

Biorazgradnja TPS/PLA mješavina

Kramar, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:422672>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matea Kramar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matea Kramar

BIORAZGRADNJA TPS/PLA MJEŠAVINA

Voditelj rada: doc. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, rujan 2023.

Ovaj diplomski rad izrađen je pod mentorstvom doc. dr. sc. Vesne Očelić Bulatović. na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u akademskoj godini 2022./2023.

Prvenstveno se zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Vesni Očelić Bulatović na brojnim stručnim savjetima te uloženom vremenu i trudu za sve rasprave i sugestije usmjerene podizanju znanstvene razine ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Dajani Kučić Grgić i asistentici Martini Miloloži, mag. ing. oecooing. na uloženom trudu i vremenu te nesebičnoj pomoći prilikom provođenja procesa biorazgradnje.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Fabiu Faraguni na pristupu korištenja optičkog mikroskopa s polarizacijom kupljenog u sklopu uspostavnog HRZZ projekta „Razvoj funkcionalnih biogoriva i (bio)aditiva te ispitivanje primjenskih svojstava mješavina s mineralnim gorivima (FunBioFA, UIP-2019-04-5242).



Na kraju, zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na njihovom ohrabrenju i nesebičnoj podršci na mom akademskom putu.

SAŽETAK

Primjena polimernih materijala je danas postala nezaobilazna potreba u raznim sektorima industrije i poljoprivrede. Pretjerana potrošnja materijala na bazi nafte, koja dovodi do iscrpljivanja prirodnih resursa, potaknula je znanstvenike na istraživanje novih biorazgradljivih materijala koji se mogu koristiti za razne potrebe industrije. Biorazgradljivi materijali imaju sposobnost razgradnje u okolišu pod utjecajem mikroorganizama, vode, kisika i sunčeve svjetlosti. Osim pozitivnog utjecaja na okoliš, određeni biorazgradljivi materijali poput termoplastičnog škroba (TPS) su ekonomski povoljni zbog svoje pristupačnosti, dostupnosti i sposobnosti da smanje ovisnost tržišta o cijenama plastike koje diktira naftna industrija. U ovom je istraživanju ispitana biorazgradljivost polimernih mješavina koje se sastoje od termoplastičnog škroba i polilaktida (PLA), sa i bez dodatka limunske kiseline (LK). Ispitivanje je provedeno u skladu sa standardima ISO 14855 i ASTM D5338. Identifikacija i karakterizacija TPS/PLA mješavina koje su biorazgradljive temeljito su provedene korištenjem infracrvene spektrometrije s Fourierovim transformacijama (FTIR-ATR). Morfologija polimernih mješavina analizirana je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Uzorci su promatrani prije i poslije procesa biorazgradnje svjetlosnim mikroskopom i optičkim mikroskopom s polarizacijom zbog uvida u površinsku strukturu materijala. Praćena je i promjena mase tijekom 56 dana procesa biorazgradnje.

Ključne riječi: Biorazgradnja, termoplastični škrob, polilaktid

ABSTRACT

The application of polymeric materials has become an indispensable need in various sectors of industry and agriculture. Excessive consumption of petroleum-based materials, which leads to the depletion of natural resources, has prompted scientists to explore new biodegradable materials that can be used for the various needs of the industry. Biodegradable materials have the ability to decompose in the environment under the influence of microorganisms, water, oxygen and sunlight. In addition to the positive impact on the environment, certain biodegradable materials such as thermoplastic starch (TPS) are economically advantageous due to their affordability, availability and ability to reduce the market's dependence on plastic prices dictated by the oil industry. In this study, the biodegradability of polymer mixtures consisting of thermoplastic starch and polylactide (PLA), with and without the addition of citric acid (LK), was examined. The test was conducted in accordance with ISO 14855 and ASTM D5338 standards. The identification and characterization of TPS/PLA mixtures that are biodegradable was thoroughly carried out using Fourier transform infrared spectrometry (FTIR-ATR). The morphology of polymer mixtures was analyzed using scanning electron microscopy (SEM). Samples were observed before and after the biodegradation process by light microscope and optical microscope with polarization for insight into the surface structure of the material. A change in mass during the 56 days of the biodegradation process was also monitored.

Keywords: Biodegradation, thermoplastic starch, polylactid

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	2
2.1.	Kružno gospodarstvo	2
2.2.	Biorazgradnja.....	4
2.2.1.	Faktori koji utječu na biorazgradnju	6
2.3.	Polimeri	8
2.3.1.	Biorazgradljivi polimeri	11
2.3.1.1.	Škrob	12
2.3.1.2.	Termoplastični škrob	14
2.3.1.3.	Polilaktid	15
2.3.1.4.	Isplativost biorazgradljivih polimera	17
2.4.	Polimerne mješavine.....	18
2.4.1.	Kompatibilizacija polimernih mješavina TPS/PLA	18
2.5.	Metode karakterizacije polimernih mješavina.....	20
2.5.1.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	21
2.5.2.	FTIR-ATR spektroskopija.....	22
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1.	Materijali	23
3.2.	Priprava termoplastičnog škroba	23
3.3.	Priprava polimernih mješavina	24
3.4.	Metode karakterizacije polimernih mješavina.....	26
3.4.1.	Morfološka analiza polimernih mješavina	26
3.4.2.	FTIR-ATR spektroskopija.....	27
3.5.	Biorazgradnja polimernih mješavina u tlu.....	28
3.5.1.	Analiza polimernih mješavina svjetlosnim mikroskopom	29

3.5.2. Analiza polimernih mješavina optičkim mikroskopom s polarizacijom.....	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	31
4.1. SEM analiza.....	31
4.2. FTIR analiza polimernih mješavina	36
4.3. Biorazgradnja polimernih mješavina.....	42
4.3.1. Analiza polimernih mješavina optičkim mikroskopom s polarizacijom.....	48
5. ZAKLJUČAK	53
6. LITERATURA.....	54
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	59
ŽIVOTOPIS	60

1. UVOD

Posljednjih godina sve veća uporaba plastike za jednokratnu upotrebu dovela je do drastičnog povećanja plastičnog otpada i onečišćenja, što predstavlja značajnu prijetnju okolišu. Kako bi riješili ovaj problem stavljen je glavni fokus na istraživanje održivih alternativa kao što su biorazgradljivi materijali za ambalažu. [1] Takvi materijali usklađeni su s temeljnim načelima kružnog modela, čiji je cilj ublažiti negativne utjecaje na okoliš poput iscrpljivanja prirodnih resursa, nepravilnog odlaganja otpada i gomilanja otpada, što sve pridonosi klimatskim promjenama i onečišćenju okoliša. Ovaj pomak s linearnog modela uzimanja, korištenja i odbacivanja resursa na kruženje tvari u prirodi promiče održivo upravljanje resursima potrebnim za život. [1, 2] Jedna takva alternativa je polimerna mješavina termoplastičnog škroba (TPS) i polilaktida (PLA) koja je evidentirana kao ekološki prihvatljiv i biorazgradljiv materijal. TPS ima razne nedostatke, uključujući svojstva upijanja i zadržavanja vode, nisku propusnost plina i neadekvatna svojstva barijere. [3] U cilju rješavanja ovog izazova, potrebno je modificirati njegovu strukturu miješanjem s drugim polimerima poput polilaktida. Nekompatibilnost mješavina TPS/PLA očita je zbog izraženog hidrofilnog karaktera TPS-a i hidrofobnog karaktera PLA. Za postizanje bolje homogenosti mješavine dodaju se kompatibilizatori, stoga prethodne studije predlažu modificiranje TPS/PLA mješavine karboksilnom kiselinom kao što je limunska kiselina. [4] Miješanje ova dva polimera utječe na troškove proizvodnje i cijenu konačnog proizvoda budući da je visoka proizvodna cijena polilaktida jedan od njegovih glavnih nedostataka, dok je TPS lako dostupan i jeftin, čineći ovu mješavinu ekonomičnom opcijom. [4] U ovom radu, cilj je procijeniti biorazgradljivost polimernih mješavina TPS/PLA i njihov potencijal kao održive alternative za zamjenu plastike za jednokratnu upotrebu u ambalaži. Kroz opsežan pregled literature i analize rezultata, proučena su svojstva i biorazgradljivost polimernih mješavina TPS/PLA, odnosno prikladnost za široku upotrebu u industriji pakiranja. U konačnici, zaključci u ovom radu imaju za cilj pridonijeti razvoju održivih opcija pakiranja, smanjujući negativni utjecaj plastičnog otpada na okoliš.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Kružno gospodarstvo

Koncept prelaska s tradicionalnog linearnog modela u kojem se proizvodi koriste i na kraju bacaju, na modele koji postižu gospodarski rast uz smanjenje korištenja prirodnih resursa poznat je kao kružno gospodarstvo. Ponovna uporaba proizvoda, poticanje dematerijalizacije, proširena uporaba oporabe i recikliranja te ušteda energije recikliranjem umjesto odlaganjem samo su neke od značajki koncepta kružnog gospodarstva. Ovaj fenomen pruža novi pristup odnosu između prirodnih resursa i tržišta te potiče primjenu održivih i resursno učinkovitih politika i praksi. [2] Prijelaz na kružno gospodarstvo potiče učinkovitiju upotrebu proizvoda koji bi inače bili odbačeni. Recikliranje i ponovna uporaba proizvoda ne samo da smanjuju emisije stakleničkih plinova kroz primjenu kružnog gospodarstva, već također pružaju zadovoljavajuću alternativu ekstrakciji netaknutih resursa, čime se umanjuje negativan utjecaj na korištenje prirodnih resursa, smanjuje se degradacija staništa i sprječava gubitak bioraznolikosti. [5] Kružno gospodarstvo također ograničava ovisnost o sirovinama, što je posebno važno s obzirom na rastuću svjetsku populaciju i sve veću potražnju za sirovinama, odnosno pomaže u smanjenju rizika opskrbe materijalima, nestabilnosti cijena i ovisnosti o uvozu, čime se potiče inovacija i gospodarski rast u različitim gospodarskim sektorima. [2] Korištenje biorazgradljivih materijala i proizvoda koji se mogu popraviti ili preraditi nakon upotrebe doprinose smanjenju potrošnje resursa i energije te smanjenju količine odloženog otpada. Ambalaža je sve veći problem u zbrinjavanju otpada, jer svaki Europljanin u prosjeku godišnje proizvede 140 kg ambalažnog otpada. [5] Rješenja za ovaj problem mogu se postići kroz poboljšani dizajn ambalaže koji potiče ponovnu upotrebu i primjenu biorazgradljivih materijala kako bi se takva ambalaža mogla sigurno odložiti u tlo. Inicijative kružnog gospodarstva imaju za cilj produžiti vijek trajanja energije i materijala produljenjem vijeka trajanja proizvoda i njihovom ponovnom upotrebom. [6] Kao dio Zelenog plana i u skladu s novom industrijskom strategijom, Europska komisija predstavila je novi Akcijski plan za kružno gospodarstvo u ožujku 2020., koji obuhvaća različite prijedloge usmjerene na promicanje održivog dizajna proizvoda, smanjenje otpada i osnaživanje građana uvođenjem inicijative "prava na popravak". [7] Također u veljači 2021. godine u Europskom parlamentu je donesena odluka o provedbi novog akcijskog plana za kružno gospodarstvo. Rezultirajući pozivom na provedbu dodatnih mjera kako bi se postiglo ugljično neutralno, ekološki održivo, netoksično i potpuno kružno gospodarstvo do 2050. Te mjere uključuju provedbu strožih propisa o recikliranju kao i utvrđivanje obveznih ciljeva u pogledu korištenja i potrošnje

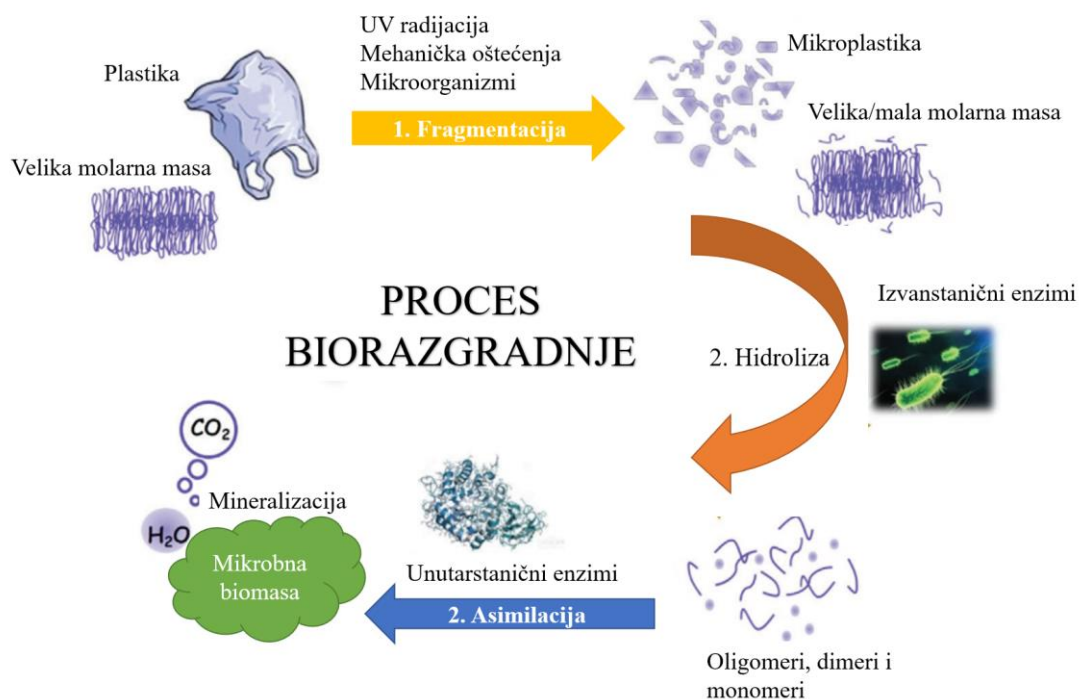
materijala do 2030. godine. [7] Primjena praksi kružnog gospodarstva u proizvodnji uključuje strategije optimizacije proizvodnje kao što su smanjenje otpada, optimizacija korištenja energije, vode i resursa. Potreba za smanjenjem troškova proizvodnje može biti pokretač za usvajanje praksi kružnog gospodarstva u proizvodnoj industriji. Ekonomski motivi važni su za objašnjenje usvajanja praksi kružnog gospodarstva u proizvodnoj industriji, budući da te prakse mogu dovesti do uštede troškova kroz zamjenu, ponovnu upotrebu ili recikliranje proizvodnih sirovina i bolje korištenje nusproizvoda. [8] Stvaranjem proizvoda koji se mogu ponovno koristiti nakon prerade ili popravka, prikupljanjem i recikliranjem materijala te upotrebom sirovina kao gnojiva za uzgoj novih sirovina, ostvaruje se koncept prikazan na slici 1. Ovaj pristup omogućuje zatvaranje kruga i istovremeno smanjenje količine ambalažnog otpada koji zahtijeva zbrinjavanje tijekom životnog ciklusa proizvoda. Ovim se potiče prelazak na korištenje biorazgradljivih polimera i drugih sirovina koje podržavaju takav pristup održivosti.



Slika 1. Model cirkularne ekonomije [7]

2.2. Biorazgradnja

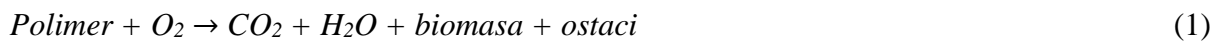
Biorazgradnja je proces u kojem mikroorganizmi razgrađuju organsku tvar. Ovisno o materijalu, to može potrajati danima, tjednima ili čak stoljećima. Biorazgradnja se smatra oblikom razgradnje koji uključuje biološku aktivnost te je jedan od glavnih procesa kojim se većina kemijskih spojeva razgrađuje u okolišu. [9] Gljivice, bakterije i alge najznačajniji su organizmi uključeni u ovaj proces. [10] Na slici 2. prikazana je shema procesa biorazgradnje koja se dijeli na tri faze: fragmentaciju, hidrolizu i asimilaciju. Prvo, polimeri se fragmentiraju u male komadiće ili mikroplastiku vremenskim uvjetima, ultraljubičastim (UV) zračenjem, mehaničkim silama, mikroorganizmima i tako dalje. Zatim se hidroliza odvija na esterskoj vezi polimera i na kraju dovodi do smanjenja molarne mase i stvaranja topivih oligomera, dimera i monomera. Naposljetku dolazi do procesa bioasimilacije i mineralizacije, unutarstanični enzimi uzimaju navedene proizvode razgradnje i koriste ih kao izvore ugljika i energije za proizvodnju povećane stanične biomase i jednostavnih krajnjih proizvoda poput CO₂ i vode. [11] Mineralizacija se odnosi na proces pretvaranja biorazgradljivih materijala ili biomase u plinove kao što su metan, ugljikov dioksid, dušikovi spojevi, voda, soli, minerali i rezidualnu biomasu. Potpuna mineralizacija događa se kada se potroše svi biorazgradljivi materijali ili biomasa, a sav ugljik se transformira u ugljikov dioksid. [12]



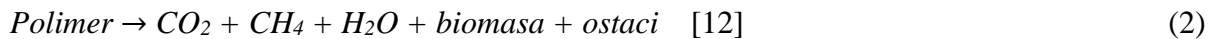
Slika 2. Shematski prikaz različitih koraka uključenih u proces biorazgradnje [11]

Proces biorazgradnje može se kategorizirati u dvije različite vrste aerobni i anaerobni proces.

Aerobna biorazgradnja:



Anaerobna biorazgradnja:



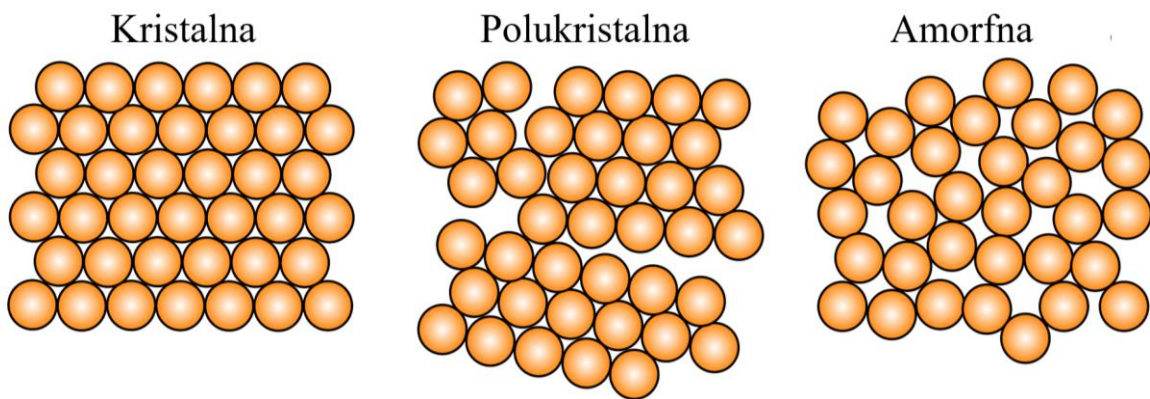
Anaerobna razgradnja odnosi se na proces razgradnje organske tvari bez prisutnosti kisika. Ovaj se proces može odvijati prirodno u okruženjima kao što su močvare ili odlagališta otpada, a također se može koristiti u proizvodnji bioplina za energiju. Kada je prisutan kisik, ugljični dioksid se proizvodi aerobnom biorazgradnjom. Međutim, u nedostatku kisika dolazi do anaerobne razgradnje, što rezultira stvaranjem male količine ugljičnog dioksida i metana. [13] Biorazgradljivi materijali mogu se prirodno razgraditi u tlu unutar godinu dana, pretvarajući se biološkim procesima u karbonatno tlo, vodu ili ugljični dioksid. [14] Nekoliko rodova bakterija koje su uključene u biorazgradnju uključuju *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Actinomyces*, *Escherichia* i *Azotobacter*. Također, gljive kao što su *Candida*, *Penicillium*, *Cladosporium*, *Thermomyces* i *Ganoderma* također igraju ključnu ulogu u ovom procesu. [13] Na rast mikroorganizama, koji je neophodan za biorazgradnju, uvelike utječu temperatura, kao i izvori ugljika i dušika te pH. [15] Ključna promjena uključena u razgradnju polimera je smanjenje molekularne težine zbog stvaranja manjih proizvoda tijekom procesa razgradnje. Brzina razgradnje polimernih mješavina određena je razgradnjom lakše biorazgradljive komponente. Sintetske materijale ne razgrađuju mikroorganizmi u okolišu, što pridonosi produljenom životnom vijeku plastike. Pitanje recikliranja i razgradnje tradicionalne plastike značajan je problem zbog ekoloških, ekonomskih i drugih čimbenika. [13, 16] Jedna od glavnih prednosti biorazgradljive plastike je njezino svojstvo kompostabilnosti. Plastika koja se može kompostirati podskup je biorazgradljive plastike, definiran standardnim uvjetima i vremenskim okvirom u kojem će se biorazgraditi. Sva plastika koja se može kompostirati je biorazgradljiva, ali sva biorazgradljiva plastika nije kompostabilna. [17] Plastika koja se može kompostirati je ona plastika koju je ispitala i certificirala treća strana da se pridržava međunarodnih standarda kao što su ASTM D6400 (u SAD-u) ili EN 13432 (u Europi) za biorazgradnju u okruženju industrijskog postrojenja za kompostiranje. Materijali certificirani prema ASTM D6400 ili EN 13432 će se raspasti unutar 12 tjedana i biorazgraditi najmanje 90% unutar 180 dana u gradskom ili industrijskom postrojenju za kompostiranje. Otprilike 10% krutog materijala ostat će na kraju šestomjesečnog procesa u obliku vrijednog komposta, odnosno biomase i vode. Ovi

standardi također osiguravaju da će preostali kompost biti bez toksina, tako da kompost neće uzrokovati štetu kada ga postrojenje prodaje za vrtlarske ili poljoprivredne svrhe. Osim ako nije drugačije naznačeno, certificirani proizvodi za kompostiranje moraju se zbrinuti u određenom gradskom postrojenju za kompostiranje, a ne kod kuće. Mnogi certificirani materijali za kompostiranje zahtijevaju više temperature industrijskih okruženja da bi se biorazgradili dovoljno brzo, ili u nekim slučajevima uopće. [17] Kompostiranje je proces kojim se čvrsta organska tvar razgrađuje u prisutnosti kisika. Kako bi se osigurao uspjeh ovog procesa, potrebna je odgovarajuća količina biootpada, poput otpadaka od voća i povrća, kako bi se regulirao proces kompostiranja. Zbog značajnog porasta temperature kao posljedica egzotermnog procesa i oslobađanja velike količine topline, temperatura je jedan od najvažnijih parametara u održavanju učinkovitosti procesa kompostiranja. Proces kompostiranja sastoji se od nekoliko različitih faza koje se izmjenjuju: mezofilna, termofilna, ohlađena (druga mezofilna) faza i faza sazrijevanja. Posebno se ističe termofilna faza koja olakšava razgradnju biorazgradljivih smjesa zbog nevjerojatno visoke temperature koja potiče aktivnost mikroorganizama koji razgrađuju organske tvari. Osim toga, porast temperature unutar kompostne mase potiče rast termofilnih mikroorganizama i u konačnici utječe na njihovu aktivnost. [12]

2.2.1. Faktori koji utječu na biorazgradnju

Faktori koji utječu na biorazgradnju polimernih materijala su mnogobrojni, a ključni faktori su kemijska struktura, polimerna morfologija, molekulska masa, zračenje i kemijska obrada. Biorazgradnja polimera u okolišu je integrirani proces bioloških, kemijskih i mehaničkih djelovanja koja dovode do kemijskih promjena u strukturi polimera. Kada se promatraju uvjeti u okolišu, važno je uzeti u obzir prisutnost i raznolikost mikroorganizama, temperaturu, pH vrijednost, vlagu, razinu kisika, prisutnost metala, izloženost sunčevom svjetlu i zračenju, vjetar, oborine, eroziju tla i salinitet. Biorazgradnja polimera se ubrzava kada je prisutan raznolik konzorcij mikroorganizama. Faktori u okolišu koji potiču rast mikroorganizama dodatno olakšavaju proces biorazgradnje. [13] Prirodne makromolekule poput proteina i ugljikohidrata (celuloza, škrob) obično se razgrađuju hidrolizom i oksidacijom. Sintetski biorazgradljivi polimeri imitiraju njihovu strukturu i sadrže hidrolizabilne veze poput amida, estera ili uree koje enzimi mikroorganizama mogu hidrolizirati. [18] Većina enzimski kataliziranih reakcija odvija se u vodenom mediju, stoga hidrofilno-hidrofobni karakter polimera značajno utječe na njihovu sposobnost biorazgradnje. Polimeri koji sadrže hidrofobne i hidrofilne segmente lakše se razgrađuju u usporedbi s polimerima koji imaju samo hidrofilne

ili hidrofobne dijelove. [13] Prirodni polimeri se razlikuju od sintetskih polimera u smislu da nemaju jednak broj ponavljajućih jedinica u svojim polipeptidnim lancima. Nepravilnost u strukturi prirodnih polimera rezultira manjom sklonosti polimernih lanaca prema kristalizaciji. Ovo svojstvo povećava mogućnost biorazgradnje proteina. S druge strane, polimeri poput škroba imaju polukristalnu strukturu (slika 3.), odnosno mogu sadržavati kristalne i amorfne dijelove, pri čemu se amorfni dijelovi brže razgrađuju od kristalnih. Sintetski polimeri se, nasuprot prirodnim polimerima, često sastoje od ponavljajućih jedinica u svojoj strukturi. Pravilnost ovih ponavljajućih jedinica povećava sposobnost polimera za kristalizaciju, što rezultira smanjenom dostupnošću hidrolizabilnih grupa enzimima. Stoga sintetski polimeri s dužim ponavljajućim jedinicama imaju manju sposobnost kristalizacije i postaju lakše biorazgradljivi u usporedbi s polimerima koji imaju kratke i pravilne ponavljajuće jedinice. [19]



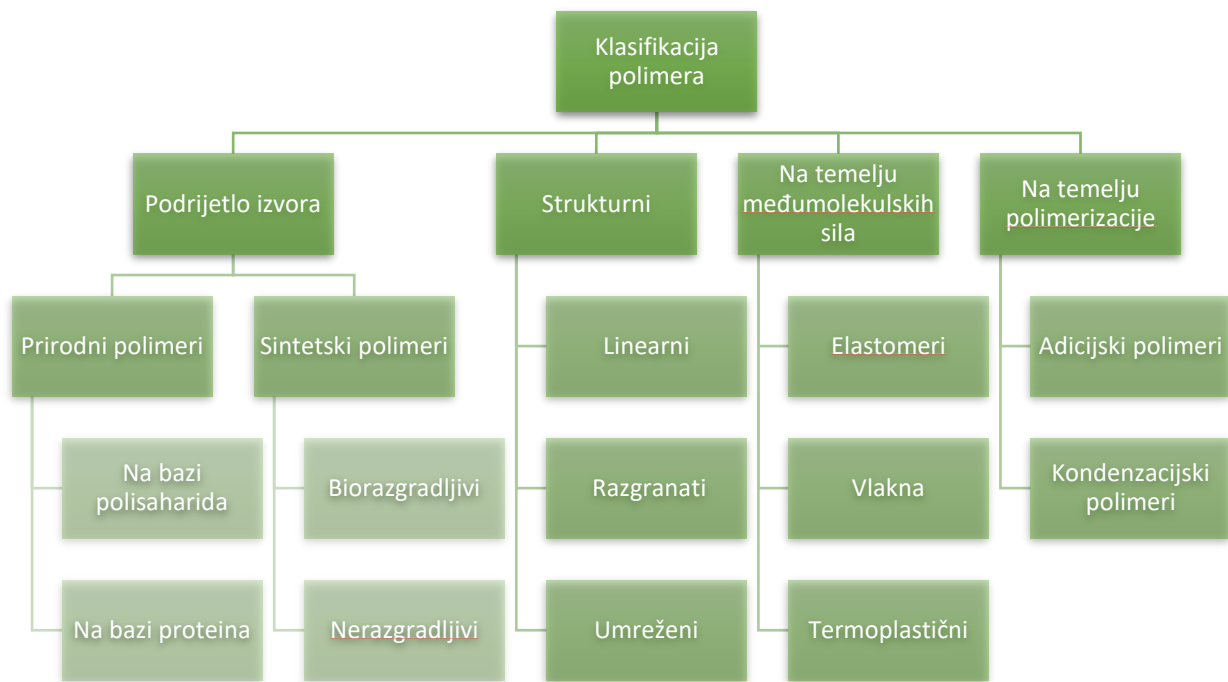
Slika 3. Prikaz kristalne, polukristalne i amorfne strukture [20]

Molekulska masa polimera može imati značajan utjecaj na biorazgradnju. Općenito, manja molekulska masa polimera olakšava biorazgradnju u usporedbi s polimerima veće molekulske mase. Manji polimerni lanci imaju veću površinu izloženu djelovanju enzima i drugih bioloških čimbenika koji sudjeluju u razgradnji. To omogućuje brži pristup enzima hidrolizabilnim vezama u polimeru, što rezultira ubrzanom razgradnjom. S druge strane, veća molekulska masa može dovesti do veće otpornosti polimera na enzimske ili mikrobiološke aktivnosti. Duže i složenije polimerne lance može biti teže razgraditi, zahtijevajući više vremena i energije za biorazgradnju. Također, visoka molekulska masa može utjecati na dostupnost enzimskih aktivnih mjesta i transport molekula u unutrašnjost polimernog materijala, što može usporiti biorazgradnju. [18] Fotodegradacija je važan proces razgradnje, u kojem je polimerni materijal izložen UV-zrakama. UV zračenje oksidira polimerni lanac zbog prisutnog kisika u okolišu, uzrokujući pucanje veza, odnosno povećava razinu razgradnje polimernog materijala. Dakle,

proces fotorazgradnje može se smatrati jednim od početnih koraka u biorazgradnji. Povećava količinu materijala male molekularne težine potičući kontaktnu površinu i posljedično povećava hidrofилnost polimera uvođenjem karbonilnih skupina. [21]

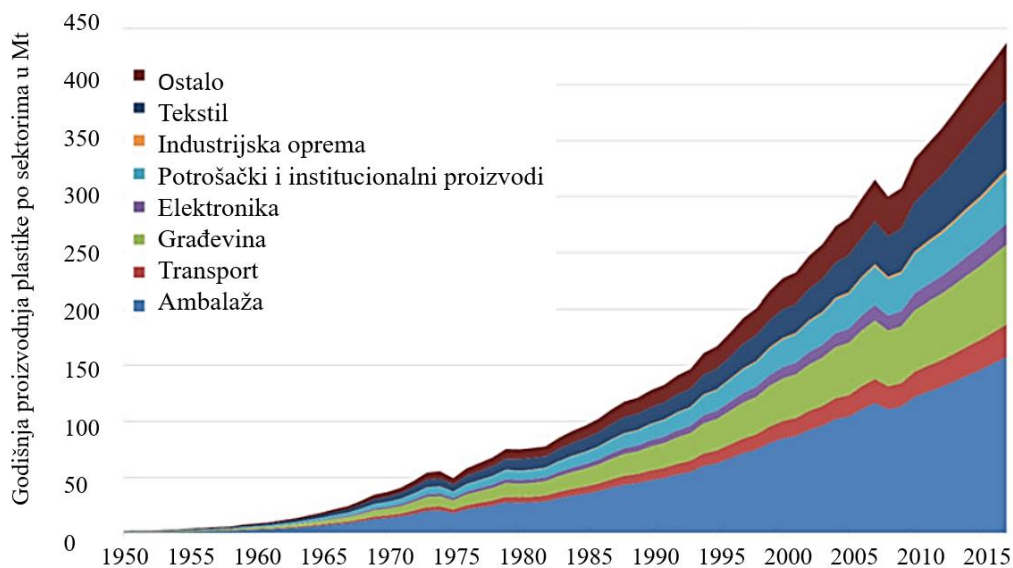
2.3. Polimeri

Polimeri su kemijske tvari sastavljene od makromolekula. Riječ polimer znači "mnogih dijelova", a izrađeni su od dugih lanaca molekula odnosno od ponavljajućih manjih jedinica koji se nazivaju monomeri. [22] Struktura polimera određena je vrstom i brojem monomernih jedinica, njihovom konfiguracijom i konformacijom te uvjetima pod kojima su sintetizirane [23]. Prirodni svijet je pun polimera, kao na primjer celuloza, svila, guma, mišićna vlakna, kosa i DNK. Razumijevanje svojstava polimera ključno je za njihovu učinkovitu upotrebu u različitim primjenama. Fizička svojstva polimera, kao što su gustoća, talište i temperatura staklastog prijelaza, ovise o međumolekulskim silama i stupnju kristalnosti. Kemijska svojstva polimera, odnosno reaktivnost, topljivost i stabilnost, ovise o funkcionalnim skupinama i kemijskoj strukturi polimera. [24] Razumijevanje ovih svojstava ključno je u projektiranju i odabiru odgovarajućeg polimera za određenu primjenu. [22] Polimeri se koriste u proizvodnji širokog spektra proizvoda, uključujući materijale za pakiranje, tekstil, automobilske dijelove, medicinske uređaje i građevinske materijale. [1] Korištenje polimera revolucioniralo je razne industrije pružajući materijale s jedinstvenim svojstvima, kao što su visoka čvrstoća, trajnost i otpornost na kemikalije i ostale čimbenike okoliša. [24] Klasifikacija polimera po različitim kategorijama prikazana je na slici 4. Postoje različite vrste polimera s obzirom na podrijetlo izvora, strukturu, međumolekulske sile i vrstu polarizacije, svaki sa svojim jedinstvenim svojstvima i primjenom. [22, 25]



Slika 4. Klasifikacija polimera [25]

Sintetski polimeri sastoje se od dugih lanaca atoma, raspoređenih u ponavljajuće jedinice, često mnogo dulje od onih koje se nalaze u prirodi. [24] Duljina tih lanaca i način na koji su raspoređeni čine polimere jakim, laganim i fleksibilnim. Drugim riječima, to je ono što ih čini tako plastičnim. Ta svojstva čine sintetičke polimere iznimno korisnima, a otkako smo naučili kako ih stvarati i manipulirati, polimeri su postali bitan dio našeg života. Pogotovo u posljednjih 50 godina, plastika je zasitila naš svijet i promijenila način na koji živimo. [1] Brza industrijalizacija, širenje globalnog gospodarstva i rast stanovništva doveli su do intenzivne potrošnje plastike, posebno petrokemijskih materijala poput polietilen tereftalata (PET), polivinilklorida (PVC), polietilena (PE), polipropilena (PP) i polistirena (PS). Ovi materijali su otporni na razgradnju i teško ih je reciklirati, što je rezultiralo ozbiljnim ekološkim problemima. Plastični materijali za pakiranje imaju karakteristike poput mekoće, lagane težine, prozirnosti, odličnih barijernih svojstava i izdržljivosti, zbog čega se koriste već dugi niz godina. Niska cijena, jednostavna obrada i trajnost doveli su do široke upotrebe petrokemijske plastike u svim sektorima, posebno u pakiranju. Sektor pakiranja ima veliku važnost u društvu jer omogućuje zaštitu i poboljšanje proizvoda, ali se često percipira kao nepotreban trošak i prijetnja okolišu. [23] Na slici 5. prikazana je godišnja proizvodnja plastike po sektorima. Ambalaža, odnosno plastični materijali za pakiranje zauzimaju najveći udio u proizvodnji plastike na godišnjoj razini. [1]



Slika 5. Godišnja proizvodnja plastike po sektorima od 1950 do 2017 [1]

Plastika proizvedena od naftnih derivata nalazi se posvuda u našem svakodnevnom životu, od jednokratne ambalaže, igračaka, odjeće do automobila. Proces proizvodnje plastike iz naftnih derivata uključuje nekoliko koraka, ekstrakciju sirove nafte i njezinu rafinaciju u razne kemikalije, poput etilena i propilena, koje se zatim koriste za stvaranje različitih vrsta plastike. [26] Međutim, proizvodnja konvencionalne plastike ima značajan utjecaj na okoliš, budući da nije biorazgradljiva i može postojati u okolišu stotinama godina. [23] Unatoč tome, očekuje se da će potražnja za plastikom nastaviti rasti, a predviđa se da će plastika postati glavni proizvod naftne industrije. [1] Utjecaj plastičnog otpada na okoliš predstavlja veliku zabrinutost, budući da mu treba stotine godina da se razgradi i može naštetiti različitim ekosustavima. Sve veća količina plastičnog otpada i njegov utjecaj na biološku raznolikost i klimatske promjene doveli su do nastojanja da se smanji potrošnja plastike i promoviraju održive alternative. Na primjer, neki gradovi i zemlje uveli su zabrane ili poreze na plastične vrećice, a tvrtke istražuju alternativne materijale, poput bioplastike. [27] Dodatno, potrošači mogu smanjiti potrošnju plastike korištenjem vrećica za višekratnu upotrebu, boca za vodu i spremnika te pravilnim odlaganjem plastičnog otpada. [5] Naponi za promicanje održivih alternativa i smanjenje potrošnje plastike ključni su za postizanje kružnog gospodarstva, u kojem se resursi koriste učinkovito, a otpad se smanjuje. Europska unija postavila je cilj smanjenja emisija stakleničkih plinova za 55% do 2030. i postizanja klimatski neutralnog gospodarstva do 2050. [28] U konačnici, smanjenje naše ovisnosti o plastici proizvedenoj od naftnih derivata i promicanje održivih alternativa ključni su za zaštitu okoliša i postizanje održivije budućnosti.

2.3.1. Biorazgradljivi polimeri

Ozbiljnost prijeteći okolišu koju predstavlja nakupljanje plastičnog otpada sve je veća, stoga je ključno promicati razvoj biorazgradljivih plastičnih materijala. Gotovo svaki materijal će se biorazgraditi, s dovoljno vremena. Međutim, duljina procesa biorazgradnje uvelike ovisi o parametrima okoliša kao što su vlažnost i temperatura, zbog čega tvrdnja da je plastika "biorazgradljiva" bez daljnjeg konteksta (tj. u kojem vremenskom okviru i pod kojim uvjetima okoline) dovodi potrošače u zabludu. Biorazgradljivi polimeri svrstavaju se u dvije skupine na temelju podrijetla: oni koji su prirodno dobiveni i oni koji su sintetski proizvedeni iz nafte. [18] Prirodni biorazgradljivi polimeri nastaju u prirodi kroz enzimske reakcije polimerizacije, u kojima se rast aktiviranih monomernih lanaca odvija unutar stanica kroz složene metaboličke procese. Nasuprot tome, sintetski biorazgradljivi polimeri, kao što su alifatski poliesteri, sadrže esterske funkcionalne skupine u svom glavnom lancu. [18] Alifatski poliesteri sposobni su za enzimatsku razgradnju i mogu se također biorazgraditi i reciklirati. Dezintegracija polimernih materijala zbog cijepanja osjetljivih veza izazvanih enzimskim ili hidrolitičkim reakcijama naziva se erozija polimera, što je pokazatelj biorazgradnje. [13] Tijekom posljednjih nekoliko godina sintetiziran je znatan broj polimera koji su biorazgradljivi, a otkriveno je da ih mogu razgraditi mikroorganizmi i enzimi. Biorazgradljivi polimeri općenito se odlikuju lošijim toplinskim i mehaničkim svojstvima u usporedbi s aromatskim polimerima poput PET-a, koji je poznat po svojim iznimnim kvalitetama materijala, ali nije podložan biorazgradnji. [29] Važno je napomenuti da proizvodnja plastike iz obnovljivih izvora ne mora nužno značiti da je ona biorazgradljiva ili kompostabilna. Suprotno tome, plastični materijali koji su biorazgradljivi ne moraju nužno biti izrađeni od obnovljivih izvora, budući da je biorazgradljivost funkcija kemijske strukture materijala, a ne njegovog podrijetla. Vrsta kemijske veze prisutna u materijalu određuje mogu li ga i koliko dugo mikroorganizmi razgraditi. [13] Biorazgradljivi polimeri obuhvaćaju različite vrste, uključujući prirodne polimere na bazi ugljika poput škroba, celuloze i lignina, koji su i biorazgradljivi i kompostabilni. Međutim, biorazgradljivi polimeri temeljeni na prirodnim monomerima, poput Nylon 9 koji nastaje polimerizacijom monomera oleinske kiseline, gube svoju biorazgradljivost kemijskom modifikacijom. Kako bi biorazgradljivi polimeri ispunili svoju funkciju gnojiva i pojačivača tla kroz proces razgradnje, bitno je da posjeduju specifične attribute biorazgradljivosti i kompostabilnosti. [13, 18, 29] Biorazgradljiva plastika, slično tradicionalnoj plastici, nudi široku lepezu primjena u rasponu od pakiranja do biorazgradljivih vrećica za skupljanje otpada, poljoprivrednih folija, igračaka i tekstila. Termoplastični

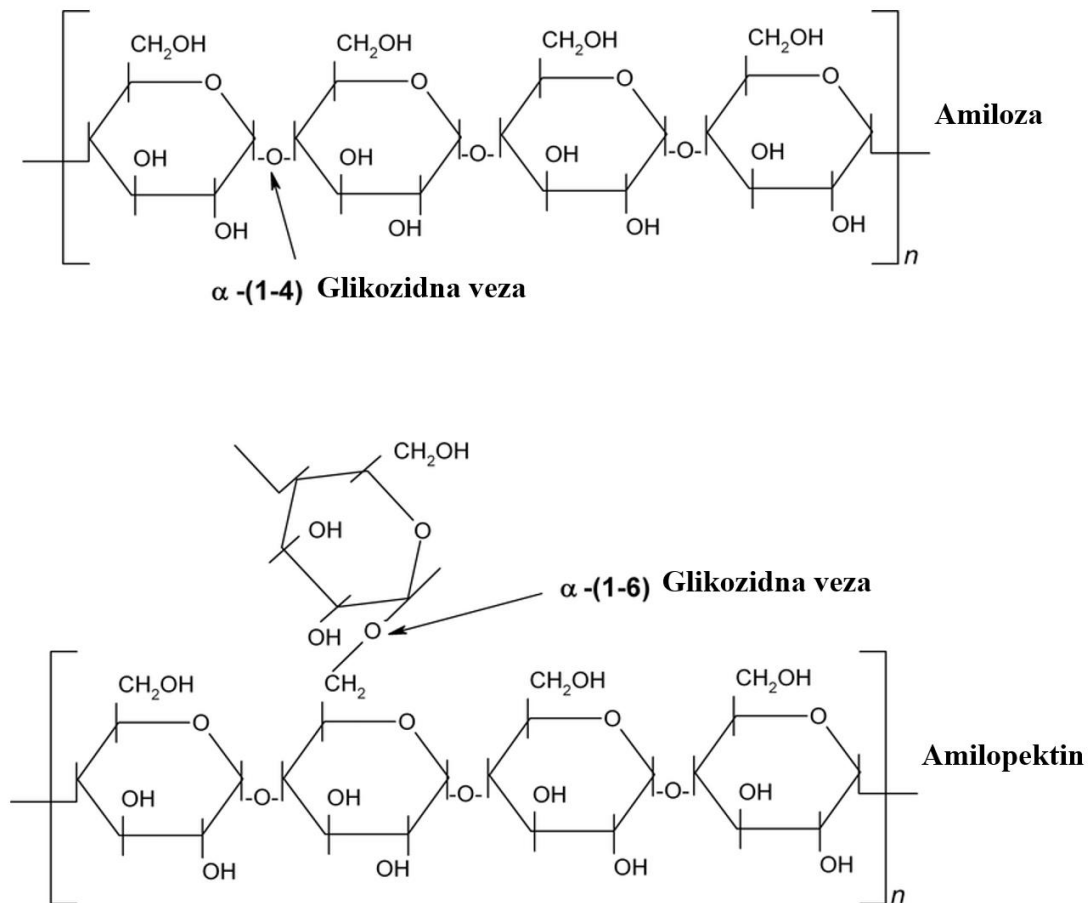
materijali s niskim udjelom škroba smatraju se dijelom ove kategorije i zadržavajući gotovo ista svojstva kao plastika na bazi nafte za razne namjene, uključujući pakiranje. Kako bi se poboljšala otpornost na upijanje vode te mehanička i toplinska svojstva ovih polimera, termoplastični materijali na bazi škroba miješaju se sa sintetskim alifatskim poliesterima, poput polikaprolaktona (PCL) i polilaktida, koji su biorazgradljivi. [18] Sve u svemu, biorazgradljiva plastika nudi brojne prednosti, uključujući preusmjeravanje glomaznog plastičnog otpada s odlagališta, olakšavanje upravljanja organskim otpadom i smanjenje nakupljanja plastike u biosferi. [16]



Slika 6. Tijek životnoga ciklusa biorazgradljivog polimernog materijala [16]

2.3.1.1.Škrob

Škrob je visokomolekularni ugljikohidrat i polisaharid opće formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. Jedan je od najzastupljenijih sastojaka u ljudskoj prehrani i nalazi se u mnogim osnovnim namirnicama poput riže, krumpira i kruha. Škrob je složeni ugljikohidrat koji tijelo razgrađuje u glukozu za energiju. [29] Postoje dvije glavne vrste škroba: amiloza i amilopektin (Slika 7.). Amiloza je linearna molekula spiralne strukture, dok je amilopektin razgranata molekula složenije strukture. [31] Omjer amiloze i amilopektina varira ovisno o izvoru škroba. Amiloza i amilopektin razlikuju se po svojoj topljivosti i funkciji. Amiloza je netopljiva u hladnoj vodi, dok je amilopektin topiv. Ova razlika u topljivosti je posljedica razlike u njihovoj strukturi. Amiloza je linearna molekula, tako da tvori kompaktnu strukturu koja je hidrofobna. S druge strane, amilopektin je razgranata molekula koja ima mnogo grana, što mu omogućuje stvaranje otvorenije strukture koja je hidrofilna. [29]



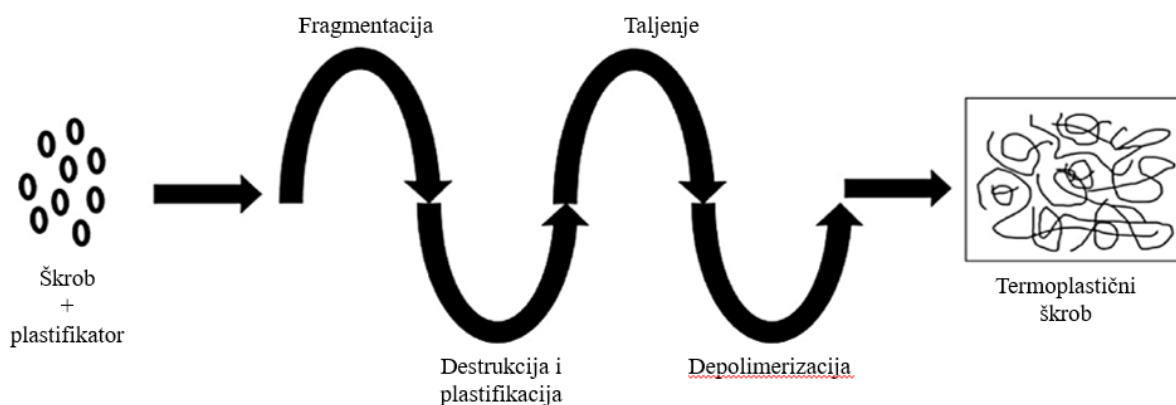
Slika 7. Struktura amiloze (gore) i amilopektina (dolje) [32]

Amiloza je polisaharid koji čini oko 20% škroba, a amilopektin čini preostalih 80%. To je linearna molekula koja se sastoji od 100 do 300 molekula glukoze međusobno povezanih α -1,4-glikozidnim vezama. Amiloza ima spiralnu strukturu, sa šest jedinica glukoze po zavoju. [31] Svojstva i karakteristike amiloze čine je važnom komponentom škroba. Amilopektin je glavna komponenta škroba i odgovoran je za njegova svojstva zgušnjavanja i želiranja. Struktura amilopektina je vrlo razgranata, što mu daje jedinstveno fizičko i kemijsko svojstvo. Ogranci u molekuli amilopektina povezani su s glavnim lancem α -(1,6)-glikozidnim vezama, dok su jedinice glukoze u glavnom lancu povezane α -(1,4)-glikozidnim vezama. [29] Ova granasta struktura omogućuje amilopektinu veliku molekulsku masu, što pridonosi njegovoj topivosti u vodi. Osim toga, granasta struktura amilopektina omogućuje mu stvaranje tvari nalik gelu kada se zagrijava, što ga čini korisnim u raznim primjenama u hrani. [31] Škrob i njegove mješavine čine najveći udio u globalnim proizvodnim kapacitetima biorazgradljive plastike. [27] Izvori komercijalno važnog škroba su kukuruz, pšenica, riža, krumpir, tapioka i grašak. Škrobna plastika bila je među prvim komercijaliziranim biobaziranim i biorazgradljivim plastikama. Komercijalna škrobna plastika razvijena je uglavnom za primjenu injekcijskog

oblikovanja, filмова i pjene. [18] Škrob se široko koristi u jestivim premazima, odnosno tanki slojevi jestivog materijala koji se primjenjuju u prehrambenoj industriji u svrhu produljenja roka trajanja. Premazi smanjuju migraciju vlage, smanjuju izmjenu plina, odgađaju promjene u strukturi i održavaju integritet hrane. Obilje, niska cijena i biorazgradljivost škroba čine ovaj materijal vrlo zanimljivim za ambalažu. Međutim, hidrofilnost i krhkost dva su glavna nedostatka koji ograničavaju primjenu škroba. [31]

2.3.1.2. Termoplastični škrob

Termoplastični škrob je biorazgradljivi polimer koji se proizvodi od prirodnog škroba, najčešće kukuruznog ili krumpirovog. Proces pretvaranja prirodnog škroba u termoplastični škrob uključuje plastifikaciju, koja mijenja izvornu strukturu škrobnih lanaca. Primjenom topline i vode zrnca škroba se razgrađuju, što rezultira nastanku tvari poput gela zbog postupnog gubitka kristalnosti škroba. [31] Glicerol, urea i voda su najčešći plastifikatori za proizvodnju materijala na bazi škroba. [33] Slika 8. ilustrira proces plastificiranja škroba.



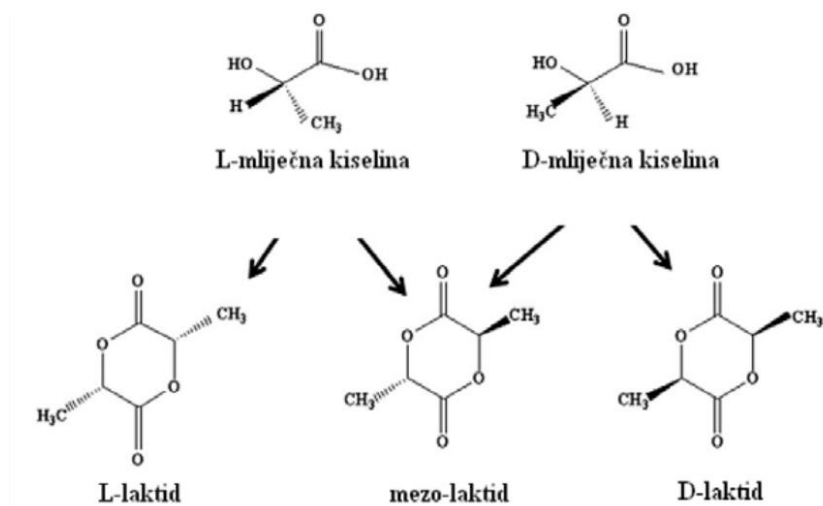
Slika 8. Proces plastifikacije škroba [34]

Plastifikatori istiskuju snažne interakcije između hidroksilnih skupina prisutnih u molekuli škroba s novim vodikovim vezama nastalim između plastifikatora i škroba. To dovodi do stvaranja homogenog TPS-a s povećanom pokretljivošću lanca, smanjenom temperaturom staklastog prijelaza i time poboljšanim mehaničkim svojstvima. [34] Dodatak glicerola smanjuje kristalnost i međumolekularnu silu škroba, što povećava žilavost mješavina TPS/PLA. [31] Ovaj proces proizvodi materijal koji je termoplastičan, što znači da se može omekšati i oblikovati kada se zagrije, a zatim se vratiti u svoj izvorni oblik kada se ohladi. Sastav TPS-a može varirati ovisno o vrsti škroba koji se koristi i dodanom plastifikatoru. TPS se također može proizvoditi postupkom koji se naziva ekstruzija, a koji uključuje zagrijavanje

i miješanje škroba s plastifikatorom u ekstruderu. Dobiveni materijal se zatim može oblikovati u različite oblike, kao što su ploče ili kuglice, za korištenje u različitim primjenama. [29] TPS se također može miješati s drugim polimerima, poput polietilena ili polipropilena, kako bi se poboljšala njegova mehanička i toplinska svojstva. Međutim, obrada TPS-a može biti izazovna zbog njegovih loših svojstava i ograničenih mogućnosti obrade. [31] Unatoč njegovim prednostima, postoje i neki nedostaci korištenja TPS-a. Jedan od glavnih nedostataka je njegova slaba otpornost na vodu, što ograničava njegovu upotrebu u primjenama gdje je velika izloženost vlazi. Dodatno, TPS ima relativno nisko talište, što može ograničiti njegovu upotrebu u primjenama pri visokim temperaturama. [34] Nadalje, na mehanička svojstva TPS-a može utjecati omjer amiloze i amilopektina u izvoru škroba, koji može varirati ovisno o vrsti škroba. TPS ima širok raspon primjena, uključujući materijale za pakiranje, jednokratni pribor za jelo i poljoprivredne folije. [35] TPS je također biorazgradljiv, što ga čini ekološki prihvatljivom alternativom tradicionalnoj plastici. Očekuje se da će se uporaba TPS-a u različitim primjenama povećati u budućnosti zbog njegove biorazgradljivosti i potencijala za održivi razvoj. Fizičke i kemijske modifikacije glavni su putevi za poboljšanje svojstava TPS-a. Slično strategijama koje se koriste za poboljšanje PLA karakteristika, miješanje škroba je naširoko istraženo kako bi se poboljšala njegova otpornost na vodu i mehanička čvrstoća. Hidrofilnost škroba također predstavlja izazov kada je u pitanju miješanje s hidrofobnim polimerima kao što je PLA. [34] Zaključno, miješanje TPS-a i PLA-a zanimljiv je pristup za prevladavanje nedostataka TPS-a i smanjenje ukupnih troškova konačnih proizvoda temeljenih na PLA.

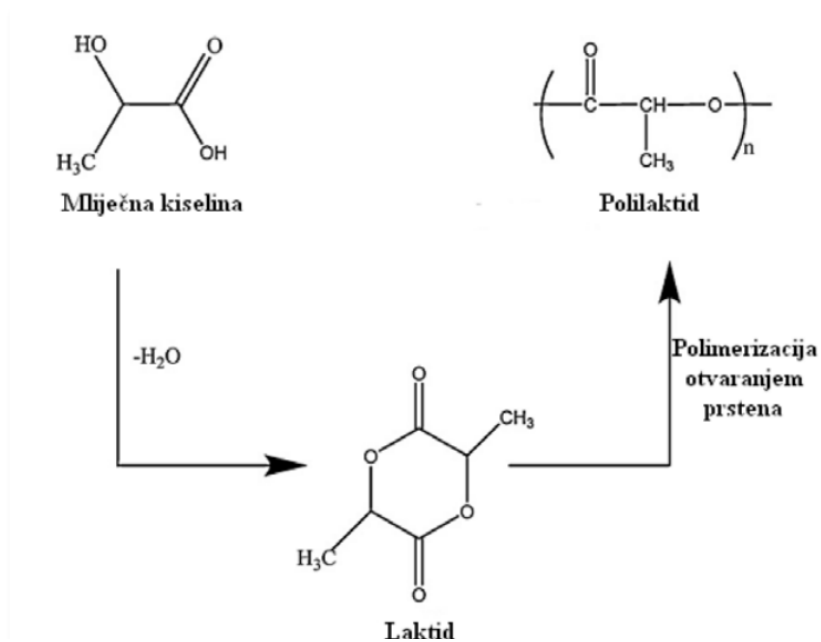
2.3.1.3. Polilaktid

Polilaktid, također poznat kao PLA, biorazgradljiv je polimer koji je privukao značajnu pozornost posljednjih godina zbog svojih ekološki prihvatljivih svojstava. Kemijski sastav PLA temelji se na mliječnoj kiselini koja se dobiva iz obnovljivih izvora kao što su kukuruzni škrob ili šećerna trska. [36] Stereokemijski sastav PLA, koji može biti L-laktid ili D-laktid (slika 9.), značajno utječe na njegova fizikalna svojstva.



Slika 9. Dva stereoizomera polilaktida [37]

Postoje dvije primarne metode dobivanja PLA (slika 10.) izravna kondenzacija mlječne kiseline ili polimerizacija s otvaranjem prstena. L i D-laktid su najčešći tipovi komercijalnih PLA kopolimera. Tijekom prve faze oligomerizacije, kondenzacijska voda uklanja se isparavanjem. Ovisno o udjelu L i D stereoizomera nastaju PLA oligomeri niske molekulske mase. Ovi se oligomeri katalitički depolimeriziraju transesterifikacijom, što rezultira stvaranjem tri stereoforme: L-laktida, D-laktida i mezo-laktida (mješavina L i D izomera). Stupanj homogenosti i tehnike obrade također utječu na kemijski sastav PLA. [37]



Slika 10. Proces dobivanja PLA [38]

PLA ima povijest koja seže u rano 20. stoljeće, ali tek je 1990-ih godina stekla komercijalni značaj. Danas se koristi u različitim primjenama, uključujući pakiranje, tekstil i biomedicinske uređaje. [19, 37] PLA posjeduje nekoliko svojstava i karakteristika koje ga čine povoljnom alternativom tradicionalnoj plastici na bazi nafte. S kemijskog stajališta, to je termoplastični alifatski poliester koji je biorazgradljiv. [38] Također je biokompatibilan materijal, što znači da se može sigurno koristiti u medicinskim primjenama bez izazivanja nuspojava. Osim toga, PLA se može modificirati kako bi se postigla specifična svojstva, kao što je povećana fleksibilnost ili poboljšana toplinska stabilnost. Međutim, treba napomenuti da PLA svojstva nisu bez ograničenja. Na primjer, ima slabu tvrdoću u usporedbi s tradicionalnom plastikom, veliku osjetljivost na visoke temperature i vlagu, što može uzrokovati njegovu degradaciju. S najvećim proizvodnim brojevima od 449000 tona godišnje, PLA se koristi u mnogim područjima kao što su jednokratno posuđe, medicinske aplikacije, pakiranje i tako dalje. Razvojne mogućnosti PLA nisu samo zbog izvrsne mehaničke čvrstoće i jedinstvene transparentnosti, već i zbog toga što je mliječna kiselina obnovljiva, a PLA se smatra "zelenim" materijalom. [35] Inherentno visoka temperatura staklastog prijelaza čini PLA krhkim na sobnoj temperaturi i teško ih je puhati u tanke filmove, što je zajedno sa slabom toplinskom otpornošću bilo glavno usko grlo za njegove velike komercijalne primjene. [39] Kontinuirani razvoj materijala temeljenih na PLA ima potencijal pridonijeti održivom gospodarstvu

2.3.1.4. Isplativost biorazgradljivih polimera

Biorazgradljivi polimeri poput PLA ili polihidroksialkanoat (PHA) su znatno skuplji za proizvodnju i, još uvijek, nema uspjeha u zamjeni široke uporabe tradicionalne petrokemijske plastike. Doista, biorazgradljivi plastični proizvodi koji se trenutno nalaze na tržištu su od 2 do 10 puta skuplji od tradicionalne plastike. [35] Međutim, ekolozi tvrde da jeftinija cijena tradicionalne plastike ne odražava njihovu stvarnu cijenu kada se uzme u obzir njihov cjeloživotni utjecaj. Na primjer, kada kupujemo plastičnu vrećicu, ne plaćamo njezino prikupljanje i odlaganje otpada nakon što je koristimo. Kad bismo zbrojili te vrste povezanih troškova, tradicionalna plastika koštala bi više, a biorazgradljiva plastika mogla bi biti konkurentnija. Pošto je trošak glavna prepreka prihvaćanju biorazgradljive plastike, potencijalno rješenje leži u istraživanju jeftinih opcija za njihovu proizvodnju. U Australiji, istraživački centar za međunarodnu znanost o proizvodnji i pakiranju hrane razmatra načine korištenja prirodnog škroba, koji je jeftin za proizvodnju, u raznim mješavinama s drugim skupljim biorazgradljivim polimerima za proizvodnju raznih fleksibilnih i krutih plastika. Oni se pretvaraju u proizvode "filmske" i "injekcijske oblikovane" kao što su plastični omoti,

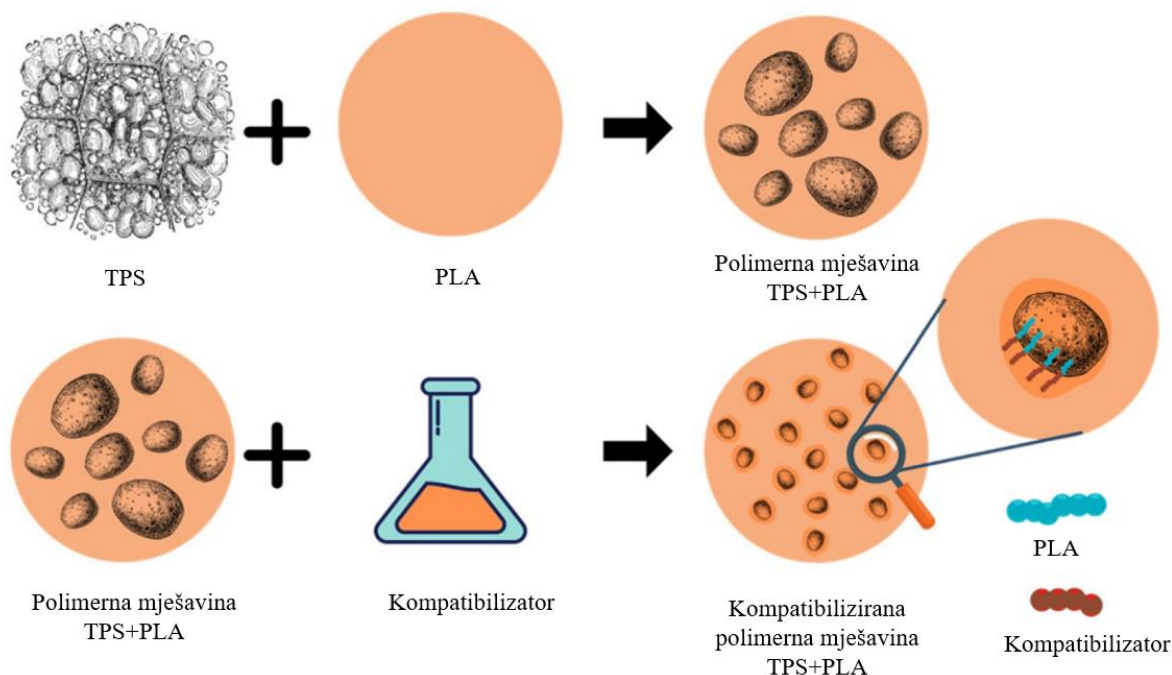
vrećice za kupnju, vrećice za kruh, folije i lonci za biljke. [16, 35] Biorazgradljiva plastika ima očite prednosti, uključujući nisku emisiju ugljika, lako se reciklira i nisku potrošnju energije, što uzrokuje sve veće primjene. [13] Globalna proizvodnja biorazgradljive plastike dosegla je do 1553 kilotona u 2021. Uobičajene vrste biorazgradljive plastike uključuju polibutlen adipat tereftalat (PBAT), polilaktid i plastiku na bazi škroba, koje su činile oko 71,1 % ukupnog globalnog tržišta biorazgradljive plastike (Europska bioplastika, 2021.). [27] Biorazgradljiva plastika naširoko se primjenjuje za jednokratne materijale za pakiranje, posuđe, pribor za jelo, spremnike za posluživanje hrane, pa čak i kirurške šavove. [27]

2.4. Polimerne mješavine

Tijekom proteklih trideset godina učinjen je značajan napredak u području istraživanja polimernih mješavina. Mješavine polimera stvaraju se kombiniranjem više komponenti kako bi se proizveli novi materijali, isplativija i vremenski učinkovitija alternativa sintetiziranju novih polimera. [40] Najranije dokumentirano znanje o mješavinama polimera može se pratiti od 1846. godine, kada je Thomas Hancock podnio patent za mješavinu polimera koja se sastoji od prirodne gume (cis-1,4-poliizopren) i gutaperke (trans-1,4-poliizopren). [40] Ovu prekretnicu naslijedila je brza pojava komercijalnih polimernih legura i mješavina u 1980-ima. Širokoj primjeni polimernih materijala u svakodnevnom životu doprinose njihova dobra mehanička i toplinska svojstva, lagani su, laki za obradu i oblikovanje. Primarni razlog iza stvaranja novih polimernih mješavina obično je poboljšanje mehaničkih karakteristika materijala. Postoji nekoliko temeljnih čimbenika koji utječu na odabir miješanja, spajanja i ojačavanja dva ili više polimera, uključujući poboljšanje karakteristika kroz ugradnju isplativijeg polimera. Cilj je poboljšati fizikalne i mehaničke karakteristike mješavina, što rezultira naprednijim karakteristikama u usporedbi s pojedinačnim polimerima unutar smjese.

2.4.1. Kompatibilizacija polimernih mješavina TPS/PLA

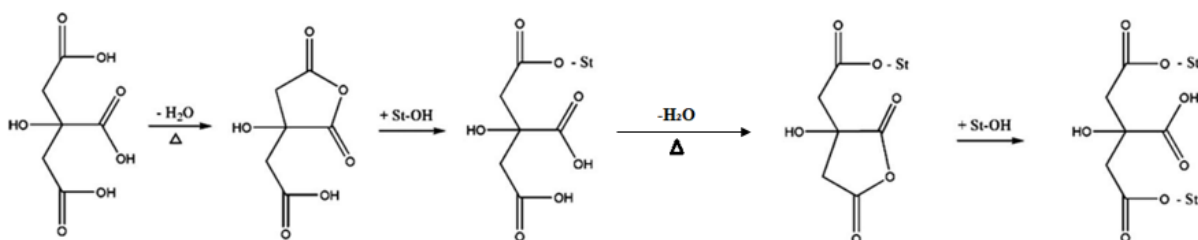
Kompatibilizacija polimernih mješavina je važan proces koji se koristi za poboljšanje mehaničkih svojstava i stabilnosti mješavina. Ovaj proces uključuje dodavanje kompatibilizatora koji pomažu u smanjenju međufazne napetosti između različitih polimernih komponenti. [41] Uvođenje kompatibilizatora pomaže u stvaranju homogenije mješavine i poboljšava adheziju između polimernih komponenti (slika 11.).



Slika 11. Proces kompatibilizacije TPS / PLA mješavina [34]

Priroda škroba je hidrofilna, dok je PLA hidrofoban, a to može rezultirati niskom razinom miješanja kada se ova dva polimera kombiniraju. Kako bi se povećao stupanj međupovršinske interakcije i poboljšala mogućnost miješanja ova dva biorazgradljiva polimera, mješavinama škroba i PLA dodaju se kompatibilizatori kao je limunska kiselina. [41] Miješanje termoplastičnog škroba s polilaktidom može dovesti do smanjenja troškova proizvodnje i ubrzanja biorazgradljivosti polimernih mješavina. Međutim, zbog nekompatibilnosti hidrofobnog alifatskog poliester a i hidrofilnog škroba, adhezija između dviju komponenti slabi, što rezultira lošim mehaničkim svojstvima takvih smjesa. Korištenje limunske kiseline kao kompatibilizatora u TPS/PLA mješavinama ima nekoliko prednosti. Limunska kiselina je prirodni spoj koji se lako razgrađuje u okolišu, što ga čini ekološki prihvatljivim. Također, limunska kiselina ima sposobnost da se veže na površinu TPS-a i PLA, što pomaže u smanjenju međufazne napetosti između ove dvije komponente. Korištenje limunske kiseline kao kompatibilizatora također može pomoći u poboljšanju mehaničkih svojstava TPS/PLA mješavina, kao što su čvrstoća i otpornost na udarce. Utjecaj koncentracije limunske kiseline na svojstva TPS/PLA mješavina je također važan faktor koji treba uzeti u obzir. [4, 41] Povećanje koncentracije limunske kiseline može dovesti do poboljšanja mehaničkih svojstava mješavina, ali prevelika koncentracija može dovesti do smanjenja tih svojstava. Stoga, optimalna koncentracija limunske kiseline treba biti odabrana kako bi se postigla najbolja kombinacija mehaničkih svojstava. Poprečno povezivanje limunske kiseline sa škrobnim

lancima (slika 12.) ojačalo je vlačnu čvrstoću konačnog materijala. Limunska kiselina stvara jake vodikove veze sa škrobom, što rezultira poboljšanim toplinskim svojstvima i postojanošću vode, a istovremeno inhibira retrogradaciju. [42] Kada se limunska kiselina zagrijava, karbonilna skupina dehidrira, stvarajući anhidrid limunske kiseline, koji reagira s hidroksilnom skupinom škroba dajući škrobni acetat. Studije pokazuju da se limunska kiselina može koristiti kao kompatibilizator za modificiranje TPS-a i rješavanje problema hidrofilnih i hidrofobnih komponenti mješavine TPS/PLA. [43]



Slika 12. Reakcija umrežavanja između limunske kiseline i škroba [42]

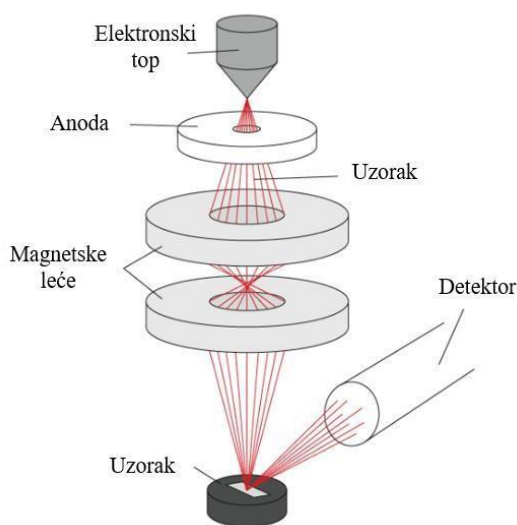
2.5. Metode karakterizacije polimernih mješavina

Metode karakterizacije polimernih mješavina su ključne za razumijevanje njihovih svojstava i primjenu u različitim područjima. Fizička karakterizacija je jedna od metoda koja se koristi za određivanje fizičkih svojstava polimera, kao što su njihova duljina lanca i elastičnost. Morfološka karakterizacija se koristi za proučavanje strukture i oblika polimernih mješavina, što je ključno za razumijevanje njihovih mehaničkih svojstava. Kemijska karakterizacija je još jedna metoda koja se koristi za karakterizaciju polimernih mješavina. Ova metoda se koristi za identifikaciju kemijskih svojstava polimera i mješavina, kao i za određivanje njihove kemijske strukture. Glavne metode koje se primjenjuju u analizama kemijske karakterizacije materijala su infracrvena spektroskopija, nuklearna magnetska rezonancija i masena spektrometrija. [19] Identifikacija i karakterizacija polimera infracrvenom spektroskopijom se također koristi za određivanje sklonosti polimera prema gorenju. Osim toga, metode karakterizacije se također koriste za karakterizaciju polimernih nanokompozita i biorazgradljivih polimera. [44] Stoga, primjena različitih metoda karakterizacije je ključna za razumijevanje svojstava polimernih mješavina i njihovu primjenu u različitim područjima. U

ovom radu su uključene dvije metode karakterizacije, to su FTIR-ATR spektroskopija, pretražna elektronska mikroskopija.

2.5.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

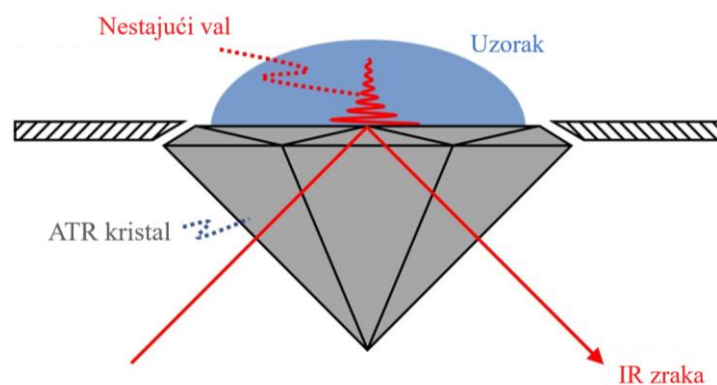
Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) vrsta je analize koja koristi elektronski mikroskop koji omogućuje promatranje i karakterizaciju heterogenih organskih i anorganskih materijala pri velikom povećanju i razlučivosti (slika 13.). SEM radi tako da emitira snop elektrona na površinu uzorka, uzrokujući emitiranje sekundarnih elektrona s površine, koji se zatim otkrivaju i koriste za stvaranje slike uzorka. Površine polimernih uzoraka se radi boljeg kontrasta prije snimanja naparuju vodljivim metalnim ionima. [45] Ovaj proces omogućuje stvaranje detaljnih, trodimenzionalnih slika površine uzorka. SEM je vrijedan alat u znanosti o materijalima, biologiji i drugim poljima gdje je proučavanje površinske strukture i morfologije važno. Primjene SEM-a su brojne i raznolike. U znanosti o materijalima, SEM se koristi za proučavanje mikrostrukture materijala, kao što su metali, keramika i polimeri, te za analizu površinske morfologije materijala.



Slika 13. Shema principa rada SEM mikroskopa [46]

2.5.2. FTIR-ATR spektroskopija

Osnovna teorija ATR-a je jednostavna, infracrvena (IR) zraka se odbija od površine kristala s donje strane i stupa u interakciju s uzorkom nižeg indeksa loma koji se nalazi na površini kristala. [47] Bilježenje intenziteta reflektiranog svjetla prije i nakon postavljanja uzorka na kristalnu površinu proizvodi karakterističan infracrveni spektar vašeg uzorka. Osnovna postavka prikazana je na slici 14. Fourierova transformacija IR uključuje matematičku transformaciju funkcije ovisne o vremenu u funkciju ovisnu o valnoj duljini. To omogućuje praćenje intenziteta apsorpcije veze, kao i položaja vrpce, koja ukazuje na promjenu vibracijske energije uzrokovanu varijacijom valne duljine veze. IR spektar je podijeljen u tri područja valnih brojeva: daleki IR spektar ($<400\text{ cm}^{-1}$), srednji infracrveni spektar ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) i bliski infracrveni spektar ($4000\text{-}13000\text{ cm}^{-1}$). Srednji infracrveni spektar je najčešće korišteno područje u analizi uzoraka, iako daleko i blisko IR spektri također pružaju vrijedne informacije. Srednji IR spektar dalje je podijeljen u četiri regije. Područje jednostruke veze može se identificirati unutar spektralnog područja od $2500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Specifično područje trostruke veze može se identificirati frekvencijskim rasponom od $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Područje infracrvenog spektra između $1500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ obično se naziva područje dvostruke veze. Područje otiska prsta može se identificirati rasponom infracrvenih valnih duljina koje padaju između $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. [48]



Slika 14. Grafički prikaz jednog odskočnog ATR-a [47]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Korištena je sorta krumpira SL 13-25 za dobivanje prirodnog škroba koji je upotrijebljen za proizvodnju TPS-a. Plastifikacija prirodnog krumpirovog škroba provedena je s redestiliranim glicerolom od proizvođača Gram Mol, Zagreb, Hrvatska. Za mješavine polimera TPS/PLA korišten je polilaktid (PLA) pod nazivom Ingeo™ Biopolymer 4043D, proizveden od strane Nature Works LLC, SAD. Prema proizvođačevim podacima, gustoća polimera iznosi $1,24 \text{ g cm}^{-3}$, staklište se kreće između $50 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$, a talište između $145-160 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Priprava termoplastičnog škroba

Na Prehrambeno-tehnološkom Fakultetu, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku provedena je plastifikacija škroba. Termoplastični škrob, odnosno prirodni krumpirov škrob, plastificiran je na jednopužnom ekstruderu, modelu Bradender 19/20 DN (slika 15.), prema sljedećim postavljenim uvjetima: konfiguracija puža 1:1, promjer sapnice 4 mm , temperaturni profil $100/100/130 \text{ }^\circ\text{C}$ (prva/druga/treća zagrijana zona), brzina vrtnje puža ekstrudera od 40 okretaja/min i brzina doziranja od 15 okretaja/min . Najprije je pripremljen TPS, a zatim TPS-citrati gdje je prirodni krumpirov škrob prvotno pomiješan s 5, 10 i 20 mas.% limunske kiseline (vidljivo u tablici 1). Nakon toga je dodan plastifikator, glicerol, u udjelu od 40 mas.%.



Slika 15. Jednopužni ekstruder

Tablica 1. Sastav pripremljenih TPS i TPS-citrata

Oznaka uzorka	Prirodni krumpirov škrob, mas. %	Glicerol, mas. %	Limunska kiselina (LK), mas.%
TPS	60	40	-
TPS(5%)	57	40	3
TPS(10%)	54	40	6
TPS(20%)	48	40	12

3.3. Priprava polimernih mješavina

Laboratorijska Brabender gnjetilica iz Njemačke (slika 16.) korištena je za pripremu mješavina TPS/PLA i TPS-citrat/PLA (označene kao TPS(%LK)/PLA). Polimerne mješavine TPS/PLA i TPS(%LK)/PLA pripremljene su u omjerima 40:60, 50:50 i 60:40. Sastav i oznake polimernih mješavina prikazani su u tablici 2. Ispitani uzorci označeni su kao TPS/PLA (bez dodatka limunske kiseline) i TPS(X%LK)/PLA (s dodatkom limunske kiseline), gdje X predstavlja udio dodane limunske kiseline (od 5 do 20 mas. %). Primjer TPS(5%)/PLA 40:60 označava polimernu mješavinu s udjelom TPS-citrat od 40 mas. % s dodatkom limunske kiseline od 5 mas. % (TPS(5%)), te PLA u udjelu od 60 mas. %.

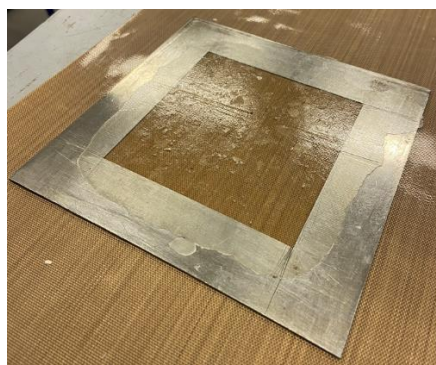


Slika 16. Prikaz laboratorijske gnjetilice Brabender.

Tablica 2. Sastav pripremljenih TPS/PLA i TPS(%LK)/PLA polimernih mješavina

Oznaka uzorka	PLA, mas. %	TPS, mas. %	TPS(5%), mas. %	TPS(10%), mas. %	TPS(20%), mas. %
PLA	100	-	-	-	-
TPS	-	100	-	-	-
TPS(5%)	-	-	100	-	-
TPS(10%)	-	-	-	100	-
TPS(20%)	-	-	-	-	100
TPS/PLA 40:60	60	40	-	-	-
TPS/PLA 50:50	50	50	-	-	-
TPS/PLA 60:40	40	60	-	-	-
TPS(5%)/PLA 40:60	60	-	40	-	-
TPS(5%)/PLA 50:50	50	-	50	-	-
TPS(5%)/PLA 60:40	40	-	60	-	-
TPS(10%)/PLA 40:60	60	-	-	40	-
TPS(10%)/PLA 50:50	50	-	-	50	-
TPS(10%)/PLA 60:40	40	-	-	60	-
TPS(20%)/PLA 40:60	60	-	-	-	40
TPS(20%)/PLA 50:50	50	-	-	-	50
TPS(20%)/PLA 60:40	40	-	-	-	60

Polimerne mješavine TPS/PLA miješane su pri brzini rotacije puža od 60 okretaja u minuti tijekom 5 minuta, a zatim su otopljene na temperaturi od 170°C. Nakon taljenja, smjese su ekstrahirane, ručno usitnjene i komprimirane pomoću hidrauličke preše, Fortuna, Nizozemska. Uzorci su prethodno zagrijavani 1 minutu, a zatim prešani 5 minuta na temperaturi od 180°C i tlaku od 20 kPa. Zatim su uzorci brzo ohlađeni na 25°C koristeći vodu pod istim pritiskom. Konačni rezultat bile su prešane ploče od polimernih materijala dimenzija 100 × 100 × 1 mm koje su korištene za daljnju karakterizaciju (slika 17.) Dodatno, tanke folije testiranih uzoraka prešane su pod istim uvjetima kako bi se proveo proces biorazgradnje. Ove su folije izrezane na dimenzije 15 × 15 mm (slika 18.), debljine približno 400 μm i izvagane na analitičkoj vagi s preciznošću od 0,00001 g (AEA45, SAB 125i, Adam Equipment Co. Ltd. UK).

**Slika 17.** Uzorak u kalupu za prešanje



Slika 18. Filmovi pripremljenih uzoraka polimernih mješavina za provedbu procesa biorazgradnje

3.4. Metode karakterizacije polimernih mješavina

3.4.1. Morfološka analiza polimernih mješavina

Površina loma polimernih smjesa podvrgnuta je analizi skenirajućim elektronskim mikroskopom visoke rezolucije Tescan Vega serije 3, proizvođača Bruker, Brno (slika 19. f). SEM analiza zahtijevala je dobivanje površina loma smrzavanjem uzoraka u tekućem dušiku i njihovim lomljenjem. Prije mikroskopskog pregleda, prijelomne površine uzoraka obložene su tankim slojem legure zlata i paladija kako bi se osigurala električna vodljivost, neophodna za SEM analizu. Proces pripreme uzorka za SEM analizu ilustriran je na slici 19, koji se izvodi u okruženju visokog vakuuma i napona od 20 kV. Površine uzoraka zatim su fotografirane na nekoliko razina povećanja, točnije 500x, 1000x i 1500x. S obzirom na veliki broj analiziranih uzoraka i snimljenih mikrofotografija, kao rezultat će biti prikazan samo niz SEM mikrofotografija određenog povećanja.



Slika 19. Tijek pripreme uzorka za SEM analizu: a) smrzavanje uzorka u tekućem dušiku, b) postavljanje uzorka na nosače za napanje, c) napanje uzorka legurom zlata i paladija, d) uzorci nakon napanja, e) uzorci neposredno prije analize na SEM-u, f) pretražni elektronski mikroskop, SEM

3.4.2. FTIR-ATR spektroskopija

FTIR-ATR spektroskopija korištena je za analizu uzorka čistog PLA, čistog TPS i prirodnog škroba, kao i polimerne mješavine TPS/PLA u tri različita omjera: 60:40, 50:50 i 40:60. Uzorci su testirani sa i bez dodatka limunske kiseline, u masenim postocima od 5, 10 i 20 mas.%. Provedena su ispitivanja na svim uzorcima prije i nakon procesa biorazgradnje u trajanju od 7, 14, 21, 28, 42 i 56 dana. Ispitivanja su obavljena na instrumentu FTIR Spectrum One tvrtke Perkin Elmer (slika 20.), korištenjem prigušene totalne refleksije, a raspon ispitivanja bio je od 4000 do 650 cm^{-1} .



Slika 20. FTIR-ATR instrument

3.5. Biorazgradnja polimernih mješavina u tlu

Ispitivanje biorazgradljivosti materijala provedeno je u skladu s standardima ISO 14855 i ASTM D5338. Uzorci su postavljeni u reaktore koji su sadržavali 300 g vlažnog tla (60%). Ispitni uzorci su pažljivo raspoređeni u plastične posudice, nakon čega su prekriveni dodatnim 300 g vlažnog tla i zaštićeni folijom kako bi se održala vlažnost tla. Postupak pripreme biorazgradnje polimernih mješavina prikazan je na slici 21.



Slika 21. Tijek pripreme za proces biorazgradnje: a) uzorci poredani na 300g tla u posudi, b) uzorci prekriveni s još 300g tla, c) posuda prekrivena folijom

Kako bi se olakšala identifikacija, uzorci su označeni prije nego što su izvađeni iz svojih spremnika. Prije testiranja, tlo je bilo obogaćeno mješovitom mikrobnom zajednicom bakterija i gljivica, uključujući *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Candida* sp., *Trichoderma reesei* i *Aspergillus niger*. Pripremljena suspenzija imala je volumen od 50 cm³. Ovi mikroorganizmi dobiveni su iz uzoraka okoliša i pohranjeni su u zbirci Zavoda za industrijsku ekologiju Sveučilišta u Zagrebu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Tlo je svaki dan vlaženo deioniziranom vodom. Uzorci polimerne mješavine stavljeni su u termostat postavljen na 58 °C. Uzorci su vađeni u intervalima od sedam dana, točnije 7., 14., 21., 28., 42. i 56. dana. Nakon što su ekstrahirani iz tla, uzorci su isprani sa 70 % etanola i deioniziranom vodom kako bi se eliminirala organska tvar i agregati tla i zatim ostavljeni sušiti na zraku četiri dana prije vaganja.

Promjena mase polimernih mješavina praćena je tijekom procesa biorazgradnje, a izraćunata je korištenjem sljedećeg izraza:

$$\Delta m, \% = \frac{(m_0, g - m_k, g)}{m_0, g} \times 100\% \quad (4)$$

gdje je $\Delta m/\%$, promjena mase, m_0/g , masa prije biorazgradnje i m_k/g , masa poslije biorazgradnje.

3.5.1. Analiza polimernih mješavina svjetlosnim mikroskopom

Nakon ekstrakcije uzoraka iz tla, ali prije nego što su isprani sa 70 % etanola i deioniziranom vodom uzorci su mikroskopirani pomoću svjetlosnog mikroskopa (Olympus BX50, Olympus Optical Co. Ltd., Japan) opremljenog kamerom za snimanje uzoraka (Olympus DP 10 kamera) (Slika 22.).



Slika 22. Svjetlosni mikroskop

3.5.2. Analiza polimernih mješavina optičkim mikroskopom s polarizacijom

Nakon završetka procesa biorazgradnje, uzorci su mikroskopirani pomoću Olympus BX53M mikroskopa opremljenog polarizacijom i kamerom Olympus SC50. Uzorci su promatrani pod ukupnim povećanjem od 50x. Na slici 23. prikazan je optički mikroskop s polarizacijom.

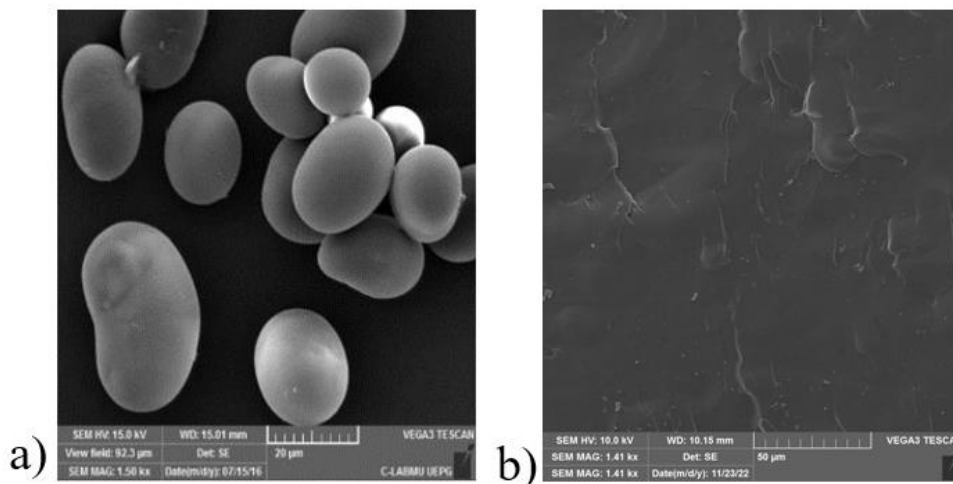


Slika 23. Optički mikroskop s polarizacijom

4. REZULTATI I RASPRAVA

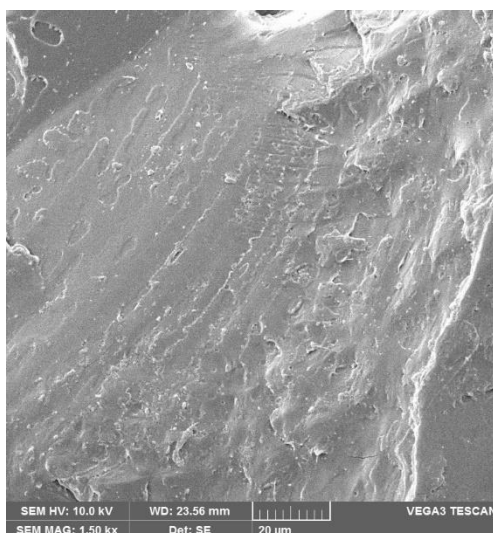
4.1. SEM analiza

Rezultati ispitivanih površina loma polimernih mješavina, odnosno njihova morfološka struktura analizirani su pretražnim elektronskim mikroskopom i dobivene SEM mikrografije prikazane su na slikama 24.-30. Provedena je SEM analiza kako bi se uvidjela umješanost koja se povezuje s biorazgradnjom. Na SEM mikrografiji prirodnog krumpirovog škroba (slika 24. a)) vidljive su brojne sferične granule različitih veličina koje pokazuju težnju aglomeraciji dok SEM mikrografija TPS-a (slika 24. b)) prikazuje kako smičnim naprezanjem i dovođenjem odgovarajuće temperature prilikom procesa plastifikacije dolazi do otapanja granula škroba čime nastaje glatka, homogena i kompatibilna mješavina.



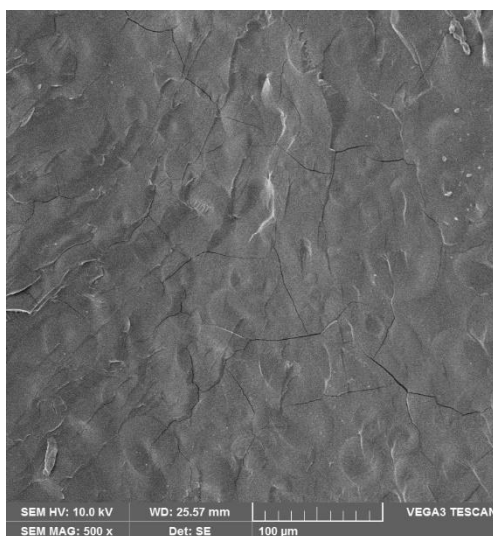
Slika 24. SEM mikrografije za a) prirodni krumpirov škrob [49] i b) TPS,

Morfologija čistog polilaktida (slika 25.) homogena je i kontinuirana kao i čistog TPS-a. Ravna i glatka površina PLA u korelaciji je s njegovim, poznatim mehaničkim svojstvima točnije velikom prekidnom čvrstoćom, malom elastičnosti i žilavosti te niskom vrijednosti prekidnog istezanja. [39] Promatrajući analize navedenih prikaza, može se zaključiti kako je plastifikacija glicerolom uspješno provedena, a brazde vidljive na mikrografijama TPS-a i PLA nastale su kao posljedica krtog loma materijala.



Slika 25. SEM mikrografija čistog PLA

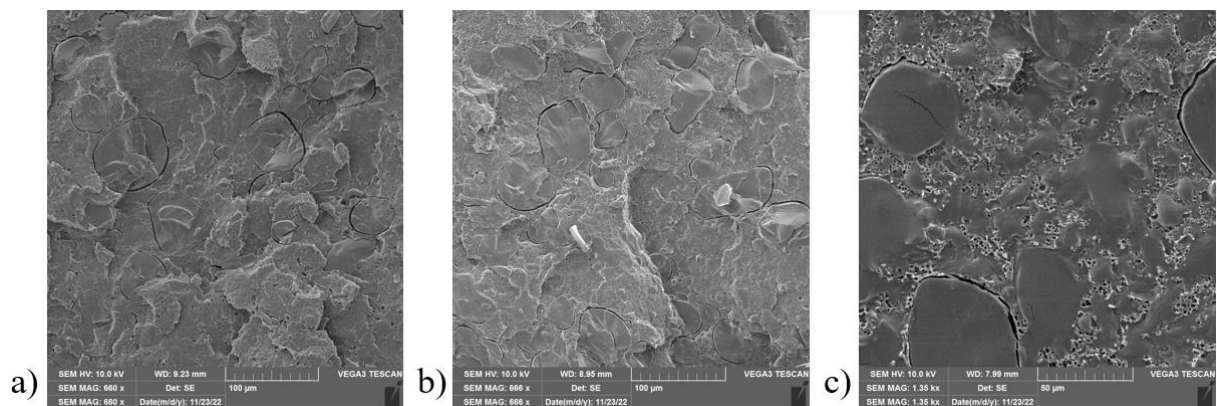
Na slici 26. prikazana je morfološka struktura termoplastičnog škroba tretiranog limunskom kiselinom odnosno TPS(5%) koja upućuje na dobru kompatibilnost što je posljedica stvaranja esterske veze, odnosno kemijske reakcije limunske kiseline i –OH skupine iz škroba, što je pojašnjeno u poglavlju 4.1. FTIR – ATR spektroskopija.



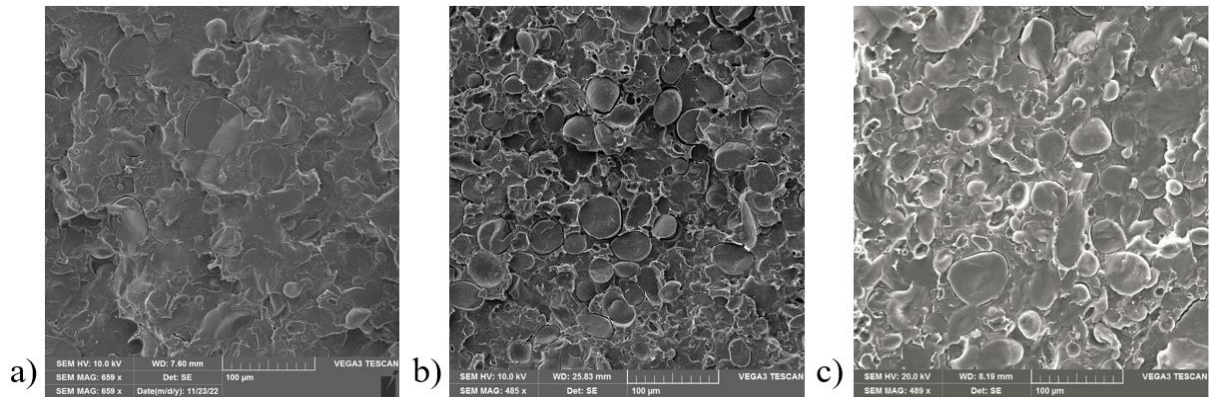
Slika 26. SEM mikrografija TPS(5%)

Na SEM mikrografijama (slika 27.) polimernih mješavina TPS/PLA 50:50, TPS/PLA 40:60, TPS/PLA 60:40 vidljive su dvije različite faze u kojima je TPS ostao dominantan kao dispergirana faza u PLA matrici. TPS granule odvojene su od PLA matrice što ukazuje na to da TPS koji nije tretiran limunskom kiselinom ne poboljšava međufaznu interakciju između hidrofobnog PLA i hidrofilnog TPS-a. Uočava se veliki volumen šupljina i razdvajanje faza što ukazuje na nekompatibilnost između TPS-a i PLA. Jasno izražena granica između TPS-a i PLA

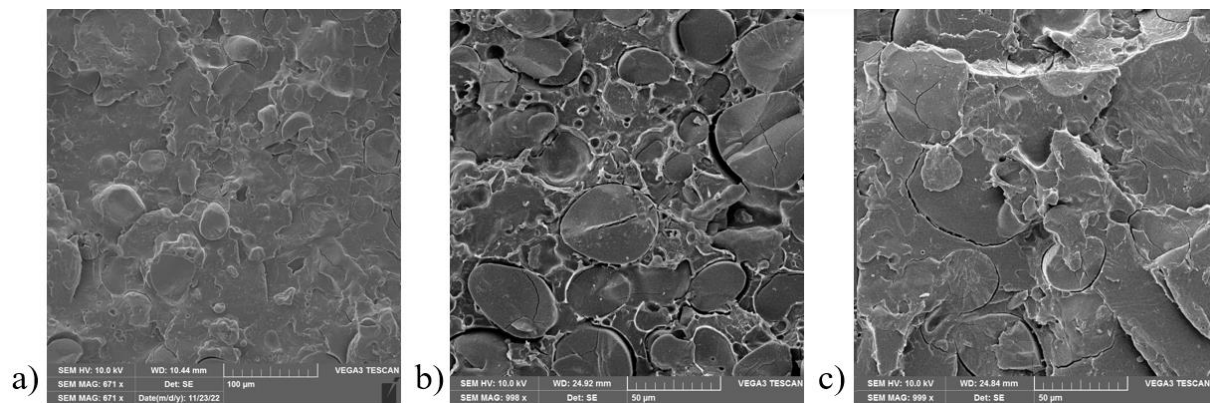
matrice upućuje na slabije prodiranje dispergiranih čestica TPS-a u matrici polilaktida što je posljedica loše adhezije na međupovršini i posljedično može utjecati na lošija mehanička svojstva polimerne mješavine zbog oslabljenog prijenosa naprezanja između polimerne matrice i dispergiranih čestica. Vidljivo je kako s porastom udjela TPS-a u polimernim mješavinama raste i veličina TPS faze što dovodi do aglomeracije TPS čestica. Na slikama 30., 31. i 32. prikazane su polimerne mješavine tretirane limunskom kiselinom, odnosno dodatkom TPS-citrata. Na gotovo svim mikrografijama navedenih mješavina primjećeno je kako su porastom udjela limunske kiseline TPS granule manje vidljive i bolje dispergirane u PLA matricu. Dodatkom limunske kiseline dolazi do poboljšane adhezije između TPS - citrata i PLA matrice. Iz SEM mikrografija može se uočiti da je najbolja kompatibilnost postignuta kod polimerne mješavine TPS(10%)/PLA 60:40. Čestice TPS-a dobro su dispergirane u matricu polilaktida, pri čemu se veličina čestica TPS-a smanjila. Kod polimernih mješavina TPS(5%)/PLA 60:40 i TPS(10%)/PLA 60:40 može se uočiti poboljšanje adhezije u odnosu na TPS(20%)/PLA čime se zaključuje da je adhezija oslabljena s povećanjem udjela limunske kiseline. Smanjena pojava šupljina kod polimernih mješavina TPS(5%)/PLA 50:50 i TPS(5%)/PLA 60:40 pokazuje poboljšanje adhezije između TPS-a i polilaktida pri udjelu od 5 mas.% limunske kiseline.



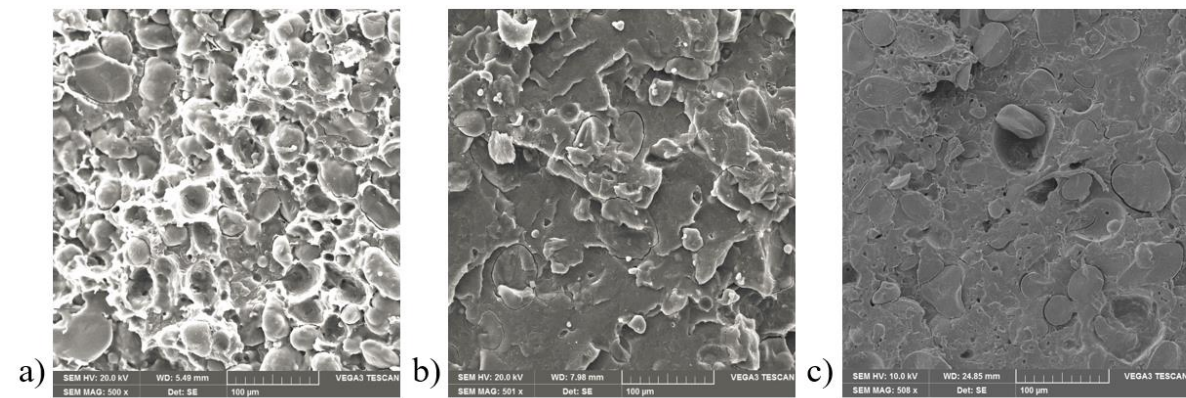
Slika 27. SEM mikrografije za a) TPS/PLA 40:60, b) TPS/PLA 50:50, c) TPS/PLA 60:40



Slika 28. SEM mikrografije za a) TPS(5%)/PLA 40:60, b) TPS(10%)/PLA 40:60,
c) TPS(20%)/PLA 40:60

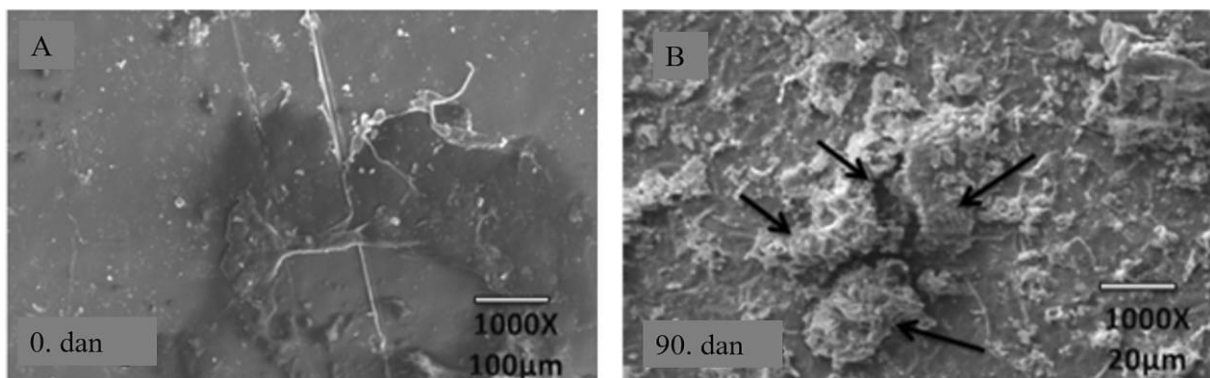


Slika 29. SEM mikrografije za a) TPS(5%)/PLA 50/50, b) TPS(10%)/PLA 50/50,
c) TPS(20%)/PLA 50/50



Slika 30. SEM mikrografije za a) TPS(5%)/PLA 60:40, b) TPS(10%)/PLA 60:40,
c) TPS(20%)/PLA 60:40

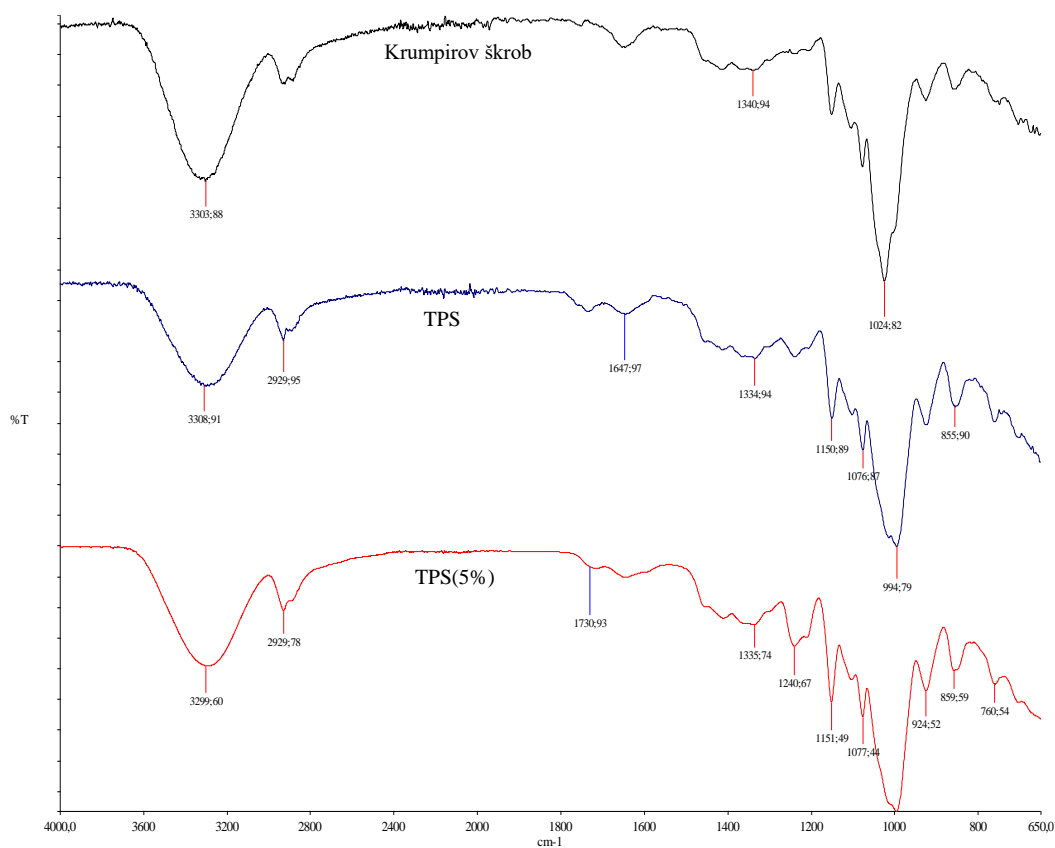
Iz navedenog može se pretpostaviti da će morfologija polimernih mješavina imati ključnu ulogu u procesu biorazgradnje. Manja homogenost mješavina rezultira većim brojem šupljina i smanjenom adhezijom među komponentama u mješavinama, što stvara prostor za mikroorganizme da lakše prodru u neuređenu strukturu materijala. Termoplastični škrob se karakterizira amorfnom strukturom, što značajno olakšava proces biorazgradnje. Nasuprot tome, polilaktid ima kristalnu strukturu koja može usporiti biorazgradnju. S obzirom na ove činjenice, može se zaključiti da morfološke karakteristike polimernih mješavina imaju direktan utjecaj na njihovu sposobnost za biorazgradnju, gdje amorfnost TPS-a potiče razgradnju, dok kristalna priroda PLA-a može usporiti taj proces. U istraživanju Palai i suradnika u kojem su ispitivali morfologiju polimernih mješavina TPS/PLA prije i nakon razgradnje u tlu, došli su do sličnih zaključaka jer se pokazalo da matrica prije procesa biorazgradnje ima glatku površinu u usporedbi s matricom nakon 90 dana zakopanom u tlo. [50] Bilo je dokaza o tragovima rasta različitih bakterijskih kolonija, koji bi bili prisutni u tlu, označenih strelicama na slici 31. To mikrobo djelovanje dovelo je do stvaranja pukotina i narušavanja cjelokupne strukture mješavina. [50]



Slika 31. SEM mikrografije TPS/PLA filmova a) prije i b) poslije izloženosti u tlu [50]

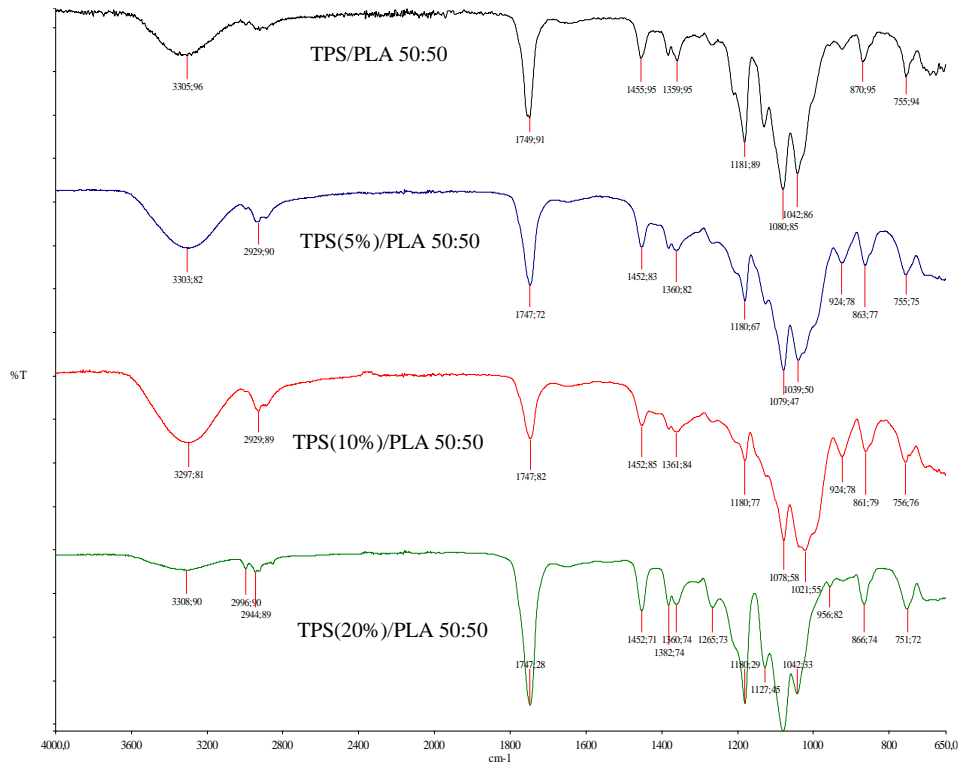
4.2. FTIR analiza polimernih mješavina

Za klasifikaciju kemijskih veza u strukturi ispitivanih materijala prije i nakon procesa biorazgradnje, korištena je FTIR analiza. Signali dobiveni iz infracrvenog spektra uspoređeni su s karakterističnim istezanjima veza koji su prethodno zabilježeni u literaturi za prirodni krumpirov škrob, termoplastični škrob i esterske skupine. Cilj analize je bio utvrditi da je dodavanjem limunske kiseline prirodnom škrobu došlo do esterifikacije te proučiti kako je proces biorazgradnje utjecao na čisti PLA i TPS/PLA polimerne mješavine. Na slici 32. prikazan je FTIR spektar prirodnog škroba, TPS-a i TPS(5%). Prvi maksimum koji se javlja oko 3300 cm^{-1} je karakterističan za vezanu vodu odnosno vlagu u uzorku te je vidljiv kod svih ispitivanih uzoraka, a vezan je za izraženi hidrofilni karakter TPS-a, odnosno krumpirovog škroba. Pojava ove vrpce ukazuje na vibracijsko istezanje inter- i intra- molekularnih veza između hidroksilnih skupina škroba i plastifikatora, glicerola. U ovom primjeru radi se o jednostrukoj O-H vezi, hidroksilnoj skupini što se vidi iz istezanja koje prema literaturi odgovara istezanju hidroksilne skupine od 3300 do 3400 cm^{-1} . Za takvu vrpcu OH skupine karakteristična je široka vrpca. [51] Prirodni škrob pokazuje i vrpcu na 2928 cm^{-1} koja odgovara istezanju C-H veze te vrpcu C-O vezanja pri 1025 cm^{-1} (slika 32.). Uspoređujući FTIR spektar prirodnog škroba i TPS-a (slika 32.) na spektru TPS-a vidljive su dvije nove vrpce pri 2854 cm^{-1} i 1645 cm^{-1} koje se pripisuju dodatku plastifikatora odnosno glicerolu. [52] U usporedbi FTIR spektra prirodnog i termoplastičnog škroba uočava se povećanje intenziteta maksimuma pri 2928 cm^{-1} koji ukazuje na istezanje C-H veze u CH_2 skupini. Maksimum na 1022 cm^{-1} ukazuje na prisutnost bezvodnih jedinica glukoze molekule škroba. Na FTIR spektru TPS(5%) vidljiva je pojava novih maksimuma pripisanih dodatku karboksilne kiseline, a javljaju se maksimumi koji ukazuju na istezanje C=O veze karbonilne skupine pri 1730 cm^{-1} , dok su pri 1241 cm^{-1} i 1211 cm^{-1} uočeni maksimumi koji dokazuju istezanje C-O veze estera što upućuje na to da je došlo do esterifikacije dodatkom limunske kiseline škrobu. Kako bi se ukazalo na to što se događa s TPS-om i limunskom kiselinom prikazana je reakcija na slici 12. u poglavlju 2.4.1. [53] Pojava novih maksimuma karakterističnih za veze iz esterske skupine, ukazuje da je dodatkom limunske kiseline TPS-u došlo do esterifikacije.

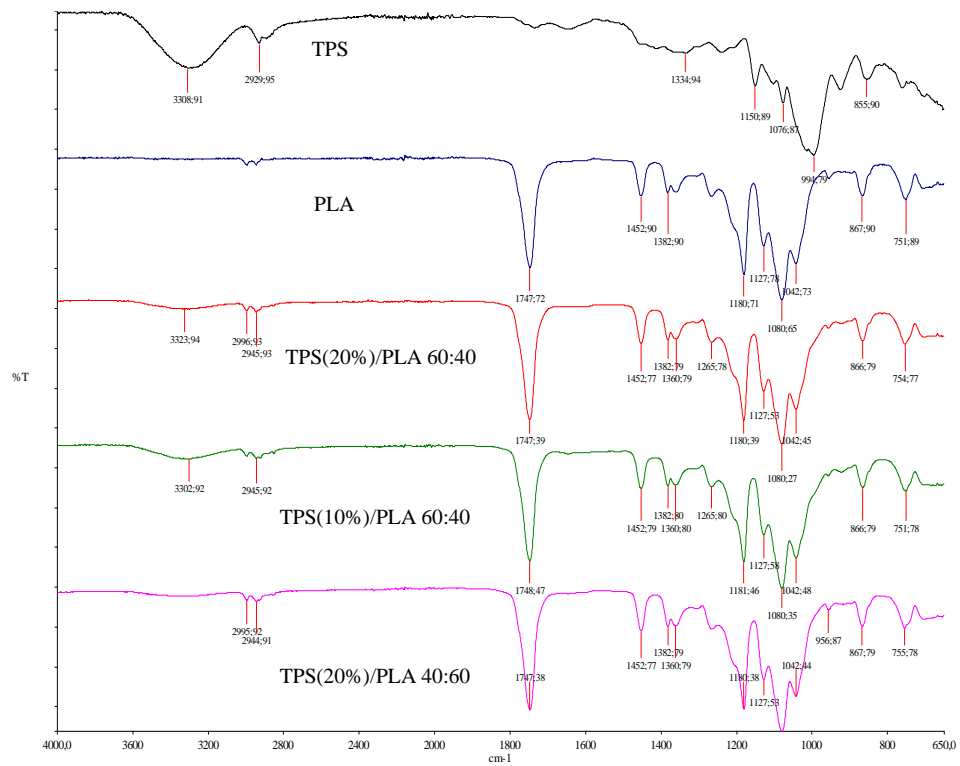


Slika 32. FTIR spektri prirodnog krumpirovog škroba, čistog TPS-a i TPS(5%).

FTIR spektri polimernih mješavina TPS/PLA s omjerima 50:50, 60:40 i 40:60 ukazuju na prisutnost karakterističnih maksimuma koji su već uočeni u PLA i TPS. Dodatno, pri ispitivanju mješavina polimera s limunskom kiselinom, posebno TPS(5%)/PLA 50:50, TPS(10%)/PLA 50:50, TPS(20%)/PLA 50:50, TPS(20 %)/PLA 60:40, TPS(10%)/PLA 60:40 i TPS(20%)/PLA 40:60 (slike 33., 34.) također su uočeni očekivani maksimumi specifični za TPS-citrate. Spektri pokazuju različite intenzitete pojedinih maksimuma, što odgovara rastućem udjelu limunske kiseline kao i različitim udjelima pojedinih komponenti unutar polimerne mješavine.

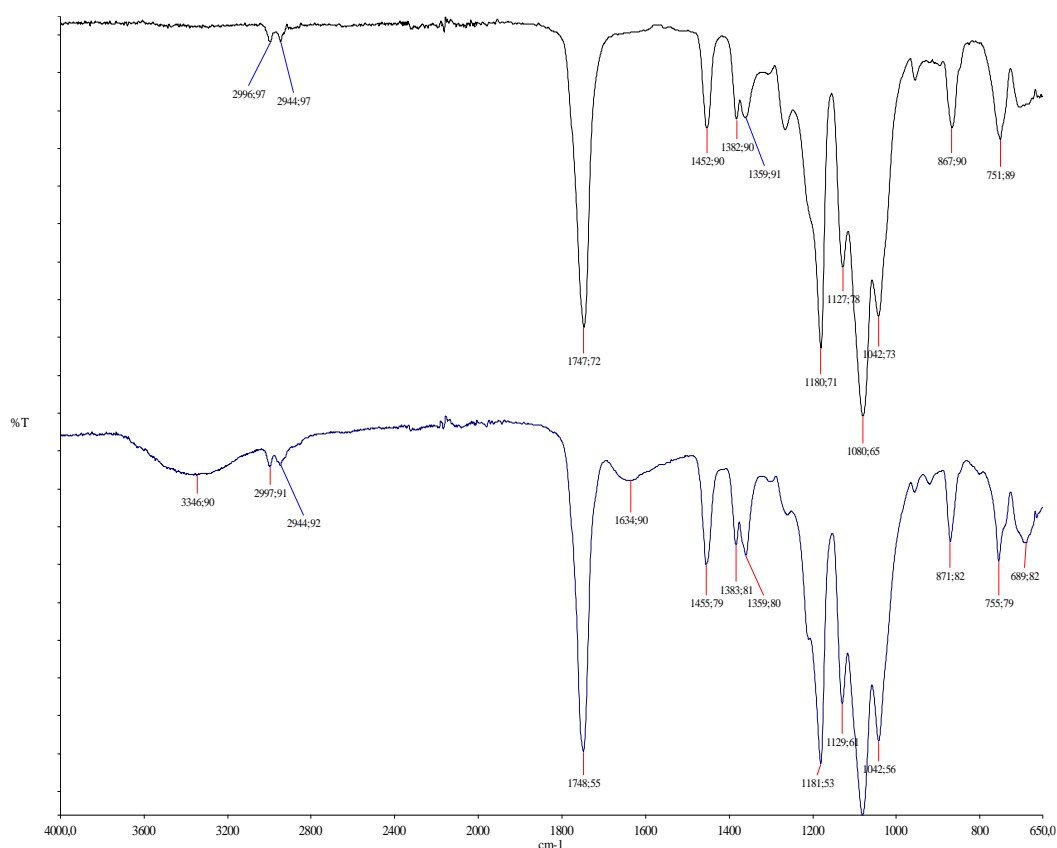


Slika 33. FTIR spektri polimernih mješavina TPS/PLA



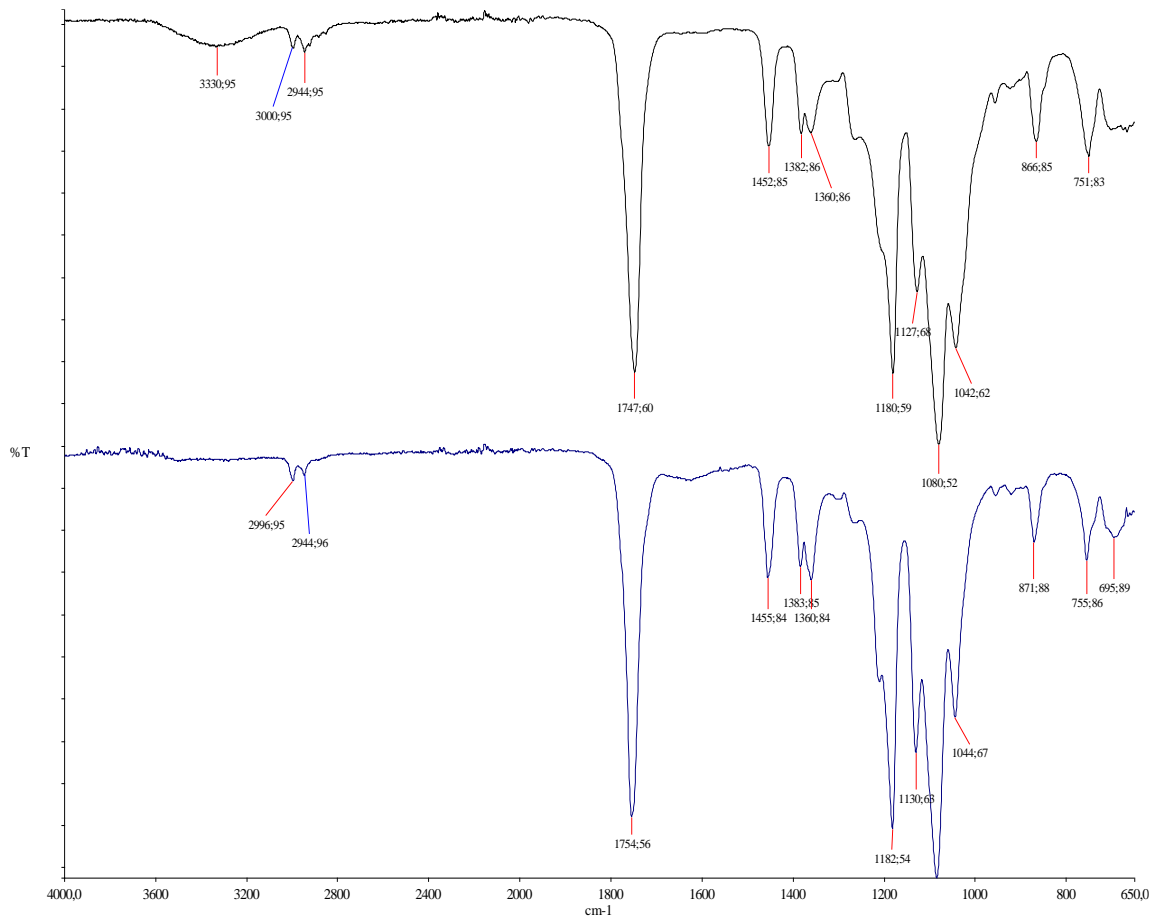
Slika 34. FTIR spektri čistog TPS-a, polilaktida, i polimernih mješavina TPS/PLA

Karakteristične vibracijske vrpce esterskih veza jasno su vidljive na spektru polilaktida, koji pripada poliesterskoj skupini. Početni signali koji se vide na slici 35., koja prikazuje spektar čistog polilaktida prije i nakon biorazgradnje, prisutni su na 2997 cm^{-1} i 2945 cm^{-1} . Ovi signali predstavljaju simetrično rastezanje C-H veze u metilnoj skupini. Dodatno, postoje vidljivi maksimumi koji ukazuju na istežanje C=O veze na 1747 cm^{-1} te dva maksimuma koji ukazuju na savijanje O-H veze između 1382 cm^{-1} i 1360 cm^{-1} . Nakon biorazgradnje većina pikova karakterističnih za PLA ostaje nepromjenjena. Međutim, dolazi do pojave novog pika pri 3347 cm^{-1} koji je karakterističan za istežanje O-H skupine koji se može pripisati vezanoj vodi, odnosno prilikom biorazgradnje u tlu za uzorak se vezala vlaga. Međutim, primijećeno je pomicanje vrhova prema višim vrijednostima i smanjenje intenziteta u FTIR spektru. Pomicanje vrha koji odgovara karbonilnoj skupini od 1750 prema 1768 cm^{-1} ukazuje na moguću razgradnju PLA, uglavnom zbog hidrolize esterske veze u prisutnosti mikroorganizama, što je u skladu i s istraživanjem Agarwal i suradnika (1998). [44]



Slika 35. FTIR spektri čistog PLA prije (gore) i nakon (dolje) biorazgradnje

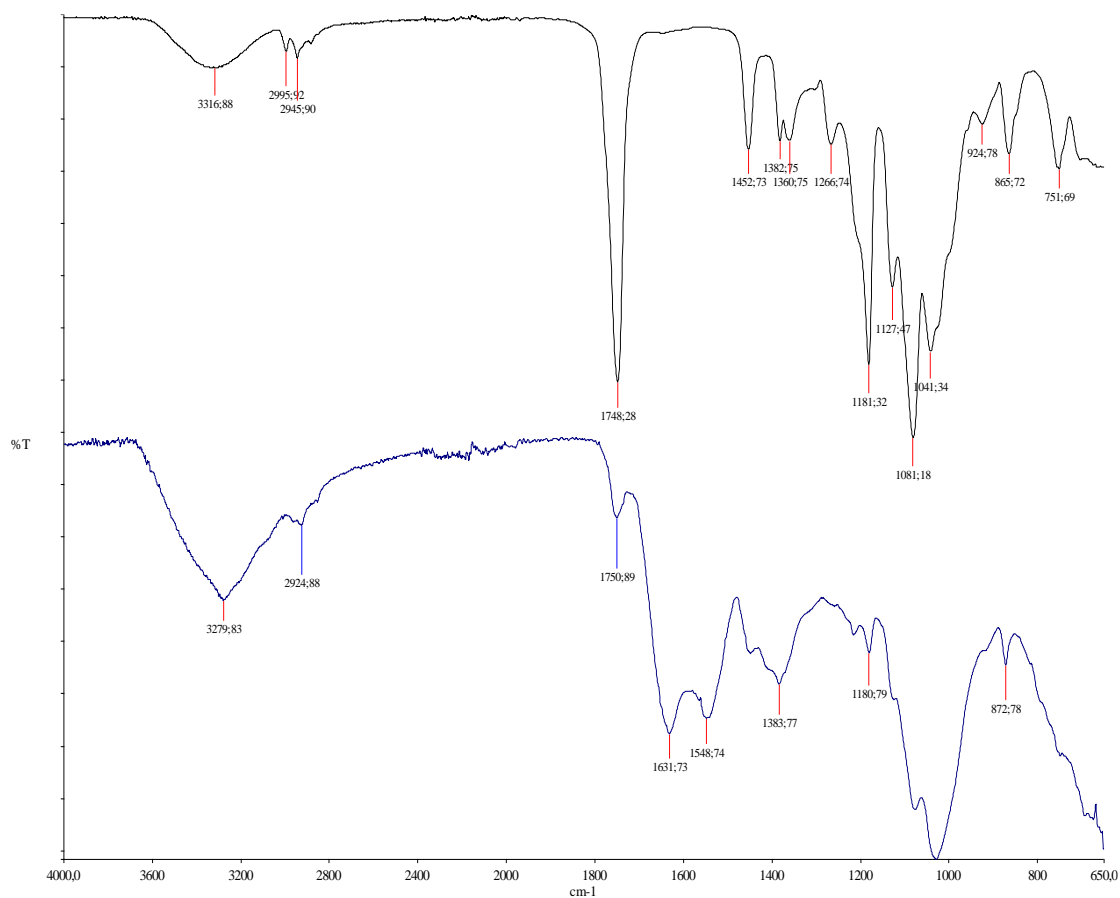
FTIR spektar TPS(5%)/PLA 60:40 filma nakon razgradnje (slika 36.) pokazao je potpuno odsustvo pikova u rasponu od 3300 cm^{-1} do 3280 cm^{-1} hidroksilne (OH) skupine škroba, što predstavlja razgradnju škroba u TPS/PLA mješavinama. [50] C=O koji je vidljiv na 1747 cm^{-1} prisutan je u svim mješavinama potvrđujući da je do degradacije došlo samo u strukturi škroba, a ne i kod PLA-a u roku od 56 dana biorazgradnje utlu. [50]



Slika 36. FTIR spektar TPS(5%)/PLA 60:40 prije (gore) i nakon (dolje) biorazgradnje

Na slici 37. prikazan je FTIR spektar TPS/PLA 60:40 prije i nakon biorazgradnje. Pomicanje vrha s 1748 cm^{-1} na 1750 cm^{-1} koji odgovara karbonilnoj skupini može upućivati na razgradnju PLA-a pretežno zbog hidrolize povezanosti estera u prisutnosti ili odsutnosti mikroorganizama. Ovo je u skladu sa saznanjima Agarwal i suradnika (1998) gdje su promatrali varijacije u karbonilnoj skupini PLA filma testiranog u biotskom, abiotičkom i sterilnom vodenom okruženju. [44] U istraživanju Palai i suradnici (2021) FTIR spektri polimernih mješavina PLA i polibutilen sukcinat adipata (PBSA) pokazali su karakteristične vrhove povezane s istežanjem i savijanjem različitih kemijskih skupina. [50] FTIR spektri uzoraka nakon ukopavanja filma

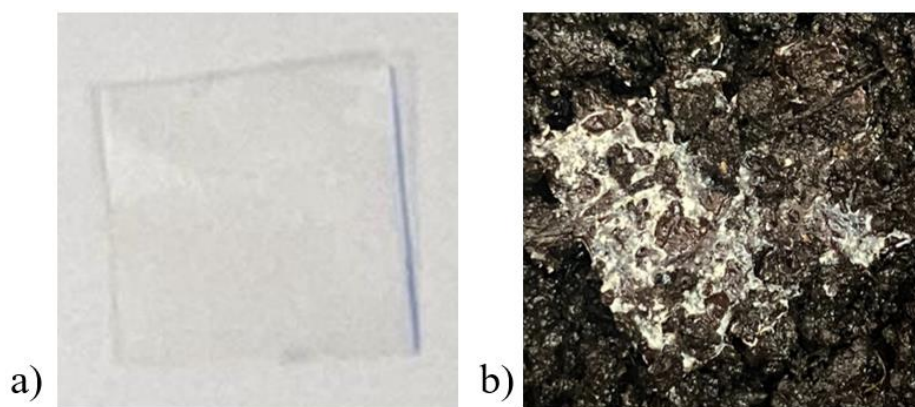
PLA/PBSA u tlu pokazali su pomicanje vrhova, ali nisu se značajno mijenjali prije i poslije 90 dana izlaganja u tlu. Međutim, migracija vrhova i smanjenje intenziteta sugerirali su razgradnju filma PLA/PBSA u tlu, slični rezultati dobiveni su i u istraživanju Weng i suradnika (2013) u vezi s mješavinama PLA/PBAT [55]. FTIR spektri sustava PLA/TPS prije biorazgradnje pokazali su vrhove koji su se odnosili na istežanje i savijanje škroba i PLA. [55] Nakon razgradnje, odsutnost vrhova u rasponu hidroksilne (OH) skupine ukazuje na razgradnju škrobnog dijela polimerne mješavine PLA/TPS. Vrh koji odgovara karbonilnom istežanju ostao je relativno nepromijenjen, što ukazuje na stabilnost PLA unutar 90 dana izlaganja tlu. Ovi rezultati podupiru istraživanje Akrami i suradnika. (2016) koji su također primijetili odsutnost hidroksilnog vrha i nepromijenjenog karbonilnog vrha tijekom biorazgradnje u tlu uzoraka PLA i kukuruznog škroba. [43] Prilikom izlaganja filma procesu biorazgradnje dokazane su strukturne promjene; TPS prisutan u mješavini je degradiran te se promjene mogu uočiti u spektrima i pripisuju se promjenama kristalnosti škroba, što se odražava glikozidnim vezama TPS i može biti posljedica činjenice da se razgradnja škroba prvo događa u amorfnoj regiji (amiloza), kao i u PLA, gdje su vodikove veze vrlo slabe i dostupnije mikroorganizmima, odnosno amorfni dio koji se znatno brže razgrađuje u usporedbi s kristalnim dijelom. [56]



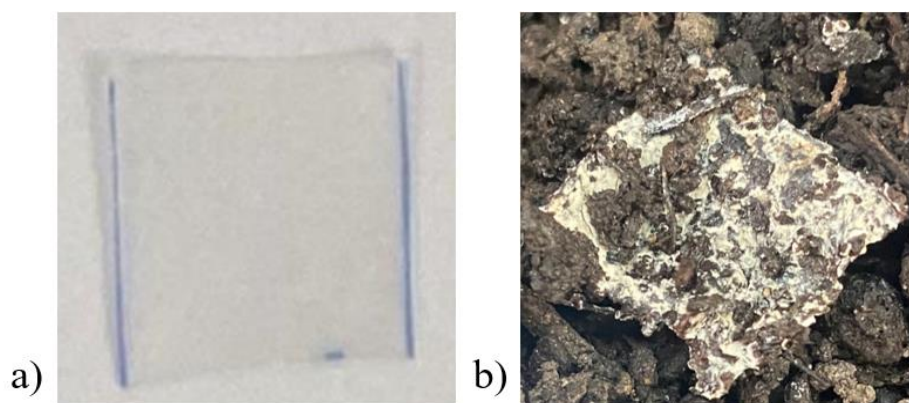
Slika 37. FTIR spektar TPS/PLA 60:40 prije (gore) i nakon (dolje) biorazgradnje

4.3. Biorazgradnja polimernih mješavina

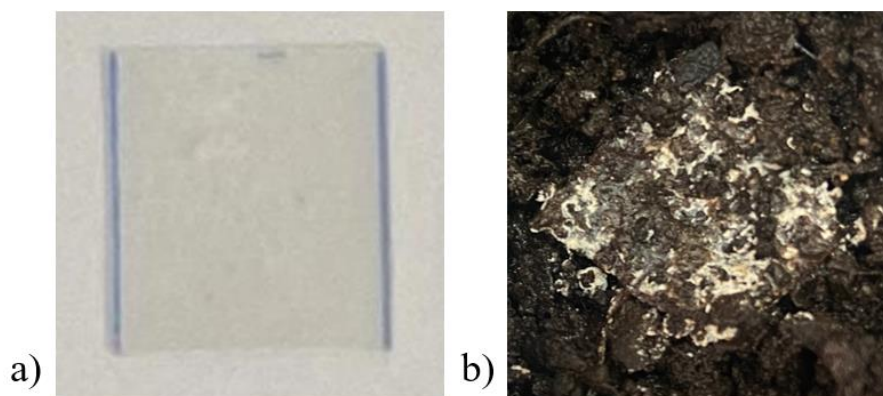
U ovom istraživanju pripremljene su biorazgradljive polimerne mješavine polilaktida i termoplastičnog škroba u različitim omjerima, kako bi se ispitala biorazgradnja navedenih mješavina, odnosno ubrzala razgradnja sporije razgradivog polilaktida i smanjili troškovi proizvodnje s obzirom na veliku cijenu polilaktida. Smanjenje molekulske mase istaknuto je kao ključni parametar tijekom razgradnje polimernih materijala, jer proces razgradnje stvara manje produkte. Glavnu ulogu u procesu biorazgradnje imaju mikroorganizmi, bakterije i gljive, koji koriste polimerne mješavine kao izvor ugljika i razgrađuju ih na CO₂ i vodu. [9] Tijekom 56 dana procesa, svi priređeni uzorci, prikazani na slici 18. u poglavlju 3.3, podvrgnuti su biorazgradnji. Uzorci termoplastičnog škroba, TPS te TPS-citrata; TPS(5%), TPS(10%) i TPS(20%) potpuno su se razgradili unutar sedam dana biorazgradnje. Na slikama 38., 39., 40. i 41. prikazani su uzorci prije i nakon sedam dana biorazgradnje. Na uzorcima nakon procesa biorazgradnje uočeno je formiranje biofilma plijesni i bakterija, odnosno došlo je do potpunog narušavanja strukture uzoraka TPS-a i TPS-citrata.



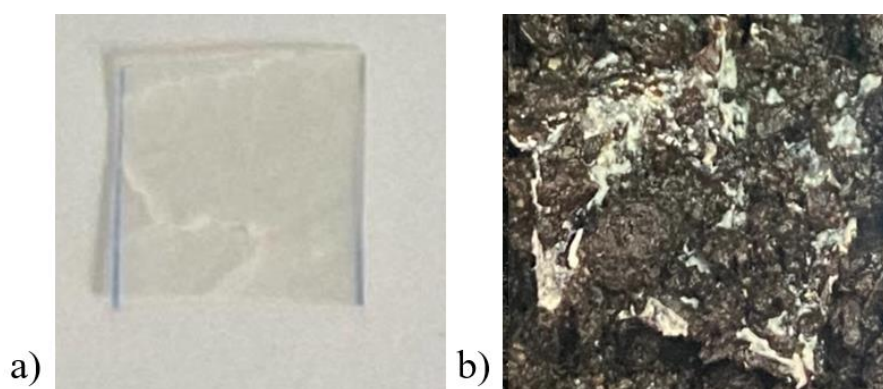
Slika 38. Uzorci TPS a) prije i b) nakon 7 dana biorazgradnje



Slika 39. Uzorci TPS(5%) a) prije i b) nakon 7 dana biorazgradnje



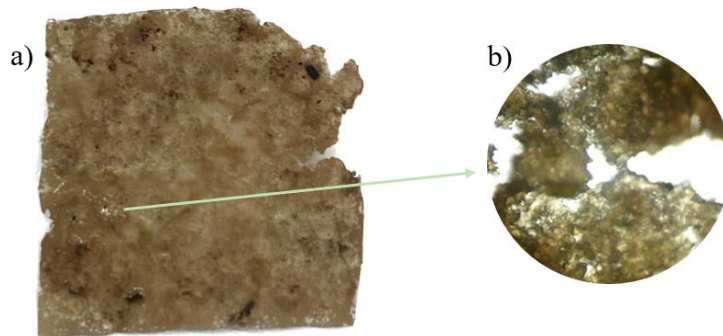
Slika 40. Uzorci TPS(10%) a) prije i b) nakon 7 dana biorazgradnje



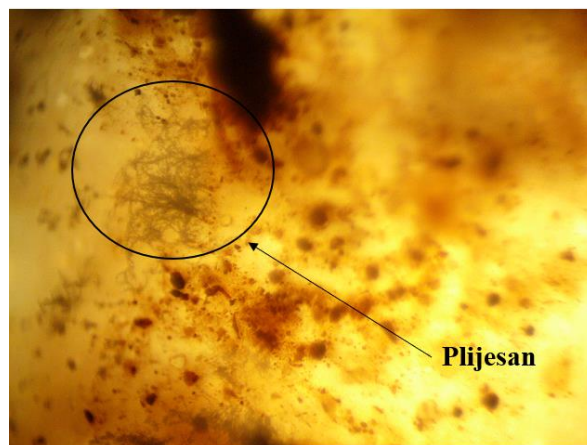
Slika 41. Uzorci TPS(20%) a) prije i b) nakon 7 dana biorazgradnje

Na slici 42. a) prikazan je uzorak TPS/PLA 60:40, a na slici 42. b) prikazana je mikrofografija navedenog uzorka na kojem su jasno idljiva porozna mjesta snimljena pod ukupnim povećanjem od 400x. TPS se brzo razgrađuje ostavljajući porozna mjesta (šupljine) u strukturi pri tom olakšavajući pristup mikroorganizmima, potičući biorazgradnju drugih komponenti u polimernoj mješavini. [57] Na slici 43. prikazana je mikrofografija uzorka na kojem se jasno vidi plijesan, što ukazuje na velik stupanj biorazgradnje. U tablici 7. prikazana je promjena mase ($\Delta m/\%$) svih ispitivanih uzoraka nakon 7., 14., 21., 28., 42. i 56. dana biorazgradnje. Analizom slike 45. vidljivo je da udio TPS-a u polimernoj mješavini utječe na biorazgradnju, odnosno polimerne mješavine s većim udjelom TPS-a imaju veću promjenu mase u odnosu na polimerne mješavine s manjim udjelom TPS-a. Razlog tome je što se biorazgradnja općenito odvija brže u amorfnom dijelu polimera u usporedbi s kristalnim, jer mikroorganizmi lakše napadaju amorfnu strukturu. Prema rezultatima prikazanim u tablici 3. uočeno je da polimerne mješavine s većim udjelom PLA imaju manju promjenu mase, a razlog se može pripisati polukristalnom PLA prisutnom u mješavinama koji smanjuje amorfne regije na takav način da se molekularna težina značajno povećava te kristalne regije počinju opadati uzrokujući tako fragmentaciju

materijala, kako je uočeno u SEM mikrografijama (polavlje 4.1.) i FTIR spektrima (poglavlje 4.2.). [58, 59] Ovi rezultati slični su onima koje su prikazali Olewnik-Kruszkowska i suradnici, a proizlaze iz mineralizacijskog učinka mogućih hidrolitičkih procesa mikrobnog podrijetla u tlu. [60]

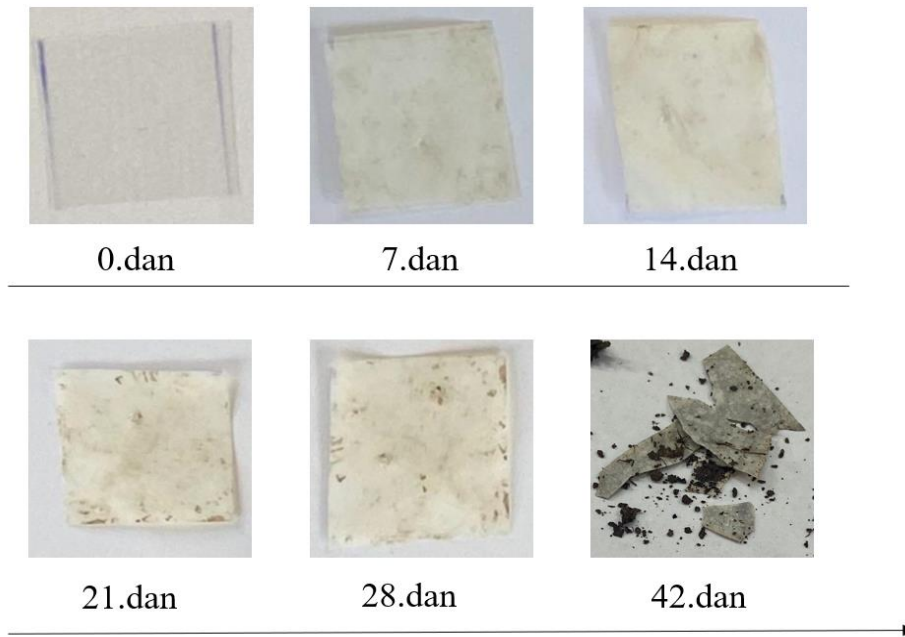


Slika 42. a) Uzorak TPS/PLA 60:40 nakon 7 dana biorazgradnje b) mikrofotografija dijela uzorka snimljena svjetlosnim mikroskopom pod ukupnim povećanjem od 400x.



Slika 43. Mikrofotografija s plijesni snimljena svjetlosnim mikroskopom pod ukupnim povećanjem od 400x.

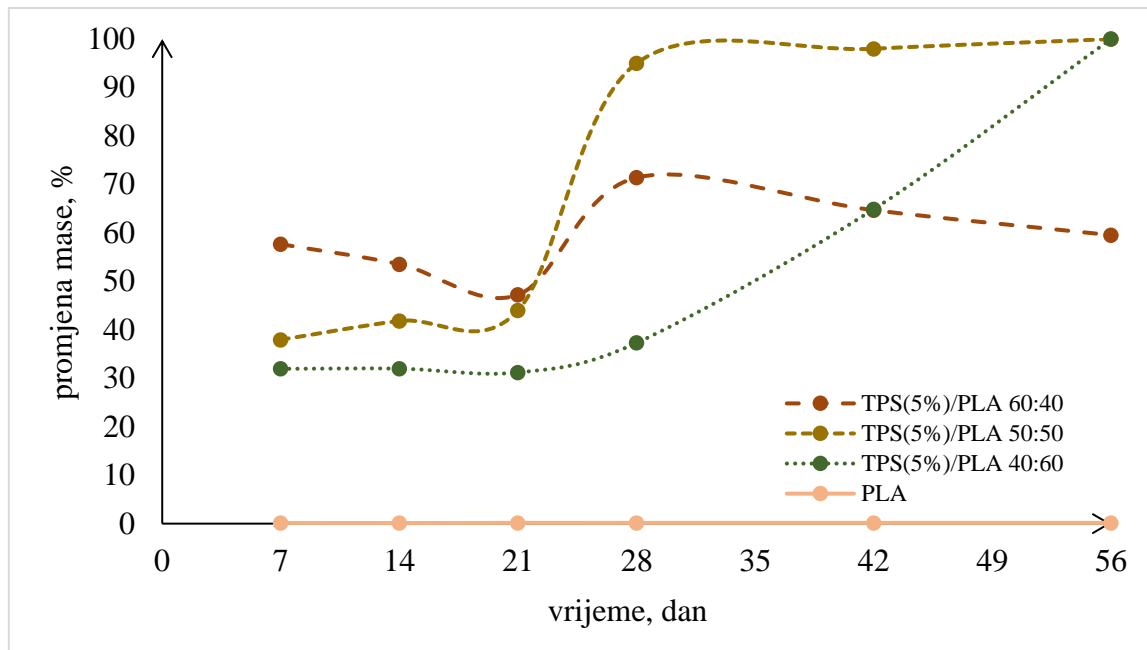
Usporedbom uzoraka prikazanih na slici 44. uočeno je da kod uzorka čistog PLA nije došlo do narušavanja strukture niti stvaranja biofilma. Površina čistog PLA izgleda jednolično ne pokazujući znakove potencijalne biorazgradnje. Postotak promjene mase (0,00%), vidljiv u tablici 3., potvrđuje činjenicu da tijekom procesa biorazgradnje provedenom u ovom radu nije došlo do razgradnje čistog PLA. Međutim, prilikom vađenja uzorka 42. dan došlo je do loma uzorka što se može pripisati krtosti materijala i navlačenju vlage na uzorak (FTIR analiza, poglavlje 4.2.).



Slika 44. Uzorak čistog PLA kroz proces biorazgradnje.

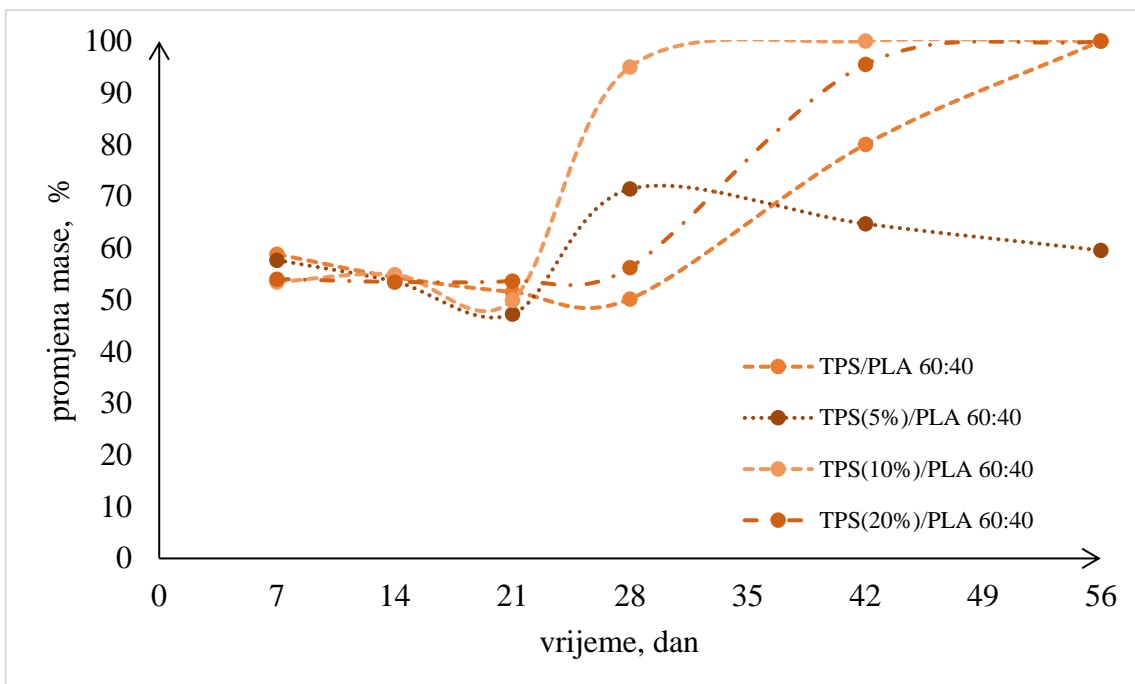
Tablica 3. Prosječna promjena mase (%) svih ispitivanih uzoraka tijekom biorazgradnje

Uzorci	$\Delta m / \%$					
	7.dan	14.dan	21.dan	28.dan	42.dan	56.dan
TPS	100,00	/	/	/	/	/
TPS(5%)	100,00	/	/	/	/	/
TPS(10%)	100,00	/	/	/	/	/
TPS(20%)	100,00	/	/	/	/	/
TPS/PLA 60:40	58,81	54,36	51,50	50,15	80,03	100,00
TPS/PLA 50:50	50,33	55,88	100,00	/	/	/
TPS/PLA 40:60	41,83	41,39	58,04	48,69	37,27	100,00
TPS(5%)/PLA 60:40	57,67	53,54	47,23	71,41	64,68	59,54
TPS(5%)/PLA 50:50	37,95	41,83	44,00	100,00	/	/
TPS(5%)/PLA 40:60	31,95	31,98	31,19	37,30	64,91	100,00
TPS(10%)/PLA 60:40	53,45	54,89	49,92	100,00	/	/
TPS(10%)/PLA 50:50	50,33	46,73	46,71	78,56	100,00	/
TPS(10%)/PLA 40:60	40,96	46,70	100,00	/	/	/
TPS(20%)/PLA 60:40	54,02	53,46	53,64	56,23	95,50	100,00
TPS(20%)/PLA 50:50	42,83	45,42	49,23	60,02	100,00	/
TPS(20%)/PLA 40:60	31,97	39,38	38,92	44,85	76,76	100,00
PLA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

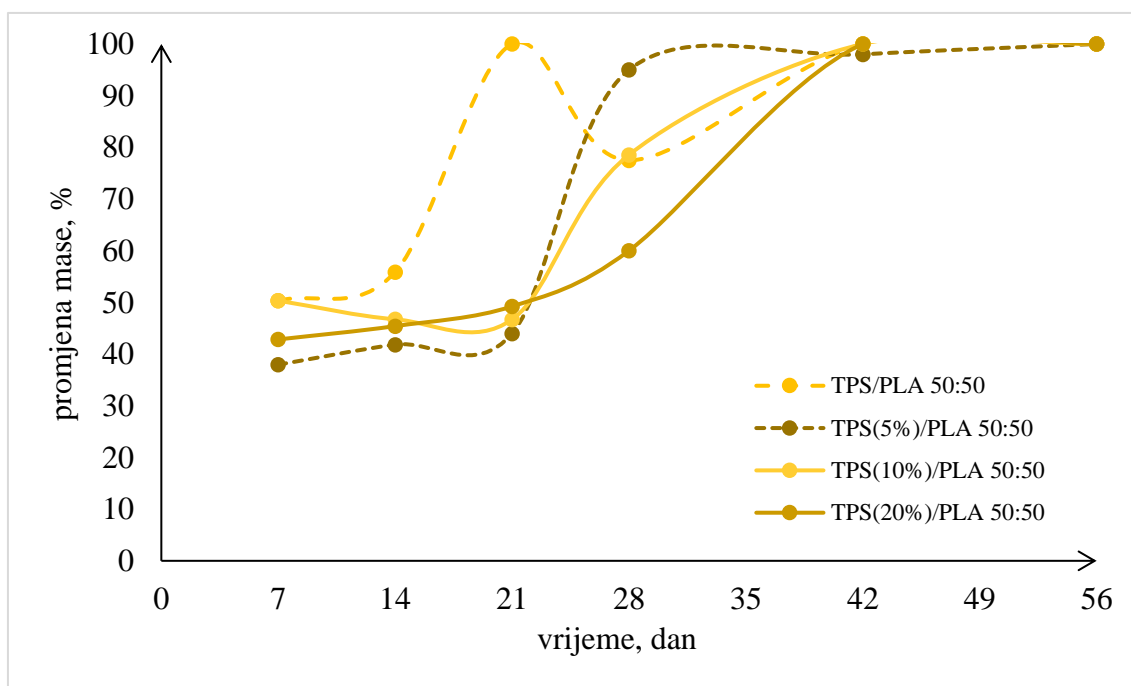


Slika 45. Promjena mase čistog PLA i polimernih mješavina TPS(5%)/PLA u različitim omjerima

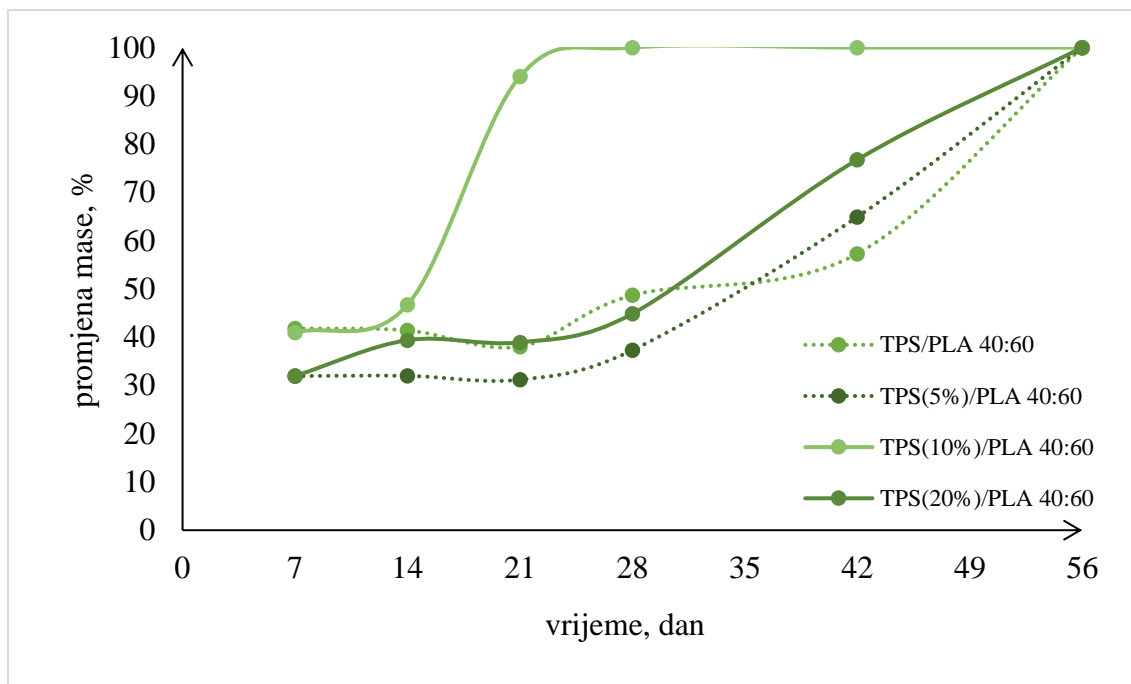
Za utvrđivanje utjecaja citrata na proces biorazgradnje, potrebno je usporediti promjenu mase uzoraka za svaki omjer zasebno. Uspoređujući promjenu mase nakon 7., 14., 21., 28., 42. i 56. dana biorazgradnje, u tablici 3. i na slici 46. vidljivo je da nema značajne razlike u promjeni mase između uzoraka TPS/PLA i TPS(%LK)/PLA u omjeru 60:40, odnosno citrati nemaju značajnog utjecaja na proces biorazgradnje uzorka u navedenom omjeru. Iz rezultata (tablica 3. i slika 47.) promjene mase za uzorke TPS/PLA i TPS(%LK)/PLA u omjeru 50:50 uočeno je da uzorci TPS(%LK)/PLA citrati imaju manji postotak prosječne promjene u odnosu na TPS/PLA, odnosno citrati u navedenom omjeru pridonose sporijoj biorazgradnji polimera. Uspoređujući promjenu mase za uzorke TPS/PLA i TPS(%LK)/PLA u omjeru 40:60 (tablica 3. i slika 48), uočena su dva različita trenda. Prvi trend ukazuje na znatno veći porast promjene mase za uzorak TPS(10%)/PLA u odnosu na uzorak bez citrata. U istraživanju Ibrahim i suradnika (2017.) promatran je utjecaj limunske kiseline na mješavinu TPS/PLA te je dokazano da dodatak 6 mas.% limunske kiseline pospješuje proces biorazgradnje navedenih polimernih mješavina. [4] Ovaj trend se dakle može objasniti na način da zbog velikog udjela limunske kiseline u polimernoj mješavini dolazi do hidrolize TPS lanaca, stoga se TPS dodatno razgradio procesom acidoze. [4] Drugi trend je pad prosječne promjene mase za uzorke TPS(5%)/PLA i TPS(20%)/PLA u odnosu na uzorak bez citrata u omjeru 40:60, što se može pripisati djelovanju karboksilnih kiselina koje su inhibirale rast mikroorganizama nakon izlaganja biorazgradnji. [3]



Slika 46. Promjena mase polimernih mješavina TPS/PLA i TPS(%LK)/PLA u omjeru 60:40.



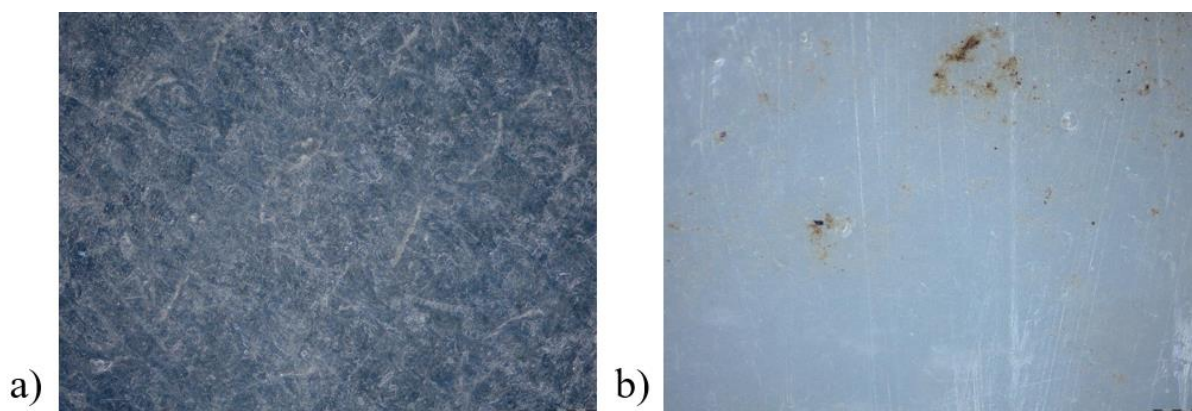
Slika 47. Promjena mase polimernih mješavina TPS/PLA i TPS(%LK)/PLA u omjeru 50:50.



Slika 48. Promjena mase polimernih mješavina TPS/PLA i TPS(%LK)/PLA u omjeru 40:60

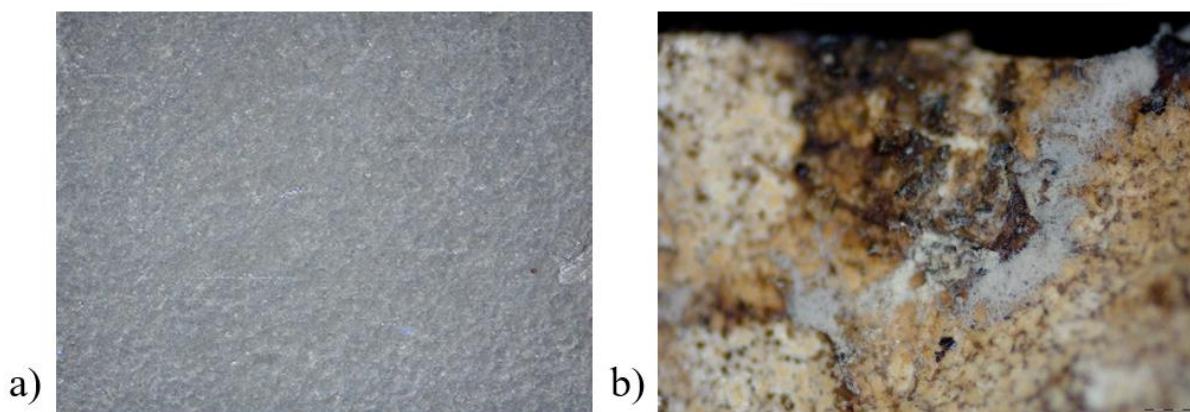
4.3.1. Analiza polimernih mješavina optičkim mikroskopom s polarizacijom

Svjetlosni mikroskop korišten je za analizu morfologije uzoraka čistog PLA i mješavina polimera, prije i nakon procesa biorazgradnje. Na slici 49. prikazana je mikrostruktura uzoraka čistog PLA prije i nakon 28. dana biorazgradnje. Cjelokupna struktura uzorka čistog PLA ostala je nepromijenjena, bez vidljivih znakova napuknuća što znači da se uzorak čistog PLA nije počeo razgrađivati zbog svoje kristalne strukture. [39] Na uzorcima nakon 28 dana vidljiv je smeđi film koji ne ukazuje na početak biorazgradnje nego zaostatak tla koji se nije uspio isprati etanolom i deioniziranom vodom. Navedena zapažanja su u skladu s rezultatima promjene mase (poglavlje 4.3.) kao i u istraživanjima Gaidukova, Platneiksa i suradnika. [61]

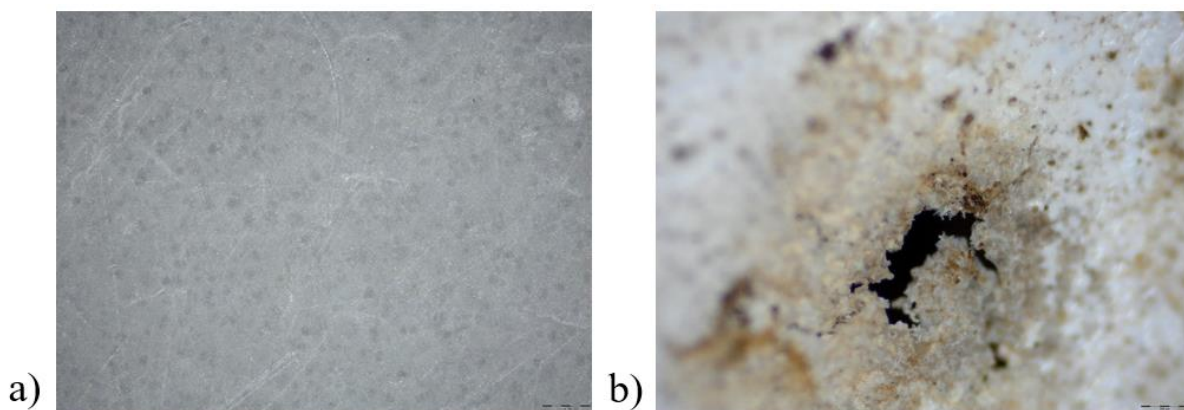


Slika 49. Površinska mikrostruktura uzorka čistog PLA a) prije, b) poslije biorazgradnje

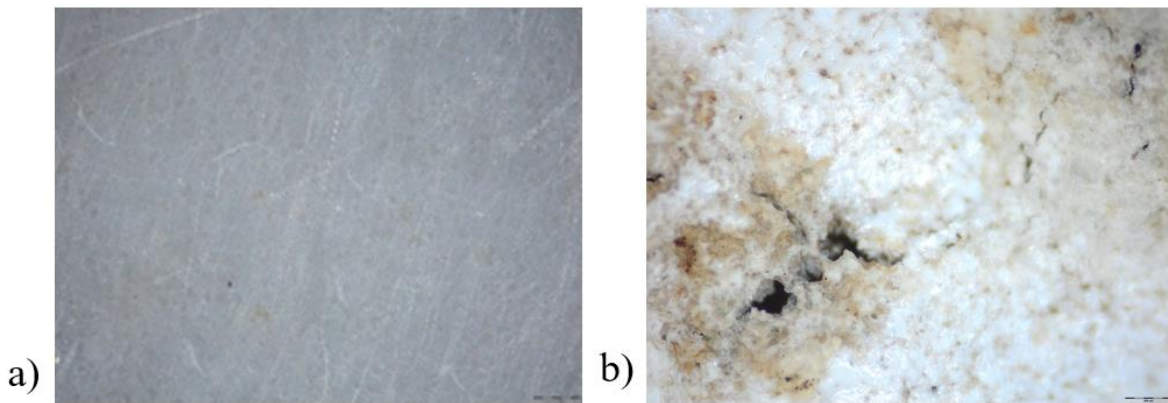
Polimerne mješavine s manjim udjelom PLA podložnije su biorazgradnji od onih s većim udjelom PLA u polimernoj mješavini, što je vidljivo usporedbom slika 50., 51. i 52. Moguće je zaključiti da je sporija biorazgradnja mješavina s većim sadržajem PLA, posljedica spore biorazgradnje čistog polilaktida zbog visoke kristalnosti, kao i izražene hidrofobnosti PLA. [39] Osim toga, PLA zbog sporije biorazgradnje može spriječiti dublji prodor mikroorganizama i otežan pristup hidrofilnoj komponenti, termoplastičnom škrobu. Pri većem udjelu TPS-a u polimernoj mješavini na površini su vidljiva izraženija mjesta početka biorazgradnje odnosno izrazito nepravilan rub i pukotine. Uočena je veća narušenost strukture u odnosu na polimerne mješavine s manjim udjelom TPS-a.



Slika 50. Površinska mikrostruktura uzorka TPS(5%)/PLA 60:40 a) prije i
b) nakon procesa biorazgradnje

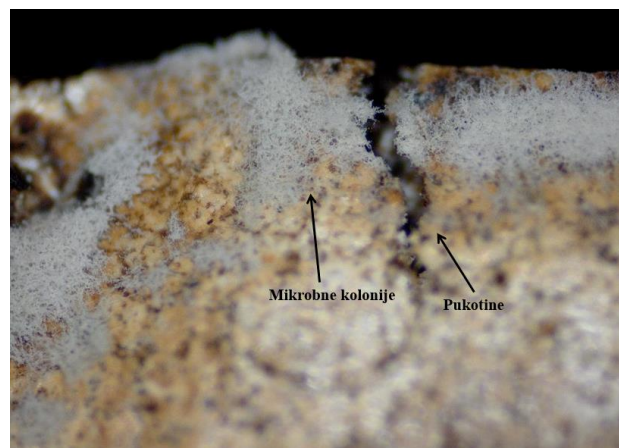


Slika 51. Površinska mikrostruktura uzorka TPS(5%)/PLA 50:50 a) prije i
b) nakon procesa biorazgradnje



Slika 52. Površinska mikrostruktura uzorka TPS(5%)/PLA 40:60 a) prije i
b) nakon procesa biorazgradnje

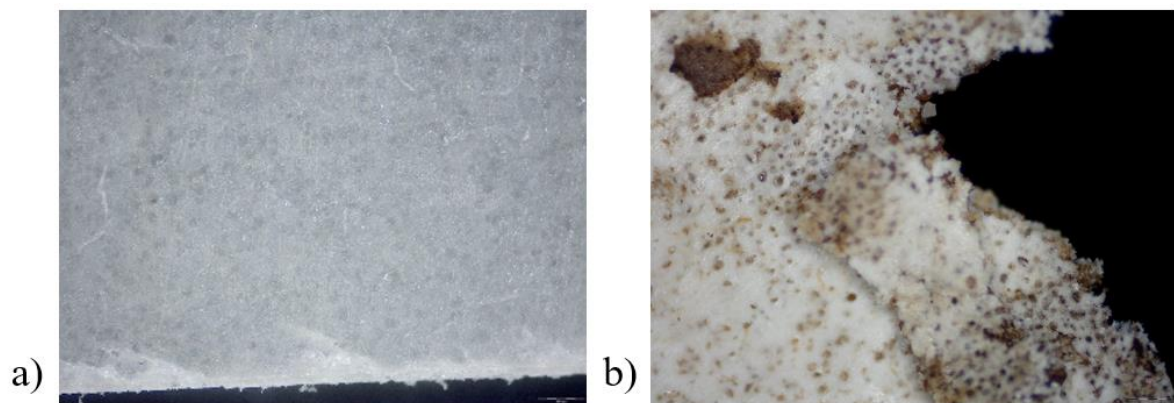
Na slici 53. prikazana je površinu uzorka TPS(5%)/PLA 60:40, nakon 56 dana procesa biorazgradnje, na kojem su vidljive bijele regije koje predstavljaju mikrobne kolonije. [3] U istraživanju Afiq i Azura (2013) potvrđeno je da su bijele regije vidljive na površini ispitivane mješavine škroba i prirodne lateks gume, ustvari mikrobne kolonije koje su nastale nakon 4 tjedna procesa biorazgradnje kompostiranjem. [62] Navedeni mikroorganizmi stvorili su enzime koji imaju sposobnost razgradnje strukture škroba. [3]



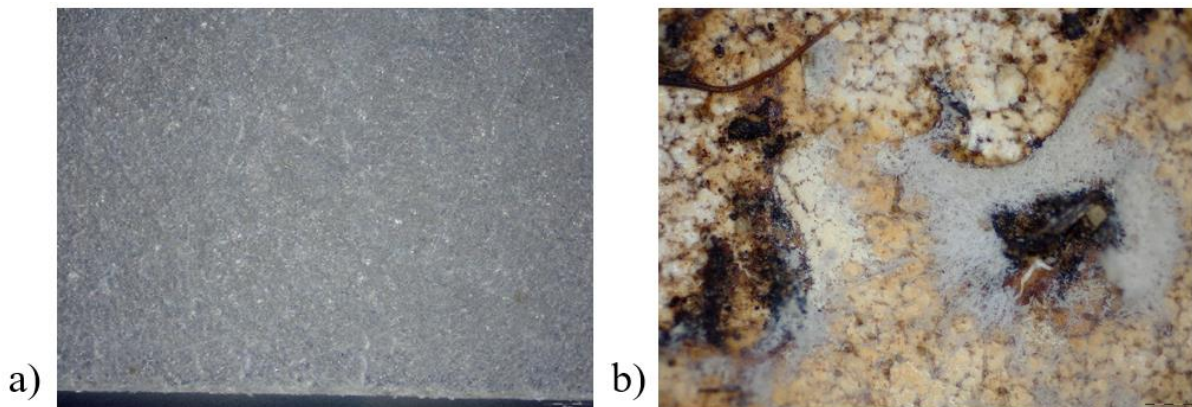
Slika 53. Površinska mikrostruktura uzorka TPS(5%)/PLA 60:40
nakon 56 dana procesa biorazgradnje

Usporedbom slika 54., 55., 56. i 57. uočeno je da se uzorak TPS/PLA 60:40 više razgradio u odnosu na uzorke bez citrata, odnosno uočena je veća narušenost strukture nakon 56 dana biorazgradnje zbog većeg broja nastalih pukotina i šupljina te znatnije promjene boje uzorka.

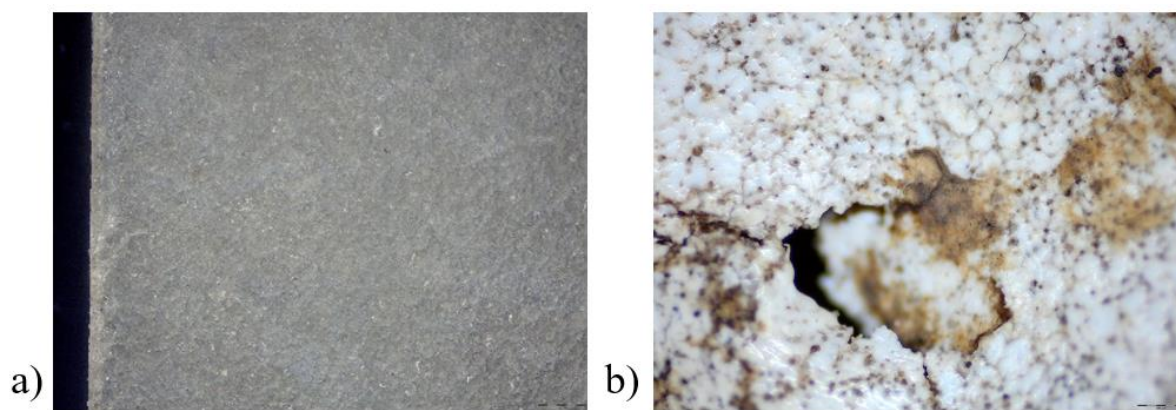
Razlika se pripisuje činjenici da vodikove veze između škroba i glicerola mogu lakše puknuti u usporedbi s vodikovim vezama škroba s karboksilnom kiselinom. [3] U istraživanju Zain i suradnici (2017) dokazuju da dodatak limunske kiseline (TPS-citrat) pokazuje bolju otpornost prema apsorpciji vlage. [3] Može se zaključiti da stvaranje TPS-citrata ima ključnu ulogu na proces biorazgradnje. Slična saznanja donesena su i u istraživanju Seligra i suradnika (2015) koji su ispitivali škrob i limunsku kiselinu, te pokazali da limunska kiselina utječe na inhibiranje napada mikroorganizama zbog njihove veće otpornosti na apsorpciju vlage u usporedbi s uzorcima bez dodatka limunske kiseline. [63]



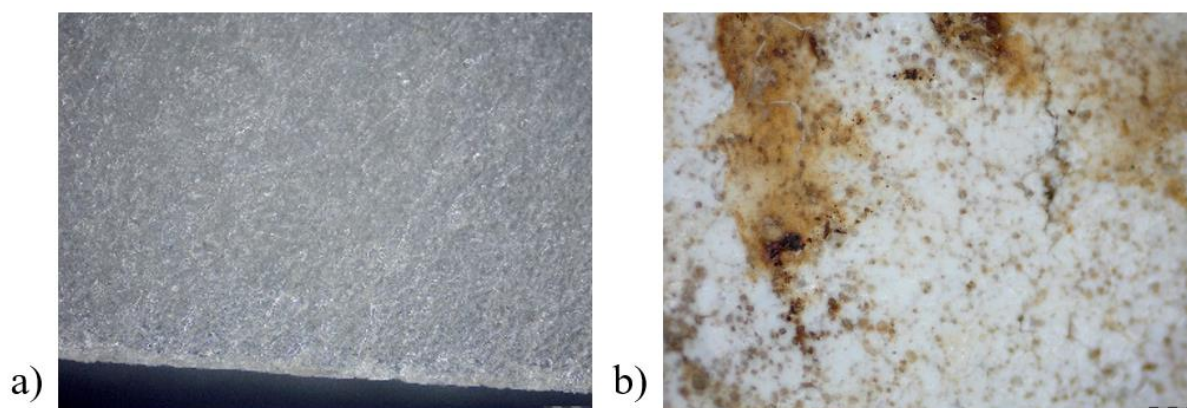
Slika 54. Površinska mikrostruktura uzorka TPS/PLA 60:40 a) prije i
b) nakon procesa biorazgradnje



Slika 55. Površinska mikrostruktura uzorka TPS(5%)/PLA 60:40 a) prije i
b) nakon procesa biorazgradnje



Slika 56. Površinska mikrostruktura uzorka TPS(10%)/PLA 60:40 a) prije i
b) nakon procesa biorazgradnje



Slika 57. Površinska mikrostruktura uzorka TPS(20%)/PLA 60:40 a) prije i
b) nakon procesa biorazgradnje

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedene analize svojstava i ispitivanja biorazgradljivosti TPS/PLA mješavina procesom biorazgradnje moguće je zaključiti sljedeće:

- ✓ Na SEM mikrofotografijama slikama može se primijetiti slabija povezanost između polilaktida (PLA) i TPS-a u polimernim mješavinama TPS/PLA. Međutim, kod polimernih mješavina koje su tretirane limunskom kiselinom, primjećuje se da su na gotovo svim mikrografijama TPS granule bolje dispergirane unutar PLA matrice kako udio limunske kiseline raste. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) potvrđuje da limunska kiselina djeluje kao kompatibilizator u polimernim mješavinama TPS(%LK)/PLA, što rezultira homogenom strukturom mješavina uz smanjenje šupljina i boljom dispergiranošću TPS čestica unutar PLA matrice.
- ✓ FTIR-ATR spektroskopija polimernih mješavina TPS(%LK)/PLA u svim omjerima ukazuje na mogućnost stvaranja esterske veze zbog pojava novih apsorpcijskih vrpca karakterističnih za veze iz esterske skupine do kojih dolazi zbog reakcije limunske kiseline s –OH skupinom iz škroba. Na spektrima polimernih mješavina nakon procesa biorazgradnje došlo je do smanjenja intenziteta pikova kao i pomicanja vrhova prema većim vrijednostima čime je dokazana razgradnja polimernih matrica
- ✓ Provedbom procesa biorazgradnje potvrđeno je da veći udio TPS -a u polimernim mješavinama ubrzava razgradnju polimernih mješavina TPS/PLA. Dodatkom limunske kiseline utvrđen je sporiji proces biorazgradnje polimernih mješavina, zbog inhibicije rasta mikroorganizama.

Provedeno istraživanje istaknulo je važnost korištenja biorazgradljivih polimernih mješavina koje se sastoje od termoplastičnog škroba i polilaktida. Ove se mješavine smatraju novom generacijom materijala koji ističu bržu biorazgradnju i ekonomičnost. Ključno je naglasiti važnost korištenja biorazgradljivih polimera poput TPS/PLA mješavina kako bi se ublažio utjecaj na okoliš uzrokovan pretjeranom upotrebom tradicionalne plastike kao materijala za pakiranje. Ove se mješavine mogu na jednostavan način integrirati u ciklus biorazgradnje. Unatoč tome postoji mnogo prostora za daljnje znanstveno istraživanje materijala kako bi se postigao njihov komercijalni potencijal, s fokusom na razmatranje ugljičnog otiska u okolišu i praćenje životnog ciklusa proizvoda.

6. LITERATURA

- [1] Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L., Production, use, and fate of all plastic ever made, *Science Advances*, **3** (2017) 25-29
- [2] Velenturf A. P. M., Archer S. A., Gomes H. I., Christgen B., Lag-Brotons A. J., Purnell P., Circular economy and the matter of integrated resources, *Science of The Total Environment*, **689** (2019) 963-969
- [3] Zain A. H. M., Ab Wahab M. K., Ismail, H., Biodegradation Behaviour of Thermoplastic Starch: The Roles of Carboxylic Acids on Cassava Starch, *Journal of Polymers and the Environment*, **26** (2017) 691-700
- [4] Ibrahim N., Ab Wahab M. K., Ngoc Uylan D., Ismail, H., Physical and Degradation Properties of Polylactic Acid and Thermoplastic Starch Blends – Effect of Citric Acid Treatment on Starch Structures, *BioResources*, **12** (2017) 3076-3087
- [5] Maitlo G., Ali I., Maitlo H. A., Ali S., Unar, I. N., Ahmad M.B., Bhutto D. K., Karmani R. K., Plastic Waste Recycling, Applications, and Future Prospects for a Sustainable Environment, *Sustainability*, **14** (2022) 11637
- [6] Mhatre P., Panchal R., Singh A., Bibyan S. A., A Systematic Literature Review on the Circular Economy Initiatives in the European Union, *Sustainable Production and Consumption*, **26** (2020) 187-202
- [7] <https://www.fzoeu.hr/hr/kruzno-gospodarstvo/7659> (pristupljeno 20.8.2023)
- [8] Gusmerotti N. M., Testa F., Corsini F., Pretner G., Iraldo F., Drivers and approaches to the circular economy in manufacturing firms, *Journal of Cleaner Production*, **230** (2019) 314-327
- [9] Gautam R., Bassi A. S., Yanful E. K., Cullen E., Biodegradation of automotive waste polyester polyurethane foam using *Pseudomonas chlororaphis* ATCC55729, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **60** (2007) 245–249
- [10] Kyrikou I., Briassoulis D., Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review, *Journal of Polymers and the Environment*, **15** (2007) 125–150
- [11] Wang G., Huang D., Ji J., Völker C., Wurm F. R., Seawater-Degradable Polymers-Fighting the Marine Plastic Pollution, *Advanced science*, **8** (2021) 2001121
- [12] Kučić Grgić D., Kompostiranje otpada-predavanja, *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*, Zagreb, (2022)
- [13] Leja K., Lewandowicz G., Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers - a Review, *Polish Journal of Environmental Studies*, **19** (2010) 255-266

- [14] Acemoglu M., Chemistry of polymer biodegradation and implications on parenteral drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, **277** (2004) 133-139
- [15] Tuomela M., Vikman M., Hatakka A., Biodegradation of lignin in a compost environment: a review, *Bioresource Technology*, **72** (2000) 169-183
- [16] Barić G., Biorazgradljivi polimerni materijali, *Polimeri*, **25** (2004) 142-144
- [17] <https://www.greendotbioplastics.com/biodegradable-vs-compostable-vs-oxo-degradable-plastics-a-straightforward-explanation/> (pristupljeno 20.8.2023)
- [18] Ghanbarzadeh B., Almasi H., Biodegradable Polymers, *Biodegradation-Life of Science*, (2013) 141-185
- [19] Chandra R., Rustgi R., Biodegradable Polymers, *Progress in Polymer Science*, **23** (1998) 1273-1335
- [20] <https://www.toppr.com/guides/chemistry/the-solid-state/crystalline-and-amorphous-solids/> (pristupljeno 23.8.2023)
- [21] Montagna L. S., Montanheiro T. L. do A., Borges A. C., Koga-Ito C. Y., Lemes A. P., Rezende, M. C., Influence of photodegradation with UV radiation in biotreatment with *Paecilomyces variotti* on PHBV/GNS nanocomposites, *IET Nanobiotechnology*, **12** (2018) 285–291
- [22] Čatić I., Barić G., Cvjetičanin N., Galić K., Godec D., Grancarić A. M., Katavić I., Kovačić T., Raos P., Rogić A., Rujnić-Sokele M., Vranješ N., Vrsaljko D., Andričić B., Polimeri - od prapočetka do plastike i elastomera, *Polimeri*, **31** (2010) 59-70
- [23] Geyer R., A Brief History of Plastics, *Mare Plasticum – The Plastic Sea: Combatting Plastic Pollution Through Science and Art*, Springer Nature Switzerland AG, (2020)
- [24] Kovačić T., Struktura i svojstva polimera, *Udžbenici sveučilišta Split*, (2010) 117-164
- [25] Kumar Prajapati S., Jain A., Jain A., Jain S., Biodegradable polymers and constructs: A novel approach in drug delivery, *European Polymer Journal*, **120** (2019) 109-191
- [26] <https://thisisplastics.com/plastics-101/how-are-plastics-made/> (pristupljeno 23.8.2023)
- [27] <https://www.european-bioplastics.org/market/> (pristupljeno 23.8.2023)
- [28] <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20180208STO97442/smanje-nje-emisija-staklenickih-plinova-u-eu-u-nacionalni-ciljevi-za-2030> (pristupljeno 24.8.2023)
- [29] Zdrahala R. J., Thermoplastic starch revisited. Structure/property relationship for "dialed-in" biodegradability, *Macromolecular Symposia*, **65** (1997) 113-121

- [30] Ke T., Sun X., Physical Properties of Poly(Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios, *Cereal Chemistry Journal*, **77** (2000) 761-768
- [31] Mohammadi Nafchi A., Moradpour M., Saeidi M., Alias A. K., Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects., *Starch - Stärke*, **65** (2013) 61-72
- [32] <https://ibslbiology.wordpress.com/2018/03/13/2-3-a1-structure-and-function-of-cellulose-and-starch-in-plants-and-glycogen-in-humans/> (pristupljeno 24.8.2023)
- [33] Ivanič F., Kováčová M., Chodák I., The effect of plasticizer selection on properties of blends poly(butylene adipate-co-terephthalate) with thermoplastic starch, *European Polymer Journal*, **116** (2019) 99-105
- [34] Martinez Villadiego K., Arias Tapia M. J., Useche J., Escobar Macías D., Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review, *Journal of Polymers and the Environment*, **30** (2022) 75-91
- [35] <http://www.science.org.au/nova/061/061print.htm> (pristupljeno 20.08.2023)
- [36] Vert M., Schwarch G., Coudane J., Present and Future of PLA Polymers, *Journal of Macromolecular Science*, **32** (1995) 787-796
- [37] Södergård A., Stolt M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Progress in Polymer Science*, **27** (2002) 1123-1163
- [38] Auras R., Harte B., Selke S., An overview of polylactides as packaging materials, *Macromolecular Bioscience*, **4** (2004) 835-86
- [39] Auras R. A., Lim L. T., Selke S. E., Tsuji H., Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications., Wiley-Blackwell, John Wiley & Sons. Inc, (2011)
- [40] Govorčin Bajsić E., Polimerne mješavine-skripta, *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*, Zagreb (2012)
- [41] Chabrat E., Abdillahi H., Rouilly A., Rigal L., Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blend: Thermal, mechanical and morphological properties, *Industrial Crops and Products*, **37** (2012) 238-246
- [42] Ismail H., Othoman N., Kahar A. W. M., Morphology and tensile properties of high-density polyethylene/natural rubber/thermoplastic tapioca starch blends: The effect of citric acid-modified tapioca starch, *Journal of Applied Polymer Science*, **125** (2012) 768-775
- [43] Akrami M., Ghasemi I., Azizi H., Karrabi M., Seyedabadi M., A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends, *Carbohydrate Polymers*, **144** (2016) 254-262

- [44] Agarwal M., Koelling K. W., Chalmers J. J., Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment, *Biotechnology Progress*, **14** (1998) 517-526
- [45] Skoog A. D., Holler J., Crouch R. S., Principles of Instrumental Analysis, 7th Edition, Boston: Cengage, (2017)
- [46] <https://www.eng-atoms.msm.cam.ac.uk/RoyalSocDemos/SEM>(pristupljeno 21.08.2023)
- [47] <https://specac.com/theory-articles/introduction-to-atr-ftir-spectroscopy-part-1-the-basics/> (pristupljeno 23.08.2023)
- [48] Coates J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., (2000) 10815-10837.
- [49] Wojeicchowski J. P., Siqueira G. L. de A. de, Lacerda L. G., Schnitzler E., Demiate I. M., Physicochemical, structural and thermal properties of oxidized, acetylated and dual-modified common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starch, *Food Science*, **38** (2018) 318-327
- [50] Palai B., Mohanty S., Nayak S. K., A Comparison on Biodegradation Behaviour of Polylactic Acid (PLA) Based Blown Films by Incorporating Thermoplasticized Starch (TPS) and Poly (Butylene Succinate-co-Adipate) (PBSA) Biopolymer in Soil, *Journal of Polymers and the Environment*, **29** (2021) 2772-2788
- [51] <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (pristupljeno 25.8.2023)
- [52] Glavcheva-Laleva Z., Varadinova L., Pavlov D. J., Obtaining of Modifiers for Reduced Friction by Esterification of Waste Glycerol from Biodiesel Production and Sulfat, *Chemical Science*, **3** (2015) 1-6
- [53] Kumar M., Mohanty S., Nayak S. K., Parvaiz M. R., Effect of glycidylmethacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites, *Bioresource Technology*, **101** (2010) 8406-8415
- [54] Ocelić Bulatović V., Kučić Grgić D., Mandić V., Miloloža M., Biodegradation of LDPE_TPS blends under controlled composting conditions, *Polymer Bulletin*, **80** (2022) 3331-3357
- [55] Fu Y., Wu G., Bian X., Zeng J., Weng Y., Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), poly (lactic acid)(PLA), and their blend under soil, *Polym Testing*, **25** (1998) 3946
- [56] Neto B. A. de M., Junior C. C. M. F., Silva E. G. P. da, Franco M., Santos Reis N. dos, Ferreira Bonomo R. C., Pontes K. V., Biodegradable thermoplastic starch of peach palm

(*Bactris gasipaes* kunth) fruit: Production and characterisation, *International Journal of Food Properties*, **20** (2017) 2429-2440

- [57] Karamanlioglu M., Robson G. D., The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil., *Polymer Degradation and Stability*, **98** (2013) 2063–2071
- [58] Weir N. A., Buchanan F. J., Orr J. F., Dickson G. R., Degradation of poly-L-lactide. Part 1: in vitro and in vivo physiological temperature degradation, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, **218** (2004) 307–319
- [59] Olewnik-Kruszkowska E., Burkowska-But A., Tarach I., Walczak M., Jakubowska E., Biodegradation of polylactide-based composites with an addition of a compatibilizing agent in different environments, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **147** (2020) 104840
- [60] Platnieks O., Gaidukovs S., Barkane A., Sereda A., Gaidukova G., Grase L., Bio-Based Poly(butylene succinate)/Microcrystalline Cellulose/Nanofibrillated Cellulose-Based Sustainable Polymer Composites: Thermo-Mechanical and Biodegradation Studies, *Polymers*, **12** (2020) 1472
- [61] Afiq M. M., Azura A. R., Effect of sago starch loadings on soil decomposition of Natural Rubber Latex (NRL) composite films mechanical properties, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **85** (2013) 139-149
- [62] Seligra P. G., Medina Jaramillo C., Famá L., Goyanes S., Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent, *Carbohydrate Polymers*, **138** (2016) 66-74
- [63] Anderson J. M., Shive M. S., Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres, *Advanced drug delivery reviews*, **28** (1997) 5-24

7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

<u>Simbol</u>	<u>Značenje</u>	<u>Jedinica</u>
TPS	termoplastični škrob	
PLA	polilaktid	
LK	limunska kiselina	
FTIR-ATR	Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama	
SEM	pretražna elektronska mikroskopija	
UV	ultraljubičasto	
PET	polietilentereftalat	
PVC	polivinilklorid	
PE	polietilen	
PP	polipropilen	
PS	polistiren	
PCL	polikaprolakton	
PBAT	polibutilen adipat tereftalat	
PBSA	polibutilen sukcinat adipat	
w	maseni udio	%
Δm	gubitak mase	%
T	temperatura	°C
t	vrijeme	s

ŽIVOTOPIS

Matea Kramar, [REDACTED] svoje je obrazovanje započela u Zagrebu, gdje je završila osnovnu školu Sesvetski Kraljevec. Svoju strast prema stranim jezicima, posebice engleskom i njemačkom jeziku, razvijala je tijekom školovanja u XVI. gimnaziji, gdje je stekla prestižni Goethe certifikat C1. Nakon uspješno završene gimnazije, odlučila se upisati na Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije. Tijekom studija, aktivno je sudjelovala na raznim konferencijama, a izdvaja se njezin doprinos na XVI. susretu mladih kemijskih inženjera 2022. godine. Na tom događaju, prezentirajući rad pod naslovom "Ekstrakcija lakaze s vodenim dvofaznim sustavima: Optimizacija i intenzifikacija procesa", zaslužila je nagradu za najbolje postersko priopćenje, pod mentorstvom doc. dr. sc. Anite Šalić. Godine 2021. uspješno je obranila završni rad na temu "LNG terminali u EU", što joj je donijelo naziv sveučilišne prvostupnice inženjerke kemijskog inženjerstva. Nastavila je svoje obrazovanje upisom na diplomski studij na istom Fakultetu, istražujući i radeći u struci kroz studentske projekte i prakse. Njezin predan rad značajno doprinosi znanstvenim istraživanjima na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala.