

Biorazgradljive polimerne folije za malčiranje

Štiglec, Barbara

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:152345>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

ZAVRŠNI RAD

Barbara Štiglec

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Barbara Štiglec

Predala je izrađen završni rad dana: 10. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Martina Miloloža, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 13. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Štiglec

BIORAZGRADIVE POLIMERNE FOLIJE ZA MALČIRANJE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

Članovi ispitnog povjerenstva:
izv. prof. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović
dr. sc. Martina Miloloža
dr. sc. Lidija Furač
doc. dr. sc. Iva Movre Šapić (zamjena)

Zagreb, rujan 2024.

SAŽETAK

Primjena malčeva dio je poljoprivredne prakse već desetljećima, a korištenje plastičnih malčeva naglo je poraslo u posljednjih 10 godina. Do ovog porasta dolazi zbog raznih pogodnih svojstva i sposobnosti koje plastični malčevi posjeduju, poput povećavanja temperature tla, smanjenja štetnika, očuvanja vlage u tlu, smanjenja rasta korova i mnogih drugih. Međutim, njihova upotreba nosi rizik od onečišćenja tla plastikom i mikroplastikom, te posljedično i mogućih zdravstvenih opasnosti. Iz tih razloga dolazi do razvoja biorazgradivih polimera. Glavni zahtjev za ove polimere je biorazgradivost u prirodnim klimatskim uvjetima bez proizvodnje bilo kakvih toksičnih spojeva koji zaostaju u tlu. Stoga se za izradu malčeva koriste biorazgradivi polimeri na bazi fosilnih goriva ili dobiveni iz obnovljivih izvora. Osim biorazgradivosti potrebno je dobiti malčeve visoke čvrstoće, te što lakšu dostupnost i niske cijene. Ovaj rad govori o vrstama polimera koji se mogu istraživati kao potencijalni biorazgradivi malčevi, procesu biorazgradnje malčeva, njihovim prednostima i nedostacima, te budućim perspektivama u tom području.

Ključne riječi: malčevi, biorazgradivi polimeri, biorazgradnja

ABSTRACT

BIODEGRADABLE POLYMER FILMS FOR MULCHING

The application of mulches has been a part of agricultural practices for decades, and the use of plastic mulches has increased in the past 10 years. This rise is due to the various beneficial properties and capabilities that plastic mulches offer, such as increasing soil temperature, reducing pests, conserving soil moisture, suppressing weed growth, and many others. However, their use carries the risk of soil contamination with plastic and microplastics, leading to potential health hazards. Consequently, the development of biodegradable polymers has gained importance. The primary requirement for these polymers is biodegradability under natural climatic conditions without producing any toxic compounds that remain in the soil. Therefore, biodegradable polymers derived from fossil fuels or obtained from renewable sources are used in mulch production. In addition to biodegradability, it is essential to achieve high-strength mulches that are readily available and cost-effective. This paper discusses the types of polymers that can be explored as potential biodegradable mulches, the process of mulch biodegradation, their advantages and disadvantages, and future perspectives in this field.

Keywords: mulches, biodegradable polymers, biodegradation.

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.	MALČIRANJE	2
2.1.	<i>Malčevi</i>	2
2.2.	<i>Povijest malčeva</i>	2
2.2.1.	Prednosti malčiranja	2
2.2.2.	Nedostatci malčiranja	4
2.3.	<i>Vrste malča</i>	4
2.3.1.	Organski malčevi:	4
2.3.2.	Papirni malčevi:	5
2.3.3.	Anorganski malčevi.....	6
2.4.	<i>Suvremeno malčiranje</i>	8
2.5.	<i>Standardi Europske unije</i>	9
3.	BIORAZGRADIVI POLIMERI	10
3.1.	<i>Biorazgradivi polimerni materijali</i>	10
3.2.	<i>Klasifikacija biorazgradivih polimera</i>	10
3.3.	<i>Proces biorazgradnje</i>	12
3.3.1.	Biorazgradnja polimernih materijala	12
3.3.2.	Mehanizmi razgradnje polimera	12
3.3.3.	Stupnjevi biorazgradnje.....	14
3.3.4.	Anaerobna i aerobna biorazgradnja	16
3.3.5.	Čimbenici koji utječu na biorazgradnju	16
3.3.6.	Upotreba biorazgradivih polimera	17
3.3.7.	Klasifikacija bioplastike	18
4.	BIORAZGRADIVE POLIMERNE FOLIJE ZA MALČIRANJE	19
4.1.	<i>Biorazgradivi polimeri za malčiranje na bazi fosilnih goriva</i>	19
4.1.1.	Polibutilen adipat tereftalat - PBAT.....	19
4.1.2.	Poli(ϵ -kaprolakton) - PCL	22
4.1.3.	Poli(butilen-sukcinat) – PBS.....	23
4.2.	<i>Biorazgradivi polimeri za malčiranje iz obnovljivih izvora</i>	25
4.2.1.	Polisahardi i njihovi derivati	26
4.2.1.1.	Škrob	26
4.2.1.2.	Celuloza.....	29
4.2.1.3.	Alginska kiselina(Algin).....	30
4.2.1.4.	Hitin/ hitozan	32
4.2.1.5.	Poli(mliječna kiselina) – PLA	33
4.2.1.6.	Polihidroksialkanoat – PHA	35
4.2.2.	Lipidi.....	36
4.2.3.	Proteini	37
5.	ZAKLJUČAK	39
6.	LITERATURA	40

1. UVOD

Malčiranje je jedna od tehnika koja se već dugi niz godina koristi u poljoprivredi, kako bi se pokrilo i zaštitilo tlo od nepovoljnih uvjeta i štetočina, te kako bi se osigurali bolji uvjeti uzgoja. Prirodni malčevi, prvi su korišteni malčevi u poljoprivrednoj industriji. Prirodni malčevi pružaju mnoge prednosti poput održavanja organskih tvari i strukture tla te pružaju hranu biljkama. Međutim, prirodni materijali često nisu dostupni u dovoljnim količinama, njihovo korištenje zahtijeva puno rada, ne pružaju kvalitetnu kontrolu korova i utočište su za razne štetnike. Stoga se prirodni malčevi ne mogu učinkovito koristiti u poljoprivrednoj proizvodnji, zbog čega se okreće polimernim materijalima.

Razvoj polimernih materijala omogućio je velik napredak u kulturi malčiranja. Sintetski polimeri masivno se proizvode i proučavaju zbog njihove široke primjene u industriji. Međutim, velik dio tih polimera nije biorazgradiv, uz nekoliko iznimaka. Velika upotreba plastike i nedostatak upravljanja otpadom predstavljaju značajnu prijetnju okolišu, što je izazvalo razvijanje inovativnih načina za upravljanje plastičnim otpadom.

Unatoč, dobrim kvalitetama sintetskih polimera u malčiranju, njihova nemogućnost biorazgradnje i onečišćenja okoliša mikroplastikom izazvali su sve veću potražnju malčeva dobivenih od polimera iz bioloških i obnovljivih izvora. Biorazgradivi polimeri važni su zbog svojstava koje posjeduju poput biorazgradnje, netoksičnosti i biokompatibilnosti. Korištenjem biorazgradivih polimera smanjujemo količinu plastičnog otpada i njegov utjecaj na okoliš, te čuvamo kvalitetu tla i biljaka. Stoga, ovaj rad daje pregled biorazgradivih polimera koji se najviše upotrebljavaju u malčiranju. Analiziraju se svojstva biorazgradivih polimera i njihovi utjecaji na tlo usjeva, te se odgovara na pitanje predstavljaju li adekvatnu zamjenu za sintetske polimere.

2. MALČIRANJE

2.1. Malčevi

Malčevi se definiraju kao materijali koji se direktno nanose na površinu tla, a cilj im je pokriti tlo i stvoriti fizičku barijeru kako bi se poboljšali uvjeti uzgoja, ograničila evaporacija vode iz tla, kontrolirali korovi, održavala dobra struktura tla, zaštitili usjevi od kontaminacije tla, te regulirala temperatura tla. Oni posebno štite osjetljive vrste usjeva od nepovoljnih abiotičkih i biotičkih stresova koji mogu nastati kao posljedica ekstremnih vremenskih uvjeta, insekata, štetnika i korova. Malčevi mogu biti načinjene od raznih materijala, organske ili anorganske prirode [1].

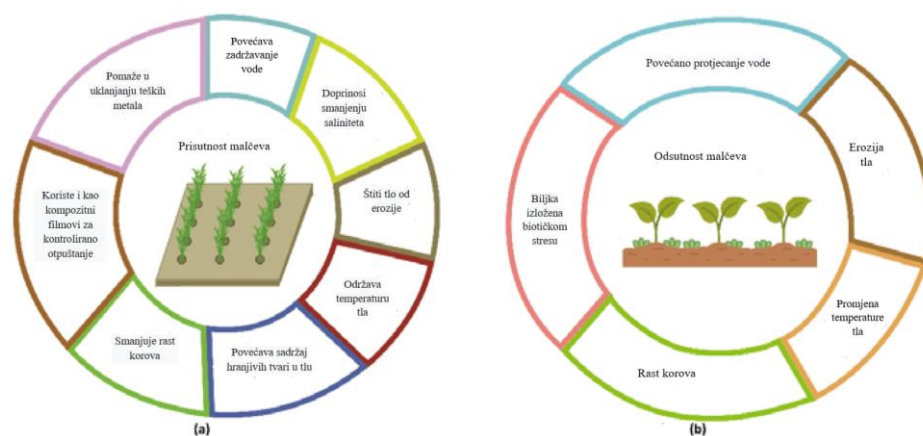
2.2. Povijest malčeva

Tehnika malčiranja dio je poljoprivredne prakse već dugo vremena. Prvi dokumentirani dokaz korištenja malčiranja za poboljšanje proizvodnje usjeva, postoji već iz oko 500. godina prije Krista, gdje se spominje korištenje organskih tvari kao malčeva. Materijali koji su se koristili postupno su se mijenjali u šljunak, kamenje ili vulkanski pepeo u 1600-ima, a u 1800-ima vrtlari su uočili kako je korištenje slame kao malč materijala korisno za proizvodnju jagoda. Tehnike malčiranja naglo su napredovale u 20. stoljeću zbog napredovanja znanosti, te su se papirnati listovi koristili kao malčevi 1920-ih godina, a plastika, posebno poliesterski malčevi, koristili su se već krajem 1950-ih godina. Plastično se malčiranje pokazalo vrlo učinkovitim, međutim negativan utjecaj plastike ubrzo je postao očigledan, te su početkom 1980-ih uvedene fotodegradacijske i oksodegradacijske plastike kao alternative poliesterskim. Ubrzo se pokazalo da ni ti polimeri nisu potpuno degradirali, već su stvarali mikroplastiku. Istraživanja su idućih godina ubrzala u ovom području i 2006. godine prva biorazgradiva plastična malč folija je komercijalno uvedena na tržište. Nakon toga, brojne tvrtke širom svijeta počele su proizvoditi biorazgradive malč folije. Međutim, tek 2021. godine Organizacija za hranu i poljoprivredu, koja je dio Organizacije Ujedinjenih Naroda, dala je svoju preporuku da se konvencionalni i nebiorazgradivi polimeri zamjene bio-baziranim i biorazgradivim materijalima za malčiranje [1].

2.2.1. Prednosti malčiranja

Upotreba folija za malčiranje u poljoprivredi ima nekoliko prednosti u usporedbi s proizvodnjom ne-malčiranih usjeva (slika 1.). Prednosti malčiranja mogu se kategorizirati kao poboljšanja u mikrookolišu tla ili ekonomske prednosti [1]. Vlažnost tla važan je faktor u malčiranju. Malč folije sprječavaju prekomjerno isparavanje vlage iz tla, tj. utječu na regulaciju

temperature što je korisno tijekom vrućih mjeseci i može biti korisno za biljke koje ne podnose previsoke ili preniske temperature [2]. Za razliku od vrućih mjeseci, tijekom hladnih mjeseci služe kao toplinski izolator za biljke, tj. sprječavaju gubitak topline te tako i zamrzavanje korijenja biljaka. Vjetrovi, visoke temperature, nepovoljni klimatski uvjeti i posebno bolesti korova mogu doprinijeti smanjenju vlažnosti tla. Malč folije su pokazale povećanje prodiranja i zadržavanja vode u tlu, do te mjere da upotreba malčarskog materijala može smanjiti potrebu za navodnjavanjem usjeva. Primjena malč folija smanjuje utjecaj toksičnosti soli na biljke i pomaže u obnavljanju tla. Malč folije također štite tlo od vjetrenjača i erozije vode, kao i od zbijanja tla. Malč folije doprinose sadržaju hranjivih tvari u tlu, budući da ih mikroorganizmi tla razgrađuju u jednostavnije spojeve koji postaju dio tla. Malčevi služe i za sprječavanje rasta korova, što se postiže pokrivanjem zemljišta malč folijama koje ne dopuštaju svjetlosti da prolazi do korova i na taj način ograničavaju njihov rast. Tako se biljkama omogućuje lak doseg hranjivih tvari i vode. Prisutnost teških metala u tlu utječe na rast biljaka, tako da se malč folije mogu koristiti i kao strategija za remedijaciju tla, tj. uklanjanja teških metala iz tla. Organski i biljni materijali za malč mogu tvoriti komplekse s teškim metalima i pretvarati ih u oblik koji ih čini netoksičnima za biljke. Malčevi se također mogu koristiti kao kompozitni filmovi s kontroliranim oslobađanjem, koji su ugrađeni s gnojivima, herbicidima ili pesticidima. Ova strategija omogućuje postupno i sporo oslobađanje ovih materijala iz malčeva, osiguravajući stalnu dostupnost materijala za upotrebu biljci umjesto da se ispiru nakon prvog nanošenja. Općenito, malčiranje smanjuje stres nad biljkama, što dovodi do boljeg rasta. To rezultira poboljšanim prinosom usjeva i boljom kvalitetom proizvoda. Uz to, usjev se može ranije ubrati i obično je profitabilniji. Sve ove činjenice pružaju ekonomske prednosti upotrebi folija za malčiranje [1].



Slika 1. Usporedba učinka malča na rast biljaka i tlo – (a) u prisutnosti malča i (b) u odsutnosti malča[1]

2.2.2. Nedostaci malčiranja

Malčiranje, uz puno prednosti ima i svoje nedostatke. Najveći nedostaci su vrijeme koje je potrebno i trud koji se mora uložiti za održavanje tih postavljenih malč folija [1]. Uz postavljanje, njihovu zamjenu, te na kraju uklanjanje, postoji i problem brzog sušenja malč folija zbog kojeg ih je potrebno redovito nadopunjavati. Zbog brzog sušenja postoji i opasnost od požara [2]. Malč folije mogu sprječavati samoregulaciju različitih procesa unutar ekosustava koji su međusobno povezani, te se inače reguliraju na prirodan način. Zbog prevelike količine zadržane vode ili vlage ispod malč folija može doći do nastanka gljivica koje mogu dovesti do razvijanja ozbiljnijih bolesti. Malčiranje ne odgovara većini korjenastoga povrća, osim krumpira, zbog raznih glodavaca koji oštećuju korijenje [2]. Kao što je već spomenuto, pokrov drži hladno tlo tijekom vrućih mjeseci što može usporiti klijanje i rast biljaka. Još jedan od većih problema je sama cijena malč folija tj. pokrivanja zemljišta, pogotovo u slučaju kupnje gotovog pokrova [1].

2.3. Vrste malča

Vrsta malča koja se koristi određena je mnogim čimbenicima, uključujući vrstu biljke, tip i karakteristike tla, troškove i dostupnost materijala za malčiranje, kao i prateći zakonske legislative. Primjerice, za vinograde ili voćnjake, folija za malč obično je debela i ima vijek trajanja od nekoliko godina dok ne postane neučinkovita. Za poljoprivredna polja, s druge strane, koriste se tanke folije za malč koje traju samo jednu vegetacijsku sezonu. Svaki materijal ima određene prednosti i nedostatke u vezi s njegovom upotrebom za malčiranje.

Prvi malčevi bili su sastavljeni od nusproizvoda poljoprivredne i šumarske industrije, uključujući dijelove drveća i grmlja, životinjski otpad, strništa i ostatke biljaka usjeva. S vremenom je materijal modificiran, pa se sada malčevi mogu kategorizirati kao organski ili anorganski malčevi. Organski malčevi izrađeni su od materijala prisutnih u prirodi i obično se razgrađuju u jednostavnije spojeve pomoću mikroorganizama tla. S druge strane, anorganski malčevi izrađeni su od sintetičkog materijala koji se ne razgrađuje lako [1].

2.3.1. Organski malčevi:

Organski malčevi uglavnom se sastoje od ostataka životinja ili biljaka poput komposta, stajskog gnoja, slame, ljasaka, piljevine, trave i papirnatih izrezaka te drvenih kora (slika 2.). Primjena organskih malčeva dovodi poboljšanju kvalitete tla i povećanju prinosa usjeva, te

uspješno smanjuje gustoću korova [3]. Oni pomažu u održavanju organske tvari i poroznosti tla te pružaju hranu i sklonište za poželjne žive organizme u tlu. Međutim, prirodni materijali često nisu dostupni u dovoljnim količinama, njihova kvaliteta je neujednačena, te zahtijevaju više rada prilikom nanošenja. Oni također znaju usporavati zagrijavanje tla, te su i sklonište štetnicima poput termita, puževa, itd. Iz tih razloga prirodni malčevi ne mogu uvijek biti učinkovito korišteni u poljoprivredi zbog čega dolazi do većeg razvijanja papirnih i plastičnih malčeva [1].



(a)



(b)

Slika 2. Upotreba organskih malčeva - (a) upotreba slame kao malča i (b) upotreba piljevine kao malča

2.3.2. Papirni malčevi:

Papirni malčevi (slika 3.), sastoje se od celuloznih vlakana koja se mogu prirodno razgraditi većinom mikroorganizama u tlu [1], a prvi su put korišteni u poljoprivredi još od 1914. godine [4]. Boja papira koja se koristi za malčiranje može utjecati na kontrolu rasta korova. Papirni malčevi smatraju se alternativom plastici, ali pate od vrlo brze razgradnje te obično počinju pucati samo nekoliko tjedana nakon izlaganja tlu, kiši i vjetru. Iako se s određenim modifikacijama može produljiti trajnost ovih malčeva, oni su svejedno preskupi za korištenje [4]. Ti nedostaci ograničavaju upotrebu papira kao materijala za malčiranje [1].



Slika 3. Upotreba papirnih malčeva

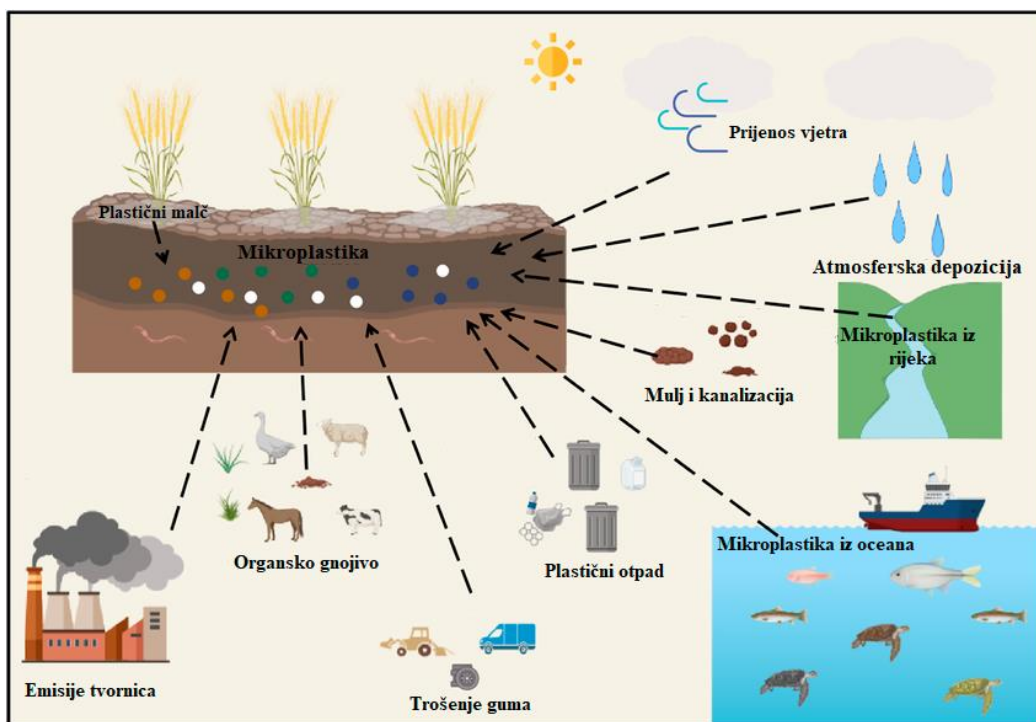
2.3.3. Anorganski malčevi

Anorganski malčevi su malčevi koji se sastoje od materijala poput stakla, gumenih listova i plastike.

- a) Stakleni malčevi obično se izrađuju od komadića staklenih boca kao metoda recikliranja dijelova koji se ne mogu odvojiti od organske tvari i drugih ostataka. Stakleni malčevi dobro zadržavaju toplinu od sunca, što pomaže zagrijavanju tla i može produžiti sezonu rasta nekih biljaka. Također ne privlači štetočine [5]. Međutim, upotreba staklenih malčeva postala je ograničena tijekom godina zbog njihove niske učinkovitosti u kontroli rasta korova, ne zadržava vodu namijenjenu biljkama, te podiže zabrinutost za okoliš zbog nemogućnosti biorazgradnje. Nadalje, uključivanje ne reciklabilnog stakla u tlo narušava fizikalno-kemijske karakteristike tla, što kasnije ometa rast biljaka [1].
- b) Gumeni malčevi često se proizvode drobljenjem istrošenih guma. Ti drobljeni pneumatici sadrže vrlo fine čestice koje se mogu udisati, gutati ili apsorbirati transdermalno, povećavajući rizik za zdravlje. Upotreba gumenih malčeva također je povezana s opasnošću od paljenja jer se guma brzo zapali i vrlo je teška za gasiti. Gumeni malčevi su također manje učinkoviti u kontroli rasta korova u usporedbi s organskim malčevima [1]. Visoke razine cinka koji su uključeni u gume tijekom proizvodnje oslobađaju se u tlo iz malča i dovode do toksičnosti cinka u biljkama, što nepovoljno utječe na njihov rast [5].
- c) Plastični malčevi su najpoznatiji i široko korišteni zbog njihove niske cijene, rijetke potrebe za zamjenom, svestranost i čvrstoće, te su stoga vrlo učinkoviti u polju [1].

Najčešće korišteni plastični malčevi uglavnom su izrađeni od PE (polietilen), polipropilena (PP), polivinil klorida (PVC) i etilen vinil acetata (EVA). Plastike dobivene iz poliolefina, poput PE-a, trenutno se koriste za izradu plastičnih folija za razne plastične proizvode kao što su folije za pakiranje, vrećice i šalice [6]. Kao folije za malčiranje uzima se PE smola dostupna u obliku granula, koje kada se tretiraju postupkom lijevanja u utor ili puhanjem mjehura, mogu stvoriti folije. PE je također najpopularnije korišten plastični materijal širom svijeta zbog visoke učinkovitosti i niske cijene. PE malč folije mogu se dobiti kao linearni ili razgranati polimeri, što izravno utječe na svojstva konačnog proizvoda. PE visoke gustoće (HDPE) i ultravisokomolekularni PE (UHMWPE) su linearne verzije, dok su LDPE ili linearni LDPE (LLDPE) razgranate. LDPE plastika izuzetno je korištena zbog otpornosti na razne vremenske uvjete zbog njezine kemijske strukture koja se sastoji od zasićenih ugljikovodika [1].

Unatoč dobrim karakteristikama plastičnih malčeva postoji nekoliko problema povezanih sa njihovom upotrebom, uključujući dugotrajno i skupo uklanjanje s polja nakon upotrebe, nedostatak održivih opcija za upravljanje krajem životnog vijeka i dodavanje plastike u okoliš. Na kraju vegetacijske sezone, malč folija često je kontaminirna biljnim i zemljanim otpadom, što otežava njezino recikliranje, stoga se ove folije obično kategoriziraju kao jednokratne plastične folije i obično se odlažu na odlagališta ili spaljuju, što značajno pridonosi onečišćenju plastikom. Potpuno uklanjanje polietilenskih malč folija često nije moguće s polja, što je rezultiralo značajnim količinama makro i mikroplastičnih ostataka u tlu (slika 4.). Takva akumulacija plastičnih ostataka u tlu ima negativan utjecaj na proizvodnju usjeva oštećujući bakterije koje potiču rast biljaka, narušavajući strukturu tla, usporavajući rast i razvoj korijena te mijenjajući koncentraciju ugljika u tlu [1].



Slika 4. Izvori mikroplastike koja se nalazi u zemlji [7]

Većina zemalja u svijetu sada se opredjeljuje za održive prakse i zabranjuje jednokratnu plastiku kako bi prevladala enormno nakupljanje plastičnog otpada i onečišćenje. To naglašava potrebu za traženjem održivih i ekološki prihvatljivih alternativa koje se mogu koristiti kao malč folije, tj. potraga za biorazgradivim polimernim materijalima jednako dobrih karakteristika kao sintetska plastika [1].

2.4. Suvremeno malčiranje

U posljednjih nekoliko godina provedeno je mnogo istraživanja s ciljem proizvodnje materijala za malčiranje koji su održivi i ekološki prihvatljivi. Materijal za proizvodnju malčeva idealno bi trebao biti bio-baziran i vrlo podložan biorazgradnji. Kako bi zamijenio plastiku, trebao bi imati slična mehanička svojstva, uključujući visoku čvrstoću i visok postotak rastezanja. Europska unija je postavila standarde proizvoda za biorazgradive malč folije koje se trebaju koristiti u sektorima hortikulture i poljoprivrede. Općenito prihvatljivi standard za biorazgradivost je da se materijal treba potpuno razgraditi u ugljični dioksid, vodu, metan, anorganske spojeve i biomasu u roku od godine dana od primjene, ne proizvodeći pritom vidljive, toksične ostatke. Kako bi zamijenio konvencionalni polietilenski malč, materijal bi trebao imati sposobnost održavanja optimalne mikroklimе za rast biljaka i potpune razgradnje bez proizvodnje štetnih toksičnih proizvoda. U pogledu učinkovitosti, trebao bi posjedovati visoku čvrstoću, dobru sposobnost zadržavanja vode i omogućiti jednostavnu primjenu [1].

2.5. Standardi Europske unije

Kao što je već spomenuto, Europska unija postavila je određene standarde koje biorazgradive folije za malčiranje koje se koriste u hortikulturi i poljoprivredi moraju ispuniti, te specificira potrebne zahtjeve, metode ispitivanja folija i sastojke biorazgradivih folija za malčiranje. Razvoj novih standarda započeo je 2012. godine kao rezultat revizije prethodnih standarda za konvencionalne folije za malčiranje, koji je morao biti podijeljen na dva standarda, biorazgradive i ne biorazgradive folije. Odgovorni Europski odbor koristio je prethodno postojeću i dobro uspostavljenu certifikaciju "OK Biodegradable soil" kao osnovu za postavljanje novih standarda [8]. Zadani standardi su:

- 1) Stopa biorazgradivosti polimera ovisno u kojem se okolišnom mediju nalazi, u tlu ili u vodenom okolišu. U tlu polimer mora postići konačnu razgradnju od najmanje 90% u odnosu na razgradnju referentnog materijala u roku od 24 mjeseca, ili 90%-tnu konverziju biorazgradivih folija u CO₂ unutar također 24 mjeseca, u testu biorazgradnje u tlu [8]. Biorazgradnja plastičnog materijala do CO₂ u omjeru koji odgovara ili prelazi 90% znači da je postignuta potpuna biorazgradnja. Preostali dio se pretvara u biomasu, koja više ne sadrži nikakvu plastiku. S druge strane, u vodenom okolišu, polimer mora postići konačnu razgradnju od najmanje 30% u odnosu na razgradnju referentnog materijala u roku od 12 mjeseci, ili isto kao kod tla, konačnu razgradnju od najmanje 90 % u odnosu na razgradnju referentnog materijala u roku od 24 mjeseca. Razdoblje od 24 mjeseca odabrano je kako bi se postigla dobra ravnoteža između osiguravanja da malč folija učinkovito obavlja svoju funkciju tijekom razdoblja funkcionalnosti, te da se istovremeno biorazgradi u razumnom roku, čime se izbjegava akumulacija polimera u tlu [9].
- 2) Standard uključuje novi, sveobuhvatniji način ispitivanja i ocjenjivanja ekotoksičnosti uzimajući u obzir relevantne skupine kopnenih organizama kao što su biljke, beskralješnjaci i mikroorganizmi [8]. Određeno je specifično ispitivanje toksičnosti materijala na gujavicama, pri čemu materijal mora proći test tako da, nakon 28-dnevnog razdoblja inkubacije, smrtnost i biomasa preživjelih odraslih gujavica u tlu izloženom ispitnom materijalu ne smiju odstupati više od 10% u odnosu na odgovarajući uzorak tla koji nije bio izložen ispitnom materijalu, te da se nakon 56-dnevnog razdoblja inkubacije zabilježeni broj mladih jedinki u tlu izloženom ispitnom materijalu ne razlikuje za više od 10 % od onoga u odgovarajućem uzorku tla koje nije izloženo ispitnom materijalu. Rezultati se smatraju valjanima samo ako u slijepim probama tla nakon 28-dnevnog razdoblja inkubacije zabilježena smrtnost odraslih jedinki nije veća od 10 %, te ako nakon

56-dnevnog razdoblja inkubacije u svakom repliciranom uzorku nastane najmanje 30 mladih jedinki i koeficijent varijacije razmnožavanja nije veći od 30 % [9].

- 3) Standard također specificira dimenzionalnu evaluaciju folija, kao i njihova optička svojstva za kontrolu korova te mehanička svojstva (biorazgradive folije za malčiranje moraju biti dovoljno jake da se mogu položiti na polje bez pucanja). Nadalje, standard preporučuje jasno označavanje biorazgradivih folija za malčiranje i njihovog pakiranja, kako bi se poljoprivrednicima omogućilo da budu sigurni da će se folije za malčiranje razgraditi i biorazgraditi bez ostavljanja štetnih ostataka u tlu [9].
- 4) Eksperimenti o utjecaju temperature tla na malč folije provodili su se pri 25 °C, što je izazvalo zabrinutost u vezi s temperaturom predviđenom za biorazgradnju polimera. U nekim državama članicama temperatura tla je znatno niža od 25 °C, kako je navedeno u postojećim standardima [9]. Međutim, izmjene nisu unesene jer je ta temperatura relevantna isključivo za ispitivanje materijala u laboratorijskim uvjetima. U popratnim istraživanjima ocijenjeno je ponašanje polimera te je utvrđeno da se oni biorazgrađuju u različitim vrstama tla i klimatskim uvjetima unutar EU-a [8].

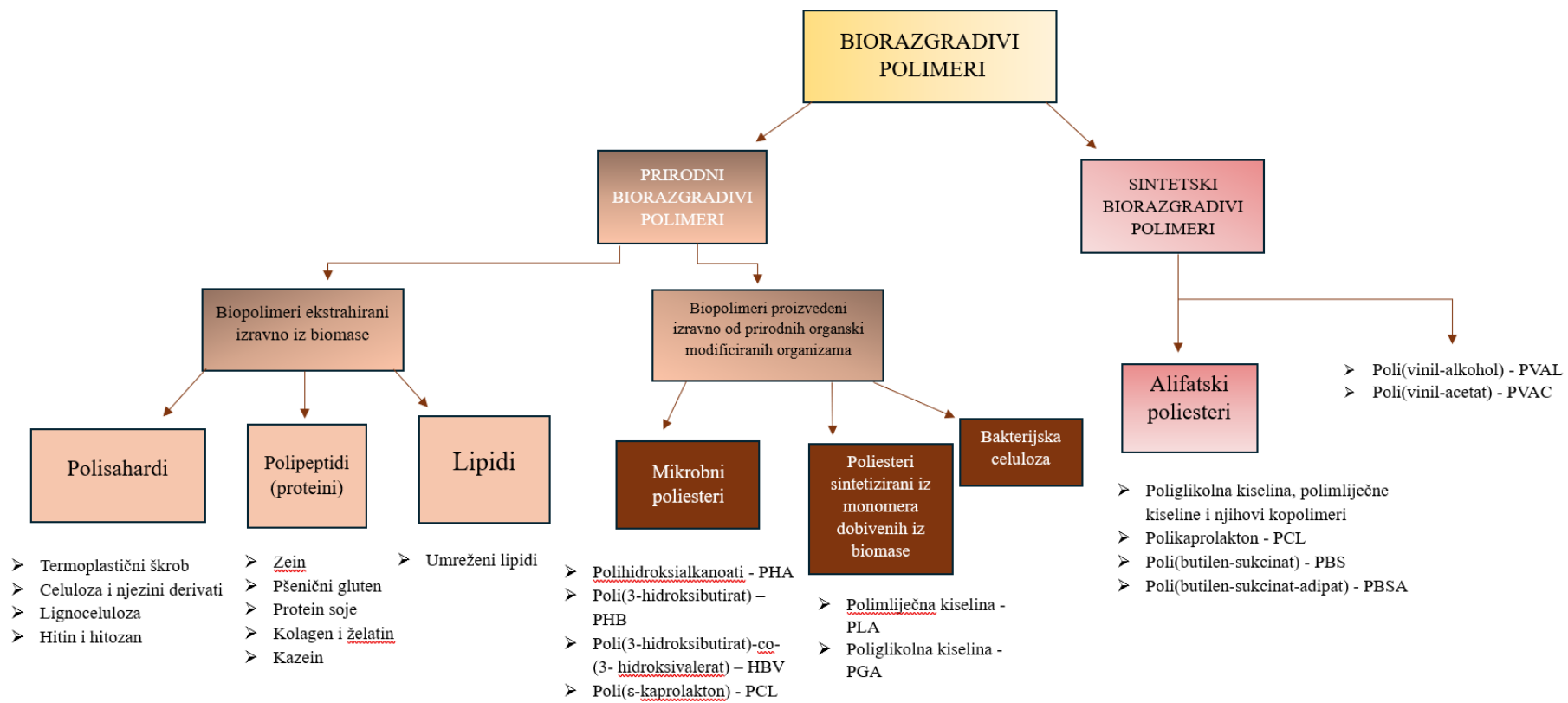
3. BIORAZGRADIVI POLIMERI

3.1. Biorazgradivi polimerni materijali

Biorazgradivi polimerni materijali su materijali koje se pri normalnim uvjetima okoliša i unutar prihvatljivog razdoblja nakon njihove uporabe, razgrađuju u kompostabilne proizvode. Uvjeti tj. okoliš razgradnje može biti aeroban ili anaeroban. Ovi polimeri razgrađuju se i dekomponiraju djelovanjem različitih vrsta mikroorganizama kao što su gljivice, bakterije, kvasci ili aktinobakterije koje su prisutne u okolišu. Biorazgradnja polimernih proizvoda odvija se pod specifičnim uvjetima okoliša do određenog stupnja unutar zadanog vremena koji je definiran u samoj metodi ispitivanja. Ekološki prihvatljivi biorazgradivi polimeri definirani su kao polimeri koji se razgrađuju u okolišu kroz nekoliko mehanizama, što rezultira potpunom biorazgradnjom koja ne ostavlja nikakve vidljive tragove i ostatke u okolišu [10].

3.2. Klasifikacija biorazgradivih polimera

Biorazgradivi polimeri općenito se dijele u dvije skupine, prirodne i sintetske, na temelju njihovog podrijetla, načina dobivanja, prerade, ekonomskog značenja i slično. Prirodni biorazgradivi polimeri dobivaju se iz prirodnih izvora koji se pronalaze u sastavu živih bića, dok se sintetski biorazgradivi polimeri dobivaju iz obnovljivih izvora (slika 5.) [6].



Slika 5. Shematski prikaz klasifikacije biorazgradivih polimera

Polimeri sintetskog podrijetla nude prednosti u odnosu na prirodne polimere jer su svestrani s širokim spektrom primjena, imaju sposobnost prilagodbe mehaničkih svojstava i mogućnost izmjene brzine razgradnje prema potrebi [6]. S druge strane, prirodni polimeri su dobar izbor zbog svoje izvrsne biokompatibilnosti, ali nisu dovoljno istraženi zbog svojih nepoželjnih svojstava poput antigeničnosti i toksičnosti. Biorazgradivi polimeri nude velik potencijal u mnogim primjenama poput dostave lijekova, inženjerstva tkiva, regenerativne medicine itd [10]. Osnovni kriteriji za odabir polimera za uporabu kao razgradivog biomaterijala su usklađivanje mehaničkih svojstava i brzine razgradnje s potrebama primjene, netoksični proizvodi razgradnje, biokompatibilnost, stabilnost, obradivost i trošak [6].

3.3. Proces biorazgradnje

Biorazgradnja polimera je proces koji kombinira biološke, kemijske i mehaničke reakcije koje dovode do promjene kemijske strukture u prirodno metaboličke produkte. Tako je biorazgradivost sposobnost materijala da se razgrađuje od strane živih organizama poput bakterija, gljivica ili vodenih plijesni, nakon čega ga prirodni okoliš ponovno apsorbira. Svi biorazgradivi materijali sastoje se od organskih spojeva, što znači da sadrže atome ugljika, a mogu biti prirodnog ili ljudskog podrijetla. Mineralne tvari, kao što su metali, staklo i konvencionalna plastika, ne smatraju se biorazgradivima, iako se mogu fizički razgraditi tijekom dugih vremenskih razdoblja [11].

3.3.1. Biorazgradnja polimernih materijala

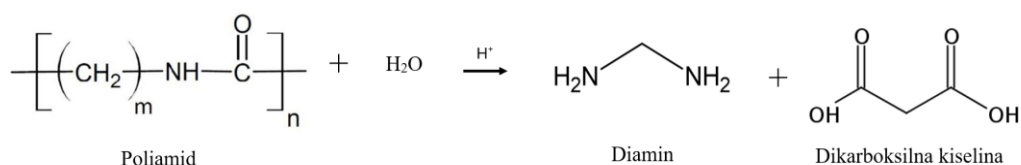
Mnoga istraživanja koja su pratila proces biorazgradnje polimera na molekularnoj razini, pokazala su da je to dvostupanjski proces razgradnje makromolekula [12]. U prvom stupnju dolazi do fragmentacije u kojoj se visokomolekularni polimerni lanac razgrađuje na manje jedinice koje mogu biti oligomerne jedinice s polarnim lančanim krajevima ili monomeri s specifičnim svojstvima [12]. Fragmentacija može nastati hidrolizom, oksidacijom ili drugim kemijskim reakcijama, ovisno o okolišu i kemijskoj strukturi polimera [1]. U drugom stupnju, oligomeri i monomeri koji su nastali u prvom stupnju, mineraliziraju se mikroorganizmima kako bi proizveli vodu, metan, ugljikov dioksid i biomasu. Proizvodi koji se formiraju mogu varirati ovisno o uključenim mikroorganizmima i aerobnoj/anaerobnoj prirodi procesa [12].

3.3.2. Mehanizmi razgradnje polimera

Razgradnja polimera odnosi se na fizičke, kemijske ili biokemijske reakcije koja uključuje razbijanje kovalentnih veza u glavnom lancu polimera. Zbog toga dolazi do nepovratnih promjena u kemijskoj strukturi polimera i do promjene molekulske mase.

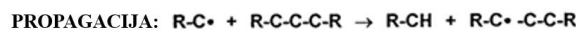
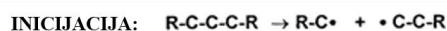
Razbijanjem kemijskih veza u glavnom ili bočnom lancu dolazi i do stvaranja reaktivnih vrsta, kao što su na primjer slobodni radikali. Razgradnja se može dogoditi putem raznih abiotičkih čimbenika poput pH, temperature, vlage, mehaničkog stresa ili kemijskog napada. Potrebna energija za razbijanje kemijskih veza može se osigurati na razne načine, no tri najvažnija mehanizma koja se primjenjuju su:

1. Hidroliza (slika 6.) - kemijski proces razgradnje čije se pucaње veza temelji na reakcijama s molekulama vode [10]. Smatra se najvažnijim mehanizmom iz razloga što većina biorazgradivih polimera sadrži alifatične lance, što znači da se lako hidroliziraju, te zbog toga i lako pucaju veze unutar polimera [1].

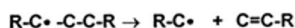


Slika 6. Reakcija hidrolize poliamida

2. Termoliza (slika 7.)- kemijska reakcija u kojoj se reagirajuća tvar raspada na još barem dvije nove tvari pod utjecajem zagrijavanja.



(Prijenos lanca, proizvodnja alkana)



(β- cijepanje, proizvodnja alkena)



(β- cijepanje primarnog radikala)

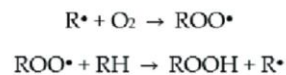
TERMINACIJA: Događa se kada se dva radikala spoje i formiraju jedan polimerni lanac

Slika 7. Mehanizam termolize polietilena [13]

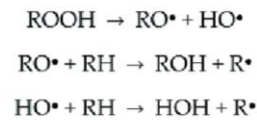
3. Oksidacija i termo oksidativna razgradnja (slika 8.)- kemijski proces razgradnje veze u prisustvu atoma kisika i samokatalitički proces koji se odvija u tri faze (incijacija, propagacija i terminacija) [1].

Faza 1- Inicijacija (formacija radikala): $R^\bullet, RO^\bullet, ROO^\bullet$

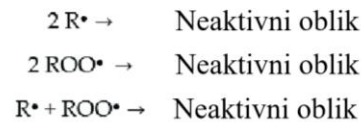
Faza 2- Povećanje u reakcijskom lancu:



Faza 3- Grananje lanca:



Faza 4- Terminacija (prekid lanca):



Slika 8. Mehanizam termo oksidativne razgradnje [14]

3.3.3. Stupnjevi biorazgradnje

Postoje četiri stupnja biorazgradnje polimernih materijala (slika 9.):

1. Biodeterioracija:

Deterioracija je površinska razgradnja u kojoj dolazi do fragmentacije makromaterijala u manje frakcije, te je odgovorna za modifikaciju fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava materijala [10]. U slučaju fizikalne ili mehaničke deterioracije organizam iskrivljuje ili ometa materijal, kao što je pucanje podzemnih cijevi zbog korijenja drveća ili kidanje električnih kabela zbog glodanja [15].

2. Biofragmentacija

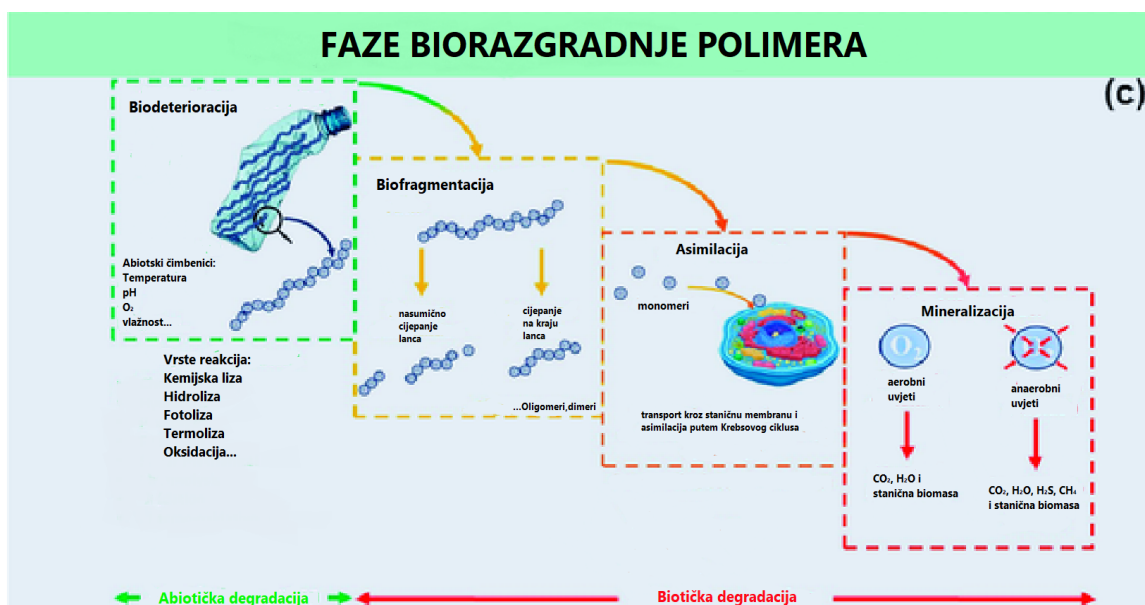
Biofragmentacija je proces u kojem mikroorganizmi izlučuju katalitičke agense, kao što su enzimi, koji smanjuju molekulsku masu polimera. U tom trenutku, polimeri se cijepaju dok se ne proizvedu male molekule, npr. dimeri i monomeri [10]. Dobar primjer biofragmentacije polimernih materijala može se vidjeti u nedavnom istraživanju (Khan i Ali, 2023) biološke fragmentacije čistih polietilenskih mikroplastika (PEMP) koje jedu zebrice [16]. Primarni cilj njihovog istraživanja bio je identificirati biološki proces fragmentacije PEMP-a koje jedu zebrice i pokazati kako zebrice mogu progutati čestice čistog PEMP-a i izbaciti ih pretvarajući ih u fragmentirane nanoplastike, bez smrtnosti organizma [16].

3. Asimilacija

Asimilacija je proces koji se odvija u citoplazmi kada se male molekule proizvedene tijekom depolimerizacije integriraju s mikrobnim metabolizmom kako bi proizvele energiju, biomasu i druge metabolite. Asimilacija se može odvijati kroz tri katabolička puta, što su aerobna respiracija, anaerobna respiracija ili fermentacija. Asimilacija se općenito procjenjuje standardiziranim respirometrijskim metodama, koje se sastoje od mjerenja potrošnje kisika ili evolucije ugljikovog dioksida [10].

4. Mineralizacija

Završna faza događa se istovremeno s asimilacijom, tijekom koje se organski materijal pretvara u minerale putem izlučivanja jednostavnih molekula. Proces biorazgradnje može stati u bilo kojoj fazi, međutim, biorazgradnju plastike možemo potvrditi tek nakon posljednje faze tj. mineralizacije [10]. Ova sposobnost može biti korisna za uklanjanje kontaminanata i opasnih materijala kao što su ugljikovodici, teški metali, poliaromatski ugljikovodici, poliklorirani bifenili i farmaceutske tvari. Npr. mnogi onečišćivači, poput pesticida, podložni su biorazgradnji u anaerobnim uvjetima. Neki poliaromatski ugljikovodici mineralizirani su pomoću fakultativnih i striktnih anaerobnih bakterijskih sojeva te arheja u sulfatnim, nitratnim, željezo-reducirajućim i metanogenim okruženjima [17].



Slika 9. Prikaz faza polimerne biorazgradnje [10]

3.3.4. Anaerobna i aerobna biorazgradnja

Biorazgradnja se može provoditi u anaerobnim i aerobnim uvjetima. Kada je kisik lako dostupan, reakcija se odvija pri aerobnim uvjetima, pri čemu procesom biorazgradnje dobivamo vodu, ugljikov dioksid i stanične biomase. Produkti biorazgradnje koriste se za praćenje napretka posljednje faze. S druge strane, kada je kisik nedostupan, sustav je u anaerbnim uvjetima, pri čemu procesom biorazgradnje dobivamo vodu, ugljikov dioksid, metan i biomasu. Aerobne uvjete smatramo povoljnijima od anaerobnih zbog veće količine raznih mikroorganizama koji su odgovorni za sami proces razgradnje [10].

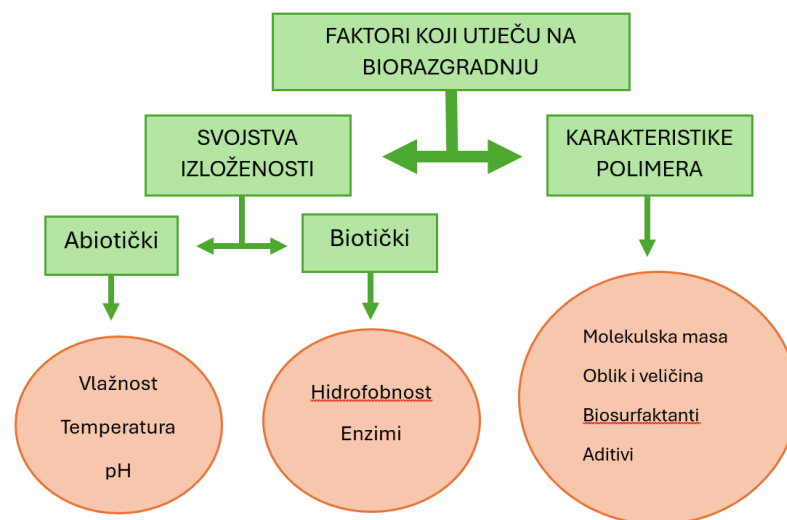
3.3.5. Čimbenici koji utječu na biorazgradnju

Osim podrijetla, veliki je broj drugih čimbenika koji utječu na biorazgradnju materijala (slika 10.), kao što su uvjeti okoliša, pod čime se podrazumijeva količina i tip prisutnih mikroorganizama, pH, temperatura, kisik, sunčeva svjetlost, vlaga, erozija vjetra, metali, salinitet, količina oborina, struktura i molekulska masa polimera [18]. Ima i drugih čimbenika kao što su hidrofilnost i hidrofobnost, izloženost vanjskim utjecajima poput UV, X-zraka, gama zraka, ionskih zraka i mehaničkog naprezanja, te prisutnost drugih aditiva u polimeru [1].

Okolišni uvjeti mogu se kategorizirati kao abiotički ili biotički čimbenici:

- 1) Abiotički čimbenici uključuju temperaturu, vlagu, pH vrijednost i izloženost vanjskim utjecajima poput UV zračenja, X-zraka i gama zraka. Temperatura tla ima značajan utjecaj na početak procesa biorazgradnje, pri čemu niže temperature smanjuju brzinu razgradnje polimera. Vlažnost tla je bitan čimbenik kada fragmentacija napreduje hidrolizom. Vjerojatno neće usporiti razgradnju tijekom razdoblja navodnjavanja, ali ima izražen utjecaj ako sadržaj vlage padne ili poraste dovoljno da tlo postane anoksično (nema otopljenog kisika u vodi). pH vrijednost tla ima izražen utjecaj na metabolizam mikroorganizama koji utječe na njihovu sposobnost razgradnje malč folija [1].
- 2) Biotički čimbenici koji utječu na biorazgradnju uključuju vrstu prisutnih mikroorganizama, enzime koje proizvode, hidorfobnost i hidrofilnost, te njihovu sposobnost kolonizacije površine materijala za inicijaciju biorazgradnje. Klima i karakteristike tla određuju vrstu mikroorganizama prisutnih autohtono. Iako su uglavnom bakterije uključene u biorazgradnju, u nekim slučajevima i prisutnost gljiva može ubrzati proces. Prisutnost hidrofobnih funkcionalnih grupa čini polimer manje sklonim biorazgradnji [1].

Biorazgradnja polimera nije povezana s njihovim izvorom, već ovisi o njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima poput molekularne mase, unakrsnih veza, funkcionalnih grupa, kristalnosti, fleksibilnosti i prisutnosti kopolimera, te dodataka itd. Općenito pravilo je da povećanje molekularne mase dovodi do smanjenja razgradnje, što je blisko povezano s topljivošću polimera, budući da se spojevi visoke molekularne mase teško tope, što ih čini nepovoljnim za mikrobiološki napad. Polimeri s visokom razinom unakrsnih veza imaju sporiju razgradnju jer gusta struktura slična mreži čini polimer nedostupnim i mikrobima i molekulama vode. Polimer se mora mehanički razbiti na manje komade prije nego što se može dogoditi biorazgradnja. Razgradnja malč folije ovisi o vrsti prisutnog polimera, tako da biorazgradivi mehanizam postaje složeniji ako je folija napravljena od više od jedne vrste polimera. Kopolimerni malčevi ili mješavine mogu se razgraditi sporije, a ponekad i brže od malčeva građenog od samo jednog polimera. Prilagođavanjem ovih uvjeta možemo dovesti do brže biorazgradnje polimera. Namještanjem pH i temperature, dodavanjem vanjskih hranjivih tvari okolišu, te korištenjem raznih vrsta mikroorganizama može se ubrzati razgradnja [1].



Slika 10. Prikaz čimbenika koji utječu na proces biorazgradnje [18]

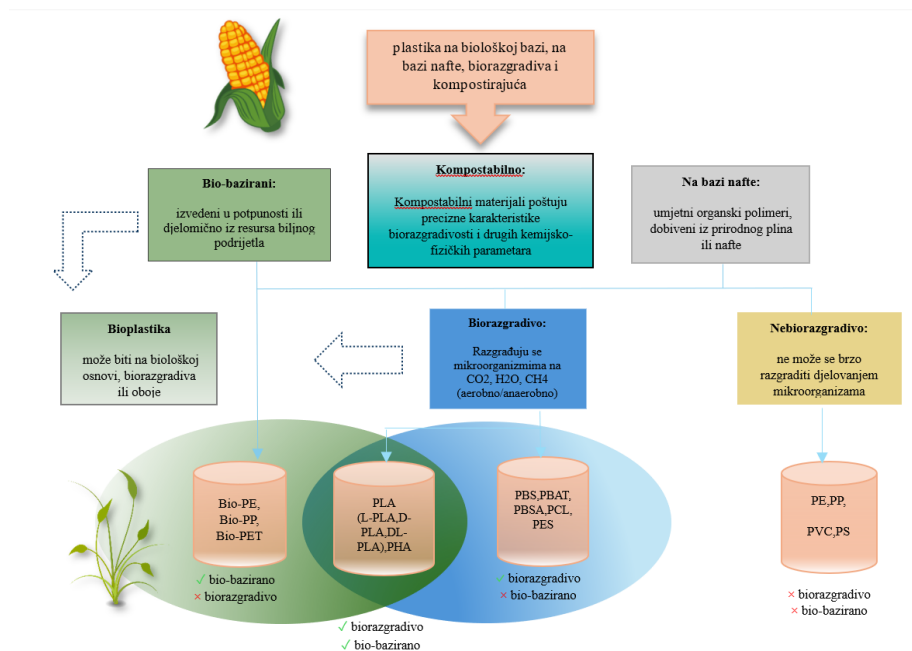
3.3.6. Upotreba biorazgradivih polimera

Dugotrajnost materijala, savitljivost, laka obradivost, ne razgradivost su samo neki od zahtjeva koje su polimerni materijali morali ispunjavati. Određeni sintetički materijali, npr. sintetska plastika, zadovoljavali su navedene uvjete, ali su oni isto tako postali najveći izvor onečišćenja i prijetnja okolišu zbog njihove nemogućnosti razgradnje u prirodi. U posljednje vrijeme, ovi problemi su postali ozbiljni, te su mnoge zemlje zabranile uporabu sintetskih

materijala u određene namjene. Recikliranje, iako dobro rješenje, nije optimalno jer je samo mali postotak polimera zapravo reciklirajući, te većina proizvoda završi na odlagalištima otpada. Stoga su se počeli istraživati razni materijali koji će ispunjavati ove uvjete i isto tako biti pogodni za okoliš i biorazgradivi. Biorazgradivi polimeri su najprihvatljiviji način rješavanja navedenih problema, ne samo jer su isplativi, već su i ekološki prihvatljivi. Biorazgradivi polimeri korisni su u poljoprivredi, pakiranju i biomedicinskom sektoru. Upotreba ovih polimera jedan je od najboljih načina postizanja čistog okoliša [10].

3.3.7. Klasifikacija bioplastike

Biorazgradiva plastika definira se kao materijal koji se može brzo razgraditi djelovanjem mikroorganizama (npr. gljivama, bakterijama) u elemente koji se nalaze u prirodi, poput vode, ugljikovog dioksida, metana i biomase pod prirodnim uvjetima (aerobni i anaerobni) [19]. Bioplastika definira se kao skupina različitih materijala potpuno ili djelomično dobivenih iz biljnih izvora (npr. kukuruz, šećerna repa, celuloza). Europska organizacija za bioplastiku izjavila je da je materijal definiran kao bioplastika ako je na biološkoj osnovi, biorazgradiv ili oboje. Materijal koji je na biološkoj osnovi ne mora biti da je i biorazgradiv, jer ona ne ovisi o podrijetlu resursa koji su korišteni za materijale već o njihovoj strukturi [19]. Kompostiranje definira povećani proces biorazgradnje pod kontroliranim uvjetima, pretežno karakteriziran prisilnom ventilacijom i prirodnim stvaranjem topline iz biološke aktivnosti unutar materijala. Rezultirajući materijal, definira se kao kompost i sadrži vrijednu količinu hranjivih tvari. Materijal se definira kao "kompostabilan" ako poštuje specifične karakteristike biorazgradivosti, odsutnost štetnih učinaka, onečišćenja i kemijsko-fizičke parametre. Moguće ih je razgraditi u ugljični dioksid, vodu i biomasu unutar određenog vremenskog okvira pod specifičnim uvjetima (slika 11.) [19].



Slika 11. Klasifikacija uobičajenih biorazgradivih i konvencionalnih plastičnih materijala [19]

4. BIORAZGRADIVE POLIMERNE FOLIJE ZA MALČIRANJE

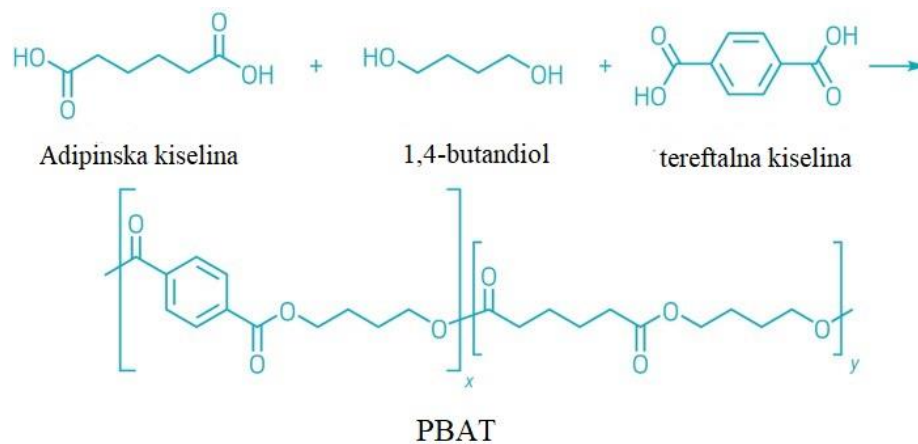
4.1. Biorazgradivi polimeri za malčiranje na bazi fosilnih goriva

Biorazgradivi materijali izrađeni od sintetičkih polimera ili dobiveni iz fosilnih goriva koji se koriste kao malčevi [1]. Postoje pokušaji korištenja biogoriva, zamjenjujući fosilna goriva za proizvodnju biopolimera za malčiranje, međutim biogoriva prve generacije, poput bioetanola ili biodizela prikazali su se neprikladnima za korištenje [20]. Zbog toga se koriste navedeni polimeri na bazi fosilnih goriva koji uključuju poliuretane poput polibutilen adipat tereftalata (PBAT), poli ϵ -kapolaktona (PCL) i polibutilen sukcinata (PBS).

4.1.1. Polibutilen adipat tereftalat - PBAT

PBAT je derivat koji se dobiva pomoću kemikalija dobivenih rafiniranjem nafte i smatra se polimerom na bazi fosilnih goriva. PBAT je kopolimer 1,4-butandiola, adipinske kiseline i tereftalne kiseline (slika 12.) te je primjer aromatsko-alifatskog polimera, s osobinama koje su djelomično pripisane aromatskoj skupini, a djelomično alifatskom lancu. Njegova najveća prednost u usporedbi s drugim polimerima je fleksibilnost, dobra rastezljivost, otpornost na udarce i otpornost na toplinu, što su sve željene karakteristike materijala za korištenje kao malč folije. Skupina butilen adipata daje mu sposobnost dobre biorazgradnje u

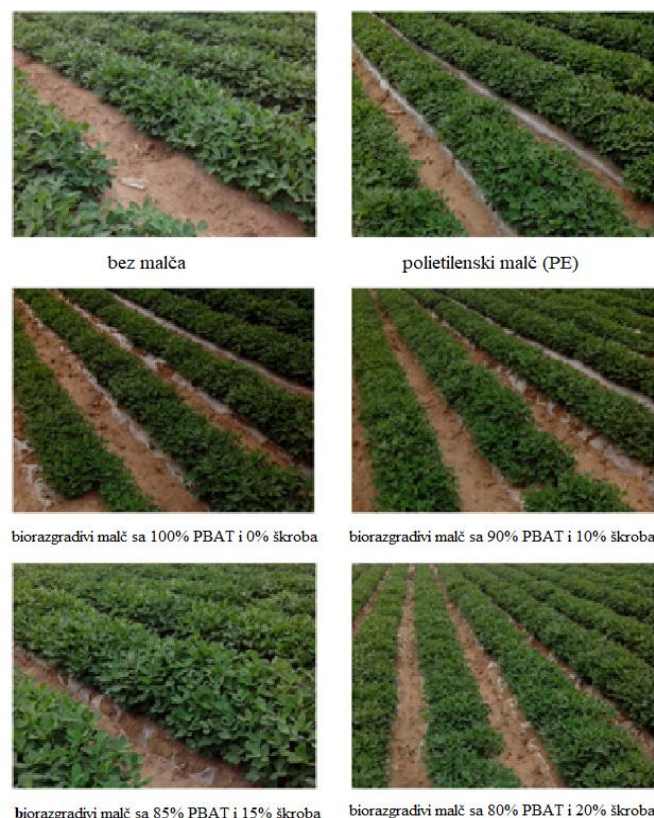
tlu, što ga čini mogućom alternativom za plastične malčeve. Uz sve njegove prednosti, posjeduje i razne nedostatke poput visoke cijene, osjetljivosti na UV zračenje, te raznih problema koji se događaju tijekom stvarne primjene na usjevima. U tlu usjeva, PBAT prolazi kroz ozbiljno umrežavanje, što ga čini lomljivim i smanjuje njegovu učinkovitost, pa se općenito preporučuje samo za usjeve kratke sezone. Kako bi se poboljšali nedostaci PBAT-a, PBAT se najčešće kombinira s PLA, polipropilen karbonatom (PPC) ili škrobom. Ovi kopolimeri pokazuju veću trajnost, manju lomljivost i imaju znatno niže troškove proizvodnje jer su mješavine jeftinije od čiste PBAT folije. Mješavine PBAT-a također imaju svojstvo funkcioniranja kao sustavi za kontrolirano otpuštanje putem malčeva u kojima su ugrađena gnojiva, fungicidi ili herbicidi. Polagano otpuštanje tih spojeva povećava njihovu učinkovitost i poboljšava proizvodnju usjeva [1].



Slika 12. Strukturna formula PBAT-a

Kod korištenja PBAT-a za izradu malčeva mora se uzeti u obzir da razgradivost tih folija nije ista u svim tipovima tla, tj. stupanj biorazgradivosti tih malčeva ovisi o vrsti mikroorganizama koji su prisutni u tlu i sastav strukture tla. Razgradnja PBAT-a u uvjetima tla rezultira proizvodnjom adipinske kiseline i tereftalne kiseline, koje su kategorizirane kao blagi do umjereni okolišni toksini. Međutim, prisutnost ovih spojeva u obliku mikroplastike otkrivena je u tlima gdje su primijenjeni malčevi na bazi PBAT-a. Primijećeno je i da prisutnost ovih mikroplastika smanjuje električnu vodljivost i sadržaj nitrata u tlu, što smanjuje dostupnost hranjivih tvari topljivih u vodi. Iz ovih razloga, potrebno je provesti istraživanja kako bi se osiguralo da malč folije na bazi PBAT-a nisu opasne za okoliš, kao i za biljke i mikrobnu zajednicu tla [1]. U svom radu Gao, Xie i Yang (2021.) proučavali su biorazgradive malčeve na bazi PBAT-a i polilaktida (PLA) kao zamjenu za polietilenski (PE) malč koji uzrokuje onečišćenje tla i smanjuje prinose usjeva [21]. Kroz dvije godine pratili su učinke navedenih

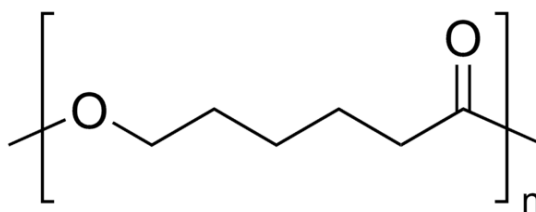
malčeva na dinamiku temperature tla i skladištenje vode, efikasnost korištenja vode i prinos krumpira, a i učinke njihovih ostataka na prinos riže. Učinci ovih malčeva nisu pokazali značajne razlike na prinos krumpira i učinkovitosti korištenja vode, no nakon žetve riže, preostalog biorazgradivog malča ostalo je u izuzetno sitnim količinama, te ti ostatci nisu uzrokovali gubitak prinosa riže. Osim toga, u istraživanju je naglašeno poboljšanje tla u pogledu gustoće tla, poroznosti i organskih tvari u usporedbi s tretmanom preostalog PE malča [21]. Sun-a i suradnici (2018) u svom istraživanju bavili su se biorazgradivim malčevima kao mogućnost zamjene PE malčeva [22]. Provedeno je šest tretmana od kojih četiri uključuju različite omjere škroba i PBAT-a, a druga dva su tretmani pomoću PE folije i bez folije. Ovim istraživanjem došlo je do saznanja da dodavanjem škroba PBAT-u dolazi do boljih svojstava malča i boljeg razvoja usjeva (slika 13.). S obzirom na PE foliju, biorazgradiva folija proizvela je slične učinke na temperaturu tla i režime vlažnosti tijekom ranijih faza, ali tijekom kasnijih faza ona je hladila tlo i održavala više dostupne vode u tlu, te je postigla bolji prihod usjeva [22].



Slika 13. Fotografije rasta usjeva na terenu različitih folija 60 dana nakon sjetve [22]

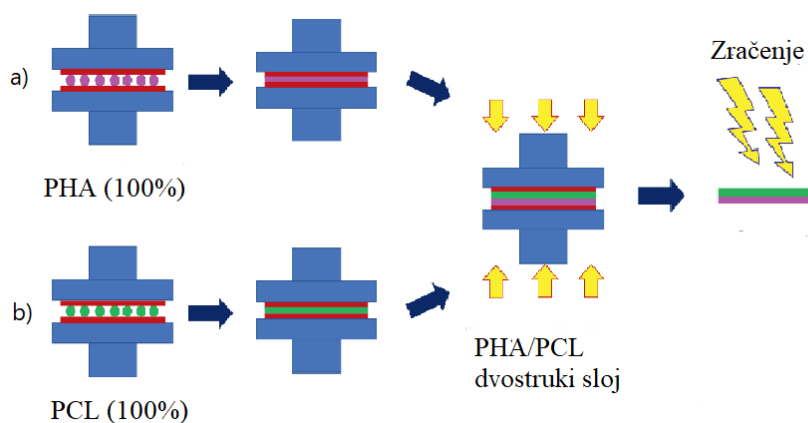
4.1.2. Poli(ϵ -kaprolakton) - PCL

PCL je alifatski, sintetički i termoplastični poliester dobiven iz petrokemijskih sirovina (slika 14.). Proizvodi se polimerizacijom otvaranjem prstena ϵ -kaprolaktona, koji se dobiva iz sirove nafte. Posjeduje esterske veze koje mikroorganizmi lako razgrađuju uz pomoć različitih enzima. Kemijska struktura PCL-a daje mu fleksibilnost, nisku temperaturu taljenja, promjenjivu viskoznost, te se može lako oblikovati, što ga čini dobrim potencijalnim materijalom za malčiranje. Međutim, PCL malčevi imaju lošiju otpornost na udarce i slabu otpornost na kidanje, te iako su biorazgradivi, brzina razgradnje je spora zbog čega se često miješa s drugim polimerima, poput škroba ili PHA, kako bi se formirale mješavine s poboljšanom biorazgradivošću. Primjena takvih mješavina na polju pokazala je obećavajuće rezultate. Uočeno je da ove folije pokazuju dobru razgradnju i imaju pozitivan utjecaj na rast i gustoću korijena [1].



Slika 14. Strukturna formula PCL-a

U svom radu Othmana, Selambakkannua i Seko (2022) pripremali su biorazgradive malč folije s dvostrukim slojem od polihidroksialkanoata (PHA) i PCL-a [23]. Glavni cilj istraživanja bio je priprema malča s boljom biorazgradivošću za klijanje sjemena riže. Za umrežavanje navedenih polimera korišteno je zračenje elektronskim snopom koje poboljšava mehanička svojstva, obradivost i toplinsku stabilnost. Uzorci su pripremljeni taljenjem i miješanjem kako bi se postigla homogena smjesa. Nakon toga uzorak se preša pri visokoj temperaturi kao bi se formirala folija, te na kraju umrežavanje (npr. elektronskim snopom). Umrežavanje pogoduje stvaranju kemijske veze između polimernih lanaca (slika 15.). Biorazgradivost pripremljene folije istraživana je provođenjem testa zakopavanja u tlo u realnim uvjetima. Istraživanje je pokazao da je dvostruki biorazgradivi malč zadovoljio većinu željenih svojstva, osim toplinske stabilnosti koja se narušila, što može biti posljedica umrežavanja radijacijom [23].

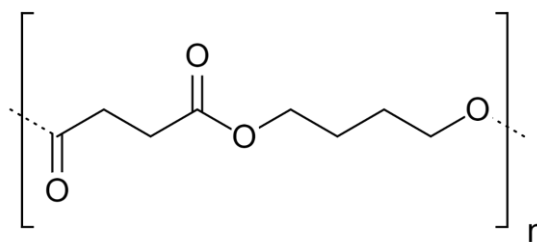


Slika 15. Priprema PHA/PCL dvoslojnog malča metodom vrućeg prešanja [23]

U svom istraživanju Cascone, D'Emilio i Buccellato (2008.) evaluirali su svojstva inovativnih malčeva, koje su izradili pomoću papirnatih listova presvučenih mješavinom PCL-a i PHA, kako bi im poboljšali svojstvo biorazgradivosti [24]. Provodili su se pokusi u laboratoriju i na terenu, unutar staklenika sa čeličnom konstrukcijom na eksperimentalnoj farmi. Svojstva navedene mješavine uspoređivala su se sa svojstvima polietilenske folije i golog tla. Tijekom pokusa pratili su utjecaj sunčevog zračenja, temperature zraka i relativne vlažnosti izvan i unutar staklenika. Zaključak istraživanja ustanovio je poboljšanje mehaničkih svojstva, toplinske stabilnosti, te veća efikasnost u kontroli korova mješavine u odnosu na PE foliju i bez folije. U laboratorijskim uvjetima pratilo se propadanje folija različitih materijala, te je zaključeno da mješavina PCL/PHA brže propada i mora se češće mijenjati, no ne ostavlja tragove mikroplastike u tlu u odnosu na PE folije [24].

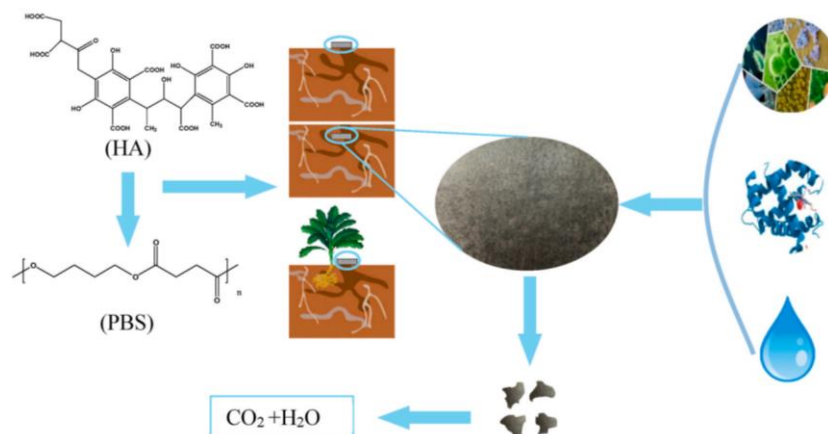
4.1.3. Poli(butilen-sukcinat) – PBS

PBS je termoplastični poliester (slika 16.), tj. sintetski polimer na bazi nafte koji posjeduje fizikalna i kemijska svojstva slična konvencionalnim sintetskim polimerima te se odlikuje dobrom toplinskom stabilnosti i izvrsnim mehaničkim svojstvima. PBS se sintetizira raznim procesima, uključujući kopolikondenzaciju te reaktivno i fizičko miješanje, što sve daje različita fizička svojstva konačnom proizvodu. Malčevi na bazi PBS-a imaju sposobnost kontroliranog otpuštanja i bolje učinkovitosti kada su ugrađeni s različitim kemijskim spojevima poput gnojiva ili herbicida. Kao i kod ostalih navedenih malčeva, karakteristike tla i vrsta prisutnih autohtonih mikroorganizama su odlučujući faktori u biorazgradnji malč folija na bazi PBS-a [1].



Slika 16. Strukturna formula PBS-a

Viši stupanj kristalnosti u polimeru smanjuje njegov potencijal za razgradnju enzimima ili mikroorganizmima. Da bi se prevladao taj problem, u polimer se dodaju amorfne domene stvaranjem mješavina s drugim materijalima. Međutim, za razliku od ostalih polimera kojima se većina svojstva poboljšavaju miješanjem s drugim polimerima, mješavine na bazi PBS-a često su nemješljive, što rezultira faznom separacijom koja uzrokuje slaba mehanička svojstva. Moguće je koristiti umreživače ili kompatibilizatore u mješavini, koji poboljšavaju svojstva miješanja faza, no dodavanjem umreživača ili kompatibilizatora može dovesti do usporavanja biorazgradivosti proizvoda. Stoga, primjena PBS mješavina kao malč folija ograničena je zbog visoke cijene proizvodnje, spore razgradnje, visokih troškova i neobnovljive prirode fosilnih goriva iz kojih dobivamo PBS. Song i suradnici (2021.) u svom su istraživanju pripremali kompozitni malč pripravljen mješavinom PBS-a i huminske kiseline (HA) kako bi analizirali njegova svojstva i utjecaj na tlo [25]. Istraživanje su provodili na usjevima salate. Proučavala su se svojstva i razgradivost malča u tri različita okolišna uvjeta. Malč je bila postavljen na tlo (izravna izloženost suncu), u tlu i u sjeni biljke. Praćenjem eksperimenta opazili su očitu razgradnju kompozitnog malča s vremenom, što se može potvrditi i po slabljenju njihovih mehaničkih svojstava poput vlačne čvrstoće, te lakšem izduženju pri lomu (slika 17.). Također je ustanovljeno da se najbrže razgrađuje u sjeni biljaka, onda u tlu, a najsporije kada je smješten na izravnu sunčevu svjetlost. Toplinska svojstva se nisu znatno mijenjala tijekom eksperimenta tj. položaj nije imao velikih utjecaja na toplinu. Efikasnost ovih malčeva proizlazi iz toga što se HA prvo apsorbira i razgrađuje kao mala molekularna supstanca u kompozitnom materijalu, što uzrokuje stvaranje šupljina u kompozitnom malču, te brzina razgradnje postaje brža, čvrstoća malča značajno se smanjuje, a brzina prijenosa vodene pare se povećava [25].

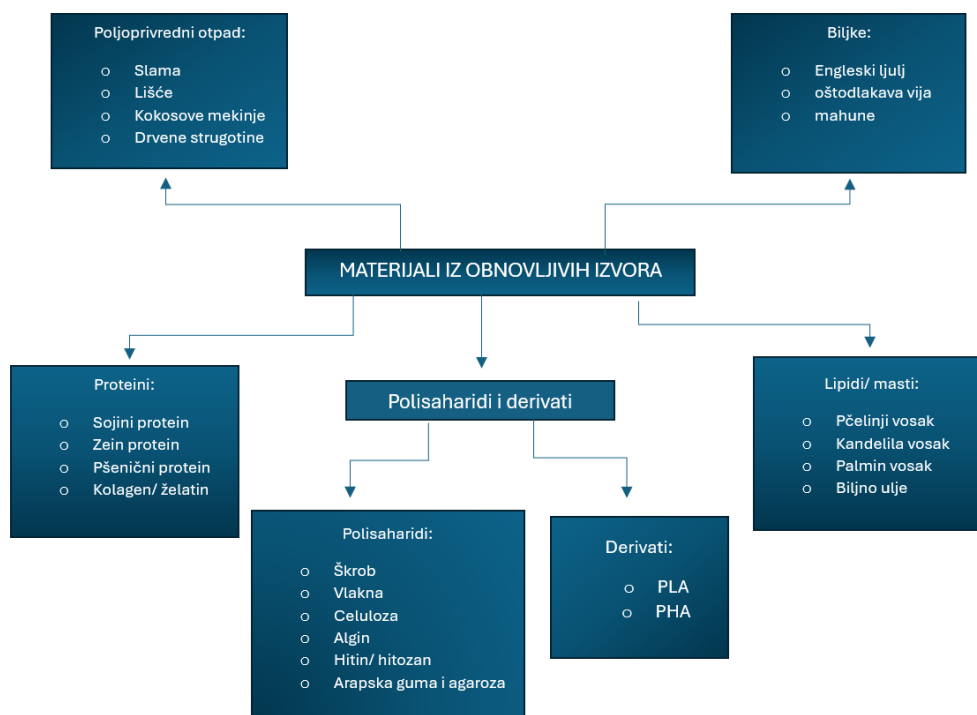


Slika 17. Razgradnja PBS/HA kompozitnog malča [25]

Ayu i suradnici u svom su istraživanju, tehnikom vrućeg prešanja, izradili biokompozitne malčeve mješavinom PBS-a i tapioki škroba, dodatno pojačanih vlaknima praznih voćnih grozdova (EFB) [26]. Postavljanjem tih malčeva na teren opazili su pogoršanje u vrijednosti čvrstoće s porastom udjela EFB-a, te povećanje sadržaja šupljina u materijalu, koji djeluju kao točke popuštanja i uzrokuju pucanje čime dolazi do oštećenja uzorka. Dodatkom EFB-a primijećena je i veća propusnost vodene pare, što omogućuje lakšu migraciju vode tijekom zalijevanja. Istraživanje je pokazalo da navedeni malčevi imaju jako dobru biorazgradivost, te kako nemaju značajnu promjenu toplinske stabilnosti, a troškovi za njihovu proizvodnju uspješno su smanjeni, te se smatraju adekvatnom zamjenom za sintetske malčeve [26].

4.2. Biorazgradivi polimeri za malčiranje iz obnovljivih izvora

Primjena materijala iz obnovljivih izvora za malčiranje može se podijeliti na izravnu i neizravnu primjenu. Izravna primjena odnosi se na izravno malčiranje živim biljkama ili poljoprivrednim otpadom, što uključuje slamu, lišće, drvene strugotine, kokosove mekinje i slično. Neizravna primjena odnosi se na biorazgradive folije za malčiranje proizvedene od biorazgradivih polimera dobivenih iz obnovljivih izvora (slika 18.) [27].



Slika 18. Podjela materijala iz obnovljivih izvora za izradu malčeva [27]

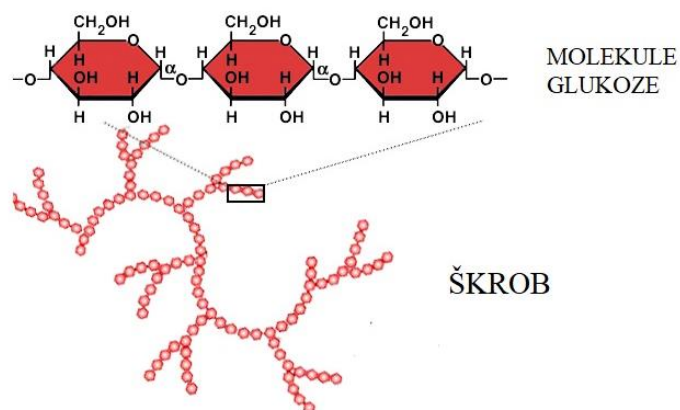
4.2.1. Polisaharidi i njihovi derivati

Polisaharidi su jedni od najzastupljenijih makromolekularnih kemikalija u prirodi. Među materijalima dobivenih iz obnovljivih izvora, polisaharidi su najviše korišteni za izradu malčeva [27]. Mogu se proizvoditi bakterijama ili prirodno postojati u biljkama i životinjama. Prirodno prisutni polisaharidi uključuju hitin, alginat, vlakna, škrob i celulozu. Ključne prednosti povezane s korištenjem ovih materijala za malčiranje su poboljšana biorazgradivost, netoksičnost, dostupnost i niska cijena. Specifični mikroorganizmi, najčešće bakterije, koriste ove sirovine kao izvor ugljika i proizvode polilaktičnu kiselinu i polihidroksialkanoat, kemijski sintetizirane poliesterske polimere [1].

4.2.1.1. Škrob

Škrob je glavni polisaharid za pohranu energije u biljkama i općenito se sastoji od lanaca amiloze i amilopektina (slika 19.) [1]. Amiloza je linearna i sastoji se od jedinica glukoze povezanih α -1,4 glikozidnim vezama, dok amilopektin ima grane koje se odvajaju od glavnog lanca. Glavni lanac se sastoji od jedinica glukoze povezanih α -1,4 glikozidnim vezama, dok su točke grananja povezane α -1,6 glikozidnim vezama [1]. Nalazi se u obliku granula u sjemenkama, korijenima i gomoljima. Ovisno o biljnom izvoru, može se sastojati i od drugih spojeva poput lipida, proteina i fosfatnih ili esterskih skupina u manjim količinama. Proporcija

amiloze i amilopektina utječe na svojstva škroba, te škrob s visokim udjelom amiloze proizvodi tvrde gelove i jače folije, dok škrob s visokim udjelom amilopektina proizvodi mekše gelove koji su stabilniji tijekom duljih razdoblja. Proporcija tih komponenti glavni je faktor koji pomaže u odabiru izvora škroba i njegove primjenjivosti. Škrob je jedan od najučestalijih i najjeftinijih polimera koji se može koristiti kao zamjena za plastiku, te se lako obrađuje i formira folije putem procesa želatinizacije, što ga čini dobrim materijalom za malčiranje. Međutim, ima lošu otpornost na vodu što dovodi do povećane razgradnje, te ima nisku elastičnu čvrstoću i visoku krhkost, što znači da se često trga tijekom rasprostiranja po polju. Jedan način za prevladavanje ovih problema je modificiranje ili miješanje škroba s drugim materijalima poput glikola, hitozana i PLA. Folije sintetizirane na ovaj način pokazale su bolju elastičnu čvrstoću, ali su skupe za proizvodnju i često su osjetljive na visoku vlažnost. Štoviše, mehanička svojstva ovih folija još uvijek nisu usporediva s plastičnim folijama za malčiranje, što ograničava njihovu potencijalnu upotrebu u poljoprivredi [27].

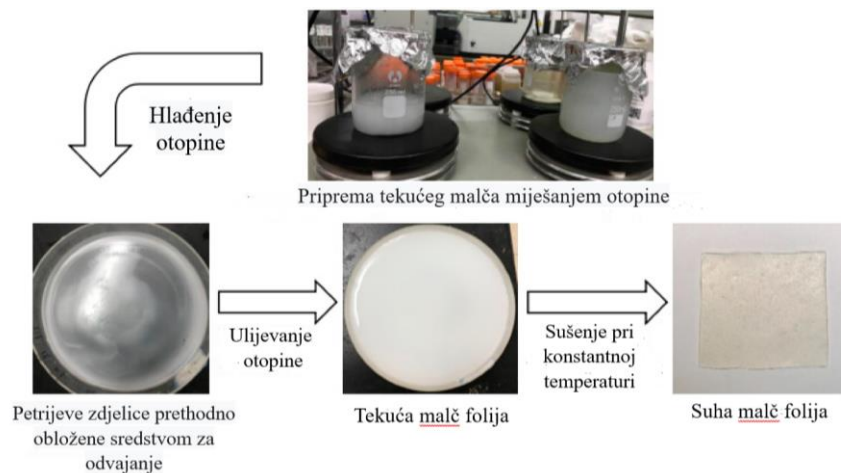


Slika 19. Strukturna formula škroba

Merino, Gutiérrez, Alvarez (2018.), u svom su radu proučavali biorazgradive malč folije na bazi škroba, kao pogodnu zamjenu PE malč folijama [28]. Potencijalne poljoprivredne malč folije proizvedene su fosforilacijom kukuruznog škroba, praćeno površinskom funkcionalizacijom s kitozanom. Modifikacija škroba provedena je na dva načina, mokrom kemijom putem metode vodene suspenzije praćene ekstrudiranjem, te reaktivnim ekstrudiranjem u jednom koraku. Željene folije su potom dobivene metodom vrućeg prešanja. Kako bi se procijenio potencijal ovih materijala provodili su toplinsku, mehaničku, barijernu i morfološku karakterizaciju folije. Ispitivane folije pokazuju odgovarajuća barijerna i toplinska svojstva, ali njihovo mehaničko ponašanje treba poboljšati. Također pokazuju niske, ali postojeće plastifikacijske učinke. Analiziranjem folija utvrdili su da ove folije ipak nisu

adekvatne za postizanje svojstava za poljoprivrednu uporabu, stoga je potrebno nastaviti raditi s ciljem poboljšanja svojstava škrobnih folija za ovu primjenu [28].

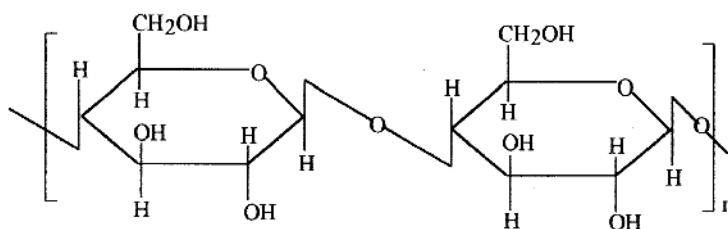
U svom radu Gao, Fu, Li i Jia (2022.), pripremali su biorazgradivi tekući malč pomoću prirodnih netoksičnih polimernih spojeva od kukuruznog škroba i natrijevog alginata (slika 20.) [29]. Test razgradivosti proveden je nakon što je folija tekućeg malča oblikovana lijevanjem, te sušena na zraku, nakon čega je zakopana u tlo na dubini od 10 cm. Uvjeti pripreme malča su optimizirani, te su analizirana mehanička svojstva malča i promjene u mikrobnoj zajednici u tlu tijekom razgradnje malča. Istraživanje je pokazalo da tekući malč na bazi kukuruznog škroba i natrijevog alginata pokazuje optimalna svojstva. Mehanička svojstva poput vlačne čvrstoće i izduženja pri prijelomu puno su bolja dodavanjem natrijevog alginata, te malih količina glicerola i limunske kiseline. Osim boljih mehaničkih svojstava, ova mješavina rezultira i gušćom strukturom malča zbog lakog povezivanja hidroksilne skupine iz škroba i karboksilne skupine iz natrijevog alginata. Ovim istraživanjem otkriveno je i da se tekući malč na bazi kukuruznog škroba i natrijevog alginata makroskopski potpuno razgradio u roku od 25 dana, a razgradnja malča povećala je sadržaj organske tvari u tlu [29].



Slika 20. Postupak pripreme folije na bazi modificiranog kukuruznog škroba i natrijevog alginata [29]

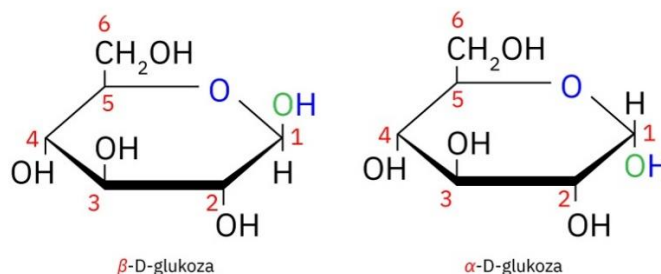
4.2.1.2. Celuloza

Celuloza je glavni strukturni sastojak staničnih stjenki biljaka i najzastupljeniji polisaharid u prirodi (slika 21.). To je linearni homopolimer sastavljen od D-glukoza povezanih β -1,4 glikozidnim vezama. Može se proizvoditi i s nizom mikroorganizama, uključujući uobičajene bakterije prisutne u tlu [27].



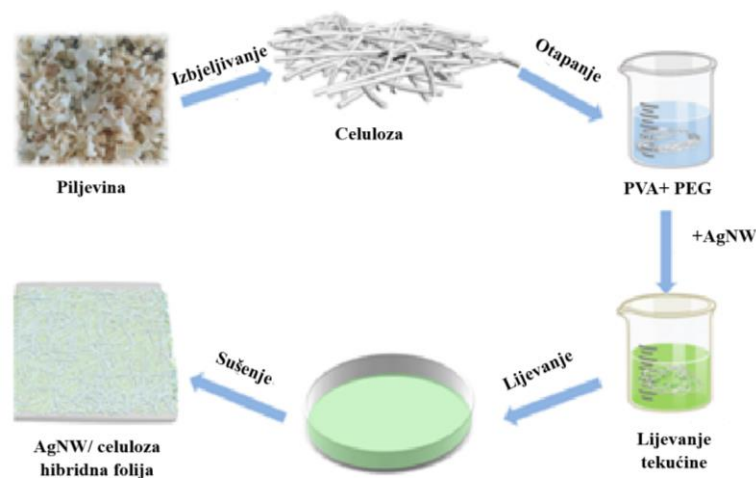
Slika 21. Strukturna formula celuloze

Prirodna celuloza postoji u dva oblika, D- α -glukoza i D- β -glukoza (slika 22.), ovisno o konfiguraciji na kiralnom središtu. α -glukoza je pretežno prisutna u biljkama, dok je β -glukoza oblik celuloze koju proizvode bakterije [1,27]. Razlikuju se u topivosti ovisno o tome kakav im je raspored vodikovih veza u molekuli. Bakterijska celuloza se preferira u odnosu na biljnu celulozu zbog veće dostupnosti te lakšeg procesa proizvodnje. Osim toga, bakterijska celuloza ima dobru biorazgradivost, čistoću, kapacitet zadržavanja vode, transparentnost, fleksibilnost i veću mehaničku čvrstoću, što je čini idealnim materijalom za zamjenu plastike u folijama za malčiranje. Malčevi celuloze mogu se modificirati kao kompozitne folije za otpuštanje hranjivih tvari dodavanjem gnojiva, te je zbog toga modificirana celuloza široko istraživana za primjenu u malčiranju. Glavni problem za komercijalnu proizvodnju su visoke cijene procesa proizvodnje malčeva [1].



Slika 22. Strukturne formule D- α -glukoze i D- β -glukoze

Yu i suradnici u svom su radu (2021.) pripremali biorazgradive poljoprivredne folije s prilagodljivim toplinsko-izolacijskim svojstvima za uzgoj usjeva u ekstremnim klimatskim uvjetima [30]. Biorazgradiva hibridna folija pripravljena je od biljne celuloze i modificiranih srebrnih nanovlakna (AgNW) (slika 23.). Korištenjem AgNW kao građevnog bloka, te PVA i PEG kao otapala za formiranje folije, dobije se struktura gdje je AgNW ravnomjerno raspoređen u trodimenzionalnoj mreži celuloze, tvoreći foliju koja može izdržati određenu vlačnu silu, te ima dobru toplinsku stabilnost. Istraživanje je pokazalo da dobivena hibridna folija AgNW celuloza ima izvrsnu toplinsku stabilnost, mehanička svojstva, izvrsnu električnu vodljivost, visoku prozirnost folije i visoku antibakterijsku aktivnost [30].

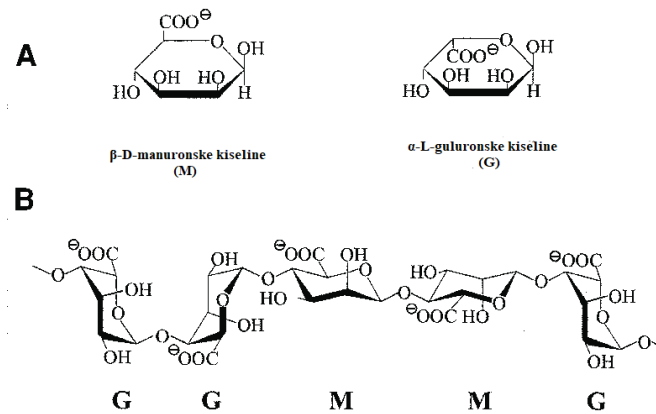


Slika 23. Izrada AgNW/celuloza hibridne folije [30]

4.2.1.3. Alginska kiselina(Algin)

Algin je alifatski, vodotopivi polimer koji se nalazi u staničnim stijenama smeđih algi (slika 24.). Kemijski se sastoji od β -D-manuronske kiseline (monomer M) i α -L-guluronske kiseline (monomer G). Raspored ovih dvaju monomera u lancu algina određuju njegova različita svojstva. Može tvoriti trodimenzionalne mreže u prisutnosti kationa, gdje kation djeluje kao umreživač koji povezuje lance algina iz G ostataka. Ovo svojstvo se koristi za proizvodnju gelova ili folija od algina, uglavnom s kalcijevim ionima. Alginatni malčevi proizvode se kao otopina natrijevog alginata koja se raspršuje na tlo, gdje se umrežuje pomoću prisutnih kalcijevih iona. Nakon što voda ispari, tanki sloj polimera pojavljuje se na površini tla koji funkcionira kao malč. Prirodni alginatni malčevi su kruti i lomljivi zbog opsežnih međumolekularnih interakcija, poboljšavaju rast biljaka, potiču bolje razvijanje korijenja i kvalitetu plodova, te snižavaju temperaturu tla što ih čini dobrom opcijom u vrućim klimatskim

zonama. Uz to su netoksični i biorazgradivi. Međutim, glavni problem s upotrebom alginatnih malčeva je njihova ovisnost o prisutnosti kalcijevih iona u tlu, jer se folije ne mogu proizvoditi u njihovoj odsutnosti. Nadalje, kruta struktura natrijevog alginata dovodi do pucanja i kidanja malč folija, što omogućava rast korova [27].



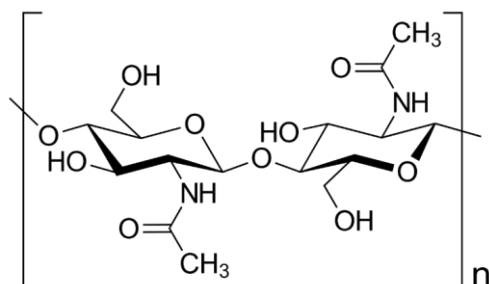
Slika 24. Strukturna formula alginске kiseline

U istraživanju Merino i suradnika (2021.) pripremljene su prskane suspenzije poljoprivrednog malča kombinacijom natrijevog alginata (NaAlg) i tri različite koncentracije mikročestica morski algi (0,5%; 1%; 2%) [31]. Parametri rasta i svojstva pripravljenog malča mjereni su na biljkama rajčice uzgajanim pod svakim tipom malča, uključujući i polietilenski malč kao kontrolni tretman. Tijekom eksperimenta, osim mjerenja temperature i vlažnosti tla, pratio se i utjecaj različitih tretmana malča na mikroorganizme u tlu. Dobiveni rezultati pokazali su da razvijeni materijali smanjuju temperaturu tla u usporedbi s PE malčem i golim tlom, omogućujući njihovo funkcioniranje vrućim klimatskim uvjetima i tijekom ljetne proizvodnje. Za razliku od PE malča, NaAlg modificirani malčevi pozitivno su utjecali na prisutnost mikroorganizama u tlu. Uz to, dobiveni rezultati pokazali su kako ovi malčevi pokazuju poboljšanu sposobnost u smislu visoke biomase i sadržaja klorofila, te se njihovim korištenjem uvelike smanjuje plastično onečišćenje [31]. Kako bi se riješio problem nedovoljne mehaničke čvrstoće malč folija na bazi alginata, Han i suradnici (2024.), proveli su istraživanje gdje su predstavili inovativni pristup korištenja strategije dvostruke mreže [32]. Dvostruka mreža sastoji se od alginatne mreže umrežene postupno oslobođenim kalcijevim ionima iz nanočestica kalcijevog karbonata i nano višeskalne vlaknaste mreže formirane mehaničkim ispreplitanjem i vodikovim vezama između mikrofibrila. Dobiveni rezultati pokazali su da pripremljene malč folije s dvostrukom mrežom pokazuju dobre karakteristike, s izvrsnom mehaničkom čvrstoćom, odličnom propusnošću vodene pare i biorazgradivošću. Višeskalna

vlakna, zbog odličnih svojstava, predstavljaju novi pristup za pripremu i ojačanje materijala zbog visokog prinosa, niske potrošnje energije, jednostavnog postupka pripreme i dobre kompatibilnosti s drugim polimerima [32].

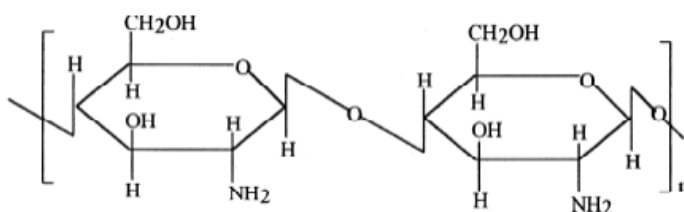
4.2.1.4. Hitin/ hitozan

Hitin se prirodno nalazi u staničnim stijenkama gljiva i kvasaca, te u egzoskeletu člankonožaca [1]. Hitin (slika 25.) se sastoji od D-glukozamina i N-acetil-D-glukozamina koji su međusobno povezani [27].



Slika 25. Strukturna formula hitina

Hitozan (slika 26.) je proizvod deacetilacije hitina. To je drugi najzastupljeniji biološki polisaharid u prirodi. Hitozan je pogodan materijal za izradu malčeva jer potiče rast biljaka doprinoseći hranjivim tvarima u tlu, te poboljšava stopu rasta i kvalitetu biljaka. Punjenjem ovih malčeva s fungicidima, dobivamo malčeve koji štite biljke od gljivičnih bolesti. Međutim, folije od čistog hitozana mogu biti krhke zbog niske fluidnosti linearnih lanaca, što se može popraviti dodavanjem plastifikatora, čime dolazi do poboljšavanja fleksibilnosti i fluidnosti hitozana. Uporabom ovih malčeva dolazi i do utjecaja na temperaturu tla, povećavajući je tijekom dana i snižavajući je noću, što ima negativan utjecaj na rast biljaka. Osim navedenih nedostataka, proizvodnja hitozana je također vrlo skup proces [27].



Slika 26. Strukturna formula hitozana

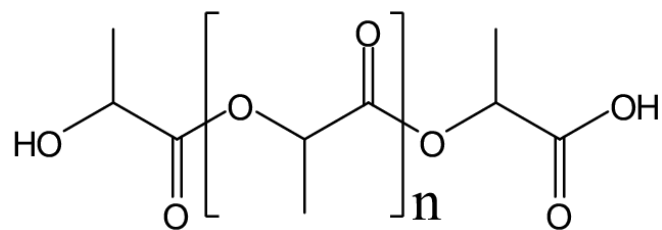
U istraživanju Ze i suradnika (2023.) fokus je stavljen na biorazgradive malč folije koje će biti pogodne za suzbijanje truleži korijena soje, što je posljednjih godina postao velik problem za usjeve soje [33]. Pripremljene su tri biorazgradive malč folije od karboksimetil hitozana (CMCS) i polivinil alkohola (PVA), u koje je dodan i himeksazol (HML), koji se koristi kao sistemski fungicid za tlo i sjeme za suzbijanje bolesti u raznim biljkama. Mehanička, vodonepropusna i optička svojstva uspoređena su između različitih folija, a rezultati su pokazali da su pripremljene malč folije imale bolje vlačne osobine, niži sadržaj vode i manju topljivost u vodi, dok su svojstva vodonepropusnosti bila znatno poboljšana nego kod malč folija pripremljenih od samo hitozana. Pripremljeni malč također je imao bolji prijenos svjetlosti od komercijalnih malčeva. Istraživanje je pokazalo kako su navedeni malčevi učinkoviti za kontrolu truleži korijena soje, dok je razgradnja dosegla čak 58% nakon 7 dana ukopavanja u tlo, a smrtnost glista bila je znatno niža nego kod komercijalnih malčeva, to ukazuje na njihovu biosigurnost [33].

Folije od hitozana i škroba koje se koriste u poljoprivredi kao malč folije, često su imale loša mehanička svojstva i lako su pucale. U svome radu Sun i suradnici (2019.) pokušali su pripremiti malč folije od hitozana i škroba kod kojih neće doći do pucanja [34]. Pripremljene su mješovite folije hitozana i škroba lijevanjem u različitim omjerima, različitim komponentama plastifikatora i različitim omjera plastifikatora. U istraživanju je provedena rendgenska difrakcija (XRD) kako bi se odredila atomska i molekularna struktura kristala. Istraživanje je otkrilo da je plastificiranje škroba, plastificiranje hitozana ili koplastificiranje škroba i hitozana značajno utječe na mehanička svojstva folija. Mehanička svojstva folija povezana su s njihovom kristalnošću. Što je kristalnost bila viša, to je prekidno istezanje bilo veće. Folija pripremljena miješanjem hitozana plastificiranog s 10% glicerola i 0,94% etilen glikola sa škrobom u omjeru 1:0,6 imala je najveće prekidno istezanje, dobru vlačnu čvrstoću, propusnost vodene pare i propusnost svjetla [34].

4.2.1.5. Poli(mliječna kiselina) – PLA

PLA je vrsta biorazgradivog polimera koja se proizvodi mikroorganizmima koji formiraju mliječnu kiselinu (slika 27.) [27]. Može se proizvoditi korištenjem obnovljivih resursa kao supstrata za mikroorganizme poput kukuruza, škroba od šećerne repe i drugih poljoprivrednih proizvoda. Komercijalno dostupna PLA obično je kopolimer poli L-laktične kiseline i poli D-laktične kiseline. Monomeri se proizvode bakterijama, a polimer putem sintetskog procesa koji obično uključuje polimerizaciju otvaranja prstena i polikondenzaciju.

Omjer ovih dvaju polimera utječe na fizička svojstva PLA, uključujući temperaturu taljenja, kristalnost i molekularnu masu [1]. PLA ima dobru termoplastičnost, biokompatibilnost i stabilnost što omogućava širok raspon primjena [27]. Malčevi na bazi PLA mogu djelovati kao sustavi s kontroliranim oslobađanjem koji omogućuju oslobađanje kemijskih spojeva ugrađenih u foliju tijekom vremena, kako bi se poboljšao rast biljaka, a istovremeno spriječilo ispiranje tih spojeva [1]. Međutim, kao malč folija, krhkost je jedina mana koja smanjuje njezinu učinkovitost. Miješanje s fleksibilnim razgradivim polimerima, prirodnim vlaknima i anorganskim punilima je važan način za poboljšanje mehaničkih svojstava PLA folija. Međutim, formiranje ovih smjesa je izazovno i teško [27].

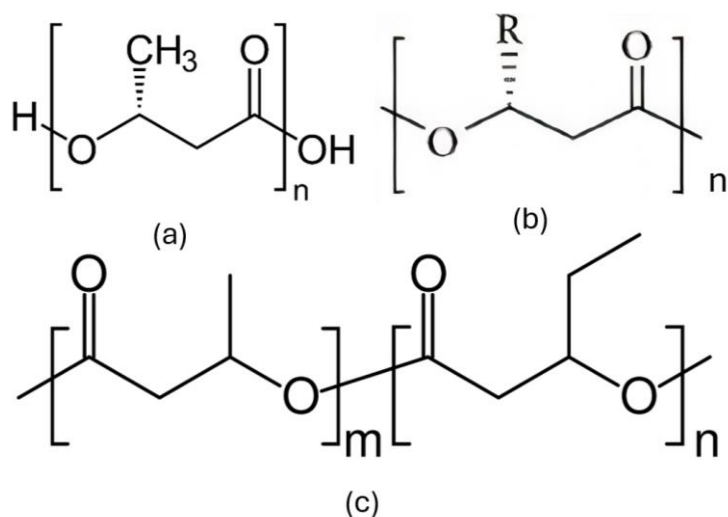


Slika 27. Strukturna formula PLA

U svom istraživanju Menossi i suradnice (2023.) proučavale su nove mješavine na bazi kukuruznog škroba (CS), termoplastičnog škroba (TPS), polimljične kiseline (PLA) i poli(ϵ -kapolaktona) (PCL), koje su razvijene kako bi se procijenila njihova izvedba kao poljoprivredna malč folija [35]. Uzorci mješavina pripremljeni su koristeći Brabender miješalicu, te su postavljeni na usjeve rajčice, gdje su im se pratila svojstva. Istraženi su utjecaji PCL-a na konačne mikroskopske i makroskopske osobine PLA/CS i PLA/TPS s različitim sadržajem PCL-a. Proučavane su strukturne, morfološke, toplinske, reološke, mehaničke osobine, kao i biorazgradivost i svojstva interakcije s vodom. Dobiveni rezultati pokazali su da je rast rajčice imao pozitivan učinak upotrebom mješavina na bazi PLA/CS i PLA/TPS kao biorazgradivih malčeva. Svojstva primijenjenih folija slična su malčevima od polietilena niske gustoće (LDPE), posebno u pogledu temperature i zadržavanja vode, smanjenju rasta korova, te sadržaja klorofila [35].

4.2.1.6. Polihidroksialkanoat – PHA

PHA (slika 28.) je poliester koji mogu sintetizirati različiti mikroorganizmi u citoplazmi pod uvjetima obilnog izvora ugljika i nedostatka drugih hranjivih elemenata (kao što su sumpor, fosfor, dušik itd.) [27]. PHA granule koje se dobiju sintezom, razlikuju se u svom sadržaju i rasporedu lanaca ovisno o mikroorganizmu koji se koristi za proizvodnju. Prisustvo različitih funkcionalnih grupa na monomernim jedinicama koristi se kao sustav klasifikacije za vrste PHA. Izvor ugljika korišten za proizvodnju, uvjeti proces fermentacije, kao i naknadni procesi korišteni za pročišćavanje su drugi čimbenici koji utječu na strukturu i sastav polimera [1]. Poznato je više od 150 različitih PHA, temeljeno na kombinaciji monomernih jedinica koje čine lanac [27]. Najčešći i najpoznatiji PHA su poli 3-hidroksibutirat (PHB) i poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat), (PHBV). PHA, sa svojom strukturnom raznolikošću, obnovljivošću sirovina i biorazgradivošću, predstavlja potencijalnu alternativu tradicionalnim plastikama [1]. Ipak, unatoč svim prednostima PHA ima slabu toplinsku stabilnost, uski prozor obrade i visoke troškove, što otežava izravnu zamjenu polimernih materijala na bazi nafte. Isto tako, mehanička svojstva PHA ne podržavaju njihovu upotrebu kao malčeva [18]. Međutim, miješanjem različitih PHA zajedno ili s drugim polimerima poboljšava se njihova mehanička čvrstoća [27].



Slika 28. Strukturne formule: (a) PHA, (b) PHB i (c) PHBV

Wang, Tian, Zhou (2021.) istraživali su ponašanje razgradnje folija od mješavine PBAT-a i PHA, jer se većina biorazgradivih polimera razgrađuje prebrzo da bi zadovoljila potrebu trajnosti malč folija [36]. Biorazgradive malč folije od PBAT/PHA pripremljene su sa ili bez stabilizatora putem procesa ekstruzije s dvostrukim vijkom. U mješavine dodajemo

stabilizatore kako bi im se pružila zaštita tijekom termičke obrade i starenja na poljoprivrednim površinama. Proces razgradnje folija sustavno je proučavan pomoću testova ubrzanog starenja (AAT) i testova starenja u tlu (SAT). Nakon dodavanja UV stabilizatora ili antioksidansa u mješavinu malč folije došlo je do značajnog poboljšanja očuvanja mehaničkih svojstava folija pod oba uvjeta, AAT i SAT. Istraživanje je pokazalo smanjenje u očuvanju mehaničkih svojstava PBAT/PHA mješavine bez stabilizatora, no dodavanjem UV stabilizatora postiglo se znatno poboljšanje mehaničkih svojstava i toplinske stabilnosti. Površinska morfologija PBAT/PHA folije bez aditiva pokazala je evoluciju fazne razgradnje koja je naposljetku dovela do stvaranja velikih oštećenja na površini folije, dok je dodavanje UV stabilizatora učinkovito odgodilo takva oštećenja uzrokovana razgradnjom [36].

4.2.2. Lipidi

Prirodni lipidi, uključujući spojeve poput ugljikovodika, estera, slobodnih kiselina, kiselinskih poliestera i neidentificiranih spojeva, predstavljaju raznoliku grupu materijala s velikim potencijalom za primjenu u proizvodnji biorazgradivih folija. U ovu skupinu ubrajaju se hidrogenizirane masti, ulja, masne kiseline i voskovi, koji su poznati po svojoj biorazgradivosti. Međutim, hidrofobna priroda lipida predstavlja izazov u pripremi i rukovanju folijama od čistih lipida, što ograničava njihovu upotrebu u aplikacijama koje zahtijevaju visoku otpornost na vlagu i odgovarajuća mehanička svojstva. Vosak, kao jedan od ključnih predstavnika lipidne skupine, često se koristi za poboljšanje otpornosti folija na vodu. Kombiniranjem ili premazivanjem voskom, može se postići bolja otpornost na vodu, što je osobito korisno u primjenama gdje je važna zaštita od vlage. Folije izrađene od kandelila voska i pčelinjeg voska, na primjer, pokazuju bolju propusnost za vodenu paru u usporedbi s većinom konvencionalnih plastičnih folija. Ipak, iako su ove folije ekološki prihvatljivije, njihova mehanička svojstva su često neadekvatna, što znači da su skloni pucanju, lomljenju ili rastezanju pod naprežanjem. Biljna ulja, poput sojinog, suncokretovog i repičinog ulja, predstavljaju jeftine prirodne materijale s visokim stupnjem biorazgradivosti, što ih čini atraktivnim za upotrebu u proizvodnji biorazgradivih folija. Ova ulja imaju značajnu ulogu u smanjenju ovisnosti o fosilnim gorivima i sintetskim polimerima. U procesu proizvodnje biorazgradivih folija, biljna ulja mogu se koristiti kao plastifikatori ili kao osnova za sintezu novih polimernih materijala. Unatoč tome, njihova primjena često zahtijeva modifikaciju kako bi se poboljšala mehanička svojstva i kompatibilnost s drugim polimerima. Dodatna istraživanja usmjerena na poboljšanje svojstava lipidnih folija uključuju miješanje lipida s drugim biopolimerima poput proteina i polisaharida. Ova kombinacija može rezultirati

folijama s boljim mehaničkim svojstvima, većom otpornošću na vlagu i povećanom biorazgradivošću. Na primjer, mješavine lipida s proteinima iz sirutke ili soje mogu proizvesti folije s poboljšanom čvrstoćom i elastičnošću, dok dodavanje polisaharida poput celuloze može dodatno poboljšati mehaničku stabilnost i smanjiti propusnost za vodu. U zaključku, iako prirodni lipidi imaju velik potencijal u proizvodnji biorazgradivih folija, njihova primjena je još uvijek ograničena zbog izazova u pripremi i poboljšanju mehaničkih svojstava. Kroz daljnja istraživanja i razvoj, moguće je optimizirati upotrebu lipidnih materijala, čime bi se mogla značajno povećati njihova primjena u industriji, smanjujući tako negativan utjecaj na okoliš.

4.2.3. Proteini

Proteini, koji se mogu dobiti putem mikrobnih stanica ili ekstrakcijom iz biljaka i životinja, predstavljaju potencijalno održiv izvor za proizvodnju biorazgradivih folija. Ovi proteini se lako razgrađuju u okolišu pomoću bakterija i gljivica, što ih čini ekološki prihvatljivim. Međutim, unatoč njihovoj biorazgradivosti i dostupnosti, folije izrađene od proteina kao što su sojin protein, Zein protein, pšenični protein, kolagen i želatina suočavaju se s ozbiljnim izazovima u pogledu njihove učinkovitosti kao malč folije [1]. Jedan od ključnih problema s proteinima je njihova visoka osjetljivost na vodu, što značajno smanjuje učinkovitost folija u praktičnim primjenama. Folije od sojinog proteina, na primjer, iako su jeftine, obilne i biorazgradive, pate od loše mehaničke čvrstoće i visoke osjetljivosti na vlagu. Ova osjetljivost rezultira niskom otpornošću na vodu, što ograničava njihovu primjenu u uvjetima gdje je vlaga prisutna, kao što je u poljoprivrednim primjenama. Kako bi se poboljšala svojstva folija od sojinog proteina, istraživači su razvili nekoliko metoda, uključujući dodavanje kemijskih sredstava, tretman zračenjem, kemijsku blok kopolimerizaciju i pripremu smjesa s drugim polimerima. Zein, biljni protein bogat glutaminom, također pokazuje potencijal za primjenu u proizvodnji biorazgradivih folija. Međutim, poput sojinog proteina, folije od Zeina pate od loših mehaničkih svojstava i niske otpornosti na vodu. Ova ograničenja znače da Zein folije imaju ograničenu primjenu, osobito u uvjetima visoke vlage. Pokušaji poboljšanja ovih svojstava uključuju modifikaciju proteina i kombiniranje s drugim materijalima kako bi se povećala otpornost na vlagu i poboljšala mehanička stabilnost. Pšenični gluten, koji se dobiva ispiranjem pšeničnog brašna kako bi se uklonile čestice škroba, sadrži rezervne proteine pšenice, te manje količine škroba, polisaharida, lipida i minerala. Iako je pšenični gluten biorazgradiv i može se koristiti za proizvodnju folija, te folije također pokazuju slabu otpornost na vodu, što ih čini manje pogodnima za malčiranje. Njihova glavna mana, kao i kod drugih

proteinskih folija, je loša barijera protiv vodene pare, što rezultira smanjenom funkcionalnošću u uvjetima gdje je prisutna vlaga. Unatoč ovim izazovima, istraživanja u području proteinskih folija nastavljaju se, s ciljem poboljšanja njihovih svojstava i proširenja njihove primjene. Nove tehnike modifikacije, poput kombiniranja proteina s drugim polimerima, unakrsnog povezivanja i nanočestica, pokazale su obećavajuće rezultate u poboljšanju mehaničke čvrstoće i otpornosti na vodu. Daljnji razvoj ovih tehnika može dovesti do stvaranja proteinskih folija koje su praktične i učinkovite u širokom spektru primjena, uključujući poljoprivredu, gdje bi mogle pružiti ekološki prihvatljivu alternativu sintetičkim materijalima. Pored toga, integracija proteina s drugim biopolimerima, poput polisaharida ili lipida, može dodatno unaprijediti njihovu otpornost na vlagu i mehaničku stabilnost, čime bi se povećala njihova praktična primjena. Na primjer, kombinacija sojinog proteina s pektinom ili celulozom mogla bi stvoriti folije koje bolje odolijevaju vlazi, dok dodatak lipida može poboljšati vodootpornost. Ova područja istraživanja otvaraju nove mogućnosti za razvoj biorazgradivih malč folija koje zadovoljavaju sve strože zahtjeve za zaštitu okoliša i održivu poljoprivredu [27].

5. ZAKLJUČAK

Biorazgradivi polimeri igraju ključnu ulogu u očuvanju okoliša i pronalaze sve širu primjenu u različitim industrijama, uključujući medicinu, farmaciju i poljoprivredu. Ovi polimeri, dobiveni iz obnovljivih izvora, potpuno se razgrađuju, što ih čini sve poželjnijim rješenjem u zamjeni sintetskih materijala. Korištenje biorazgradivih polimera za izradu malč folija značajno smanjuje onečišćenje tla i toksičnost, pružajući održiviji pristup poljoprivredi. Iako je tema biorazgradivih polimera za malč folije relativno nova, brojna istraživanja potvrđuju njihovu učinkovitost kao održivu alternativu sintetskim polimerima. Biorazgradivi materijali za malč folije mogu se dobiti iz fosilnih goriva ili obnovljivih izvora. Polimeri poput PBAT-a, PCL-a i PBS-a, dobiveni iz fosilnih goriva, pokazuju potencijal kao zamjena za sintetske polimere, ali zbog slabijih mehaničkih svojstava često zahtijevaju dodatke aditiva ili miješanje s drugim polimerima kako bi se poboljšala njihova otpornost. S druge strane, polisaharidi iz obnovljivih izvora, poput škroba i alginske kiseline, ističu se kao najperspektivniji materijali zbog svoje pristupačnosti, biorazgradivosti i netoksičnosti. Iako lipidi i proteini također posjeduju visoku biorazgradivost, trenutna istraživanja još uvijek nisu dovela do njihovog optimalnog korištenja u ovoj primjeni.

Zaključno, iako se biorazgradivi polimeri već naširoko koriste, njihova svojstva i dalje se istražuju i usavršavaju kako bi se postigli optimalni rezultati u poljoprivredi i osigurala što veća zaštita okoliša. Potencijal ovih materijala leži u njihovoj sposobnosti da istovremeno podrže održiv razvoj i smanje negativan utjecaj na planet.

6. LITERATURA

- [1] Mansoor, Z.; Tchuenbou Magaia, F.; Kowalczyk, M.; Adamus, G.; Manning, G.; Parati, M.; Radecka, I.; Khan, H. Polymers Use as Mulch Films in Agriculture: A Review of History, Problems and Current Trends. *Polymers* 14 (2022), 5062.
- [2]<https://www.agroklub.com/vocarstvo/koje-su-prednosti-a-koji-nedostaci-malciranja-vocnjaka/94049/> (preuzeto 27.08.2024)
- [3] Sinkeviciene A.; Jodaugiene D.; Pupaliene R.; Urboniene M. The influence of organic mulches on soil properties and crop yield. *Agronomy Research* 7 (2009), 485–491.
- [4] Divya V.; Sarkar N. Plastic Mulch Pollution and Introduction of Biodegradable Plastic Mulches: A Review. *Agricultural Reviews* 40 (2019), 314-318.
- [5] <https://www.greenlivinganswers.com/recycling/glass-mulch/> (preuzeto 07.08.2024)
- [6] Doppalapudia S.; Jaina A.; Khana W.; Dombb A. Biodegradable Polymers: an Overview. *Polymers for Advanced Technologies* 25 (2014), 427–435.
- [7] Sun Y.; Yang C.; Liang H.; Zhang S.; Zhang R.; Dong Y.; Tanveer SK.; Hai J. Health risk analysis of microplastics in soil in the 21st century: A scientometrics review. *Frontiers in Environmental Science* 10 (2022), 976237.
- [8] <https://www.european-bioplastics.org/new-eu-standard-for-biodegradable-mulch-films-in-agriculture-published/> (preuzeto 13.08.2024)
- [9][https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=PI_COM:C\(2024\)5113](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=PI_COM:C(2024)5113) (preuzeto 13.08.2024)
- [10] Silva R.; Marques C.; Arruda T.; Teixeira S.; Oliveira T. Biodegradation of Polymers: Stages, Measurement, Standards and Prospects. *Macromolecules* 3 (2023), 371–399.
- [11] <https://www.britannica.com/technology/biodegradability> (preuzeto 21.05.2024)
- [12] Chinaglia S.; Tosin M.; Degli-Innocenti F. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. *Polymer Degradation and Stability* 142, (2017), 237–244.
- [13] Horvat N.; Ng F. Tertiary Polymer Recycling: Study of Polyethylene Thermolysis as a First Step to Synthetic Diesel Fuel. *Fuel* 78 (1999), 459–470.
- [14] Latos-Brozio M.; Masek A. The Application of (+)-Catechin and Polydatin as Functional Additives for Biodegradable Polyesters. *International Journal of Molecular Sciences* 21 (2020), 414–414.
- [15] Allsopp, D.; Seal K.J.; Gaylarde C.C. *Introduction to Biodeterioration: Second edition.* Cambridge University Press, 2004.
- [16] Khan, D.; Ali, S.A. On the Novel Process of Pristine Microplastic: Bio-fragmentation by Zebrafish (*Danio rerio*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 84, (2023), 299-306.

- [17] Doukani K.; Boukirat D.; Boumezrag A.; Bouhenni H. Fundamentals of Biodegradation Process. 2023, 57-83.
- [18] Ahmed T.; Shahid M.; Azeem F.; Rasul I.; Shah A. A.; Noman M.; Hameed A.; Manzoor N.; Manzoor I.; Muhammad S. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018), 7287–7298.
- [19] Campanale, C.; Galafassi, S.; Di Pippo, F.; Pojar I.; Massarelli, C.; Uricchio V. F. A critical review of biodegradable plastic mulch films in agriculture: Definitions, scientific background and potential impacts, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 170 (2023), 117391.
- [20] Flaris, V.; Singh G. Recent developments in biopolymers. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 15 (2009), 1–11.
- [21] Gao X.; Xie D.; Yang C. Effects of a PLA/PBAT biodegradable film mulch as a replacement of polyethylene film and their residues on crop and soil environment. *Agricultural Water Management* 255 (2021), 107053.
- [22] Sun T.; Geng L.; Tang-Yuan N.; Zhi-Meng Z.; Qing-Hua M.; Lal R. Suitability of mulching with biodegradable film to moderate soil temperature and moisture and to increase photosynthesis and yield in peanut. *Agricultural Water Management* 203 (2018), 1-9.
- [23] Othman N.A.F.; Selambakkannu S.; Seko N. Biodegradable dual-layer Polyhydroxyalkanoate (PHA)/ Polycaprolactone (PCL) mulch film for agriculture: Preparation and characterization. *Energy Nexus* 8 (2022), 100137.
- [24] Cascone G.; D’Emilio A.; Buccellato E. New Biodegradable Materials for Greenhouse Soil Mulching, *Acta Horticulturae* 801 (2008), 283-290.
- [25] Song J.; Dou Y.; Niu Y.; Ning H. Properties of HA/PBS biodegradable film and evaluation of its influence on the growth of vegetables. *Polymer Testing* 95 (2021), 107137.
- [26] Ayu R.S.; Abdan K.; Harmaen A.S.; Zaman K.; Nurrazi N.M.; Tawakkal I.; Lee C.H. Effect of Empty Fruit Brunch reinforcement in PolyButyleneSuccinate/Modified Tapioca Starch blend for Agricultural Mulch Films. *Scientific Reports* 10 (2020), 1166.
- [27] Yang Y.; Li P.; Jiao J.; Yang Z.; Lv M.; Li Y.; Zhou C.; Wang C.; He Z.; Liu Y.; Song S. Renewable Sourced Biodegradable Mulches and Their Environment Impact. *Scientia Horticulturae* 268 (2020), 109375.
- [28] Merino D.; Gutiérrez T.J.; Alvarez V.A. Potential Agricultural Mulch Films Based on Native and Phosphorylated Corn Starch With and Without Surface Functionalization with Chitosan. *Journal of Polymers and the Environment* 27 (2018), 97-105.
- [29] Gao X.; Fu C.; Li M.; Qi X.; Jia X. Effects of Biodegradation of Corn-Starch–Sodium-Alginate-Based Liquid Mulch Film on Soil Microbial Functions. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19 (2022), 8631.

- [30] Yu C.; Yang S.; Qiu Z.; Li Y.; Qiu F.; Zhang T. Fabrication of Flexible AgNW/Cellulose Hybrid Film with Heat Preservation and Antibacterial Properties for Agriculture Application. *Cellulose* 28 (2021), 8693–8704.
- [31] Merino D.; Salcedo M.; Mansilla A.; Casalongué C.; Alvarez V. Development of Sprayable Sodium Alginate-Seaweed Agricultural Mulches with Nutritional Benefits for Substrates and Plants. *Waste and Biomass Valorization* 12 (2021), 6035-6043.
- [32] Han Q.; Wang Y.; Wang H.; Zhou T.; Song Z.; Yu D.; Liu X.; Liu W.; Ge S. Fabrication and Evaluation of an Alginate-Based Dual Network Mulch Film Reinforced with Multiscale Cellulose Fibers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 12 (2024), 2120-2129.
- [33] Lv Z.; Meng X.; Sun S.; Jiang T.; Zhang S.; Feng J. Biodegradable Carboxymethyl Chitosan/ Polyvinyl Alcohol Hymexazol-Loaded Mulch Film for Soybean Root Rot Control. *Agronomy* 13 (2023), 2205.
- [34] Sun K.; Li F.; Li J.; Li J.; Zhang C.; Chen S.; Sunab X.; Cuiab J. Optimisation of Compatibility for Improving Elongation at Break of Chitosan/Starch Films. *RSC Advances* 9 (2023), 24451–24459.
- [35] Menossi M.; Salcedo F.; Rivili N.; Nicolini A.; Alvarez V.; Luduena L. Biodegradable Mulch Films Based on Starch/Poly (Lactic Acid)/Poly (ϵ -Caprolactone) Ternary Blends. *Journal of Polymers and the Environment* 31 (2022), 2114–2137.
- [36] Wang J.; Tian Y.; Zhou B. Degradation and Stabilization of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate)/Polyhydroxyalkanoate Biodegradable Mulch Films under Different Aging Tests. *Journal of Polymers and the Environment* 30 (2021), 1366–1379.