

Razgradnja biomaterijala u okolišu

Badurina-Petričević, Amadea

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:149:076762>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-03**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Amadea Badurina Petričević

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Amadea Badurina Petričević

RAZGRADNJA BIOMATERIJALA U OKOLIŠU

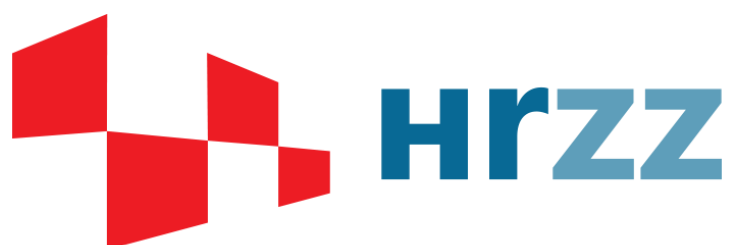
ZAVRŠNI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Članovi ispitnog povjerenstva:

- 1. doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić**
- 2. dr. sc. Lidija Furač, viši predavač**
- 3. dr. sc. Matija Cvetnić, poslijedoktorand**

Zagreb, rujan 2020.



Ovaj završni rad je izrađen u sklopu projekta „Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike“ (IP-2019-04-9661) Hrvatske zaklade za znanost na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvala

Zahvaljujem mentorici doc. dr.sc. Dajani Kučić Grgić na vodstvu, pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade ovog završnog rada.

Hvala mami i tati, bratu i cijeloj obitelji, na ljubavi i podršci u svakom trenutku mog školovanja i života.

Hvala prijateljima.

SAŽETAK

Polimeri su tvari nastale međusobnim povezivanjem malih molekulskih jedinki tj. monomera, koje se određenim pravilom ponavljaju i čine velike molekule - makromolekule. Polimeri se proizvode od sirovina dobivenih iz naftnih, neobnovljivih izvora ili bioloških, obnovljivih izvora. Polimerni materijali široko se primjenjuju, velik dio njih nije biorazgradiv i nagomilava se u okolišu što predstavlja veliki problem današnjice. Danas se ulažu veliki naponi u pronalaženje polimernih materijala koji se, nakon uporabe, u kontroliranim uvjetima mogu razgraditi kroz nekoliko tjedana, a produkti razgradnje nisu štetni za okoliš. Biorazgradljivi materijali su ekološki prihvatljiva alternativa za konvencionalne polimerne materijale koji nisu biorazgradljivi. Biorazgradljivi polimerni materijali nalaze široku primjenu u različitim djelatnostima, poljoprivredi, farmaciji, medicini, a često se koriste i kao ambalažni materijali. Biorazgradljivi polimerni materijali mogu se podijeliti s obzirom na kemijski sastav, podrijetlo i način dobivanja, metodu prerade, ekonomsku važnost, primjenu itd., a okarakterizirani su svojim fizikalnim, mehaničkim i kemijskim svojstvima. Biorazgradljivi materijali mogu se razgraditi primjenom fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških procesa. U današnje vrijeme sve češće se primjenjuje razgradnja biorazgradljivih polimernih materijala procesom kompostiranja, koji je ekonomski i ekološki prihvatljiv proces. U ovom radu daje se literaturni pregled vezan uz biorazgradljive polimerne materijale kao i mogućnosti njihove obrade.

Ključne riječi: Biorazgradljivi polimerni materijali; Biorazgradnja; Mikroorganizmi; Kompostiranje

ABSTRACT

Polymers are substances formed by the interconnection of small molecular units, ie monomers, which, by a certain rule, repeat and form large molecules - macromolecules. Polymers are produced from raw materials obtained from petroleum, non-renewable sources or biological, renewable sources. Polymeric materials are widely used, many of them are not biodegradable and they accumulate in the environment, which is a major problem nowadays. Today, great efforts are being made to find polymeric materials that, after use, can be degraded in a few weeks under controlled conditions, and the degradation products are not harmful to the environment. Biodegradable materials are an environmentally friendly alternative to conventional non biodegradable polymeric materials. Biodegradable polymeric materials are widely used in various industries such as agriculture, pharmacy, medicine, and are often used as packaging materials. Biodegradable polymeric materials can be divided according to chemical composition, origin and method of production, processing method, economic importance, application, etc., and they are characterized by their physical, mechanical and chemical properties. Biodegradable materials can be degraded using physical, chemical and microbiological processes. Nowadays, the decomposition of biodegradable polymeric materials by composting process which is an economically and environmentally acceptable process, is widely used. This paper will give a literature overview related to biodegradable polymeric materials as well as the possibilities of their treatment.

Keywords: Biodegradable polymers materials; Biodegradation; Microorganisms; Composting process

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Plastika u okolišu	3
2.2. Biorazgradljivi polimerni materijali.....	7
2.2.1. Škrob	8
2.2.2. Celuloza.....	11
2.2.3. Hitin i hitozan	13
2.2.4. Polilaktidna kiselina	15
2.2.5. Poli(hidroksi-alkanoat)	16
2.2.6. Poli(butilen-sukcinat)	17
2.2.7. Poli(vinil-alkohol)	19
2.3. Svojstva polimernih materijala	21
2.3.1. Fizička svojstva.....	21
2.3.2. Mehanička svojstva	22
2.3.3. Kemijska svojstva	23
3. PREGLEDNI DIO	26
3.1. Razgradnja biorazgradljivih polimernih materijala.....	26
3.1.2. Biorazgradnja biorazgradljivih polimernih materijala.....	31
4. ZAKLJUČAK.....	39
LITERATURA	40

1.UVOD

Današnji svijet je uistinu teško zamisliti bez svakodnevne upotrebe polimernih materijala. Razmatrajući bilo koju materijalnu ljudsku djelatnost znatna se korist dobiva od upotrebe polimera [1]. Ranije se za proizvodnju polimera koristio ugljen, a danas su osnovne sirovine sirova nafta i zemni plin [2]. Preradom nafte i plina dobiva se kemijska osnova za izradu ambalaže i različitih tipova polimera. Većina polimera koji su do sada korišteni, potpuno se razgrade u razdoblju od 100-1000 godina [3]. Polimeri se mogu podijeliti prema podrijetlu, strukturi, svojstvima i primjeni. Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne i sintetske [4]. Sintetski polimeri nastaju procesima polimerizacije i potom se uz različite dodatke kao što su punila i stabilizatori prerađuju u gotove materijale. Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja sintetski polimeri se dijele na lančane i stupnjevite polimere, prema oblicima makromolekula polimeri se dijele na linearne, razgranate i umrežene [5]. Polimeri koji se najčešće koriste su polietilen (PE), polistiren (PS), polipropilen (PP), poli(etilen-tereftalat)(PET) i poli(vinil-klorid) (PVC). Dobivaju se iz neobnovljivih izvora energije te nisu biorazgradljivi u okolišu. Danas se sve više radi na razvoju novih biorazgradljivih polimernih materijala koji su okolišno prihvatljivi. Biorazgradljivi polimerni materijali mogu biti prirodnog i sintetskog podrijetla (škrob, celuloza, kolagen, hitin, polilaktidna kiselina(PLA), poli (hidroksi-alkanoat(PHA), itd.), poput polisaharida i polipeptida koji su direktno izdvojeni iz biomase odnosno alifatskih poliester, poli(vinil-klorid) i poli(vini- acetat) [6]. Biorazgradljivi polimerni materijali pogodni su za široku uporabu u svakodnevnom životu kao i u medicini, agronomiji, farmaciji i slično te upravo stoga, sinteza novih biomaterijala ima ključnu ulogu za pravilno upravljanje održivim razvojem [7]. Prednosti biorazgradljivih polimernih materijala su dobivanje iz obnovljivih izvora energije, biorazgradljivost i kompostabilnost, a nedostaci su visoka cijena, lošija fizička, mehanička i kemijska svojstva te visoka propusnost vode [8]. Zbog navedenih nedostataka, biorazgradljivi polimerni materijali se često umiješaju sa sintetskim polimerima kako bi se poboljšala njihova svojstva [9]. Biorazgradljivi polimerni materijali mogu se razgraditi fizikalno–kemijskim procesima (UV-zračenje, temperatura) i biološkim procesima poput kompostiranja [10]. Kompostiranje je kontrolirani proces razgradnje organske tvari koju provode aerobni mikroorganizmi, a CO₂ kao jedan od produkata razgradnje ujedno je i jedan od pokazatelja stupnja biorazgradnje [11].

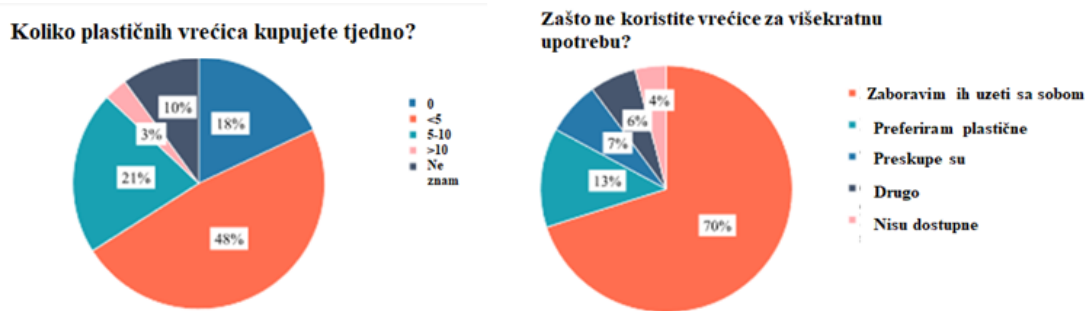
Procesom kompostiranja biorazgradljivi polimerni materijali mogu se razgraditi kroz nekoliko tjedana odnosno mjeseca u ekološki prihvatljive produkte, CO₂ i H₂O uz oslobađanje topline [12]. Međutim, u današnje vrijeme znanstvenici postavljaju pitanje da li se stvarno makroplastika u potpunosti razgradi ili zaostaje mikroplastika odnosno nanoplastika u tragovima, koja može remetiti rast i razmnožavanje mikroorganizama i organizama u njihovim staništima. Iz navedenih razloga, potrebno je provesti daljnja istraživanja kako ne bi doprinijeli nastanku potencijalno štetnijih produkata. U ovom radu dati će se literaturni pregled dosadašnjih istraživanja vezanih uz razvoj biorazgradljivih polimernih materijala kao i njihovog uklanjanja iz okoliša s naglaskom na proces kompostiranja.

2.OPĆI DIO

2.1. Plastika u okolišu

Plastika, najkorišteniji polimer koji definira današnje društvo, glavni je izvor onečišćenja okoliša. Plastični materijali su izuzetno stabilni i ne ulaze lako u razgradive cikluse biosfere [13]. Mnoge prednosti plastičnih materijala, poput trajnosti, fleksibilnosti i jeftinosti, čine plastiku neophodnom u svakodnevnom životu, pa se lako distribuira širom svijeta. No, trenutna upotreba i ne primjereno odlaganje plastike dovodi do značajnog onečišćenja kopnenih i vodenih ekosustava [14]. Još od 1940-ih godina plastika je sveprisutna u ljudskim aktivnostima. Gotovo 350 milijuna tona plastike u svijetu proizvedeno je 2017. godine, a procjenjuje se da bi se te količine do 2050. godine mogle utrostručiti [1]. U Europi se godišnje proizvede oko 25,8 milijuna tona plastičnog otpada, a manje od 30% takvog otpada se reciklira [15]. No, budući da su uz sve industrijski pogodne karakteristike plastični materijali i neuništivi, naposljetku vode do promjene života na gore jer se plastika nagomilava u okolišu[16]. Rizik je upravo zbog koncentracije potencijalno štetnih tvari koje se koriste kao građevni materijali (aditivi) u tijeku proizvodnje plastike, poput bisfenola A, ftalata[17] i dr. Dokazano je da bifenol A (BPA), najčešće korišteni plastifikator, narušava funkciju različitih hormona, uključujući spolne hormone, leptin, inzulin i tiroksin i uzrokuje hepatotoksične, imunotoksične, mutagene i kancerogene učinke [18]. Nakon izlaganja sunčevom zračenju i pod djelovanjem mikroorganizama, BPA se oslobađa i adsorbira, uzrokujući onečišćenje okoliša. Osim što se iz plastike oslobađaju aditivi koji potom dospijevaju u različite sastavnice okoliša (voda i tlo), plastika je i dobar adsorbens za različite onečišćujuće i potencijalno štetne tvari poput polikloriranih bifenila (PCB), policikličkih aromatskih hidrokarbonata (PAH) i polikromiranih difenil etera (PBDE) čime doprinosi zadržavanju istih u okolišu [19]. Veliki dio plastičnog otpada koji se nalazi u okolišu sastoji se od ambalaže povezane s hranom, uključujući boce, vreće i prehrambene proizvode. Provedena je anketa u cilju dobivanja informacija o razlozima i količini korištenja jednokratnih polietilenskih (PE) vrećica. Ukupno je ispitano 120 ispitanika koji su sudjelovali u procesu upitnika. Svih 120 ispitanika bili su državljani Južne Afrike. Više od polovice ispitanika imalo je tercijarno obrazovanje, što ukazuje da je općeobrazovni nivo ispitanika relativno visok.

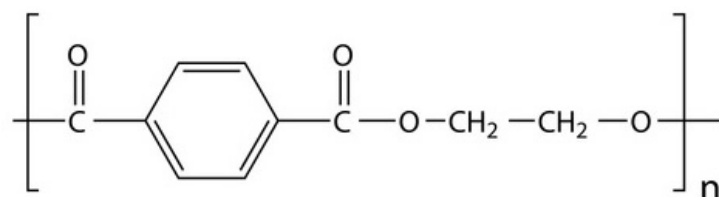
Dobiveni rezultati prikazani su na grafičkim prikazima (Slika 1.) i rezultati ukazuju da je 48% ispitanika kupovalo manje od pet vrećica tjedno, njih 3% više od deset, a 18% ispitanika izjasnilo se da tokom tjedna ne kupe niti jednu plastičnu vrećicu. Kao razlog ne korištenja vrećica za višekratnu upotrebu, ispitanici su naveli kao razlog zaborav [20].



Slika 1. Broj plastičnih vrećica korištenih tjedno i razlozi ne korištenja vrećica za višekratnu upotrebu [20]

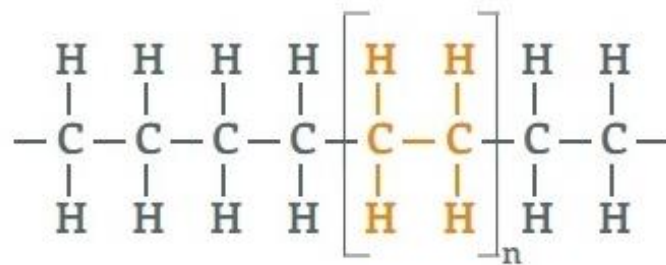
Prema klasifikaciji koju je razvilo SPI (*Society of the Plastics Industry*/Udruženje za plastičnu industriju) postoji sedam vrsta plastike: polietilen tereftalat (PET), polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polivinil klorid (PVC), polipropilen (PP), polistiren (PS), ostala plastika (BPA, polikarbonat, LEXAN...) [21].

Polietilen tereftalat jedan je od najčešće korištenih termoplastičnih polimera u industriji ambalaže i tekstila. U 2014. godini u svijetu je proizvedeno oko 41 milijuna tona PET-a, pretežno polikondenzacijom bis(hidroksietil) tereftalata. PET izuzetno je lagan, izdržljiv, otporan na mehanička djelovanja, kristalast, nelomljiv, visokog tališta i nepropustan za većinu plinova [22]. Slika 2. prikazuje strukturu PET-a. PET nije biorazgradljiv materijal, ali umješavanjem s biorazgradljivim polimernim materijalima (pamuk, drveno brašno, škrob, polilaktidna kiselina (PLA)) povećava se mogućnost njegove razgradnje zbog stvaranja međuprostora na segmentima PET-a koji olakšavaju protok vode, zraka i mikroorganizama [23].



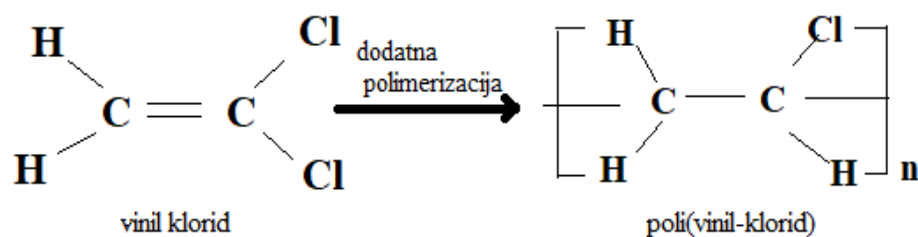
Slika 2. Molekulska struktura PET-a ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$)_n [24]

Polietilen je lagan, izdržljiv termoplastični polimer s promjenjivom kristalnom strukturom i proizvodi se polimerizacijom etilen (ili etenskog) monomera. Polietilen visoke gustoće (HDPE) je termoplastični materijal s linearnom strukturom i niskim stupnjem razgranavanja. Proizvodi se na niskim temperaturama (70-300 °C) i tlaku (10-80 bara). Polietilen visoke gustoće fleksibilan je, proziran/voštan, nerazgradljiv, otporan i pokazuje svojstvo žilavosti pri vrlo niskim temperaturama. Struktura PE-a dana je na slici 3. Umješavanjem s biorazgradljivim polimernim materijalom poput škroba, dolazi do kidanja C-C glavnog lanca u polietilenskoj matrici niske gustoće. Uklanjanje ugljika iz smjese polietilena i škroba manje je u usporedbi s čistim škrobom, a brzina uklanjanja viša je u aerobnim uvjetima, no ne dolazi do degradacije polietilena [25].



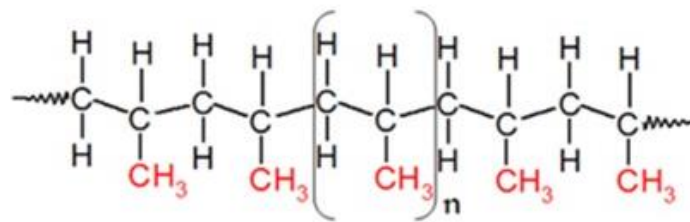
Slika 3. Molekulsta struktura PE-a [25]

Poli(vinil-klorid) je bijeli, krhki čvrsti materijal koji je dostupan u obliku praha ili granula. Monomer vinilklorida (VCM) proizvodi se kloriranjem etilena i pirolizom dobivenog etilen-diklorida (EDC) u jedinici za krekiranje. PVC (temperatura staklišta: 70-80 °C) proizvodi se polimerizacijom monomera vinil klorida (VCM) što je prikazano na slici 4. PVC nije biorazgradljiv, ali zbog niske cijene i jednostavne obrade, PVC zamjenjuje tradicionalne građevinske materijale poput drveta, metala, betona, gume, keramike itd. Neplastificirani ili kruti PVC (gustoća: 1,3-1,45 g/cm³) čvrsta je plastika visoke otpornosti na udarce, vodu, kemikalije i korozivno djelovanje. Ova vrsta PVC-a poznata je i kao UPVC, PVC-U ili uPVC [26].



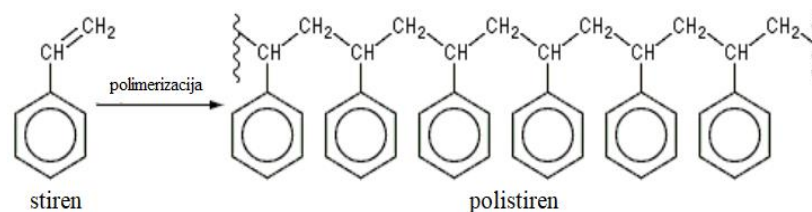
Slika 4. Dodatna polimerizacija monomera vinilklorida [26]

Polipropilen jedan je od najjeftinijih i narasprostranjenijih polimera s najmanjom gustoćom ($0,904-0,908 \text{ g/cm}^3$). Polipropilen je tvrd, krut i kristalni termoplastični materijal proizveden od propenskog (ili propilenskog) monomera. Dobro se obrađuje i otporan je na udarni lom. Lako je zapaljiv. PP se dobiva polimerizacijom propenskog monomera. Polipropilenski homopolimer je najkorištenija vrsta opće namjene. Sadrži samo monomer propilena u polukristalnom krutom obliku. PP se najčešće koristi za ambalažu, tekstil, cijevi, automobilsku i električnu i zdravstvenu upotrebu [27]. Struktura PP prikazana je na slici 5.



Slika 5. Molekulska struktura PP [27]

Polistiren je tvrd, krut, proziran, amorfan i nepolaran materijal dobiven adicijskom polimerizacijom monomera stirena (vinil benzena). Vrlo je inertan, otporan na kiseline i lužine. Lako se obrađuje i lako pretvara u veliki broj poluproizvoda poput pjena, filmova i limova te se u prehrambenoj industriji koristi za izradu krutih tanjura i posuda, jednokratnih pribora za jelo i čaša. Može biti čvrst ili pjenast. Polistiren je termoplastični polimer, odnosno omekšava se zagrijavanjem tako da se može oblikovati u različite oblike, a zatim hlađenjem opet postane tvrd. Osjetljiv je na organska otapala i na temperature više od $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Gustoća mu iznosi $0,96-1,05 \text{ g/cm}^3$. PS nije biorazgradljiv i otporan je na fotolizu. Strukturno je dug ugljikovodični lanac s fenilnom skupinom vezanom za svaki drugi atom ugljika. Polistiren se proizvodi slobodnom radikalnom polimerizacijom vinila, iz monomernog stirena. (Slika 6.) [28].

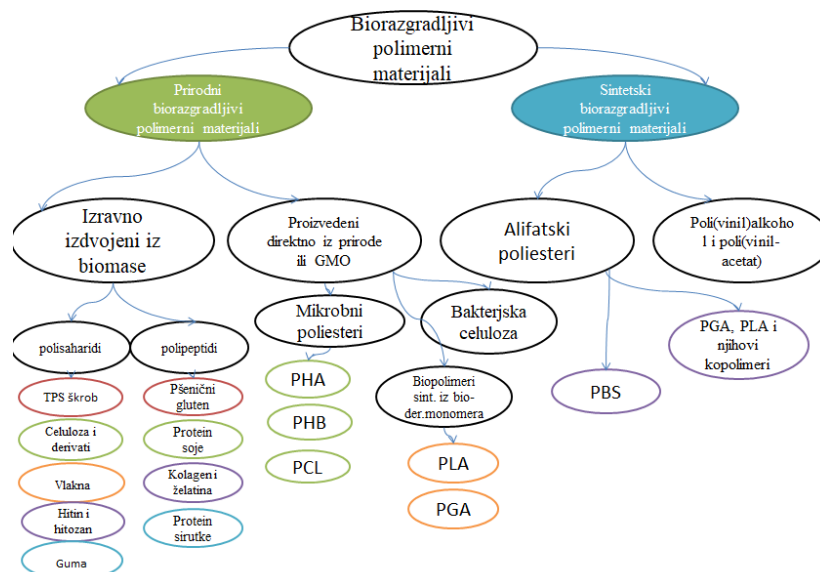


Slika 6. Dobivanje polistirena iz monomernog stirena [28]

Većina dosada korištenih polimera su vrlo otporni materijali prema vremenskim utjecajima, ozonu, oksidaciji, nepropusni za većinu plinova, inertni, otporni na kiseline i lužine, otporni na djelovanje mikroorganizama što ih čini nerazgradljivima u okolišu. Također plastifikatori koji se koriste kao dio građevnog materijala plastičnih polimera te tvari koje se adsorbiraju na površini čine ih štetnima za okoliš.

2.2. Biorazgradljivi polimerni materijali

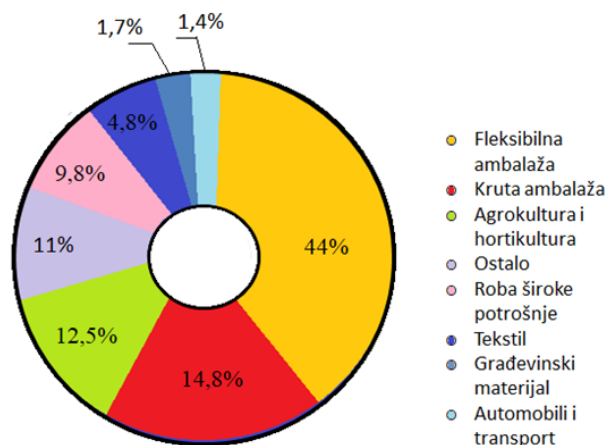
Biomaterijali odnosno biorazgradljivi polimerni materijali mogu se podijeliti u skladu s njihovim kemijskim sastavom, podrijetlom i načinom dobivanja, metodama prerade, primjeni, ekonomskoj važnosti itd. [29]. Biorazgradljivi polimerni materijali mogu se klasificirati na temelju njihove biokompatibilnosti s okolnim tvarima kao biotolerantni, bioinertni, bioaktivni i bioresorbabilni materijali [30]. Mogu biti izravno izdvojeni iz biomase (proteini, polisaharidi, celuloza, škrob, hitin, hitozan..), proizvedeni iz biomase (poli(hidroksi-alkanoat)(PHA), poli(3-hidroksibutirat) (PHB), polikaprolakton (PCL), bakterijska celuloza), sintetizirani iz bio-derivatnih monomera (polilaktidna kiselina (PLA), poliglikolna kiselina (PGA)), te sintetski biorazgradivi polimeri koje dijelimo na alifatske poliestere (PGA, PLA), poli(butilen-sukcinat) (PBS) i poli(vinil-alkohol) i poli(vinil-acetat) [31]. Na slici 7. dan je shematski prikaz biorazgradivih polimera s obzirom na podrijetlo i način proizvodnje.



Slika 7. Biorazgradljivi polimerni materijali s obzirom na podrijetlo i način proizvodnje

[31]

U slici 8. dan je grafički prikaz primjene biorazgradljive plastike na bazi biomase u različitim djelatnostima te se može primijetiti da se najviše primjenjuje za fleksibilnu te krutu ambalažu, a najmanje kao građevinski materijal i automobilskoj industriji.



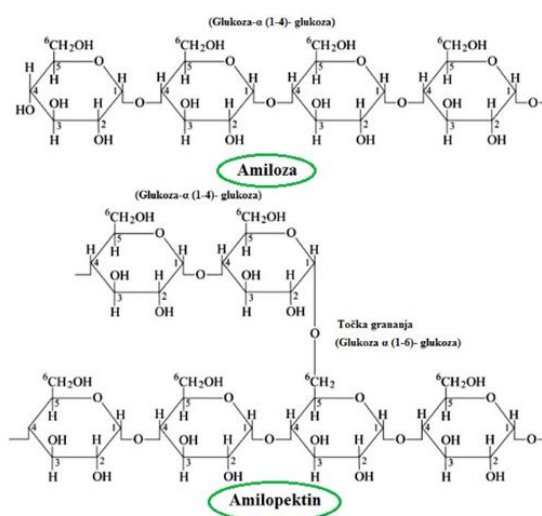
Slika 8. Primjena biorazgradljive plastike na bazi biomase u različitim djelatnostima, 2017. [32]

Razni načini uporabe omogućuju biorazgradljivim polimernim materijalima dulji životni vijek te da se nakon primarnog korištenja, mogu ponovno uporabiti, upravo primjerice ambalaža. Također može se iskoristiti kao toplinska energija ili kao humus nakon kompostiranja [1]. Preradom u filmove, otpreske, folije mogu se u potpunosti zamijeniti postojeći sintetski proizvodi s biorazgradljivim polimernim materijalima. Biorazgradljivi polimerni materijali kao i svaki proizvod ima svoje pozitivne i negativne karakteristike. Biorazgradljivi polimerni materijal kako bi bio kvalitetan mora biti i funkcionalan s obzirom na namjenu. Biorazgradljiv proizvod je beskoristan ako ne može zadovoljiti zahtjeve koji se postavljaju pred njega u vidu mehaničke i kemijske otpornosti, trajnosti, itd.

2.2.1. Škrob

Škrob je fin bijeli ili žućkasto bijeli prah, bez mirisa, netopljiv u hladnoj vodi, alkoholu i eteru, a u vrućoj vodi daje gustu koloidnu otopinu (škrobno ljepilo) koja ohlađena prelazi u gel. Škrob kao produkt fotosinteze u biljkama možemo smatrati lako dostupnim i jeftinim aditivom za proizvodnju plastičnih matrica i dijelova polimera kojeg u kontaktu s tlom/vodom napadaju mikrobi. Oni probavljaju škrob, ostavljajući iza sebe pore; spužvaste strukture s velikom međupovršinom i niskom strukturnom čvrstoćom.

Škrob je polimer jedinica anhidroglukoze koje se sastoje od amiloze i amilopektina. Škrob iz različitih izvora ima različite udjele amiloze i amilopektina u rasponu od oko 10–20% amiloze i 80–90% amilopektina, ovisno o izvoru. Amiloza je pretežno ravni lanac. U vodi je topiv i tvori spiralnu strukturu. Molekule amilopektina su vrlo razgranate i sadrže ostatke glukoze uglavnom zajedno povezane alfa-(1-4) glukozidnim vezama [33]. Kemijske strukture amiloze i amilopektina prikazane su na slici 9. Do stvaranja želatine dolazi pri zagrijavanju granula škroba u vodi gdje dolazi do kidanja vodikovih veza. Filmovi napravljeni iz prirodnog škroba su hidrofilni s lošom mehaničkom čvrstoćom i nisu prikladni za primjenu na pakiranju. Filmovi čiste amiloze su samonosivi i imaju visoku vlačnu čvrstoću, ali ograničenu fleksibilnost te nisku čvrstoću u vlažnim uvjetima zbog njihove hidrofilnosti. Dodavanje amilopektina u filmove negativno utječe na njihovu fleksibilnost, čvrstoću i izduženje do točke loma. Kako bi se poboljšala kemijska i fizikalna svojstva škroba primjenjuju se razne modifikacije. Molekule škroba imaju slobodne hidroksilne skupine na C-2, C-3 i većini C-6 atoma ugljika. Kemijske pretvorbe glukozidne hidroksilne skupine mogu se provesti uz blage uvjete. Svojstva modificiranog škroba uglavnom ovise o prirodi pridružene skupine i stupnju supstitucije (DS). Derivati se pripremaju kao esteri škroba nevedenim postupkom koji dovodi do proizvoda s visokim DS-om. To se obično izvodi reakcijom acetilacije upotrebom aktivnog klorida ili anhidrida u piridinskom otapalu. Esterska skupina djeluje kao unutarnji plastifikator i povećavajući duljinu lanca masnih kiselina povećava se i plastifikacija. Kako bi se izbjegle poteškoće u sustavima organskih otapala može se pripremiti tehnika vodene esterifikacije za modifikacije škroba i škrobnih estera. DS je obično manja od 0,2 [33]. Veliki broj poznatih polisaharida osim škroba nude mnoge raznolikosti kemijskih struktura [34].



Slika 9. Kemijska struktura amiloze i amilopektina [31]

Škrob se koristi za proizvodnju biorazgradive termoplastike, no zahtjevan je upravo proces kojim se zadržavaju termoplastična svojstva. To je ponajviše zbog ograničene unutarnje pokretljivosti lanca polihidroglukoze koji sprječava toplinski prijelaz u kemijsko stabilnom temperaturnom području. U svojem prirodnom obliku škrob nije topljiv zbog čega ga nije moguće obraditi kao komponentu plastomera. Međutim, granule škroba moguće je oblikovati putem procesa geliranja. Postupak dobivanja termoplastičnog škroba (TPS-a) uključuje ireverzibilno sređeno-nesređen prijelaz koji se naziva plastificiranje. Plastificiranje škroba je poremećaj molekularne organizacije unutar granula i na njega utječe interakcija škroba i vode. Termoplastični škrob proizvodi se iz suhog škroba dodacima za bubrenje ili plastificiranje u ekstruderima bez dodatka vode. Najčešći plastifikatori su voda i glicerol i, u određenoj mjeri, sorbitol. U ekstruziji, škrob prelazi u termoplastični materijal djelovanjem toplinske i mehaničke energije, te se javljaju tri fenomena na različitim strukturnim razinama: fragmentacija granula škroba, kidanje vodikovih veza između molekula škroba što dovodi do gubitka kristalnosti, djelomična depolimerizacija polimera škroba. Neka od svojstava materijala od termoplastičnog škroba su: kompostabilnost, visoka propusnost vodene pare, niska termička stabilnost te dobra barijera za prijenos kisika. Snažan hidrofilni karakter i slaba mehanička svojstva glavne su mane u usporedbi s klasičnim sintetskim polimerima, pa ih tako čine neprimjerenim za upotrebu pri npr. pakiranju proizvoda [31]. Primjer uporabe termoplastičnog škroba kao materijala za pakiranje prikazan je slikom 10. Škrob se u određenim plastičnim matricama može lako hidrolizirati i razgraditi amilolitičkim bakterijama. Mikroorganizmi razgrađuju škrobnu komponentu brže od sintetskog polimera u kompozitima. Dolazi do degradacije polimerne smjese u vrlo kratkom vremenu. Sadržaj škroba u polimerima ispunjenim škrobom je normalno manje od 15%. Škrob je neprikladan za miješanje s relativno inertnim sintetskim polimerima, jer njegov hidrofilni karakter dovodi do slabe adhezije s polimerom. Škrob se koristi kao prirodno punilo u tradicionalnoj plastici, posebice u poliolefinima poput škroba/polietilena niske gustoće (LDPE), škrob/polietilen visoke gustoće (HDPE) i škrob/ kemijski modificirani LDPE ili HDPE mješavine. Ti su filmovi biorazgradivi u prisutstvu mikrobnih zajednica. Dodatak zrnatog škroba poliolefinama poput polietilena (PE) dovodi do smanjenja istezanja i vlačne čvrstoće. Aktivirajuća skupina se često može uvesti u sintetički polimer za poboljšanje kompatibilnosti između dva polimera. To omogućava vezanje vodika s hidroksilnim skupinama u škrobu. Druga metoda za poboljšanje mješljivosti i adhezije faze u smjesi škrob/polietilen je modifikacija hidroksilnih skupina škroba s hidrofobnim spojem.

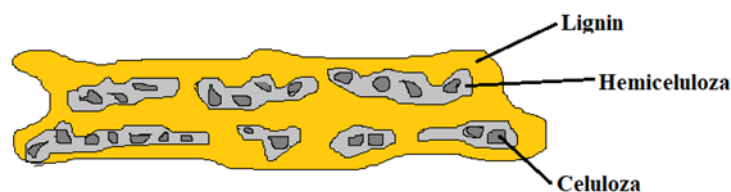
Mehanička svojstva ovih mješavina su zadovoljavajuća do 15–20% sadržaja škrobnih estera, ali ukupna toplinska stabilnost smanjena je dodatkom škroba. Poboľšanja svojstava se provode miješanjem, ko-polimerizacijom, cijepĳenjem i umrežavanjem. Pretpostavlja se da su smjese škroba i PCL-a u potpunosti biorazgradive jer se svaki od sastojka u smjesi lako biorazgrađuje i kompostira. Također, vodotopljiv sintetički polimer PVA ima izvrsnu kompatibilnost sa škrobom. Za PE se navodi da je inertan polimer s jakom otpornošću na napade mikroba. Biorazgradnja se smanjuje s povećanjem molekularne veličine. Na biorazgradnju PE može utjecati dodatak lako razgradivog škroba u matrice polietilena niske gustoće i time se povećava razgradnja ugljikovih lanaca u aerobnim uvjetima [35].



Slika 10. Materijal za pakiranje od termoplastičnog škroba [36]

2.2.2. Celuloza

Celuloza je bijela vlaknasta tvar, koja nije topljiva u vodi i organskim otapalima. Glavni je sastojak staničnih stijenki biljaka. Udio celuloze u drvu je 40 –50%, a pamuk i laneno vlakno sadrže preko 90% celuloze [37]. Strukturna organizacija tri glavne komponente u vlaknu stanične stjenke celuloze prikazana je na slici 11.



Slika 11. Strukturna organizacija 3 glavne komponente u vlaknu stanične stjenke [31]

Bijeli prah dobiven esterifikacijom celuloze smjesom octene kiseline i acetanhidrida je acetilceluloza, koja se upotrebljava za izradu polimernih materijala. Reakcijom dušične i sumporne kiseline s celulozom nastaje celulozni nitrat. Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da se celuloza sastoji od fibrila, dugačkih paralelnih lanaca međusobno povezanih vodikovom vezom te je zbog toga celuloza otporna prema kemijskim reakcijama jer većina reagensa ne može prodrijeti kroz površinu vlakna. Na nekim vanjskim hidroksilnim skupinama, celuloza se može alkilirati i acilirati [38]. Snopovi celuloznih molekula stvaraju mikrovlaknanca, koja tvore ili visoko sređena(kristalna) ili manje sređena(amorfn) područja. Mikrovlaknanca dalje stvaraju vlaknanca i konačno celulozna vlakna. Regenerirana celuloza vlakna (RCV), su kemijska vlakna koja se temelje na biološkoj osnovi te imaju važnu ulogu i veliku potražnju u tekstilnoj industriji [39]. Brojne intermolekularne i intramolekularne vodikove veze, otežavaju otapanje u vodi i uobičajenim organskim otapalima, stoga je od bitnog značaja pronaći otapala koje otapaju celulozu. Otapalo 1-butil-3-metilimidazonijevklorid, tzv. ionska tekućina, pokazalo se kao vrlo dobro otapalo celuloznih vlakana. Ionska tekućina disocira na anione i katione, nakon čega slijedi spajanje slobodnog aniona s hidroksil protonom celuloze, odnosno slobodnog kationa s celuloznom hidroksilnom grupom [40]. Ligninu, polimeru fenolina, pripisuje se djelomična krutost drveta i hemicelulozi koji povezuju poliglikozidne lance poprečnim vezama. Preradom drveta dobiva se celuloza i to tako da se destilacijom s vodenom parom iz drvene kaše uklone ulja i smole, a potom i kemijskom obradom uklone drugi sastojci poput lignina. Uklanjanje lignina iz drveta provodi se na dva načina: 1.sulfatnim postupkom i 2.sulfitnim postupkom [41]. Hemiceluloza je vrlo hidrofilna, topljiva u lužinama i lako hidrolizira u kiselinama. Lignin je kompleksan ugljikovodikov polimer s alifatskim i aromatskim konstituentima. Oni su potpuno netopljivi u većini otapala i ne mogu se razgraditi do monomernih jedinica. Celulozu napadaju različiti mikroorganizmi i kao takva zaokuplja više pažnje od bilo drugog polimera. Celulozni derivati imaju brojne industrijske primjene zahvaljujući krutosti, propusnosti vodene pare, otpornosti prema nagrivanju, prozračnosti i izgledu. Karakteristike i primjena biorazgradljivih polimernih materijala na bazi celuloze dane su u tablici 1. Strukturne promjene nastale esterifikacijom osnovnog lanca celuloze omogućavaju široku primjenu celuloze koja nije moguća kod izvornog polisaharida. Modificirani slojevi celuloze mogu se upotrijebiti kao materijal za pakiranje. Detoksificirani hemicelulozni hidrolizati koriste se kao sirovine bogate ksilozom za različite biotehnoške primjene uključujući mikrobnu proizvodnju etanola, ksilitola i biorazgradivog polimera poli(hidroksi-alkanoata) (PHA)

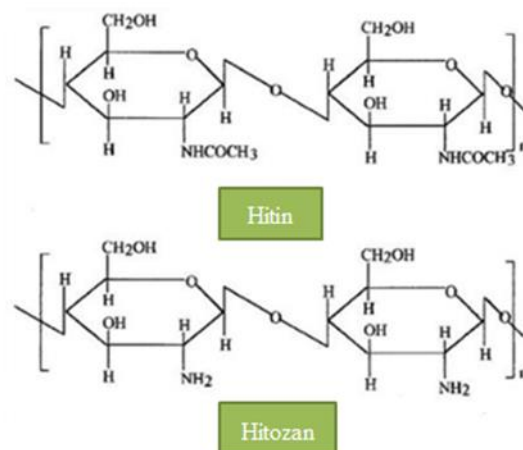
Proizvodnjom PHA na osnovi obnovljivih izvora mogu se dobiti različiti derivati termoplastičnih PHA proizvoda ekonomski isplativijih u odnosu na plastike dobivene na bazi naftne osnove [42].

Tablica 1. Karakteristike i primjena biorazgradljivih polimernih materijala [43]

Biorazgradljivi polimerni materijal	Karakteristike	Primjena
Celulozni acetat	Lako se zavrti kao nit, dobro formiranje pjene	Tekstil, lagani okviri, foto filmovi, zračni filtri
Mikro kristalna celuloza	Dobra apsopcija, nije toksičan, laka deformabilnost	Stabilizatori i emulgatori u prehrambenoj industriji
Metil celuloza	Prirodni aditiv, povećava vlačnu čvrstoću	Konstruktivski materijali, ljepila i kozmetika
Karboksimetil celuloza	Stabilizator, mijenja viskoznost, povećava vlačnu čvrstoću	Biomedicina, hrana, tekstil, papir
Karboksimetil hitozan hemiceluloza	Dobar apsorvent teških metala poput Pb, Cd, Zn	Pročišćavanje otopina
Acetilirana hemiceluloza	Otpornost na vodu	Fleksibilni filmovi
Lignopoluuretanski natrijev lignosulfonat	Dobra mehanička čvrstoća	Poboljšava modul elastičnosti

2.2.3. Hitin i hitozan

Hitin je amino-polisaharid, vrlo je važan strukturni polisaharid. Tvrdi oklop kukaca potječe od hitina (oko 30%). Po prostornoj strukturi hitin je životinjski analog celuloze, od koje se razlikuje jedino po tome što umjesto $-OH$ skupine na drugom ugljikovu atomu glukoze ima skupinu $-NH-CO-CH_3$ [44]. Hitozan je deacilirani derivat hitina. Dobiva se djelomičnom deacetilacijom hitina u alkalnoj otopini. Kemijska struktura hitina i hitozana prikazana je na slici 12.



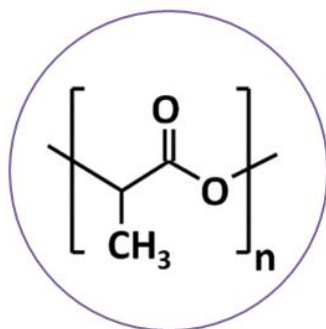
Slika 12. Kemijska struktura hitina i hitozana [42]

Hitozan je našao široku primjenu kao nosač lijekova zbog svoje biokompatibilnosti, netoksičnosti, nekancerogenih i antibakterijskih svojstava [45]. Sastoji se od 2-amino-2-deoksi-D-glukoze i 2-acetamido-2-deoksi-D-glukoze, povezanih s beta-(1-4) vezama. Hitozan je osjetljiv na glikozidnu hidrolizu mikrobnim enzimima u debelom crijevu jer podvrgava asimilaciji mikroorganizmima što dovodi do raspada glavnog lanca polimera te smanjenja molekularne mase. Time gubi i mehaničku čvrstoću, te se lijek lako otpušta. Jedna od glavnih prednosti hitozana je brzi unos unutar stanice zbog površinskih amino skupina. Protonizacija tih amino skupina omogućava interakciju s anionskim komponentama, odnosno markomolekulama kao što su nukleinske kiseline. Visoki pozitivni naboj hitozana rezultira porastom adhezivnih svojstava što ga čini idealnim za isporuku lijekova do sluznice [41]. Hitozan se također oblikuje u membrane i matrice pogodne za različite namjene u inženjerstvu tkiva [31]. Hitin ima vrijedna svojstva kao materijal za pakiranje. Polimer na bazi hitina je u potpunosti ili djelomično topljiv u vodi, ima sposobnost stvaranja filmova bez upotrebe drugih aditiva i otporan je na toplinu. Ima dobru propusnost za kisik i ugljični dioksid te izvrsna mehanička svojstva. Nadalje, ima i antimikrobno djelovanje te se stoga može koristiti za produljenje roka trajanja hrane i kao sastavni dio biorazgradivih jestivih filmova za hranu. Hitozanska membrana koristi se za oblaganje svježeg voća, posebno jagoda, bobica i grožđa. Hitozan se može miješati sa različitim polimerima, a razgradnja hitina u tlu značajno doprinosi ugljičnom i dušičnom ciklusu [46].

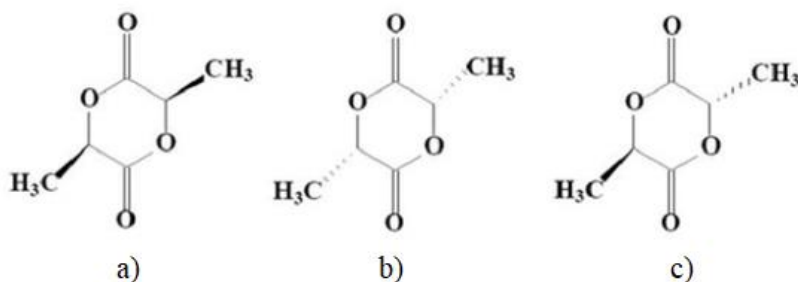
Za razliku od prethodno spomenutih polimera koje možemo pronaći prisutne u prirodi, neki polimeri nisu u tolikoj mjeri dostupni te ih se proizvodi uz doprinos čovjeka i prirodnih bioloških izvora. Mikrobnj poliesteri odnosno biopoliesteri su prirodne makromolekule, nastale uglavnom iz bakterijskih izvora. Relativno su skupe makromolekule, ali je sve veći interes zbog ekološkog aspekta proizvodnje, uporabe i odlaganja. Komercijalni razvoj biopoliestera temelji se na tehnologiji fermentacije. PLA, PHA, PBS predstavljaju najvažnije biorazgradljive polimere dobivene iz obnovljivih izvora. Njihovo otkriće predstavlja veliki napredak u razvoju biorazgradljivih polimera [47].

2.2.4. Polilaktidna kiselina

Polilaktidna kiselina je sintetički biorazgradivi poliester s monomerom mliječne kiseline dobivenim iz prirodnih izvora. Osnovna konstitucijska jedinica PLA je mliječna kiselina, koja se dobiva fermentacijom ugljikohidrata prirodnog podrijetla. Polilaktid se dobiva direktnom polimerizacijom monomera D ili L izomera mliječne kiseline, ili polimerizacijom otvaranja prstena laktida [48]. Struktura PLA prikazana je na slici 13., a strukture laktida dobivene polimerizacijom D i L izomera na slici 14.



Slika 13. Struktura PLA [7]

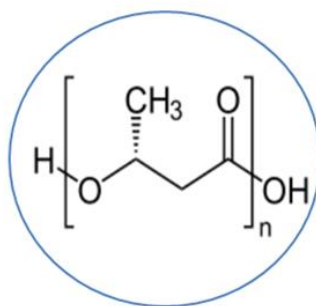


Slika 14. Struktura a) LL- laktida, b) DD- laktida, c) DL- laktida [49]

Mliječna kiselina nastaje fermentacijom bakterija ugljikohidrata kao što su kukuruz, šećerna trska, krumpir i ostala biomasa [50]. PLA se razgrađuje primarno kroz proces hidrolize u dva stadija. U prvom dolazi do prekida unutar lanca esterske grupe PLA što dovodi do smanjenja njegove molekulske mase. Brzina prekidanja lanca ovisi o pH-vrijednosti, temperaturi i stupnju vlažnosti okoline [51]. Prilikom smanjenja njegove molekulske mase polimer postaje krhak. U drugom stadiju razgradnje, PLA niske molekulske mase se uz prisutnost mikroorganizama započinje metabolizirati stvarajući pritom ugljični dioksid i vodu [51]. PLA odlikuju svojstva biokompatibilnosti i biorazgradivosti. Istraživanja su pokazala da mikroorganizmi koji razgrađuju PLA nisu široko rasprostranjeni u okolišu, zbog čega je PLA manje podložna biološkoj razgradnji u usporedbi s drugim razgradivim polimerima. Razgradnja PLA u tlu je polagana i potrebno je duže vrijeme da proces razgradnje započne. Identificirano je samo nekoliko bakterija koje razgrađuju PLA, a to su *Amycolatopsis sp.* i termofilna bakterija *Bacillus brevis* [13,10]. Također, PLA predstavlja plastomer kojeg je moguće povoljno obraditi pomoću postojeće opreme i metoda za preradu polimera. PLA je moguće preraditi u vlakna, filmove, ploče i trodimenzionalne predmete. Njegova optička prozirnost ga čini odgovarajućim materijalom pri izradi biorazgradive ambalaže kao što su razne boce, spremnici i omoti hrane [51]. Prisutnost kukuruznog škroba u PLA bioplastičnoj matrici pospješuje biorazgradnju u kompostu jer je kukuruz potpuno biorazgradljiv materijal stoga mikroorganizmi razgrađuju PLA frakciju učinkovitije [52]. Poli(asparaginska kiselina-ko-laktid) (PAL), amfifilni kopolimer dobiven iz asparaginske kiseline i laktida pomiješan s PLA stvara homogene slojeve filma bez narušavanja mehaničkih svojstava PLA, a dodavanje male količine PAL povećava stupanj razgradnje PLA u vodi, zemlji i kompostu [53].

2.2.5. Poli(hidroksi-alkanoat)

Za razliku od PLA čija proizvodnja zahtjeva posebne kemijske reakcije, poli(hidroksi-alkanoati) predstavljaju biorazgradive polimere koji se direktno mogu proizvoditi bakterijskim metaboliziranjem [54]. Struktura PHA prikazana je na slici 15.



Slika 15. Kemijska struktura poli(hidroksi-alkanoata)[31]

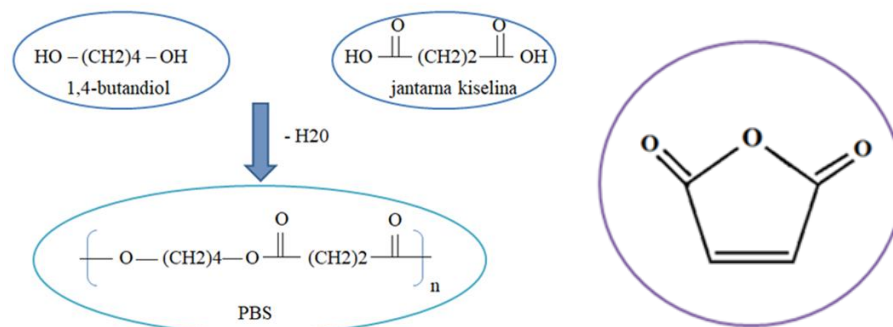
PHA se proizvodi unutar mikrobiološko aktivnog okoliša kao npr. komposta. PHA se sintetizira od strane različitih mikroorganizama, poput *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latus*, *Aeromonas hidrofila*, *Pseudomonas putida* i *Bacillus*. Dvostupanjska fermentacija trenutno je najčešća metoda proizvodnje PHA [55]. PHA ima svojstva slična termoplastikama poput polietilena i polipropilena, no PHA je biorazgradljiv i biokompatibilan polimer, te konačni proizvodi razgradnje PHA-a u aerobnom okolišu su ugljični dioksid i voda, dok se metan proizvodi u okolišu bez prisustva kisika [56]. Brzina razgradnje PHA se mijenja ovisno o uvjetima prisutnim u okolini poput mikrobiološke aktivnosti, ukupne površine, pH-vrijednosti, temperature i vlažnosti te kristalnosti i duljine lanca [57]. Kada je bočni lanac drugog monomera kratak i hidrofoban, sprječava pristup enzima depolimeraze i na taj način usporava razgradnju PHA [56]. PHA se danas primjenjuje u važnim medicinski i farmaceutskim područjima, no ima i obećavajući potencijal u primjeni kao ambalažni materijal za pakiranje hrane [57]. Produkti razgradnje PHA su topljivi u vodi i većinom su monomeri, dimeri i trimeri [56]. PHBV(hidroksibutirat i hidroksivalerat) se potpuno razgrađuje nakon 6 tjedana u otpadnoj vodi, 75 tjedana unutar tla i 350 tjedana ako se razgrađuje u morskoj vodi [57].

2.2.6. Poli(butilen-sukcinat)

Poli(butilen-sukcinat), alifatski poliester, biorazgradivi je termoplastični materijal, ali su njegova mehanička svojstva niža od klasičnih polimera koji se trenutno koriste za komercijalno pakiranje. Aromatski ili alifatsko-aromatski poliesteri imaju petrokemijsko podrijetlo i uglavnom se proizvode tradicionalnim polikondenzacijama. Najbolja svojstva postignuta su spojem 1,4-butandiola s adipinskom i tereftalnom kiselinom.

Dakle, odabrani alifatski poliesteri mogu se primijeniti kao prozirni filmovi za poljoprivredu, kao i u obliku vrećica za pakiranje, a rjeđe za izradu boca, filamenata, injekcijskih oblikovanih proizvoda ili termoformiranih proizvoda [58].

Štoviše, PBS je poput PCL-a previše mekan za proizvodnju krutih spremnika. Da bi se poboljšala korisna svojstva alifatskih poliestera, pripremljeni su novi polimerni materijali stvoreni fizikalnim modifikacijama (mješavinama) ili kemijskim modifikacijama (alifatski-aromatski kopolijester: PBAT i poli (butilen tereftalat-ko-sukcinat) (PBTS)). Kopolizatori se često temelje na tereftalnoj kiselini i stoga imaju bolje karakteristike u pogledu obradivosti i mehaničkih svojstava. Alifatsko-aromatski kopolijesteri i mješavine kombiniraju dobra funkcionalna svojstva aromatskih poliestera i biorazgradivost alifatskih poliestera, te kao takvi su vrlo primjenjivi u industriji ambalaže. Tradicionalno se poli (butilen sukcinat) (PBS) sintetizira iz 1,4-butandiola i jantarne kiseline katalitičkim hidrogeniranjem maleinskog anhidrida što je shematski prikazano na slici 16 (a), a struktura maleinskog anhidrida prikazana je na slici 16 (b).

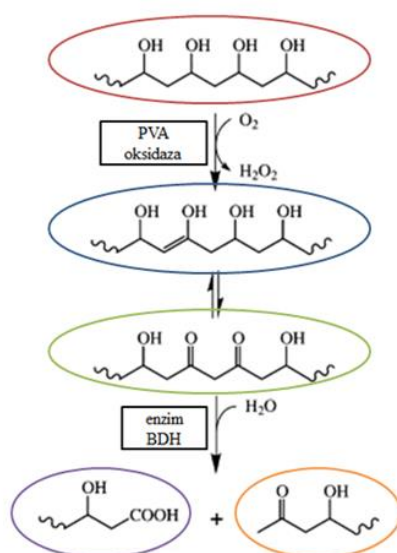


Slika 16. Sinteza PBS-a [59] (a) i maleinskog anhidrida[58] (b)

Sukcinska kiselina može se pripremiti mikrobnom fermentacijom obnovljivih sirovina pomoću bakterijskih sojeva *Actinobacillus succinogenes*. PBS je komercionalno poznat kao Bionolle. S jedne je strane PBS biorazgradljiv preko esterskih veza, a s druge strane ima izvrsna mehanička svojstva koja mu omogućuju obradu konvencionalnim tehnikama taljenja [64]. Dokazano je da PBS razgrađuju *Amycolatopsis sp.*, i nekoliko termofilnih aktinomiceta: *M. rosea*, *E. japonica* i *E. viridilutea* [55]. Kako bi se smanjili troškovi potrebnih materijala, PBS se miješa s drugim polimerima poput termoplastičnog škroba ili poli (etilen sukcinata) (PES). Miješanje PBS-a s PES-om rezultira sintetičkim polimernim materijalom koji ima svojstva slična PET-u [58]. Škrobna punila u bioplastičnim PBS materijalima povećavaju brzinu biorazgradnje [59].

2.2.7. Poli(vinil-alkohol)

PVA je u vodi topiv i biokompatibilan polimer koji se komercijalno dobiva iz poli (vinil acetata) alkalnom hidrolizom. PVA je vinilni polimer koji u glavnim lancima ima samo ugljične veze. Vrlo niska propusnost plinova (O_2 i CO_2) uzrokuje široku upotrebu PVA u aplikacijama za pakiranje hrane, kao što su ambalažni filmovi topljivi u vodi [60]. Tendencija apsorpcije vlage ograničava upotrebu u uvjetima visoke vlage [58]. Brojna istraživanja ukazuju na to da se polivinil-alkohol (PVA) razgrađuje djelovanjem aktivne mikrobne populacije koja se nalazi u aktivnom mulju, talozima, anaerobnim sustavima, vodenim sustavima i aktivnim odlagalištima. Bakterija *Pseudomonas O-3* izolirana iz tla može rasti na PVA kao jedinom izvoru ugljika i proizvesti i izlučiti enzim koji oksidativno razgrađuje PVA [61]. Smatra se da je mehanizam biološke razgradnje započinje slučajnim cijepanjem polimernog glavnog lanca. Dva koraka su uključena u mehanizam (Slika 17.). Prvi korak uključuje pretvorbu 1,3-glikolne strukture dviju uzastopnih ponavljajućih jedinica u β -diketon nasumičnom reakcijom oksidativnog dehidrogeniranja. Drugi korak uključuje reakciju gdje C-C glavni lanac puca i pretvara jednu od ketonskih skupina u karboksilnu skupinu [61].



Slika 17. Mehanizam razgradnje PVA u dva koraka [62]

Da bi se izmijenila ili poboljšala njegova fizička i mehanička svojstva, PVA se može pomiješati s drugim polimerima u višeslojnim kompozitima ili se PVA matrica može povezati s različitim agensima, na primjer, prehrambenim dodacima poput limunske kiseline, jantarne kiseline i vinske kiseline [58].

Kontrola karakteristika kao što su propusnost vode, ravnotežna sorpcija i difuzijska pokretljivost su bitni industrijski faktori. PVA je već dugo korišten sintetički polimer s izvrsnim fizičkim svojstvima. PVA se koristi kao vlakno, film, ljepilo i u dijelovima za implantaciju [60]. Topivost PVA u vodi ovisi o stupnju polimerizacije i stupnju hidrolize. PVA je potpuno topiv u vodi iznad 90 °C. Unutarnje i među molekularno vezanje vodika kontrolira topljivost polimera u vodi. Topljivost uključuje zamjenu polimer-polimer vodikove veze s polimer-voda vodikovom vezom. Kemijska modifikacija PVA u mješavini s drugim polimerima ovisi o kompatibilnosti. Površina polimera se može modificirati dodavanjem funkcionalne grupe u polimernom lancu ili polimer može biti kopolimeriziran s različitim monomerima za pojačavanje kompatibilnosti. Najjednostavnija modifikacija je acetilacija. PVA/PHB mješavine sastoje se od polimernih komponenti s bitno različitim hidrofobnostima. U usporedbi s biorazgradljivim alifatskim poliesterima (PLA i PHA), mehanizam biorazgradnje PVA je složeniji zbog njegove polimerne strukture. Biorazgradivi filmski kompoziti ojačavaju strukturu koristeći modificirana celulozna vlakna ojačana PVA-om. Ispitivanja pokazuju da na taj način modificirana celuloza ima važnu ulogu u povećanju vlačne čvrstoće biorazgradivog kompozita. Smjese PVA i škroba su biorazgradljive jer su obje komponente biorazgradljive u različitim mikrobnim okruženjima. Podaci o biorazgradljivosti mješavine škroba, PVA, glicerola i uree bakterijama i gljivicama izoliranim iz aktivnog mulja pokazuju da mikroorganizmi konzumiraju škrob i amorfnu PVA kao i plastifikatore glicerola i uree [63].

Jedan od glavnih nedostataka biorazgradivih polimera dobivenih iz obnovljivih izvora je njihov dominantni hidrofilni karakter, brza stopa razgradnje i u nekim slučajevima, nezadovoljavajuća mehanička svojstva, posebno u vlažnim uvjetima [53]. No, svojstva prirodnih polimera mogu se značajno poboljšati umiješavanjem sa sintetskim polimerima. Umiješavanje polimera je dobro korištena tehnika kad god je potrebna promjena svojstava jer koristi konvencionalnu tehnologiju s niskim troškovima. Priprema nove mješavine polimera nije drastična promjena svojstava pojedinih komponenata, već maksimalno iskorištenje mogućih performansi smjese [53].

2.3. Svojstva polimernih materijala

Mehanička, kemijska, fizička, električka i optička svojstva polimera, tj. polimernih materijala posljedica su kemijskog sastava, strukturne građe lanca, veličine i raspodjele molekulskih masa, amorfности, kristalčnosti te morfologije. Poznavanje različitih svojstava polimera (staklišta, stabilnosti, topljivosti, propusnosti, gustoće, strukturne umreženosti polimera) omogućuje određivanje uvjeta prerade, područje primjene te definiranje kvalitete gotovog proizvoda. Materijal je kvalitetan kada zadovoljava svojstva propisana normama za navedenu primjenu. Za biorazgradljive polimerne materijale je karakteristično da se njihova svojstva razlikuju u tri glavne kategorije: 1. fizička svojstva, 2. mehanička svojstva, i 3. kemijska svojstva. Svojstva svake od ove tri kategorije su u međusobnoj korelaciji te tvore jednu cjelinu [64,65].

2.3.1. Fizička svojstva

Temeljne značajke koje određeni polimer pokazuje na osnovu svoje strukture i/ili kemijskog sastava obuhvaćaju širok spektar fizičkih svojstava. Fizička svojstva su gustoća, propusnost, kristalnost, prozirnost, viskoznost, točka mekšanja i elektrovodljivost. Pod fizičkim svojstvima podrazumijevaju se fizičke promjene materijala odnosno toplinska i reološka svojstva materijala. Ona se uglavnom ispituju zajedno s mehaničkim svojstvima. Gustoća je uobičajeno svojstvo polimera, a razlikuje se unutar različitih kategorija i sastava svakog polimera. Gustoća većine biorazgradljivih polimera je veća usporedbeno s tradicionalnim polimerima dobivenih iz naftnih resursa. Iako se kristalnost općenito ne smatra fizičkim svojstvom, utjecaj temperature ovisi o kristalnoj prirodi biorazgradljivih polimernih materijala što zauzvrat ima utjecaj na mnoga druga svojstva, uključujući topljivost. Što se tiče topljivosti, visoki kristalni biorazgradljivi polimerni materijali imaju veću otpornost na otapanje u odnosu na nižu kristalnost. Različiti stupnjevi kristalizacije određenog biorazgradljivog polimernog materijala povezani su sa različitim vrijednostima tališta.

Zatim, razmatrajući propusnost kisika i vlage ona može biti visoka za kisik, a niska za vodenu paru, niska za kisik, a visoka za vodenu paru te niska propusnost za obje komponente.

Prozirnost biorazgradljivog polimernog materijala vrlo je bitno svojstvo koje je jedno od najtraženijih svojstva koje biorazgradljivi polimerni materijali moraju imati kako bi zadovoljili uvjete traženih proizvoda.

Prozirnost se postiže ugradnjom prozirnog nukleirajućeg aditiva u matricu biorazgradljivog polimernog materijala koji ima tendenciju kristalizacije polimernog kalupa u izrazito velikom broju kristala čime omogućava da se vidljivi spektar svjetlosti širi ravnomjerno, izbjegavajući rasipanje [66].

2.3.2. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva se očituju tijekom proizvodnje. Mehanička svojstva polimera određuju se brojnim statičkim i dinamičkim ispitivanjima. Sile koje se primjenjuju pri tim ispitivanjima su rastezanje, smicanje, torzija, pritisak i savijanje. Naprezanje je odnos sile i površine presjeka uzorka, a istežanje je odnos promjene dimenzija uzorka prije i nakon ispitivanja. Na ovaj način se određuju svojstva materijala kao što su žilavost, čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, toplinska deformacija i stabilnost, itd. [67]. Na primjer, optička čistoća i molekulska masa PLA ovise upravo o mehaničkim svojstvima. Modul elastičnosti i vlačne čvrstoće povećava se s većom vrijednošću molekularne mase. PLA zahtijeva kratko razdoblje obrade, jer produljeno trajanje pri visokoj temperaturi tijekom prerade uzrokuje stvaranje laktida, što dovodi do smanjenja elastičnosti i viskoznosti [66]. PHA su obično krti, s malim sposobnostima istežanja i lako se kidaju s obzirom da su građeni od kratkih monomera i stoga isključivo s povećanjem dužine lanca, određena komponenta postaje fleksibilnija. Budući da je izrazito termo-osjetljiva, obrada PHA-ova mora prilično brzo teći, jer je temperatura taljenja PHA veća od temperature raspadanja [66]. Pri višim temperaturama, termoplastični polimeri poput PVC-a i PP-a postaju mekši, ali nakon hlađenja imaju tendenciju vraćanja svojih početnih svojstava [68]. Suprotno tome, stvrdnjavanje termoreaktivnih polimera kao što je poliestar nastaje samo u uvjetima visokog tlaka i temperature.

S obzirom na modul elastičnosti i vlačnu čvrstoću termoreaktivni polimeri poprimaju veće vrijednosti od ostalih. Termoplastični polimeri su vrlo viskozni, a imaju nisku sposobnost apsorpiranja vlage [69].

2.3.3. Kemijska svojstva

Kemijska struktura odgovorna je za stabilnost funkcionalnih skupina, reaktivnost, hidrofilnost i sposobnost bubrenja [7]. Polimeri su visokomolekularni spojevi sastavljeni od velikog broja ponavljajućih strukturnih jedinica, tzv. mera.

Kemijsko ponašanje polimernih materijala opisuje njihovu topljivost, propusnost filmova, postojanost na različite vanjske utjecaje i kemikalije te otpornost na gorivost materijala. Otapanje je proces raspodjele jedne komponente u drugoj pri čemu komponente međusobno ne reagiraju. Nastaju disperzni sustavi koji se prema stupnju dijeljenja komponenata (disperznosti) svrstavaju u: suspenzije, koloidne i prave otopine. Do otapanja polimera dolazi svladavanjem kohezijskih sila između makromolekula i njihovih segmenata uz djelovanje otapala. Proces otapanja polimera i svojstva polimernih otopina karakterizirani su termodinamičkim veličinama: hidrodinamičkim volumenom makromolekula, entalpijom, unutarnjom energijom i slobodnom energijom [64]. Do otapanja dolazi pri negativnoj razlici slobodnih energija, jednadžba 1 [64]:

$$\Delta G = n_1 \Delta G_1 + n_2 \Delta G_2, \text{ odn. kada je } G_{\text{otopine}} < \Sigma G_{\text{sastojaka}} \quad (1)$$

Topljivost dviju tvari raste smanjenjem razlika njihovih gustoća kohezijskih energija koje su definirane kao latentne temperature isparavanja, $\Delta E V/V$. Otapanje polimera složeni je proces koji uključuje tri stupnja. Stavljanjem polimera u otapalo nema vidljivih znakova interakcije. Zatim, molekule otapala difundiraju u polimer koji ih apsorbira stvarajući gel. Pritom polimer povećava masu i volumen, a neizbježno se mijenja i polimerna struktura. Konačno se nabubrene polimerne čestice razmaknu i difundiraju odvojeno dok se ne stvori prava otopina, odnosno jedna, homogena faza [64]. Otpornost materijala može se definirati kao stabilnost polimernih materijala na različite utjecaje tijekom proizvodnje i primjene. Najčešće se ispituje postojanost polimernih materijala na toplinske i atmosferske utjecaje, na UV-zračenje, kemikalije, ulja, benzin kao i otpornost na mehanička naprezanja.

Propusnost, posebice propusnost na plinove i pare, značajna je za polimerne filmove koji se koriste kao ambalažni materijali. Propusnost raste sa porastom temperature dok za pojedine polimere opada sa porastom kristaliničnosti [64]. Tijekom razgradnje, kristalnost uzoraka se na početku povećava, a zatim ide znatno sporije dok kristalnost ne dostigne 100%. To je povezano s nestajanjem amorfne faze uzorka [31].

Veličina, oblik i broj kristalita imaju izraziti utjecaj na pokretljivost lanaca u amorfnom području, a time i utjecaj na brzinu razgradnje, što je utvrđeno proučavanjem promjene orijentacije istežanjem na razgradnju. Također je utvrđeno da nije jednaka brzina razgradnje kristalnih i amorfnih područja. Iako je razgradnja selektivna to ukazuje na to da će se kristalni dijelovi razgraditi ubrzo nakon što krajevi lanaca postanu dostupni enzimu [70].

Lateralna veličina kristalita ima jaki utjecaj na brzinu razgradnje, jer su rubovi kristala mjesta gdje se kristalne forme razgrađuju zbog pakiranja kristala. Manji lateralni kristaliti imaju veću površinu kristalnih rubova u unutrašnjosti polimera. Prije zasićenja aktivnih mjesta enzimima, brzina ovisi o dostupnom supstratu, zato manji lateralni kristaliti rezultiraju većom brzinom razgradnje. *In vitro* kemijska i enzimska razgradnja polimera, osobito poliestera, analizirana s obzirom na kemijski sastav i fizikalna svojstva je pokazala da u većini slučajeva sastav kopolimera daje najnižu temperaturu taljenja te da su kopolimeri najpodložniji razgradnji [31]. Najmanja veličina pakiranja lanaca, kao što je očekivano, odgovara najvećoj brzini razgradnje. Gorivost polimera kompleksna je pojava koja uglavnom ovisi o kemijskoj strukturi polimera. Prilikom gorenja polimera dolazi do toplinske, oksidativne i radijacijske razgradnje. Izgaranje kao svojstvo polimernih materijala ispituje se standardnim postupkom pri kojem se polimerni materijal zapali i ostavi da gori pod kontroliranim uvjetima i uvjetima okoliša. Rezultat ispitivanja iskazuje se kao granični indeks gorenja materijala koji ukazuje na minimalnu količinu potrebnog kisika za sagorijevanje materijala [64].

Svojstva biopolimera ovise o međudjelovanju kemijskih, fizičkih i mehaničkih svojstava te promjenom navedenih svojstva uslijed dodatka polimera ili aditiva mijenjaju se svojstva materijala i područje primjene. Primjerice, otpornost polimera na habanje ovisi o nekoliko svojstava kao što su krutost, koeficijent trenja i otpornost [71]. Ovisno o hidrofobnoj i kristalnoj prirodi, većina polimera, posebno poliestera, su vodootporni. Prirodne makromolekule, npr. protein, celuloza i škrob općenito se u biološkim sustavima razgrađuju reakcijom hidrolize nakon koje slijedi oksidacija.

Većina sintetskih biorazgradljivih materijala sadrži hidrolizirajuće veze uzduž polimernog lanca, npr. amid enamin, ester, urea i uretanske veze sposobne da se biološki razgrade djelovanjem mikroorganizama i hidrolitičkih enzima [31]. S obzirom da se većina enzimom kataliziranih reakcija odvija u vodenim medijima, hidrofilno/hidrofobni karakter sintetskih polimera značajno utječe na biorazgradljivost. Polimeri koji sadrže i hidrofilne i hidrofobne segmente imaju bolju biorazgradivost od polimera koji sadrže ili samo hidrofilne ili hidrofobne strukture [31].

Kada polimerni kompleks hidrolizira, kao što je slučaj u alifatskim poliesterima, polimerni film se obično umiješava s drugim termoplastičnim polimerom kako bi se poboljšala ukupna vodootpornost. S obzirom na namjenu i funkcionalnost, odabir polimernih materijala ovisi o njihovim fizičkim i mehaničkim svojstvima te kvaliteti istih. Modifikacijom polimera za povećanje otpornosti na udarni lom, modificiraju se i druga različita karakteristična svojstva polimera, uključujući kristalnost, zapaljivost, čvrstoća, pa čak i žilavost.

No, jedna od glavnih mana biopolimera je njihova sklonost da se lako deformiraju pod visokim temperaturama. Nedostatak toplinske otpornosti smatra se glavnim nedostatkom i često se određuje temperaturom deformacije toplinom (HDT). Ta temperatura se može povisiti rekonstruiranjem polimernog okvira, približavajući je temperaturi taljenja. Na kraju, ispituju se i sva estetska svojstva gotovog biopolimernog proizvoda. Boja, dimenzije, površinske karakteristike također su neophodna svojstva i uvjeti za sintezu potpuno funkcionalnih biopolimera [66].

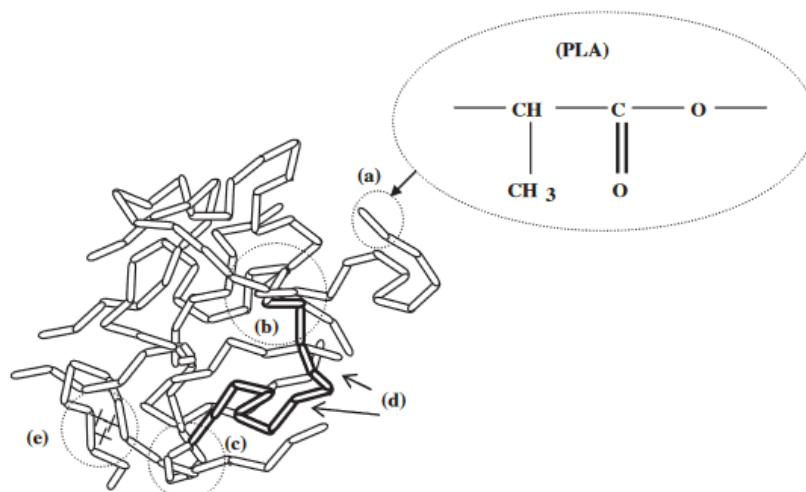
3. PREGLEDNI DIO

3.1. Razgradnja biorazgradljivih polimernih materijala

Razgradnjom se smatra bilo koja fizikalna ili kemijska promjena u polimeru, a rezultat je okolišnih čimbenika kao što su svjetlost, toplina, vlaga, kemijski uvjeti i biološka aktivnost [72]. Polimeri su vrlo velike molekule i ne mogu slobodno difundirati kroz staničnu membranu, pa da bi polimer mogao biti biološki razgrađen on se prvo mora pretvoriti u manje fragmente, monomere ili dimere, koji se dalje razgrađuju do krajnjih produkata. Tu početnu razgradnju može izazvati niz fizikalnih faktora kao što su promjena temperature ili vlažnosti polimera, utjecaj UV zračenja, no za mikrobiološku razgradnju plastike najvažniji su enzimi [10]. Razlikujemo tri međusobno povezane vrste procesa razgradnje: fizikalnu razgradnju, kemijsku razgradnju i biorazgradnju. Fizikalna razgradnja utječe na mehanička svojstva polimera [5]. Kemijska razgradnja polimera uzrokuje promjene u molekulama, uključujući lančano cijepanje, umrežavanje i uvođenje drugih kemijskih skupina [73]. Razgradnja može biti inducirana UV zračenjem, temperaturom, fizikalno-kemijskim napadima (voda, kisik itd.) ili mehaničkim stresom. UV zračenje dovodi do promjene kemijske strukture koja izravno utječe na smanjenje molekulske mase i promjenu mehaničkih svojstava polimera. Mehanizmi razgradnje ovise o okolišu u kojem se nalaze i vrsti polimera. Općenito, ovi mehanizmi su pod kontrolom mnogih faktora kao što su morfologija polimera, difuzijski procesi (na primjer difuzija kisika i/ili vode) i koncentracija kromofora (stabilizatori, plastifikatori, fotosenzibilizatori itd.) u polimeru [74]. Biorazgradljivi polimerni materijali koji podliježu fotorazgradnji nalaze primjenu i kao jednokratni malčevi i pokrovi protiv smrzavanja tla [75].

3.1.1. Fizikalno-kemijska razgradnja biorazgradljivih polimernih materijala

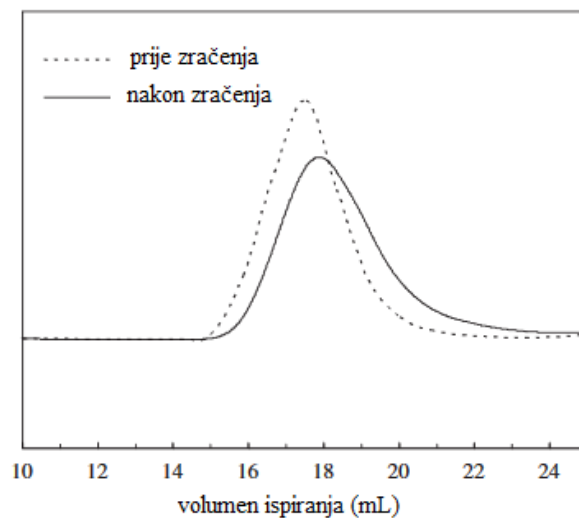
U radu *S. Belbachir* i sur. [76] proučavana je razgradnja filmova PLA uzrokovana ultravioletnom UV zračenjem. Kemijska modifikacija polimera bila je praćena gel-permeacijskom kromatografijom. Shematski prikaz polimerne mreže PLA prikazan je u slici 18.



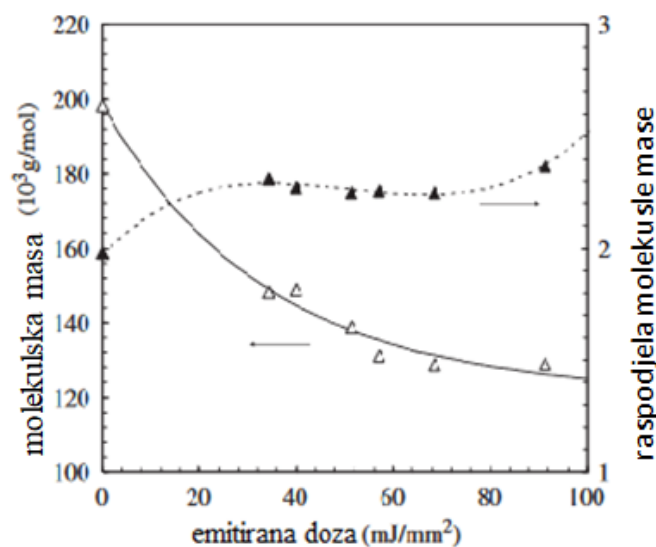
Slika 18. Shematska vizualizacija polimerne mreže: (a) krute veze (segmenti ili monomeri), (b) i (c) zapletenost, (d) broj veza između dvaju isprepletenosti i (e) intermolekularne interakcije (*van der Waalsove* interakcije) [76]

Ispitivanja jednoosne napetosti provedena su pri 501°C i za različite stope naprezanja kako bi se ispitao što veći odziv deformacije PLA. Model eksperimenta uključivala su dva elementa koji opisuju mehanizme deformacije: jedan govori o intermolekularnim interakcijama, a drugi o interakcijama molekulskih mreža. PLA materijal upotrijebljen u ovom istraživanju bio je poli (D,L-laktid) s udjelom D-izomera od 4,3%. Filmovi su pripremljeni postupkom upuhivanja istiskivanjem. Diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) u temperaturnom rasponu od 30-1401°C određena je temperatura staklišta, T_g pri 591°C. Debljina polimernog filma iznosila je 200 μm . PLA folije izrezane su na uzorke pravokutnog oblika dimenzija 120×190 mm^2 koje su zraćene UV-zraćenjem pomoću uređaja za ubrzanje fotostarenja opremljenog s dvije lampe koje emitiraju svjetlost u rasponu valnih duljina od 295–400 nm. Uzorci su bili smješteni u ladicu koja je stavljena na pokretnu traku. Proces zraćenja je proveden na sobnoj temperaturi bez kontrole brzine vlažnosti. Molekularna težina PLA filma prije i nakon izlaganja UV zraćenju određena je GPC-om. PLA film od 50 mg otopljen je u 5 ml tetrahidrofurana (THF). Proces otapanja se provodio 2 dana da se dobije homogena smjesa.

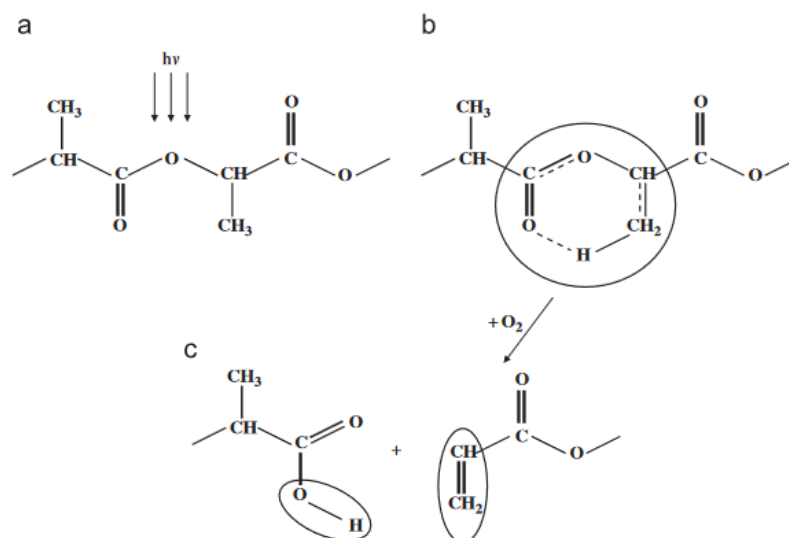
Otopina je potom filtrirana kroz THF otporni filtar s promjerom pora od 0,45mm (hidrofobni politetrafluoroetilen, PTFE). Nakon filtriranja, otopina je propuštena kroz GPC sustav. Primjeri GPC elugrama PLA prije i nakon UV zračenja prikazani su na slici 19., a slika 20. prikazuje GPC rezultate za PLA filmove izložene različitim vrijednostima doze UV zračenja. Primijećeno je značajno smanjenje obje molekulske težine Mw i Mn kada su filmovi izloženi UV zračenju. Nakon izloženosti UV-u za emitiranu dozu od $91,2 \text{ mJ/mm}^2$ vrijednost molekulske mase smanjila se sa 198300 g/mol na 129000 g/mol . Mehanizam foto-oksidacije PLA prikazan je slikom 21.



Slika 19. GPC elugrami prije i nakon UV zračenja sa emitiranom dozom od 91.2 mJ/mm^2 [76]

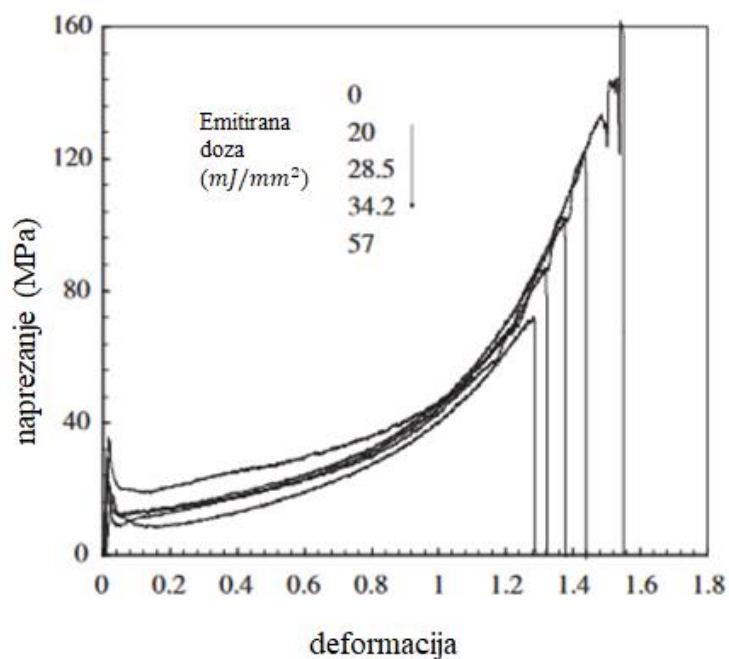


Slika 20. Prosječna molekulska masa i raspodjela molekulske mase M_w / M_n kao funkcija emitirane doze [76]



Slika 21. Mehanizam za foto-oksidaciju PLA: (a) lanac PLA pod UV zračenjem, (b) fotofizikalna pobuda i (c) reakcije oksidacije u lancima PLA [76]

Opadanje mehaničkog odziva najočitija je posljedica fotorazgradnje. Krivulje naprezanja PLA prije i nakon naprezanja prikazane su na slici 22. Youngov modul se smanjio sa 3880 na 1010 MPa. Glavni razlog ovog brzog smanjenja je taj što je prijenos opterećenja kratkim lancima, pod UV zračenjem, manje učinkovit nego u prisutnosti dugih lanaca.

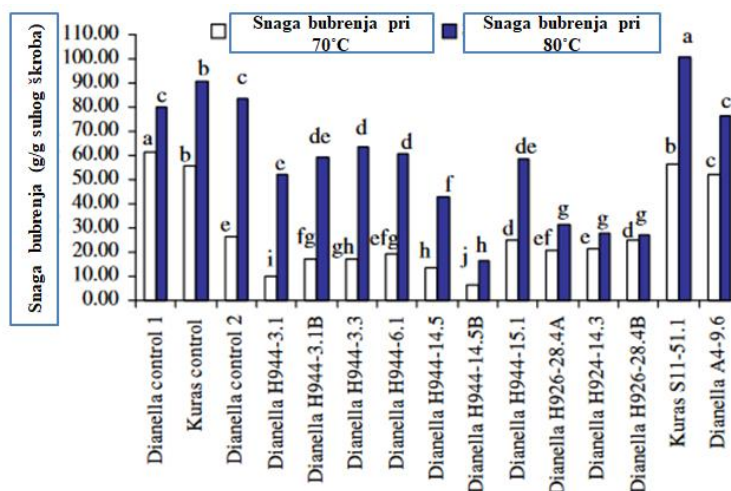


Slika 22. Učinak UV zračenja na krivulje naprezanja i deformacije PLA [76]

Fotorazgradnja dovodi i do smanjenja mehaničkih svojstava [74]. Konkretno, uočen je gubitak tvrdoće i čvrstoće. Elastično-viskoplastični model temeljen na fizičkim razmatranjima korišten je za opis mehaničkog odziva PLA. Model je bio proširen i uključivao je i utjecaj fotorazgradnje na odnos napreznja i deformacije PLA. Simulacije su uspoređene s eksperimentalnim rezultatima i utvrđena je pravilnost za različite razine UV zračenja.

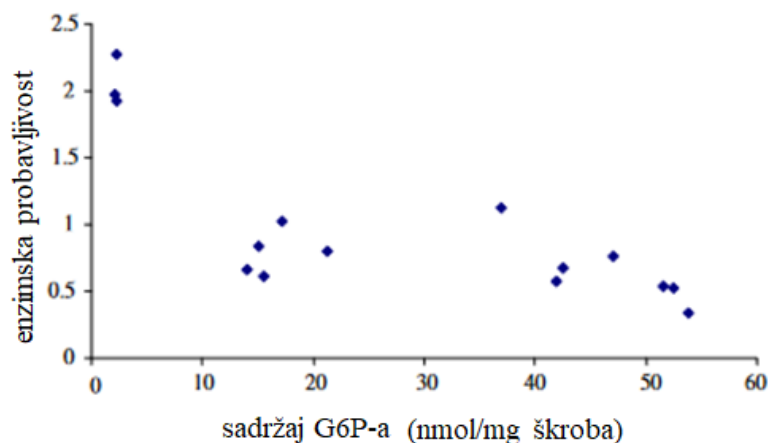
Wickramasinghe i sur. [77] proučavali su fizikalno-kemijska svojstva škroba djelovanjem enzima granulirane škrobne sintaze (GBSS), enzima SBE te glukan-vodne dikinaze (GWD) na molekule škroba u gomolju krumpira. Poznato je da je krumpir dosada najopširnije proučavani sustav u pogledu fosforilacije škroba, sadrži relativno velike količine kovalentno vezanog fosfata. Razlika u molekulama škroba bila je u različitom sadržaju amiloze i kovalentno esterificiranog glukoza-6-fosfata (G6P) te su hidrotermalne karakteristike značajno varirale. Unatoč izmjenama sadržaja fosfata, sadržaj amiloze imao je veliki utjecaj na jačinu bubrenja, entalpiju želatinizacije škroba i parametre lijepljenja što je procijenjeno viskorapidnom analizom (RVA). U istraživanju je korišteno dvanaest transgenih linija krumpira zajedno s njihovim matičnim kontrolnim linijama. Sadržaj amiloze škroba određen je jodnom kolorimetrijom, koncentracija monoesterificiranog škroba određena je sadržajem G6P-a nakon kisele hidrolize.

Linearni oligosaharidi koje je oslobađala izoamilaza izdvojeni su korištenjem visokodjelotvorne anionsko izmjenjivačke kromatografije (HPAEC) s pulsnom amperometrijskom detekcijom (PAD). U usporedbi s normalnim krumpirom, transgeni krumpir u prisutnosti aktivnih enzima GBSS, GWD i SBE rezultirao je značajnim promjenama u molekularnoj strukturi škroba praćenim znatnim oscilacijama u lijepljenju i termodinamičkim svojstvima. Kao rezultat, promijenjena je probavljivost glukoamilazom. Sadržaj amiloze bio je dominantan faktor u kontroli snage bubrenja škroba pri temperaturama od 70 do 80 °C, a razlika u snazi bubrenja između uzoraka dana je u slici 23. Nadalje, utjecaj fosfata imao je veći utjecaj od amiloze do postizanja granične temperature želatinizacije škroba. Također, sadržaj amiloze kod transgenih linija krumpira i njihovih matičnih linija bio je značajno različit kao i velike razlike u sadržaju G6P koje su postignute u škrobnom materijalu.



Slika 23. Snaga bubrenja škroba iz transgenih krumpira na 70 i 80 °C [77]

Povezanost sadržaja G6P i probavljivosti sirovog škroba *Rhizopus* glukoamilazom u transgeničnom krumpiru i njihovim matičnim linijama prikazana je na slici 24.



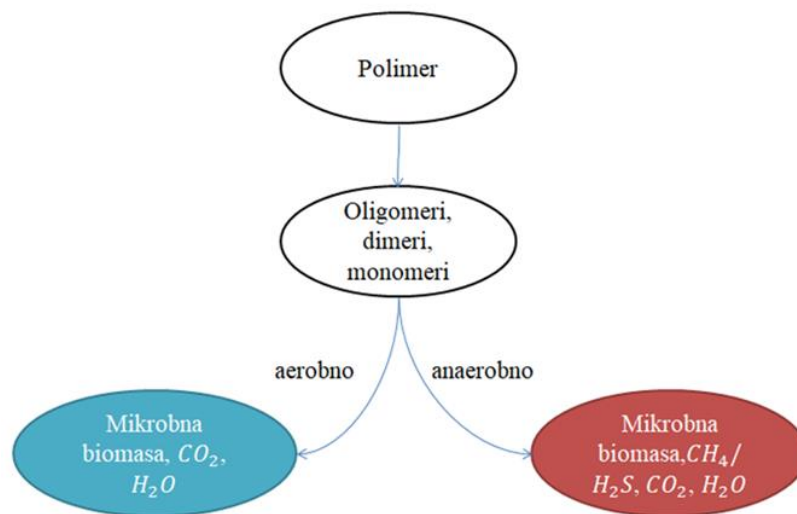
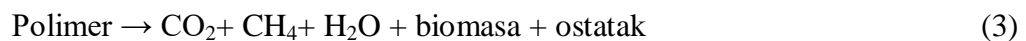
Slika 24. Povezanost sadržaja G6P i probavljivosti sirovog škroba *Rhizopus* glukoamilazom u transgeničnom krumpiru i njihovim matičnim linijama [77]

3.1.2. Biorazgradnja biorazgradljivih polimernih materijala

Biorazgradnja biorazgradljivih polimernih materijala je proces u kojem aerobni ili fakultativno anaerobni mikroorganizmi (bakterije i gljive (plijesni i kvasci)) razgrađuju biorazgradljivi materijal do CO₂ i H₂O [33]. Heterotrofne bakterije imaju glavnu ulogu u procesu biorazgradnje, međutim, sve se više prepoznaje uloga i djelovanje gljiva [78].

Prema literaturi bakterije koje imaju sposobnost razgradnje biorazgradljivih polimernih materijala su *Pseudomonas aeruginosa* [79], *Pseudomonas stutzeri* [80], *Streptomyces badius* [81], *Streptomyces setonii* [82], *Rhodococcus ruber* [83], *Comamonas acidovorans* [84] i *Butyrivibrio fibrisolvens* [85]. Nadalje, plijesni, *Aspergillus niger* [86], *Aspergillus flavus* [87], *Fusarium lini* [88], *Pycnoporus cinnabarinus* [89] i *Mucor rouxii* [90] također uspješno razgrađuju polimerne materijale [88]. Kvasci koji sudjeluju u biorazgradnji su *Sporobolomyces roseus* [91], *Pseudozyma jejuensis* [92], *Pseudozyma antarctica* [93], *Pseudozyma flocculosa* [94], *Cryptococcus sp.* [95], itd.

Općenito, proces biorazgradnje se može provoditi uz i bez prisutnost kisika, odnosno u aerobnim (jednadžba 2) i anaerobnim uvjetima (jednadžba 3). Shematski prikaz aerobne i anaerobne razgradnje prikazan je na slici 25. [7]



Slika 25. Razgradnja polimera u aerobnim i anaerobnim uvjetima [7]

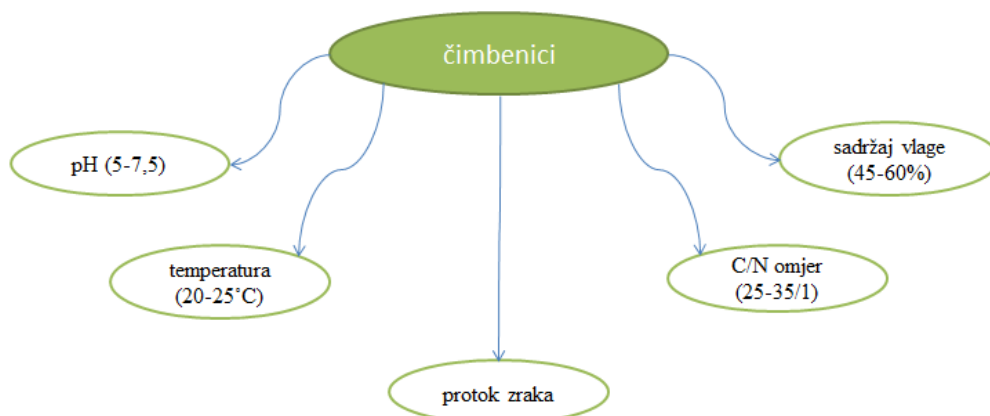
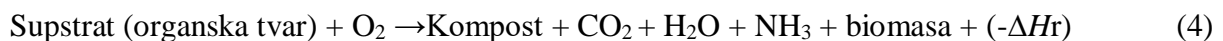
Proces u kojem se biorazgradivi materijali ili biomasa pretvaraju u plin, vodu, minerale i ostatke biomase naziva se mineralizacija. Mineralizacija je potpuna kada se sav biorazgradljivi materijal i biomasa potroše, a sav ugljik pretvori u ugljikov dioksid [33]. Mikroorganizmi troše izvore ugljika kako bi dobili kemijsku energiju nužnu za svoje životne procese.

To čine na sljedeće načine:

1. razlaganjem materijala (ugljikohidrata, ugljikovih spojeva) u male molekule lučenjem enzima ili pod utjecajem uvjeta u okolišu (temperatura, vlažnost, sunčeva svjetlost)
2. prijenosom malih molekula unutar stanica mikroorganizama, te
3. oksidiranjem malih molekula unutar stanica na CO₂ i H₂O te otpuštanjem energije koju mikroorganizmi troše za svoje životne procese u kompleksnom biokemijskom procesu. Biorazgradnja se može odvijati u kontroliranim (kompostiranje, anaerobna razgradnja) i nekontroliranim uvjetima (biorazgradnja u tlu, biorazgradnja u vodi) [96].

Glavna prednost biorazgradljivih polimernih materijala je ta što su kompostabilni, odnosno umješavanjem s drugim organskim otpadom se mogu kompostirati [7]. Kompostiranje je kontrolirani biokemijski proces u kojem dolazi do pretvorbe organske tvari u stabilan produkt (kompost) koji služi kao organsko gnojivo, te pritom se oslobađa toplina (jednadžba 4) [97]. Pod utjecajem prirodnih uvjeta, razgradnja organskog otpada počinje na samom mjestu odloženog otpada, a različite vrste mezofilnih i termofilnih mikroorganizama provode razgradnju. Tijekom procesa kompostiranja dominiraju bakterije, a broj gljiva postepeno se smanjuje. Bakterije i gljive koje razgrađuju organsku tvar prisutne su u supstratima za kompostiranje te u vodi, zraku i tlu.

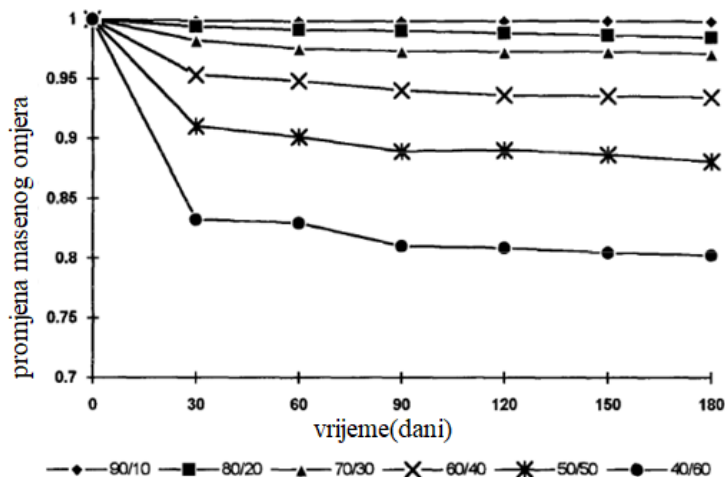
Da bi došlo do uspješnog procesa kompostiranja potrebno je zadovoljiti osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje poput udjela vlage (45-60%), omjera C/N (25-35/1), pH-vrijednosti (5-7,5) i dr. [98].



Slika 26. Čimbenici koji utječu na proces kompostiranja [99]

Cilj studije znanstvenika *Chandra R. i Rustgi R.* [100] bio je modificirati linearni polietilen niske gustoće (LLDPE), umiješati ga sa škrobom i proučiti biorazgradivost mješavina. Maleinski anhidrid (MA) je cijepljen na LLDPE u ksilenu upotrebom dikilperoksida (DCP) kao inicijatora. Kukuruzni škrob u različitim koncentracijama (između 10 i 60%) pomiješan je s MA-g-LLDPE u reometru sa zakretnim momentom. Biorazgradivost mješavina MA-g-LLDPE / škroba proučavano je u dva biotska okruženja: (1) unutar tla u razdoblju od 6 mjeseci; (2) s miješanim inokulumom gljiva (*Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum*, *Gliocladium virens* i *Pullularia pullulans*) tijekom 28 dana. Uzorci koji su sadržavali više od 30% sadržaja škroba podržavali su veći rast gljiva. Ovaj je rad je podijeljen tri dijela: (1) cijepljenje otopine linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) s maleinskim anhidridom (MA); (2) miješanje funkcionalnog i nefunkcionalnog LLDPE-a s različitim sadržajem škroba u rasponu od 10 do 60%; (3) biorazgradnja mješavina MA-g-LLDPE/škroba u dva biotska okruženja: inokulacija tla i miješanih gljiva u skladu s ASTM G21-70. Degradacija se odvijala prema ASTM ispitnoj metodi G21-70.

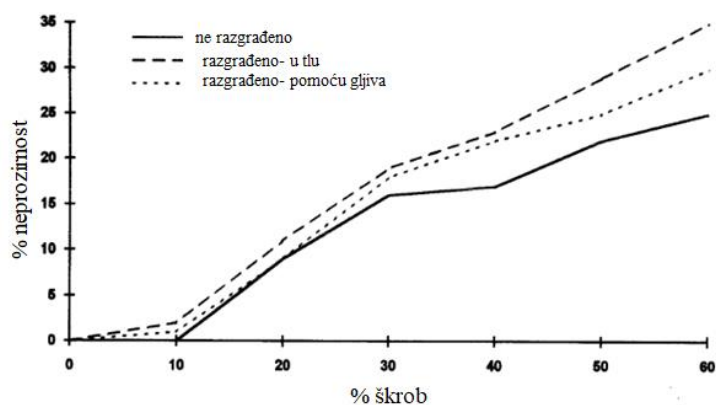
Kopolimerizacija cijepljenja provedena je u boci s okruglim dnom s četiri grla opremljenom miješalicom, kondenzatorom, termometrom i ulazom plina dušika. Smjese su komprimirane u kalupe debljine 2 mm pomoću 20x20 cm okvira prozora u hidrauličkoj preši. Pločice preše su bile zagrijane na 160 ± 5 °C. Uzorci veličine 25 X 25 X 3 mm pokopani su u aluvijalnom tipu tla. Tlo se održavalo na približno 20% važnosti. Kvadratni uzorci ukopani su na dubini od 10 cm. Uzorci su se uklanjali svaki mjesec. Nakon uklanjanja, uzorci su isprani u destiliranoj vodi i sušeni na $50^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ u vakuumskoj peći 24 sata. Uzorci su potom čuvani u eksikatoru najmanje 24 sata prije ispitivanja. Masa svakog uzorka izmjerena je prije i nakon razgradnje. Slika 27. prikazuje promjenu masenog omjera (razgrađena/početna masa uzorka) kao funkcija vremena za smjese MA-g-LLDPE/škrob ukopane u aluvijalnom tlu.



Slika 27. Promjena masenog omjera (razgrađena/početna masa uzorka) kao funkcija vremena za smjese MA-g-LLDPE/škrob ukopane u aluvijalnom tlu [100]

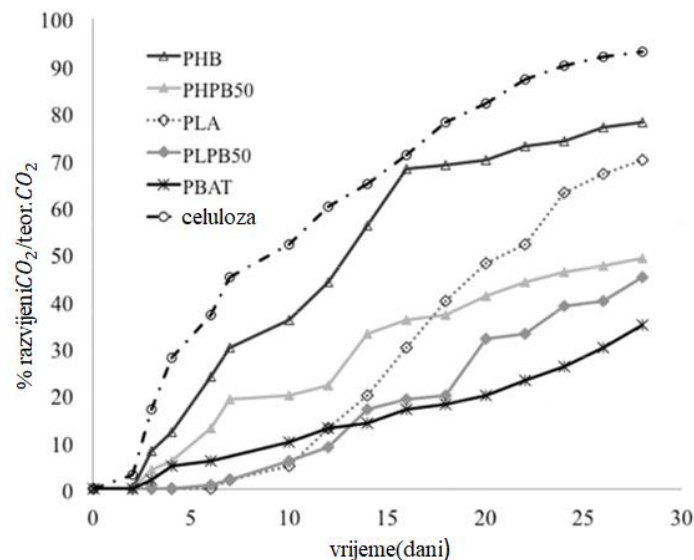
U tlu voda difundira u uzorak polimera, uzrokujući bubrenje i time potiče biorazgradnju. Mješavine koje sadrže veći postotak škroba (50 i 60% sadržaja škroba) brzo se razgrađuju u prvih 30 dana. U obje serije smjesa (LLDPE/škrob i MA-g-LLDPE/škrob) koje sadrže 10-30% sadržaja škroba, razgradilo se manje od 10% škroba. Napad mikroorganizama odvijao se s gornje i donje površine polimernih filmova. Škrob nije učinkovito uklonjen iz smjese u koncentraciji ispod 30 vol.%, a iznad te koncentracije je učinkovito uklonjen iz smjese. Uzorci koji sadrže veći postotak škroba podržali se veći rast gljiva. Rast gljiva mogao se primijetiti vizualnim opažanjima nakon tjedan dana i nastavio je brzo rasti s vremenom. Uzorci polimera postavljeni su u sterilne Petrijeve zdjelice u kojima je bio izliven malt agar. Mješovita suspenzija spora plijesni pripremljena je od spora *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum*, *Glilocladium virens* i *Pullularia pullulans* kako je opisano metodom ASTM. Površine ispitivanih uzoraka inokulirane su suspenzijom spora tako da je cijela površina bila navlažena. Pokrivene Petrijeve zdjelice inkubirale su se na 28-30 °C najmanje 28 dana. Jedini izvor ugljika za rast gljiva bio je iz uzoraka. Rast gljiva praćen je vizualnim promatranjem. Uzorci su nakon 28 dana isprani, uronjeni u vodenu otopinu živinog klorida u trajanju od 5 minuta, isprani vodom iz slavine i osušeni na zraku preko noći na sobnoj temperaturi. Sve promjene različitih svojstava MA-g-LLDPE/škroba prije i nakon razgradnje praćene su korištenjem FTIR spektroskopije, gubitka mase, skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) za površinsku morfologiju, diferencijalnim skenirajućim kalorimetrom (DSC) za kristalnost i termogravimetrijski analizator (TGA) za brzo određivanje sadržaja škroba.

Postotna kristalnost smanjivala se s povećanjem sadržaja škroba i biorazgradnjom što je rezultiralo povećanjem kristalnosti u smjesama MA-g-LLDPE/škrob. LLDPE i MA-g-LLDPE pokazali su gubitak mase 0,37 odnosno 0,20%, unutar određenog temperaturnog intervala, zbog vlage ili komponenata niske molekulske mase. Vlačna čvrstoća i modul povećavali su se s povećanjem količine škroba u smjesi, što sugerira međuprostorno lijepljenje dviju komponenti smjese. U svim sastavima, apsorpcija vode i neprozirnost povećavali su se s povećanjem količine škroba u mješavinama. U mješavinama LLDPE/škroba sa sadržajem škroba do 30% nije primijećeno značajno smanjenje količine škroba (oko 3,5%) nakon izlaganja u oba biotska okruženja. To se objašnjava ograničenom dostupnošću škroba mikroorganizmima. Kod većeg postotka škroba u matrici uočena je brža, vidljiva biorazgradnja škroba u oba okoliša. Međutim, u slučaju smjesa MA-g-LLDPE, razgradnja je bila relativno veća (oko 12%) za isti raspon sadržaja škroba. Mješavine izložene razgradnji u okruženju tla razgradile su se više nego u prisustvu samih gljiva. Relativna veća razgradnja temelji se na osnovi prisustva estera između škroba i MA-g-LLDPE, koji su osjetljivi na biorazgradnju pomoću mikroorganizama i hidrolitičkih enzima. Smjese koje sadrže veći postotak škroba (40, 50 i 60%) pokazuju značajnu razgradnju u slučaju smjesa LLDPE/škroba kada su izložene tlu. U slučaju izloženosti gljivama, opaženo je ne više od 24-26% razgradnje škroba u obje serije. Slika 28. prikazuje učinke razgradnje smjese MA-g-LLDPE/škrob ukopavanja u tlu i razgradnje pomoću gljiva. Uzorak koji sadrži veći sadržaj škroba pokazao je promjene u boji, što ukazuje na snažan rast mikroorganizama. Svi su uzorci povećali neprozirnost zbog uklanjanja škroba.



Slika 28. Postotak neprozirnosti mješavina MA-g-LLDPE / škroba u različitim biotskim okruženjima [100]

Tabasi R.Y. i Ajji A. [11] ispitivali su selektivno kompostiranje dvofaznih biorazgradivih mješavina na bazi polaktidne kiseline (PLA) ili polihidroksibutirata (PHB), očvrstnute miješanjem s poli (butilen adipata-ko-tereftalatom) (PBAT), nazvanih PLPT50 i PHPT50. ATR-Fourierova transformacijska infracrvena tehnika (ATR-FTIR) korištena je u kombinaciji s postavljenim laboratorijskim uvjetima kompostiranja za ispitivanje selektivnog kompostiranja. Svi uzorci su postupkom lijevanog filma prerađeni u filmove debljine 35 μm . Simulirano kompostiranje u laboratorijskoj ljestvici sa stupovima za prikupljanje plina korišteno je za mjerenje kumulativno razvijenog CO_2 plina kao pokazatelja stupnja biorazgradnje. Rezultati prikupljanja plina pokazali su smanjenje brzine nastanka CO_2 kao posljedice umiješavanja. SEM mikrografije pokazale su formiranje porozne trodimenzionalne (3D) mreže za PLPT50 i PHPT50 kompostiranjem nakon 15 dana. Analiza ATR-FTIR uzoraka pokazuje da su uzorci bogati sadržajem PBAT, što ukazuje na selektivnu razgradnju komponenata PLA ili PHB u mješavinama. Ispitivanje mehaničkih svojstava smjese pokazalo je postepeni gubitak Youngovog modula uzrokovan stvaranjem oštećenja aktivnom razgradnjom mikroorganizama i hidrolizom. Bakterije ne mogu izravno razgraditi polimerne lance, glavnu ulogu u kontroli brzine raspada ima hidroliza. Na slici 29. prikazana je brzina nastajanja CO_2 kao funkcija vremena kompostiranja za celulozu, čisti PLA i PHB i njihove PLPT50 i PHPT50 miješane uzorke.



Slika 29. Omjer razvijeni/teor. CO_2 kao funkcija kompostiranja za celulozu, čisti PLA i PHB i PLPT50 i PHPT50 miješane uzorke. [11]

Umješavanje PLA ili PHB bioplastike s poli (butilen adipat-ko-tereftalatom) (PBAT) pokazalo je niži stupanj biorazgradnje od onih čiste PLA ili PHB. Slika 30. prikazuje uzorke u različitom vremenu kompostiranja za čisti PLA i PHB, 50/50 mješavine PLA/PBAT (PLPT50) i 50/50 mješavina PHB/PBAT/(PHPB50). Rezultati Fourierove transformacijske infracrvene spektroskopije (FTIR) pokazali su da su promjene u sastavu mješavine tijekom procesa kompostiranja počinju biorazgradnjom PLA ili PHB komponenata, a formiranje 3D mreže bogate PBAT-om dovodi do manje biorazgradnje smjese.



Slika 30. Uzorci u različitom vremenu kompostiranja; čisti PLA i PHB, 50/50 mješavinama PLA / PBAT (PLPT50) i 50/50 mješavina PHB / PBAT / (PHPB50) [11]

4. ZAKLJUČAK

Biorazgradljivi polimerni materijali su snažan izvor sirovina dobivenih iz različitih obnovljivih izvora i mogu se koristiti kao potencijalno pojačanje u kompozitima za industrijsku, komercijalnu i biomedicinsku primjenu. Ograničenja poput biokompatibilnosti i hidrofilne prirode mogu se riješiti provođenjem različitih površinskih modifikacija, tehnika kemijske obrade, umješavanjem sa sintetskim polimerima. Danas, razne tehnike za poboljšanje svojstava uključuju dodavanje plastifikatora, punila i vezivnog sredstva biomaterijalima i mješavinama biomaterijala. U tom pogledu, svojstva biomaterijala mogu se prilagoditi tako da poboljšavaju njegove mehaničke, toplinske i fizičke performanse u svestranoj primjeni. Komercijalno se koriste različiti biorazgradljivi polimerni materijali, PVA, PHA, PBS, PLA, PHBV, škrob, hitozan, celuloza. Najvažniji čimbenici koji utječu na biorazgradnju su struktura, morfologija, molekulska masa, zračenje i kemijska obrada, a ključni okolišni čimbenici su temperatura koja utječe na kemijske i biokemijske reakcije te mikrobiološka aktivnost. Polimeri na osnovi prirodno dobivenih materijala (kao što su škrob ili celulozna vlakna) su podložni razgradnji mikroorganizmima. Glavna prednost biorazgradljivih polimernih materijala je ta što se mogu biorazgraditi i to najčešće procesom kompostiranja. Dodavanje lako biorazgradljivih spojeva, poput škroba, u polietilenske matrice niske gustoće poboljšava se njihova razgradnja odnosno dolazi do kidanja glavnog ugljikovog lanca. No, biorazgradljivi polimerni materijali još uvijek nisu potpuno rješenje za zamjenu sintetskih materijala jer se ne raspadaju potpuno na odlagalištima otpada niti u kompostanama te se biorazgradivost proizvoda ne može smatrati kao izlika pri stvaranju sve veće količine otpada.

LITERATURA

1. V.Lazić, J.Gvozdrenović, Biopolimeri kao ambalažni materijali, Tehnološki fakultet, Novi Sad, (2007)
2. T.Pavlečić, A.Radman, M.Schreiber, Brošura „Otpad je i tvoj problem“,VG Poduzetnički centar d.o.o., (2009)
3. <https://hr.strephonsays.com/what-are-biodegradable-polymers> (prstup 6.8.2020.)
4. <http://materijali.grf.unizg.hr/media/polimerni%20materijali%20uvodno%20predavanje.pdf> (pristup 6.8.2020.)
5. Z.Janović, Polimerizacije i polimeri, Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, (1997)
6. F. Rodriguez, Principle of Polymer Science,6th Ed, CRC Press,Boca Raton,(2015)
7. K.Leja, G.Lewandowicz, Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers –a Review, Polish J. of Environ. Stud. 19 (2), (2010) 255-266
8. <http://www.sc.ehu.es/iawcacik/Proiektuak/Proposatuk/PFC.pdf> (pristup 6.8.2020.)
9. B.Imre, B.Pukánszky, Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends, European Polymer Journal, 49(6), (2013) 1215–1233
10. Y.Tokiwa, B.P. Calabria, C.U. Ugwu, S.Aiba, Biodegradability of Plastics, Int. J. Mol. Sci.10. (2009) 3722–3742
11. R.Y.Tabasi, A.Ajji, Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting, Polym. Degrad. Stab. 120, (2015) 435–442
12. M.Benito, A.Masaguer, A.Moliner, C.G.Cogger, A.I.Bary, Comparison of a gas detection tubes test with the traditional alkaline trap method to evaluate compost stability, Biol. Fert. Soils 41 (2005) 447–450
13. M. Shima, Biodegradation of plastics, Current Opinion in Biotechnology, (2001.) 242–247
14. L.M. Heidbreder, I. Bablok, S. Drews, C. Menzel, Tackling the plastic problem, A review on perceptions, behaviors, and interventions, Science of The Total Environment, (2019)
15. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:2df5d1d2-fac7-11e7-b8f5-01aa75ed71a1.0004.02/DOC_1&format=PDF (pristup 6.8.2020.)
16. <https://eurlex.europa.eu/legalcontent/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:52018DC0028&from=EN> (prstup 6.8.2020.)

17. J.D. Meeker, S. Sathyanarayana, S.H. Swan, Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes, *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.* 364(1526), (2009) 2097–2113
18. J.Michałowicz, Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 37(2), (2014) 738–758
19. Q.Wang, J.Bai, B.Ning, L.Fa, T.Sun, Y.Fang, Z.Gao, Effects of bisphenol A and nanoscale and microscale polystyrene plastic exposure on particle uptake and toxicity in human Caco-2 cells. *Chemosphere*, 126788. (2020)
20. M.L. Van Rensburga, L.N. S’phumelele, T. Dube, The ‘plastic waste era’; social perceptions towards single-use plastic consumption and impacts on the marine environment in Durban, South Africa, (2019)
21. <https://www.plasticsindustry.org/node/2081> (pristup 7.8.2020.)
22. <https://www.creativemechanisms.com/blog/everything-about-polyethylene-terephthalate-pet-polyester> (pristup 17.8.2020.)
23. T.Sang, C.J. Wallis, G. Hill, J.P. Britovsek, Polyethylene Terephthalate Degradation under Natural and Accelerated Weathering Conditions, *European Polymer Journal* (2020)
24. <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic> (pristup 8.8.2020.)
25. <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic>(pristup 9.8.2020.)
26. <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinyl-chloride-pvc-plastic&prev=search&pto=aue> (pristup 9.8.2020.)
27. <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic&prev=search&pto=aue> (pristup 9.8.2020.)
28. <https://pslc.ws/macrog/styrene.htm&prev=search&pto=aue> (pristup 9.8.2020.)
29. A.Cipurković, E.Horozić, N.Đonlagić, S.Marić, M.Saletović, Z.Ademović, “Biodegradable polymers: production”, *Technologica Acta*, vol. 11, no. 1, (2018) 25–35
30. https://www.ele.uri.edu/courses/bme462/handouts/Intro_Biomaterials.pdf(pristup 17.8.2020.)
31. B.Ghanbarzadeh, H.Almasi, *Biodegradable Polymers"Biodegradation-Life of Science"*, ed. R. Chamy, F. Rosenkranz, (2013)
32. <https://www.european-bioplastics.org/> (pristup 11.7.2020.)

33. R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, et al., Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation. *J Polym Environ* 13, (2005) 231–251
34. B. Andričić, *Prirodni polimerni materijali*, Sveučilište u Splitu, (2008)
35. Y.Zhong, P.Godwin, Y.Jin, H.Xiao, Biodegradable Polymers and Green-based Antimicrobial Packaging Materials: A mini-review, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, (2019)
36. C. Gahle, *Packaging chips made by bioplastics (Thermoplastic Starch)*, nova-Institut GmbH, (2008)
37. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=11174> (pristup 30.3.2020.)
38. T.W. Graham Solomons, C.B. Fryhle, *Organic Chemistry*, 10th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (2011)
39. A.George, P.A.Shah, P.S.Shrivastav, Guar Gum, Versatile natural polymer for drug delivery applications. *Eur. Polym.*(2019)
40. L.Zhou, F.Pan, Y.Liu, Z.Kang, S.Zeng, Y.Nie, Study on the regularity of cellulose degradation in ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*,(2020), 308
41. R.Čunko , V.Friščić, *Tekstilna vlakna*, Naklada Modus, Zagreb, (2001)
42. J.Ahmeda, S.K. Varshney, Polylactides—chemistry, properties and green packaging technology: a review. *Int. J. Food Prop.* 14 (1), (2011) 37–58
43. S.M. Siengchin, J. Parameswaranpillai, Renewable and Sustainable Biobased Materials: An Assessment on Biofibers, Biofilms, Biopolymers and Biocomposites, *Journal of Cleaner Production*, 120978 (2020)
44. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=25776> (7.6.2020.)
45. G.Kravanja, M.Primožič, Ž.Knez, M.Leitgeb, Chitosan-Based (Nano)Materials for Novel Biomedical Applications, *Molecules* 24(10),(2019) 1960
46. L.Avérous, E.Pollet, *Biodegradable polymers*, (2012) 13–39
47. L.Jiang, J. Zhang, *Biodegradable and biobased polymers; Applied plastics engineering handbook*, (2017) 127-143
48. R.Auras i sur., An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience* 4, 9, (2004) 835–864
49. E.Kun, K.Marossy, Effect of crystallinity on PLA's microbiological behaviour, *Material Science Forum* 752, (2013) 241-247
50. K.Okano, Q.Zhang, S.Shinkawa, S.Yoshida, T. Tanaka, H. Fukuda, A. Kondo, Efficient production of optically pure D-lactic acid from raw corn starch by using a genetically

- modified L-lactate dehydrogenase gene-deficient and alpha-amylase-secreting *Lactobacillus plantarum* strain. *Appl. Environ. Microbiol.*,75, (2009) 462–467
51. R.Drumright , P. Gruber,D.E. Henton, *Polylactic acid technology; Adv Mater;* (2000)
 52. J.Sarasa,J.M. Gracia, C. Javierre, Study of the biodisintegration of a bioplasticmaterial waste. *Bioresour. Technol.* 100, (2009) 3764–3768
 53. Y.Long, K.Dean, L.Li ,Polymer blends and composites from renewable resources , *Prog. Polym. Sci.* 31, (2006) 576–602
 54. D.Byrom, *Plastic from microbes: microbial synthesis of polymers and polymer precursors*, (1994)
 55. N.Sharma, *Polyhydroxybutyrate (PHB) Production by Bacteria and its Application as Biodegradable Plastic in Various Industries* , Department of Bioscience & Biotechnology, (2019)
 56. M.Koller, L.Maršálek, M.M. de Sousa Dias, G.Braunegg, Producing microbial polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters in a sustainable manner, *New Biotechnology*,(2017) 24–38
 57. Y.Poirier, C.Nawrath, C.Somerville, Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants; *Biotechnology;* (1995)
 58. J.Rydz, M.Musioł, B.Zawidlak-Węgrzyńska, W.Sikorska, Present and Future of Biodegradable Polymers for Food Packaging Applications, *Biopolymers for Food Design*, (2018) 431–467
 59. https://www.researchgate.net/figure/Synthesis-of-polybutylene-succinate_fig3_265433282 (pristup: 14.7.2020.)
 60. Z.W. Abdullah, Y.Dong, Biodegradable and Water Resistant Poly(vinyl) Alcohol (PVA)/Starch (ST)/Glycerol (GL)/Halloysite Nanotube (HNT) Nanocomposite Films for Sustainable Food Packaging, *Polymeric and Composite materials*, (2019)
 61. T.Suzuki, Y.Ichihara, M.Yamada, K.Tonomura, Some Characteristics of *Pseudomonas* 0–3 which Utilizes Polyvinyl Alcohol, *Agricultural and Biological Chemistry Volume 37,Issue 4*, (2014) 747-756
 62. E.Chiellini, A. Corti, S.D’Antone , R.Solaro, Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. *Progress in Polymer Science*, 28(6), (2003) 963–1014
 63. S.J. Huang, I.F. Wang, E.Quinga, *PolymerSci. Technol.*21, (1983) 75–83
 64. Hrnjak-Murgić Z.,Ptiček A., *Karakterizacija materijala skripta*, (2008.), FKIT
 65. M. Niaounakis, *Properties; Biopolymers: Processing and Products*, (2015.)

66. A.George, M.R.Sanjay, R.Sriusk,et al., A comprehensiv ereview on chemical properties and applications of biopolymers and their composites, *International Journal of Biological Macromolecules* (2020.)
67. H.J. Frost, M.F. Ashby, *Deformation-Mechanism Maps. The Plasticity And Creep of Metals and Ceramics*. Oxford: Pergamon Press. (1982)
68. O. Faruk, A. K. Bledzki, H. Fink, M. Sain, Biocomposites reinforced with naturalfibers: 2000-2010, *Prog. Polym. Sci.* 37 (11), (2012) 1552–1596
69. B.C.Mitra, Environment friendly composite materials: biocomposites and green composites, *Def. Sci. J.* 64 (3), (2014) 244–261
70. A.C. Albertsson, S. Karlsson,The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly(caprolactone), *Polymer*, (2000)
71. B. Bhushan, *Introduction to Tribology*, John Wiley & Sons, (2002)
72. Y.Orhan, J.Hrenović, H. Büyükgüngör, Biodegradation of plastic compost bags under controlled siol conditions. *Acta Chim. Slov.* 51, (2004) 579 –588
73. J.G.Speight, *Monomers, Polymers, and Plastics*, *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, (2011) 499–537
74. N.Song , H.L.Jiang, Coordinated photodegradation and biodegradation of organic matter from macrophyte litter in shallow lake water: Dual role of solar irradiation, *Water Research*, (2020.)
75. A.Ashwin Kumar, K.Karthick, K.P. Arumugam, Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2 (3) (2011) 164-167
76. S.Belbachir, F. Zaïri, G. Ayoub, U. Maschke, M. Naït-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, M. Lefebvre, Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58(2), (2010) 241–255
77. H.A.M. Wickramasinghe, A.Blennow, T.Noda, Physico-chemical and degradative properties of in-planta re-structured potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 77(1), (2009) 118–124
78. A.A.Sahah, F.Hasan, A.Hameed, S.Ahmed, Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), (2008) 246–265.
79. H.Rajandas, S.Parimannan, K.Sathasivam, M.Ravichandran, L.Su Yin, A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation. *Polym Test* 31, (2012) 1094–1099

80. M. Uefuji, K. Kasuya, Y. Doi, Enzymatic degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: secretion and properties of PHB depolymerase from *Pseudomonas stutzeri*. *Polymer Degradation and Stability*, 58(3), (1997) 275–281
81. H.Huang, G.Zeng, L.Tang, H.Yu, X.Xi, Z.Chen, G.Huang, Effect of biodelignification of rice straw on humification and humus quality by *Phanerochaete chrysosporium* and *Streptomyces badius*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61(4), (2008) 331–336
82. M. Ramachandra, D.L.Crawford,A.L. Pometto, Extracellular Enzyme Activities during Lignocellulose Degradation by *Streptomyces* spp.: A Comparative Study of Wild-Type and Genetically Manipulated Strains. *Appl Environ Microbiol.* Dec;53(12), (1987) 2754–2760
83. R. Mor, A. Sivan, Biofilm formation and partial biodegradation of polystyrene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*. *Biodegradation*, 19(6), (2008) 851–858
84. T.Iwata, Y.Doï, T.Tanaka, T.Akehata, M.Shiromo, S.Teramachi, Enzymatic Degradation and Adsorption on Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] Single Crystals with Two Types of Extracellular PHB Depolymerases from *Comamonas acidovorans* YM1609 and *Alcaligenes faecalis* T1, *Macromolecules*, 30, 18, (1997) 5290–5296
85. J.Kopečný, A.G.Williams,Synergism of rumen microbial hydrolases during degradation of plant polymers, *Folia Microbiol* 33, (1988) 208–212
86. A. Stoica-Guzun, L. Jecu, A. Gheorghe et al. Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) and Bacterial Cellulose Composites by *Aspergillus niger*, *J Polym Environ* 19, (2011) 69–79
87. G. Mathur, R. Prasad, Degradation of Polyurethane by *Aspergillus flavus* (ITCC 6051) Isolated from Soil, *Applied biochemistry and biotechnology* 167(6), (2012) 1595-602
88. V.M. Pathak, Navneet Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach. *Bioresour. Bioprocess.* 4, 15 (2017)
89. D.M. Larking, R.J. Crawford, G.B. Christie, G.T. Lonergan, Enhanced degradation of polyvinyl alcohol by *Pycnoporus cinnabarinus* after pretreatment with Fenton's reagent. *Applied and environmental microbiology*, 65(4), (1999) 1798–1800
90. F. Reyes, R. Lahoz,M.J. Martinez et al. Chitosanases in the autolysis of *Mucor rouxii*, *Mycopathologia* 89, (1985) 181–187
91. B.Košíková, E. Sláviková, Biotransformation of lignin polymers derived from beech wood pulping by *Sporobolomyces roseus* isolated from leafy material, *Biotechnology Letters* 26, (2004) 517–519

92. S. Hyuk-Seong, U. Hyun-Ju, M. Jiho, R. Sung-Keun, C. Tae-Ju, K. Yang-Hoon & Lee, Jeewon., *Pseudozyma jejuensis* sp. nov., a novel cutinolytic ustilaginomycetous yeast species that is able to degrade plastic waste. *FEMS yeast research*. 7., (2007) 1035-1045
93. T.Fukuoka, Y.Shinozaki, W.Tsuchiya, K.Suzuki, T.Watanabe, T.Yamazaki, H. Kitamoto, Control of enzymatic degradation of biodegradable polymers by treatment with biosurfactants, mannosylerythritol lipids, derived from *Pseudozyma* spp. yeast strains. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(4), (2015) 1733–1741
94. H.Kitamoto, The phylloplane yeast *Pseudozyma*: a rich potential for biotechnology, *FEMS Yeast Research*, Volume 19, Issue 5, (2019)
95. K.Masaki, N.R. Kamini, H. Ikeda, H. Iefuji, Cutinase-Like Enzyme from the Yeast *Cryptococcus* sp. Strain S-2 Hydrolyzes Polylactic Acid and Other Biodegradable Plastics, *Applied and Environmental Microbiology*, 71(11), (2005) 7548–7550
96. R.Narayan: Biodegradability, sorting through facts and claims, *Bioplastics Magazine*, (2009)
97. R.T. Haug, *The Practical Handbook of Compost Engineering*, Lewis Publisher, USA, (1993)
98. C.Ghinea, A.Leahu, Monitoring of Fruit and Vegetable Waste Composting Process: Relationship between Microorganisms and Physico-Chemical Parameters. *Processes*, 8(3), (2020) 302
99. N.A. El Kader, P.Robin, J.M. Paillat, P.Leterme, Turning, compacting and the addition of water as factors affecting gaseous emissions in farm manure composting, *Bioresour. Technol.*98 (2007) 2619–2622
100. R.Chnadra, R.Rustagi, Biodegradation of lalated linear low-density polyethylene and starch blends, *Polymer Degradation and Stability*, 56(2), (1997) 185-202