., Xiao, W., & Lin, J. (2017). Mechanical and thermal properties of PLA biocomposites reinforced by coir fibers. *International Journal of Polymer Science*, 8. <https://doi.org/10.1155/2017/2178329>
- Şen, F., Madakbaş, S., & Kahraman, M.V. (2014). Preparation and characterization of Polyaniline/Turkish huntite-hydromagnesite composites. *Polymer Composites*, 35, 456–460. <https://doi.org/10.1002/pc.22681>
- Tawiah, B., Yu, B., Yuen, R. K. K., Hu, Y., Wei, R., Xin, J. H., & Fei, B., (2019). Highly efficient flame retardant and smoke suppression mechanism of boron modified Graphene oxide/Poly (Lactic acid) nanocomposites. *Carbon*, 150(3), 8–20. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.002>
- Torres., F.G., Rodriguez, S., & Saavedra, A.C. (2019). Green composites materials from biopolymers reinforced with agroforestry waste. *Journal of Polymers and the Enviroment*, 27, 2651–2673. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01561-5>
- Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A.M. (2016). FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502–520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>
- Türk, T., Sökmen, İ., & Kangal, M.O. (2023, December). Enrichment of huntite ore based on its characterization. 19th Balkan Mineral Processing Congress.
- UL 94 (2014). Tests for Flammability of Plastic Materials for Partscin Devices and Appliances.
- Yang, Y., Wang, D.Y., Haurie, L., Liu, Z., & Zhang, L. (2021). Combination of corn pith fiber and biobased flame retardant: a novel method toward flame retardancy, thermal stability, and mechanical properties of polylactide. *Polymers*, 13, 1562. <https://doi.org/10.3390/polym13101562>
- Yenier, Z., Şen, İ., Sever, K., Seki, Y., Sarıkanat, M. (2015). Grafen takviyeli biyokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi. XIX. Ulusal Mekanik Kongresi, (s. 1055-1058). Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi, Ağustos 24-28.
- Yüksel Sarıoğlu, H., & Dirim, S.N. (2023). The effect of the fluidized bed agglomeration process on the powder properties of black carrot juice powders. *Journal of Food Process Engineering*, 46(12). <https://doi.org/10.1111/jfpe.14460>
- Zakut, M. (2012). Effects of huntite/hydromagnesite on capacity of flame retardancy, mechanical and physical properties of polypropylene. M.Sc. Thesis. Istanbul Technical University Graduate School Of Science Engineering And Technology Polymer Science and Technology Programme, İstanbul 132s.
- Zhu, T., Guo, J., Fei, B., Feng, Z., Gu, X., Li, H., Sun, J., & Zhang, S. (2020). Preparation of methacrylic acid modified microcrystalline cellulose and their applications in polylactic acid: flame retardancy, mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior. *Cellulose*, 27, 2309–2323. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02931-x>.
- Zorah, M., Mudhafar, M., Majhool, A.A., Abbood, S.F., Alsailawi, H.A., Karhib, M.M., & Mustapa, I.R. (2023). Review of the green composite: importance of biopolymers, uses and challenges. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 111(1), 194–216. <https://doi.org/10.37934/arfmts.111.1.194216>.