

# Biorazgradnja materijala

---

**Pavlinac, Matija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:353600>

*Rights / Prava:* [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Matija Pavlinac

ZAVRŠNIRAD

Sisak, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Matija Pavlinac

BIORAZGRADNJA MATERIJALA

ZAVRŠNIRAD

Voditelj: prof. dr. sc. Anita Štrkalj

Suvoditelj: Igor Jajčinović, mag.ing.oecoing.

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

Predsjednik: prof. dr. sc. Damir Hršak

Član: prof. dr. sc. Anita Štrkalj

Član: Igor Jajčinović, mag.ing.oecoing.

Član: prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Član: prof. dr. sc. Zoran Glavaš

Zamjenski član: prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić

Sisak, rujan 2022.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: Matija

PREZIME: Pavlinac

MATIČNI BROJ: BS-27/2019-i

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

## IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj **završni** / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

### BIORAZGRADNJA MATERIJALA

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak,

(vlastoručni potpis)

*Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.*

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Aniti Štrkalj na savjetima, pomoći i stručnom vodstvu prilikom pisanja završnog rada.*

*Zahvaljujem doc. dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović na ustupljenim materijalima i smjernicama u početnoj fazi izrade rada.*

*Zahvaljujem obitelji, te posebno svojoj dragoj zaručnici na neizmjernoj podršci i razumijevanju.*

## SAŽETAK

Razvoj industrije, ubrzani ritam života i porast populacije dovode do stvaranja velikih količina otpada koji se najvećim dijelom sastoji od nerazgradivih materijala. Veliku količinu otpada nije moguće u kratkom roku pravilno sanirati te velik dio završava u prirodi gdje predstavlja ekološki i zdravstveni rizik. Osim recikliranja materijala i pravilnog saniranja otpada kao rješenje se nameću biorazgradivi materijali. Sam proces biorazgradnje ovisi o karakteristikama materijala, vrsti i broju prisutnih mikroorganizama te o uvjetima prisutnim u okolišu. Sintetski polimeri često su povezani s naftnom industrijom te se zbog ograničenosti naftnih zaliha, kao i zbog cijene nafte, znanstvenici i investitori okreću materijalima čije sirovine potječu iz drugih izvora, poželjno iz prirode. Sintetski biorazgradivi polimeri svojom strukturom oponašaju karakteristike prirodnih, a često se proizvode iz prirodnih sirovina koje su obnovljive, široko dostupne i jeftine. Upotreba biorazgradivih polimera najviše je zastupljena u ambalažnim proizvodima, farmaciji i medicini te agrokulturi.

*Cljučne riječi:* biorazgradnja, biorazgradivi materijali, polimeri

## SUMMARY

Industrial development, fast-paced lifestyle and growth of world's population results in accumulation of waste, which is mainly composed of non-biodegradable materials. Most of that waste can not be properly managed in short period of time, and a lot of it ends up in the nature presenting ecological and health risk. Besides material recycling and proper waste management, another solution is using biodegradable materials. Biodegradability depends on material properties, number and species of microbes and conditions in the environment. Production of many synthetic polymers is connected to the oil industry which has limited reserves and the prices are getting higher, so scientist and investors are turning to raw materials from other sources, preferably from nature. In their structure, synthetic biodegradable polymers mimic natural ones, and they are often produced from natural raw materials which are reusable, accessible and affordable. Biodegradable materials are mostly used in packaging, pharmacy, medicine and agriculture.

*Key words:* biodegradability, biodegradable materials, polymers

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. BIORAZGRADNJA MATERIJALA.....	2
3. FAKTORI KOJI UTJEČU NA BIORAZGRADNJU .....	4
3.1. Struktura polimera .....	4
3.2. Morfologija polimera .....	4
3.3. Radijacija i kemijska obrada .....	5
3.4. Molekularna masa .....	5
4. MODIFIKACIJE.....	6
4.1. Plastificiranje.....	6
4.2. Fizičke mješavine .....	6
4.3. Kemijske modifikacije .....	7
5. KLASIFIKACIJA BIORAZGRADIVIH POLIMERA.....	8
5.1. Prirodni biorazgradivi polimeri .....	10
5.1.1. Biopolimeri direktno izolirani iz biomase .....	10
5.1.2. Biopolimeri sintetizirani iz prirodnih monomera .....	15
5.2. Sintetski polimeri .....	16
5.2.1. Alifatski poliester.....	16
5.2.2. Polivinilni alkoholi i polivinilni acetati .....	17
6. UPOTREBA .....	18
7. ZAKLJUČAK.....	20
8. LITERATURA.....	21
ŽIVOTOPIS.....	24

## 1. UVOD

U razvijenim zemljama zagađenje okoliša sintetskim polimerima poprima opasne razmjere. Plastike, koje se proizvodi iz fosilnih goriva, najčešće nije moguće biorazgraditi zbog njihove otpornosti na djelovanje mikroorganizama te se akumuliraju u okolišu. Iako se recikliranje nameće kao rješenje, u stvarnosti je samo mali postotak polimera moguće reciklirati dok se ostatak akumulira i odlaže kao otpad. Osim ekoloških motiva, porast cijene nafte i naftnih derivata izazva sve veći interes za istraživanjem i upotrebom biorazgradivih materijala. Postoji velik broj sirovina za biorazgradive polimere, od prirodnih do sintetskih. Prirodni polimeri su dostupni u velikim količinama iz obnovljivih izvora. Upotreba biorazgradivih materijala je prihvatljivo rješenje brojnih ekoloških problema koje nameću nerazgradivi materijali. Biorazgradnja je u skladu s očuvanjem okoliša i pozitivno utječe na financijski aspekt poslovanja jer koristi mikroorganizme koji su prisutni u okolišu. [1]



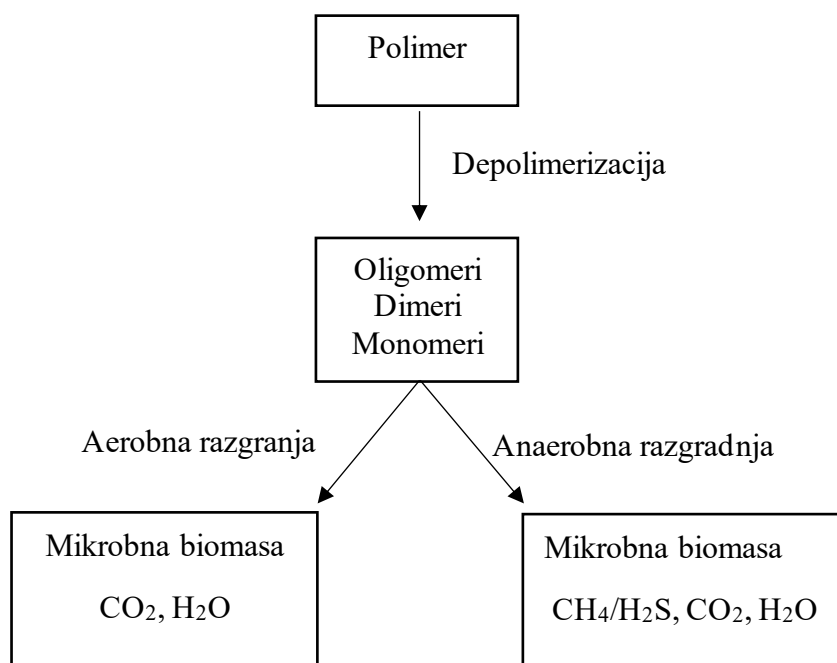
## 2. BIORAZGRADNJA MATERIJALA

Biorazgradnja je kemijska razgradnja materijala uzrokovana djelovanjem mikroorganizama poput bakterija, gljivica i algi. Proces je ireverzibilan te uzrokuje promjene u strukturi, gubitak svojstava i dezintegraciju materijala na netoksične spojeve u okolišu. Biorazgradivi polimeri su polimeri čiji je primarni mehanizam razgradnje metaboličko djelovanje mikroorganizama. [2] Prirodni polimeri poput proteina, polisaharida i nukleinskih kiselina razgrađuju se u biološkim sustavima oksidacijom i hidrolizom. Biorazgradivi materijali razgrađuju se u biomasu, ugljikov dioksid i metan. [3]

Proces biorazgradnje može se podijeliti na:

1. Aerobnu razgradnju:  $\text{polimer} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{biomasa} + \text{ostatak}$
2. Anaerobnu razgradnju:  $\text{polimer} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{biomasa} + \text{ostatak}$

Na slici 1 prikazana je razgradnja polimera u aerobnim i anaerobnim uvjetima.



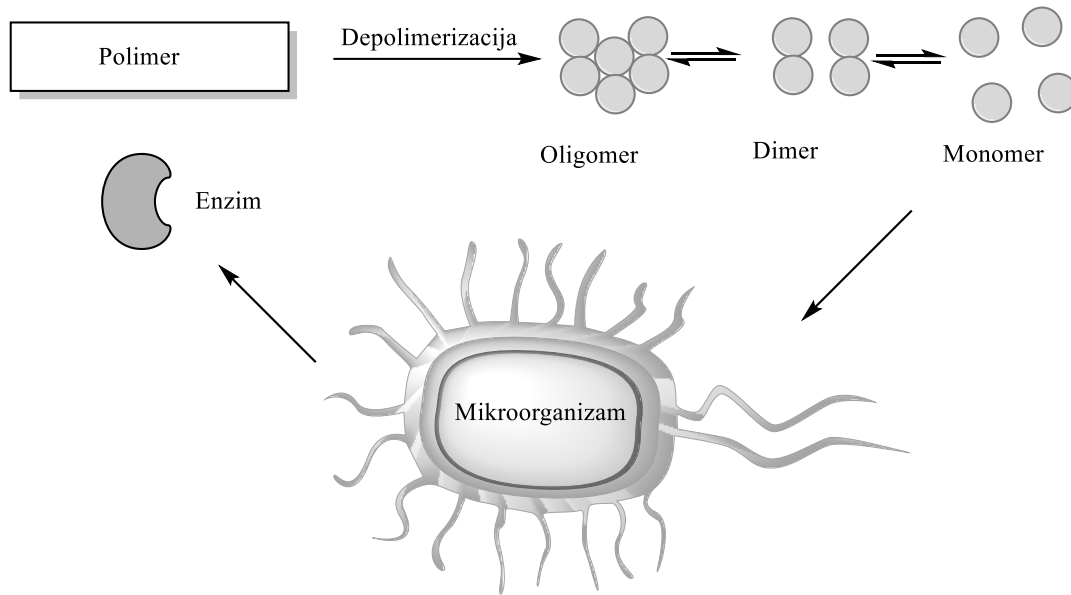
Slika 1. Razgradnja polimera u aerobnim i anaerobnim uvjetima [4]

U prisutnosti kisika događa se aerobna biorazgradnja i nastaje ugljikov dioksid. Ako kisik nije prisutan, dolazi do anaerobne razgradnje i umjesto ugljikovog dioksida nastaje metan. Iako su u prirodi prisutni aerobni i anaerobni uvjeti, za biorazgradnju su povoljniji aerobni jer podržavaju rast velikog broja mikroorganizama. Mineralizacija je proces konverzije biorazgradivih materijala ili biomase u plinove (ugljikov dioksid, metan, dušikove spojeve), vodu, soli, minerale i rezidualnu biomasu. Proces je završen kad je sav biorazgradivi materijal potrošen, a svi ugljikovi spojevi prevedeni u ugljikov dioksid.

Bakterije koje su važne za procese biorazgradnje pripadaju sojevima *Bacillus* (mogu proizvesti endospore koje su otporne na toplinu, zračenje i kemijsku dezinfekciju), *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Actinomyces*, *Nocardia*, *Streptomyces*, *Thermoactinomyces*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus*, *Flavobacterium*, *Comamonas*, *Escherichia*, *Azotobacter* i *Alcaligenes*. Gljivice koje su značajne za proces biorazgradnje pripadaju sojevima

*Sporotrichum, Talaromyces, Phanerochaete, Ganoderma, Thermoascus, Thielavia, Paecilomyces, Thermomyces, Geotrichum, Cladosporium, Phlebia, Trametes, Candida, Penicillium, Chaetomium* i *Aerobasidium*. [5]

Iako je biorazgradnja definirana kao razgradnja polimernih materijala djelovanjem mikroorganizama (slika 2), nužno je uzeti u obzir uvjete u okolišu gdje utjecaj mikroorganizama nije izoliran od ostalih utjecaja poput kemijske, termalne, mehaničke i fotodegradacije. Prirodni produkti poput cvijeća, voća i povrća, postupno se razgrađuju u CO<sub>2</sub>, vodu i biomasu u uvjetima prisutnim u okolišu.



Slika 2. Shematski prikaz biorazgradnje [6]

Biorazgradnja polimera odvija se u dva ključna koraka. U prvom koraku polimer se fragmentira u oligomerne produkte manje molekularne mase reakcijama hidrolize i oksidacije. To se može odvijati uz pomoć izvanstaničnih enzima koje mikroorganizmi izlučuju. Izvanstanični enzimi su preveliki da bi duboko ušli u polimernu strukturu te djeluju na njegovoj površini. Bez koraka depolimerizacije nije moguće biorazgraditi polimerne molekule jer ih mikroorganizmi ne mogu unijeti u stanicu gdje se odvija većina metaboličkih procesa. U posljednjem koraku mikrobi koriste fragmentirane dijelove kao nutrijente. [7]

### 3. FAKTORI KOJI UTJEČU NA BIORAZGRADNJU

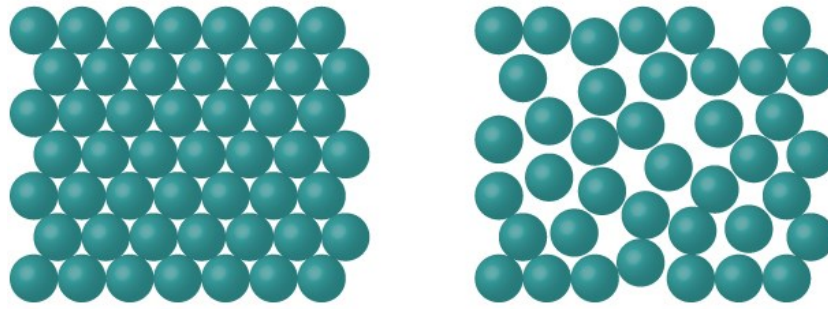
Kemijska struktura materijala je najvažniji faktor koji utječe na mogućnost da se polimerni materijal biorazgradi. Osim kemijske strukture, brzina biorazgradnje ovisi prvenstveno o debljini i geometriji proizvoda. Tanke folije brzo se razgrađuju, dok je za proizvode s debelim stjenkama potrebno i nekoliko godina. Biorazgradnja polimera u okolišu kombinirani je proces bioloških, kemijskih i mehaničkih djelovanja koji uzrokuju kemijske promjene u strukturi polimera. Od uvjeta u okolišu treba uzeti u obzir količinu i vrstu prisutnih mikroba, temperaturu, pH vrijednost, vlagu, kisik, sunčevu svjetlost, količinu oborina, eroziju tla, vjetar, prisutnost metala, salinitet i izloženost zračenju. Polimeri se brže biorazgrađuju ako je prisutno više vrsta mikroorganizama (konzorcij). Faktori u okolišu tim više pogoduju biorazgradnji ako potiču rast mikroorganizama. Ostali utjecajni faktori su fizikalna i fizikalno-mehanička svojstva poput molekularne mase, poroznosti, elastičnosti i morfološke strukture (kristalna, amorfna), kao i uvjeti u okolišu poput zračenja i kemijske obrade. [8] Strukturne karakteristike poput kemijskih veza, polarnih dijelova, kristaličnosti, stupnja umreženosti, morfologije i mikrostrukture imaju snažan utjecaj na biorazgradivost polimera. Svi faktori koji favoriziraju djelovanje ili rast mikroorganizama imaju pozitivan utjecaj. Veće molekularne mase, kristaličnost i umreženost smanjuju mogućnost za biorazgradnjom, dok amorfna struktura, fleksibilnost i polarnost imaju pozitivan utjecaj.

#### 3.1. Struktura polimera

Prirodne makromolekule poput proteina i ugljikohidrata (celuloza, škrob) uglavnom se razgrađuju hidrolizom i oksidacijom. Brojni sintetski biorazgradivi polimeri imitiraju njihovu strukturu i sadrže poveznice koje je moguće hidrolizirati poput amida, enamina, estera ili uree koje su podložne djelovanju hidrolitičkih enzima mikroorganizama. [9] Većina reakcija kataliziranih enzimima odvija se u vodenom mediju stoga hidrofilno-hidrofobni karakter polimera ima velik utjecaj na mogućnost biorazgradnje. Polimer koji sadrži hidrofobne i hidrofilne segmente lakše se biorazgrađuje u odnosu na polimere koji u strukturi sadrže samo hidrofilne ili hidrofobne dijelove. Da bi se sintetski polimer razgradio enzimskom katalizom, polimerni lanac mora biti dovoljno fleksibilan kako bi stao u aktivno mjesto enzima. Iz tog razloga je logično da se alifatski poliesteri lakše razgrađuju u biološkim sustavima od rigidnih aromatskih poli(etilen tereftalata). [10]

#### 3.2. Morfologija polimera

Jedna od glavnih razlika između proteina i sintetskih polimera je da proteini nemaju jednak broj ponavljajućih jedinica u polipeptidnom lancu. Ta nepravilnost rezultira proteinskim lancima koji su manje skloni kristalizaciji. Navedeno svojstvo doprinosi većoj mogućnosti biorazgradnje proteina. Polimeri, primjerice škrob, mogu sadržavati kristalne i amorfne dijelove (slika 3) pri čemu se amorfni dijelovi brže biorazgrađuju od kristalnih. Sintetski polimeri, za razliku od prirodnih, u svojoj strukturi uglavnom imaju kratke ponavljajuće jedinice čija pravilnost povećava izgled za kristalizaciju, što dovodi da grupe podložne hidrolizi postaju nedostupne enzimima. Zato sintetski polimeri s dužim ponavljajućim jedinicama teže kristaliziraju i postaju lakše biorazgradivi. [11]



Slika 3. Prikaz kristalne strukture (lijevo) i amorfne strukture (desno) [12]

### 3.3. Radijacija i kemijska obrada

Fotoliza polimera UV zračenjem i radijacija  $\gamma$ -zrakama generira radikale i/ili ione koji dovode do cijepanja ili pregrađivanja u strukturi. U procesima biorazgradnje često dolazi do oksidacije, što dodatno komplicira situaciju, budući da je izlaganje svjetlosti rijetko bez prisutnosti kisika. Navedene promjene u strukturi materijala mijenjaju njegovu podložnost biorazgradnji. Istraživanje o utjecaju UV zračenja na podložnost polimera biorazgradnji pokazala je da brzina razgradnje raste do kraja razgradnje fragmentiranih dijelova, dok se razgradnja značajno usporava prilikom razgradnje pregrađenih dijelova polimera. [13]

### 3.4. Molekularna masa

Mikroorganizmi proizvode izvanstanične enzime koji razgrađuju polimere na terminalnim krajevima, te unutarstanične enzime koji razgrađuju nasumično uzduž polimernog lanca. Očekivano je da molekularna masa, odnosno veličina polimera, ima velik utjecaj na djelovanje enzima. Plastika je zbog velike molarne mase uglavnom otporna na djelovanje mikrobne razgradnje. Mnoge plastike poput polietilena, polipropilena i polistirena ne podržavaju rast mikroorganizama. Ugljikohidrati male molekularne mase mogu se razgraditi mikroorganizmima. Da bi se razgradili, moraju ući u stanicu mikroorganizma gdje se metaboliziraju. Iz navedenog razloga ne dolazi do razgradnje plastike, polimerne molekule su prevelike da bi ušle u stanicu i tamo se metabolizirale. Taj problem nije uočen kod prirodnih polimera poput škroba i celuloze, jer se cijepanje na fragmente malih molekularne masa pomoću enzima događa izvan stanica. [1]

## 4. MODIFIKACIJE

Da bi prilagodili svojstva polimera predviđenoj primjeni, postoje brojni načini njihove modifikacije poput plastificiranja i inkorporiranja u filere.

### 4.1. Plastificiranje

Plastificiranje je postupak modifikacije biopolimera u svrhu lakše obrade i poprimanja svojstava prikladnih za određenu namjenu. Plastifikatori se vežu intermolekulnim vezama uzduž polimernog lanca. Veze između makromolekula i plastifikatora male molekularne mase uzrokuju konformacijske promjene i povećavaju mogućnost deformiranja polimerne strukture. Istovremeno se smanjuje temperatura staklastog prijelaza i procesna temperatura što omogućuje toplinsku obradu polimera koji su osjetljivi na toplinu poput poli(3-hidroksibutirata) na nižim temperaturama. [14]

Toplinska obrada škroba nije moguća bez geliranja, procesa razaranja kristalne strukture škroba pomoću plastifikatora, nakon čega nastaje termoplastični škrob. [15] Vrsta i koncentracija plastifikatora značajno utječe na reološka i mehanička svojstva termoplastičnog škroba. Prirodni škrob ima visoku temperaturu staklenog prijelaza. Nije podložan deformiranju zbog ograničene konformacijske pokretljivosti krutog polimernog lanca. [16] Poboljšanje elastomernih svojstava bila bi prednost za brojne primjene što se može ostvariti smanjenjem temperature staklastog prijelaza ispod sobne temperature postupkom plastificiranja. Brojna istraživanja opisuju plastificiranje škroba polarnim molekulama male molekularne mase poput vode, glicerola, uree i formamida, kao i različitim polimernim lancima.

Lourdin [17] u svom radu ističe kako je termoplastični škrob uvijek trojni sustav jer je nužno, osim škroba i plastifikatora, u obzir uzeti vodu čiji postotak i interakcija s plastifikatorom utječe na makroskopska svojstva materijala. Iako je i sama voda vrlo efikasan plastifikator škroba, obično se koriste tvari s višim temperaturama vrelišta jer smanjuju osjetljivost prema vodi i pokazuju stabilnija svojstva takvih materijala. [16]

Sličan pristup koristi se za modifikaciju polilaktida. Plastificiranjem se savladava problem krutosti i niske otpornosti na udar. Kao plastifikatori koriste se različiti esteri, poli(etilen glikol), oligomerna mliječna kiseline i drugi. Svojstva poli(hidroksi alkanooata) mogu se prilagoditi kontroliranjem omjera komonomera tijekom proizvodnje polimera fermentacijom, stoga njihova plastifikacija nije rašireni pristup modifikaciji. Unatoč tome, za poli(3-hidroksibutirat) plastificiranje se koristi uz konvencionalno kopolimeriziranje.

Ključan faktor u obradi je mogućnosti miješanja polimera s plastifikatorom kako ne bi došlo do migracije plastifikatora po površini što uzrokuje ekološke i zdravstvene probleme, kao i promjenu makroskopskih svojstava materijala. Migracija se može smanjiti povećanjem molekularne mase plastifikatora što dovodi do sporije difuzije. Druga mogućnost je ugrađivanje molekula plastifikatora u polimerni lanac reaktivnim procesiranjem. [18]

### 4.2. Fizičke mješavine

Fizičke mješavine nastaju miješanjem polimernih materijala u rastaljenom stanju bez kemijske reakcije. To je pogodan pristup za pripremu novih materijala sa željenom kombinacijom svojstava. Miješanje se može odvijati u konvencionalnim strojevima bez skupih ulaganja što je važan aspekt za industriju. U kratkom vremenu i s niskom troškovima ulaganja mogu se prirediti različiti materijali sa širokim rasponom svojstava u odnosu na razvoj novih monomera i polimerizacijskih tehnika. Fizičke mješavine se pripremaju zbog smanjenja troškova,

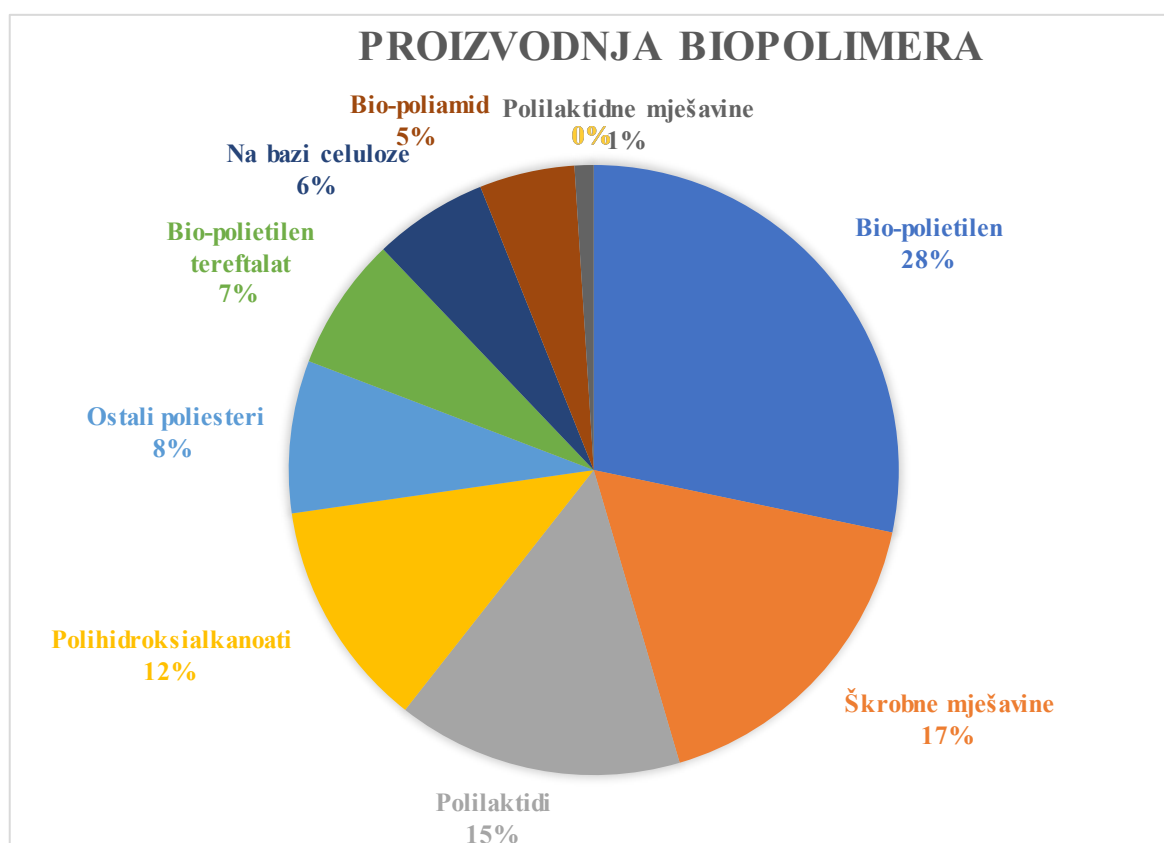
poboljšanja mehaničkih svojstava materijala, poboljšanja otpornosti na udarce, smanjenja osjetljivosti na vodu. Poli(hidroksialkanoati) su svestrani, no skupi polimeri, stoga se u njihove mješavine često uključuje škrob u svrhu smanjenja troškova. Sličan pristup uočen je kod modifikacije polilaktida.

### 4.3. Kemijske modifikacije

Iako su plastificiranje i fizičko miješanje pogodne i jednostavne opcije modifikacije, često nailaze na problem jer je mali broj polimera međusobno kompatibilan. Kao posljedica toga se razvijaju kemijske modifikacije. Primjer kemijske modifikacije je kopolimerizacija poli(hidroksi butirata). Promjenom vrste komonomera i njegovog udjela, svojstva polihidroksialkanoata (PHA) mogu se modificirati u širokom rasponu. Škrob je moguće kemijski modificirati esterifikacijom ili transesterifikacijom hidroksialkanoata. [19]

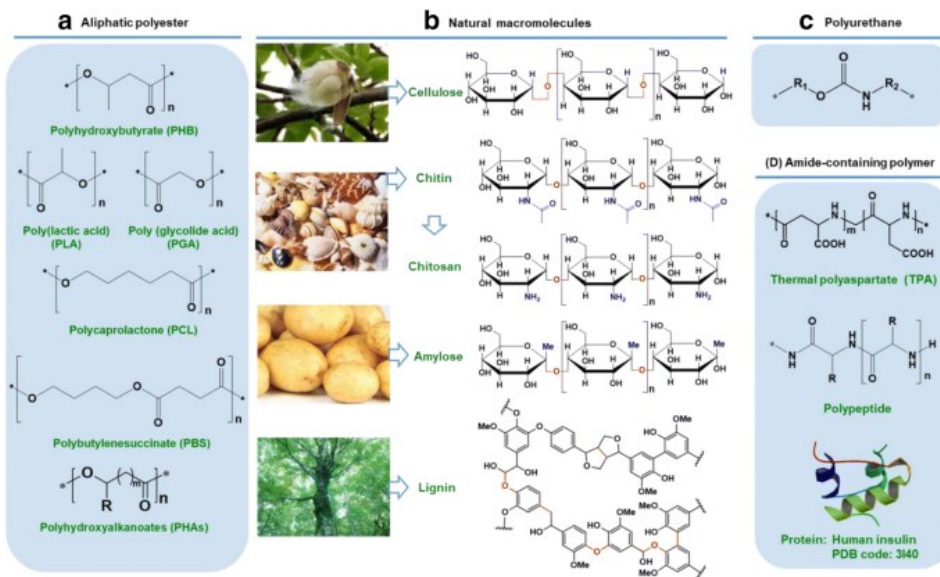
## 5. KLASIFIKACIJA BIORAZGRADIVIH POLIMERA

Biorazgradivi polimeri imaju veliku ekološku važnost te njihova proizvodnja značajno raste. Slika 4 prikazuje proizvodnju biopolimera u svijetu. Proizvodnja konvencionalnih polimera poput poli(etilena) (PE) ili poli(etilentereftalata) (PET) na obnovljivim izvorima od sve je veće važnosti. Iako nisu biorazgradivi, njihova su svojstva jednaka onima proizvedenim iz naftnih derivata. Škrobne mješavine i polilaktidi te različiti derivati polihidroksialkanoata, uz bio-PE najzastupljeniji su u proizvodnji biopolimera.



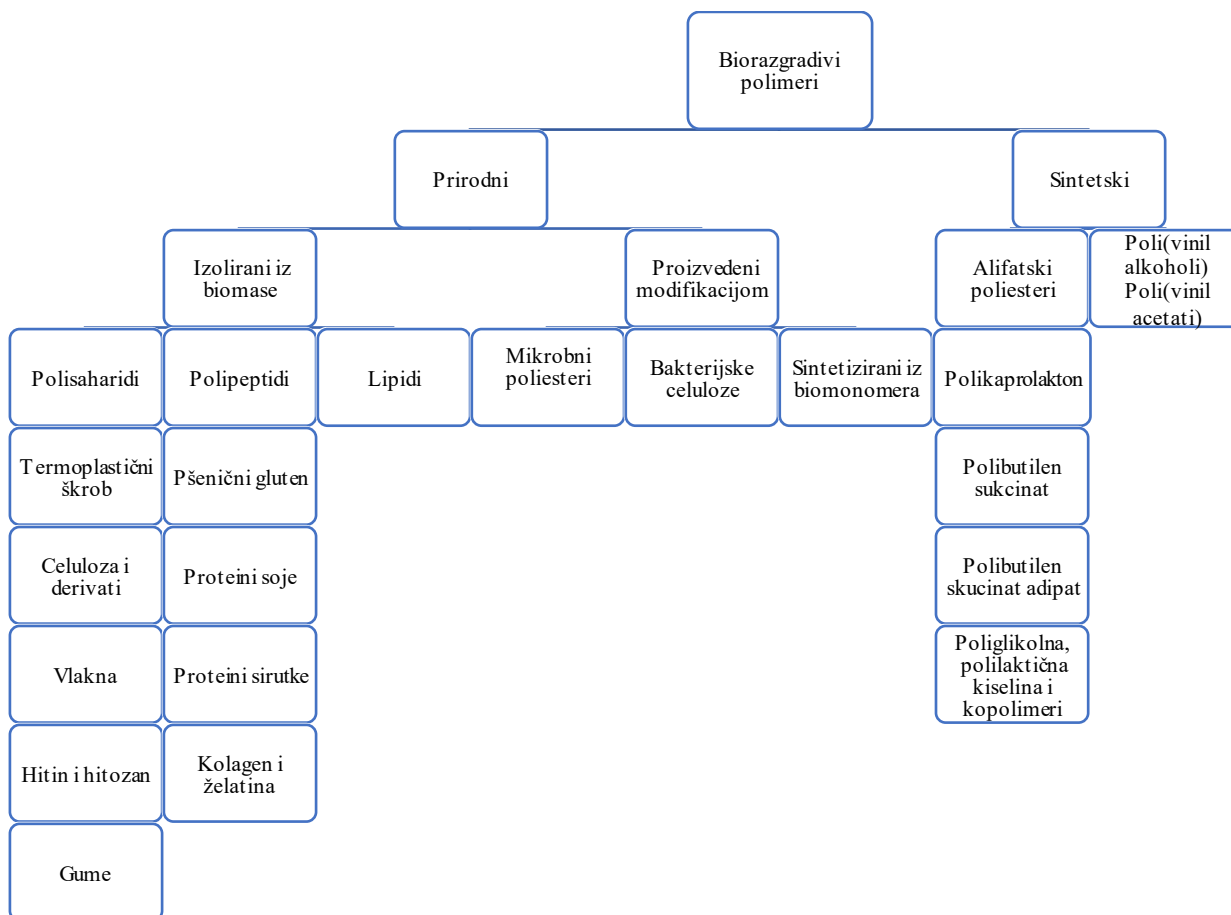
Slika 4. Proizvodnja biopolimera [20]

Biorazgradive polimere moguće je kategorizirati prema kemijskom sastavu, podrijetlu i sintetskim metodama, metodama obrade, ekonomskoj važnosti, namijeni i sl. Prema mogućnosti razgradnje polimeri se dijele na potpuno i djelomično biorazgradive. Prirodni polimeri su većinom u potpunosti biorazgradivi, dok su sintetski i blendovi prirodnih i sintetskih polimera samo djelomično razgradivi. Na slici 5 prikazana je struktura biorazgradivih polimera.



Slika 5. Struktura biorazgradivih polimera [21]

Prema podrijetlu, biorazgradivi polimeri se dijele na prirodne i sintetske (slika 6).



Slika 6. Podjela polimera prema porijeklu [1]



U tablici 1 prikazana su svojstva poznatih biorazgradivih polimera.

Tablica 1. Svojstva poznatih biorazgradivih polimera [7]

Polimer	Tt [°C]	Tg [°C]	Vlačna čvrstoća [MPa]	Vrijeme razgradnje [mjeseci]	Kristaličnost [%]
Poliglikolid	225	35	7.0	6-8	45-55
Poli(L-laktid)	173	60	2.7	20-25	35-37
Poli(kaprolakton)	57	-60	0.4	22-24	15-20
Poli(laktid-ko-glikolid)	189	20	3.5	6-10	50-55
Poli(hidroksilbutirat)	171	15	15	8-12	40-46

## 5.1. Prirodni biorazgradivi polimeri

Prirodni biopolimeri nastaju u prirodi tijekom ciklusa rasta svih organizama. Njihova sinteza uključuje reakcije polimerizacije katalizirane enzimima iz aktiviranih monomera te se odvija u stanicama, kompleksnim metaboličkim reakcijama.

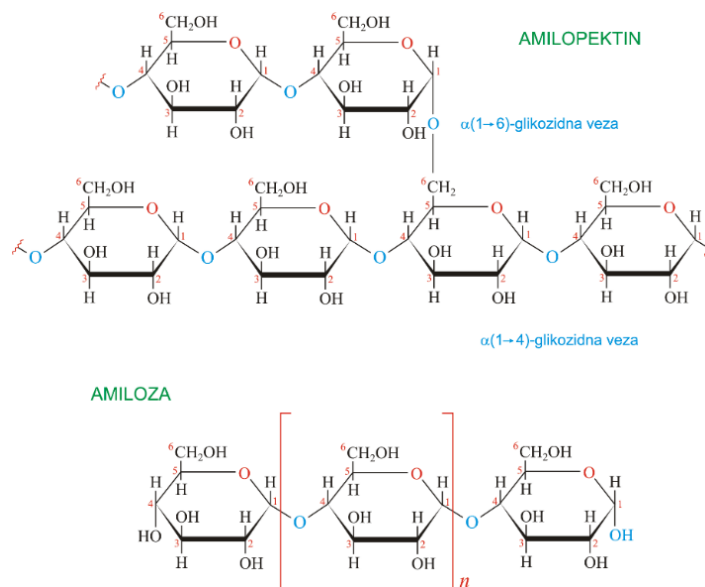
### 5.1.1. Biopolimeri direktno izolirani iz biomase

Biopolimeri direktno izolirani iz biomase mogu se podijeliti na polisaharide, polipeptide i lipide. Najvažniji biorazgradivi polimeri temelje se na celulozi i škrobu.

#### Termoplastični škrob

Škrob je polisaharid koji se nalazi u biljkama gdje služi kao zaliha energije. Sastoji se od dva glavna polisaharida: amiloze i amilopektina (slika 7), uz manji udio lipida i proteina. Amiloza i amilopektin su polimeri glukoze, no razlikuju se u međusobnoj povezanosti molekula. Amiloza je linearna molekula koja se sastoji od glukoznih jedinica povezanih  $\alpha$ -1,4-vezama, dok je amilopektin visokorazgranat te ima jednu  $\alpha$ -1,6-glikozidnu vezu na svakih 30  $\alpha$ -1,4-veza.  $\alpha$ -amilaza je enzim koji brzo hidrolizira i amilozu i amilopektin.

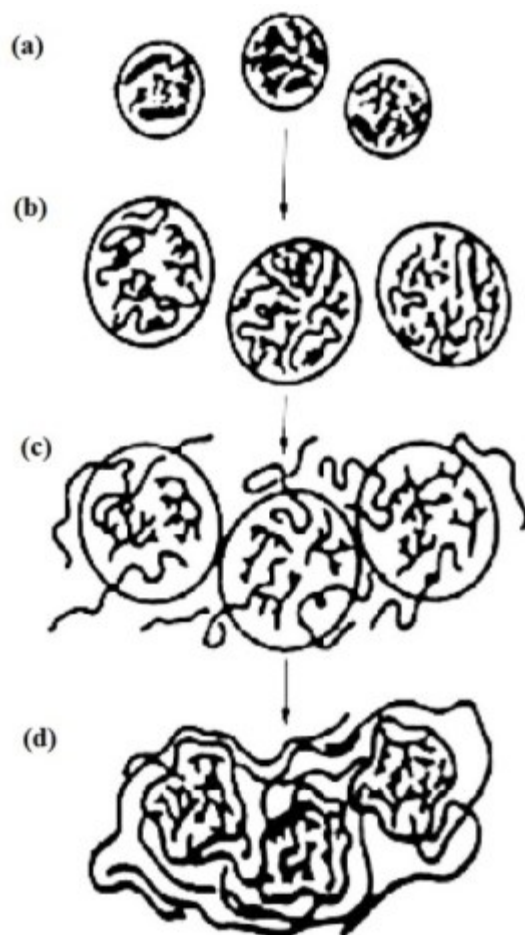
Škrob čini više od polovice ugljikohidrata kojima se hrane ljudi. Postoje tri vrste kristaličnosti škroba. Tip A se uglavnom nalazi u žitaricama poput riže, pšenice i kukuruza. Tip B se nalazi u gomolju krumpira, dok je tip C između tipova A i B te se nalazi u grahoricama. [1]



Slika 7. Struktura amiloze i amilopektina [22]

Škrob se često koristi kao sirovina za proizvodnju biorazgradivih polimera pri čemu se nailazi na problem termoplastičnosti. Uzrokovan je ograničenom internom mobilnosti polimernih lanaca koji onemogućuju termalni prijelaz u temperaturnom rasponu u kojem je škrob kemijski stabilan. Iz navedenog razloga dodaju se plastifikatori kako bi omogućili topljenje škroba. Najčešći plastifikatori su voda i glicerol. [23] Termoplastični škrob je hidrofilan, no modifikacijama je moguće utjecati na hidrofilni karakter lanca. Procesom plastifikacije, koja uključuje zagrijavanje i povišen tlak, škrobu se uništava kristalična struktura te se formira amorfni termoplastični škorb.

Proces geliranja prikazan na slici 8. Škrob se nalazi u granulama te je izgrađen od amiloze i amilopektina. (a) Proces započinje dodavanjem vode granulama škroba čime dolazi do uništavanja kristalne strukture. (b) Zagrijavanjem smjese i dodatkom vode dolazi do bubrenja granula škroba te amiloza izlazi iz granula. (c) Granule sačinjene od preostalog amilopektina se urušavaju te dolazi do prelaska škroba u amorfni oblik. (d)



Slika 8. Proces geliranja škroba [24]

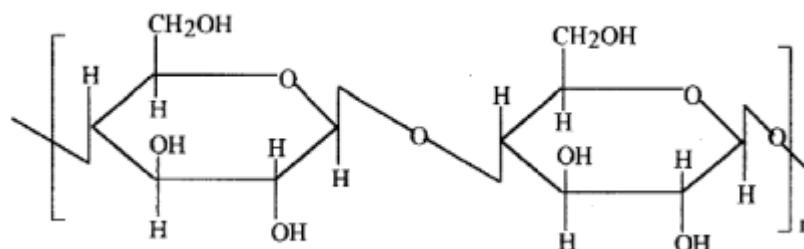
Proces proizvodnje termoplastičnog škroba odvija se pri temperaturi između 120 i 200 °C pri čemu se kristalni škrob homogenizira i tali u procesu ekstruzije s plastifikatorom koji ima nižu temperaturu taljenja od samog škroba. Događa se trajna promjena u strukturi škroba i nastaje termoplastični škrob sa superiornim karakteristikama u odnosu na izborni oblik.

Važne karakteristike termoplastičnog škroba su: [25]

1. mogućnost kompostiranja
2. visoka permeabilnost vodene pare
3. dobra barijera za kisik
4. elektrostatički nenabijen
5. niska termalna stabilnost

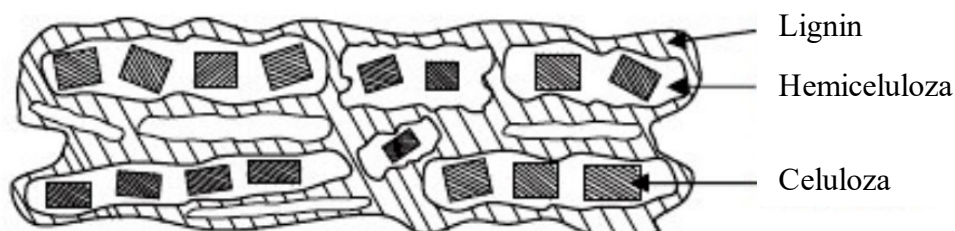
## Celuloza i njezini derivati

Celuloza je najrašireniji polimer na svijetu s nepresušnim izvorom sirovine. Nalazi se u biljkama gdje ima strukturnu, a ne hranidbenu ulogu (slika 9).



Slika 9. Stuktura celuloze[1]

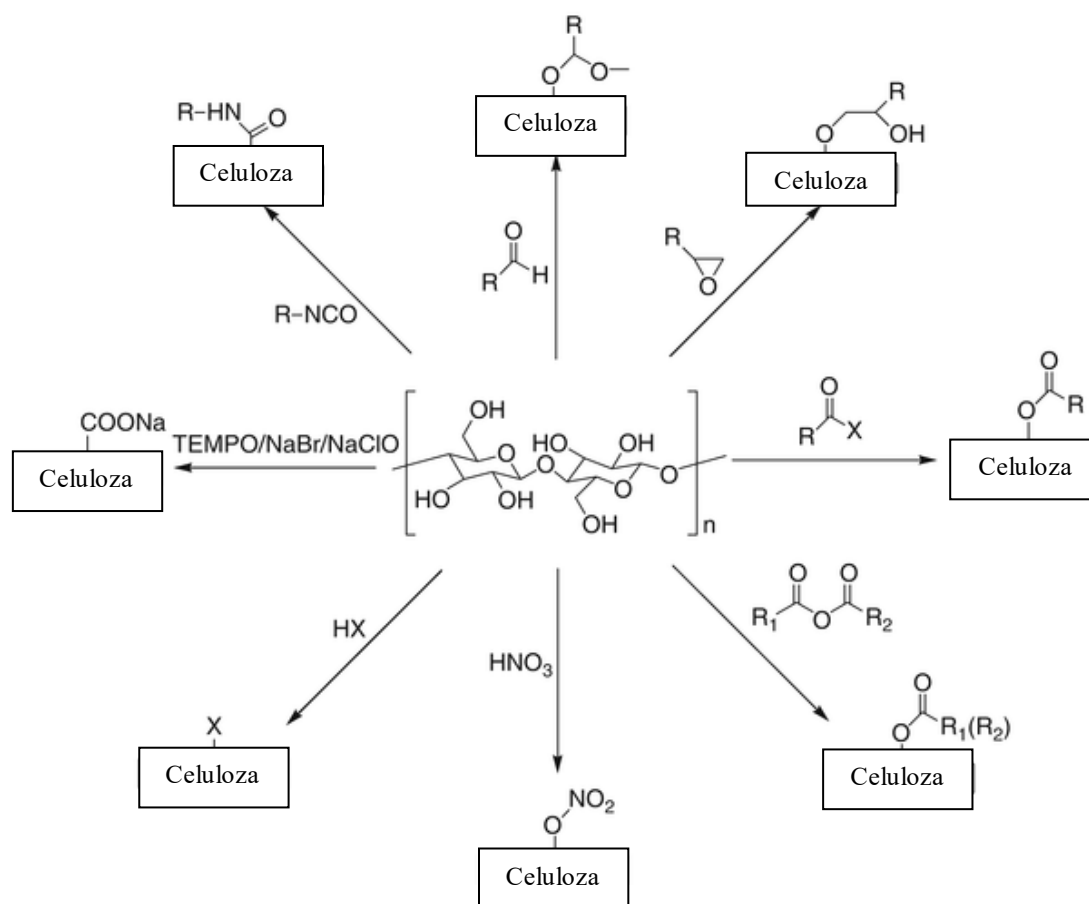
Sastoji se od glukoznih jedinica koje su povezane  $\beta$ -1,4-vezama i upravo ta konfiguracija omogućuje stvaranje dugih ravnih lanaca, dok su paralelni lanci međusobno povezani vodikovim vezama u vlakna. Celuloza je izrazito otporna na izvlačenje. Dužina polimernog lanca ovisi o izvoru celuloze. Nalazi se u staničnoj stijenci biljnih stanica. Tri hidroksilne skupine pozicionirane na C2, C3 i C6 atomima mogu stvarati intra- i intermolekularne vodikove veze koje uzrokuju agregiranje molekula u mikrovlakna koja tvore kristalične i amorfne regije. Mikrovlakna dalje agregiraju u fibrile i stvaraju celulozna vlakna. Celuloza se nalazi u staničnoj stijenci lignoceluloznih biljaka. U lignoceluloznim materijalima, celuloza je ugrađena u matriks koji se sastoji od hemiceluloze, lignina i drugih ugljikohidratnih polimera (slika 10).



Slika 10. Struktura vlakna u staničnoj stijenci [26]

Celuloza je prvi put izolirana prije 150 godina, a za njenu izolaciju koristi se kombinacija kemijskih i mehaničkih postupaka kako bi se otopio lignin, hemiceluloza i ostale necelulozne tvari. Koristi se kisela otopina natrijevog klorita za delignifikaciju drvenog materijala, dok se alkalna ekstrakcija koristi za otapanje hemiceluloze. Veliki postotak lignina u izoliranim celuloznim vlaknima jako utječe na svojstva celuloznih vlakana čineći ih grubima i krutima, stoga je važno izolirati čista celulozna vlakna. Celuloza je visoko kristalična, velike molekularne mase, netopljiva u vodi i većini drugih otapala. Da bi se preradila, prevodi se u druge derivate poput etera (metilceluloza, hidroksipropil metil celuloza i hidroksietil celuloza), estera i acetala. Ove modifikacije utječu na fizikalna i kemijska svojstva. Kemijske modifikacije celuloze su razgradive u određenim uvjetima.

Povoljne karakteristike celuloze odraz su njezine kemijske strukture. Polimerni lanci u planarnoj konformaciji paralelno se slažu u kristalnu rešetku. Upravo odsutnost razgranate strukture omogućuje linearnost i efikasno slaganje u čvrsta stabilna vlakna koja imaju do 70 % kristaličnosti kad se izoliraju u čistom stanju. Celulozna vlakna iz drvene biomase obično imaju oko 35 % kristaličnosti zbog prisutnosti lignoceluloznih komponenti. Najvažniji proizvodi celuloze su papir, drveni proizvodi, tekstil te različita vlakna, no u zadnje vrijeme se intenzivno istražuje kao izvor za proizvodnju biogoriva. Za industrijsku upotrebu prirodni celulozni skelet koristi se na dva načina. Prvi je kao regenerirana celuloza koju nije moguće kalupiti te se koristi za proizvodnju filmova i vlakana. Drugi ima puno širu upotrebu jer se koriste kemijski modificirana celuloza, primjerice celulozni esteri. Na slici 11 prikazani su primjeri kemijske modifikacije celuloze.

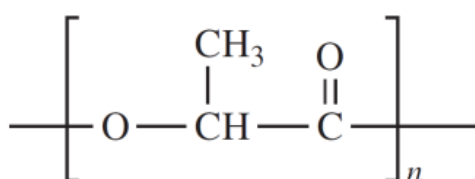


Slika 11. Primjeri kemijske modifikacije celuloze [27]

## 5.1.2. Biopolimeri sintetizirani iz prirodnih monomera

### Poli(L-laktid)

Iz skupine biorazgradivih poliestera, puno istraživanja usmjereno je na polilaktide (PLA) (slika 12) jer se proizvode iz dostupnog i obnovljivog izvora: škroba. Osim što su biorazgradivi, pogodni su za kompostiranje. Nisu toksični te imaju dobra mehanička svojstva usporediva sa komercijalnim polimerima. [28] Polilaktid je biokompatibilni termoplastični materijal s temperaturom tališta na 175 °C i temperaturom staklastog prijelaza na 60 °C. Sintetizira se iz L-mliječne kiseline. Polilaktid mogu hidrolizirati lipaze iz *R. delemar* i proteinaze K iz *Tritirachium album* i poliester poliuretan depolimeraze iz *Comamonas acidovorans*. [29] Otporniji je na djelovanje mikroorganizama u odnosu na druge mikrobne i sintetske poliestere. [30]



Slika 12. Kemijska struktura polilaktida [31]

Polilaktid je sporo-degradirajući polimer u odnosu na poliglikolid (PGA). Ima dobru vlačnu čvrstoću, nisku ekstenziju i visoki modul elastičnosti (oko 4,8 GPa). Idealan je biomaterijal za prijenos tereta te se koristi za ortopedske fiksacije. Prepoznat je kao siguran materijal od strane Agencije za hranu i lijekove (eng. Food and Drug Administration, FDA) te je odobren za upotrebu kao materijal za pakiranje hrane. [32]

Polilaktidi podliježu hidrolitičkoj razgradnji prilikom koje dolazi do nasumičnog pucanja esterske okosnice. Razgrađuje se u mliječnu kiselinu koja je normalni ljudski metabolički nusprodukt te se dalje razgrađuje u vodu i ugljični dioksid kroz ciklus limunske kiseline. [33]

Polilaktid je otkrio 1932. godine američki kemičar Wallace Hume Carothers. Proizveo je polimer male molekularne mase zagrijavanjem mliječne kiseline u vakuumu uz uklanjanje vode kondenzacijom. Mliječna kiselina je monomerna jedinica polilaktida. Proizvodi se fermentacijom ili kemijskom sintezom. Obje optičke konfiguracije L(+) i D(-) proizvode se bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata. Homofermentativna metoda je pogodna za industrijsku proizvodnju jer ima visoko iskorištenje produkta uz vrlo malo nusprodukata. Koriste se bakterije iz soja *Lactobacillus* poput *Lactobacillus delbrueckii*, *L. amylophilus*, *L. bulgaricus*, i *L. leichmanii* u rasponu pH vrijednosti od 5,4 do 6,4 i temperaturnom rasponu od 38 do 42 °C uz nisku koncentraciju kisika. [34]

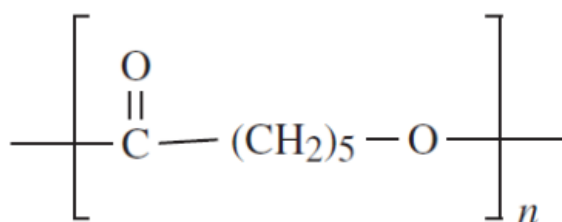
## 5.2. Sintetski polimeri

### 5.2.1. Alifatski poliester

Poliesteri su skupina polimera koji sadrže estersku skupinu u glavnom polimernom lancu. Alifatski poliesteri su biorazgradivi, no često nemaju dobra mehanička i termička svojstva. Aromatski poliesteri imaju odlična materijalna svojstva, ali nisu podložni razgradnji mikroorganizmima.

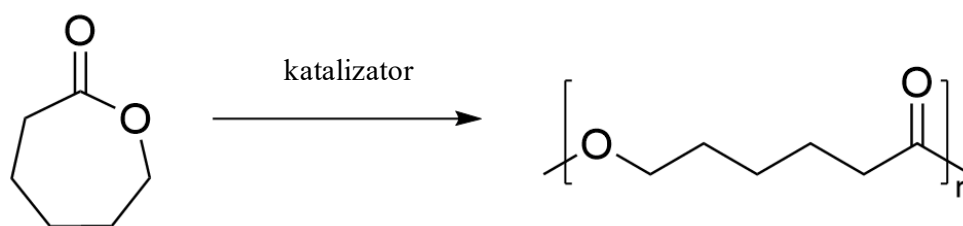
#### Polikaprolakton

Polikaprolakton (PCL) je sintetski linearni poliester s oko 50 % kristaličnosti (slika 13). Biološki je razgradiv i sastoji se od 6-hidroksiheksanoata. Razgradnja u okolišu ovisi o bakterijama rasprostranjenim u ekosustavu. [35] Gljivice i plijesni mogu hidrolizirati polikaprolakton u produkte topljive u vodi. *Pullularia pullulans* može efikasno razgraditi nisko molekularni polikaprolakton film ( $M=1250$ ), dok razgradnja filmova iznad molekularne mase od 15 000 nije dokazana pomoću gljivica. PCL visokih molekularnih masa (25 000 do 35 000) mogu razgraditi bakterije iz soja *Penicillium* i gljivice. Povećanje molekularne mase polimera smanjuje njegovu mogućnost za razgradnju. Jedan od najvažnijih faktora biorazgradnje su mikroorganizmi koji proizvode različite PCL hidrolaze. U biorazgradnju su uključeni enzimi esteraze i lipaze. [36] Razgradnja je spora, između 2 i 3 godine.



Slika 13. Kemijska struktura polikaprolaktona [37]

Polikaprolakton je polukristalični alifatski poliester dobiven polimerizacijom otvaranja prstena kaprolaktona. Na slici 14 prikazan je proces sinteze polikaprolaktona.



Slika 14. Sinteza polikaprolaktona [38]

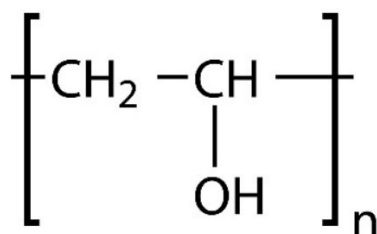
U odnosu na druge alifatske poliesterne, pokazuje neuobičajene karakteristike. Ima relativno nisko talište od 60 °C i izuzetno nisku temperaturu staklastog prijelaza na -62 °C. Ima visoku termičku stabilnost i temperaturu dekompozicije na 350 °C, dok se većina alifatskih poliestera raspada kod temperature između 235 i 255 °C. U potpunosti je biorazgradiv u moru, algama, tlu i kompostnom ekosustavu. Zbog biorazgradivosti i biokompatibilnosti koristi se u medicini kao kontrolirani punitelji lijekova. [39]

Polikaprolakton se razgrađuje u dvije faze. Prva faza uključuje neenzimsko hidrolitičko cijepanje estera. Kad se molekularna masa smanji na 5000, polimer postaje podložan fragmentaciji enzimima. [40]

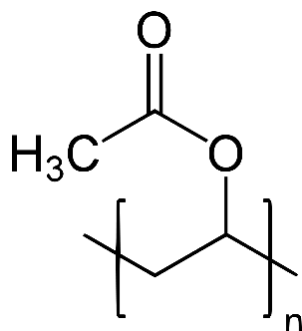
Ima nisku vlačnu čvrstoću (oko 23 MPa) ali ekstremno visoko rastezanje pri lomu (4700 %). Pri sobnoj temperaturi je u gumenom stanju, što nije uobičajeno za alifatske poliestere, ali doprinosi njegovoj visokoj permeabilnosti za brojne terapijske lijekove. Zbog spore razgradnje, permeabilnosti i netoksičnosti, istražuje se u svrhu prijenosa lijekova. [41]

### 5.2.2. Polivinilni alkoholi i polivinilni acetati

Poli(vinilni alkohol) (PVOH) je biorazgradiv polimer (slika 15). Lako se razgrađuje u aktivnom mulju otpadnih voda. Za razliku od drugih vinilnih polimera, poli(vinilni alkohol) se ne sintetizira reakcijama polimerizacije osnovnog monomera već se dobiva djelomičnom ili potpunom hidrolizom poli(vinil) acetata (PVA) uklanjanjem acetatnih skupina. Ima talište na temperaturi između 180 i 190 °C i topljiv je u vodi. To je granulirani prah bijele boje bez okusa i mirisa. U obliku filma koristi se za zaštitu suhe hrane i suplemenata od vlage. Pri oblikovanju materijala pokazuje dobra svojstva poput mogućnosti izvlačenja u filmove, stvaranja emulzija i adhezivnih svojstava. Otporan je na ulje, masnoću i različita otapala. Ima visoku vlačnu čvrstoću i fleksibilnost, a služi kao barijera za kisik i arome. Njegova svojstva uvelike ovise o postotku vlage jer pri visokom postotku vlage upija veliku količinu vode. Voda, koja se u tom slučaju ponaša kao plastifikator, značajno smanjuje vlačnu čvrstoću dok istovremeno povećava mogućnost produljenja i otpornost prema rascjepu materijala. PVOH je najveći sintetski polimer topljiv u vodi. Biorazgradnja se događa u dva stupnja. Prvo dolazi do oksidacije hidroksilne skupine, a potom do hidrolize. [1]



Slika 15. Kemijska struktura poli(vinil alkohola) [42]

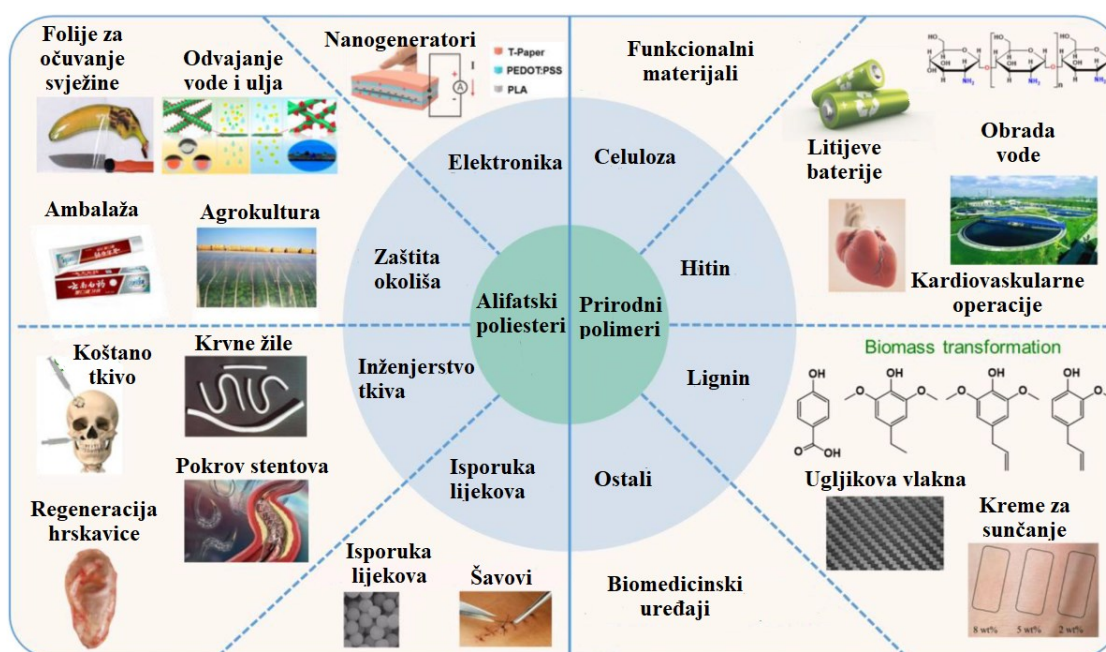


Slika 16. Kemijska struktura poli(vinil acetata) [43]



## 6. UPOTREBA

Biorazgradivi polimeri mogu se prerađivati konvencionalnim metodama za preradu plastike, uz izmjene procesnih uvjeta i modifikaciju strojeva. Glavna tri sektora u kojima se koriste biorazgradivi polimeri su medicina, pakiranje i agrokultura. Biorazgradivi polimeri ne koriste se samo u farmakološkim uređajima, već i kao matrice za imobilizaciju enzima i uređaji kontroliranog otpuštanja, terapijski uređaji, privremene proteze i porozne strukture u inženjerstvu tkiva. [44] Biopolimeri su slabo topljivi u vodi, ali je dobro upijaju te se koriste kao materijali u hortikulturi, zdravstvu i agrokulturi. [45] Pakirna ambalaža kao otpad uzrokuje velike ekološke probleme te se proizvođači i korisnici okreću biorazgradivim materijalima. Na slici 17 prikazani su primjeri upotrebe biorazgradivih materijala.



Slika 17. Primjeri upotrebe biorazgradivih materijala [21]

### 6.1. Medicina i farmacija

Biorazgradivi polimeri koriste se kao biomaterijali zbog tri važna svojstva: biokompatibilnost, bioapsorpcija i mehanička otpornost. [46] Koriste se kao kirurški implantati u krvožilnim i ortopedskim operacijama, te kao membrane. Biorazgradiv poliester ima široku upotrebu kao porozna struktura u inženjerstvu tkiva zbog dobre izdržljivosti i prilagodljive brzine razgradnje. [47]

Proteini su glavna građevna jedinica brojnih tkiva te se istražuju kao biomaterijali za šavove, homeostatičke agense, u inženjerstvu tkiva i sustavu dostave lijekova. Želatina se koristi kao premaz i za mikroenkapsuliranje različitih lijekova za biomedicinske svrhe, te za izradu biorazgradljivih hidrogela. Hitin i njegovi derivati koriste se kao nosioci lijekova, sredstva protiv kolesterola, lijekovi protiv zgrušavanja krvi, antitumorski lijekovi i drugo. Hitin, kolagen i poli-L-leucin koriste se za pokrov rana. [48]

Sintetski polimeri koriste se u implantatima i uređajima jer se mogu oblikovati u različite oblike. Poliglikolid i polilaktid prvi su biorazgradivi polimeri koji su se koristili u biomedicinske svrhe, a istražuju se i mnogi drugi. Zbog dobrih mehaničkih svojstava, PHA i poli(L-laktid) PLLA koriste se za internu fiksaciju kosti. Zbog toga što formiraju vlakna PGA se koristi kao apsorbirajući šavovi, a PLA kao zamjena za ligamente i nerazgradive šavove.

PGA vlakna se istražuju kao privremene matrice za regeneraciju tkiva. [49] Budući da poli(D,L-laktid) (PDLA) ima lošija mehanička svojstva i brže se razgrađuje od PLA, često se koristi u sustavu dostave lijekova. Ostali poliesteri poput polibutilen sukcinat (PBS), polidioksanon (PPDO), PCL i njihovi kopolimeri koriste se kao biomedicinski materijali. PCL se koristi kao matriks za kontrolirano otpuštanje lijekova, osobito onih dužeg djelovanja. PCL ima dobru biokompatibilnost i koristi se u inženjerstvu tkiva. PBS je obećavajući materijal za zamjenu koštanog tkiva i popravak hrskavice. Poliuretani i poli(eter uretani) su biokompatibilni i imaju dobra mehanička svojstva. Koriste se u medicinskim implantatima. [50]

## 6.2. Ambalažni materijali

Biorazgradivi polimeri koriste se u svrhu smanjenja otpada i reduciranja njegovog štetnog djelovanja na okoliš. Osim biorazgradivosti, za pakiranje ih čini prikladnim činjenica da propuštaju zrak. Proizvode se sa različitim svojstvima koja, prema namijeni, odgovaraju proizvodu koji je u njih pakiran i uvjetima skladištenja. Zbog raspoloživosti i niske cijene u odnosu na druge biorazgradive poliestere, PLA se koristi za vrećice za dvorišni otpad. Ima odgovarajuću propusnost prema vodenoj pari i kisiku. PLC se koristi u okolišu kao meko kompostabilno pakiranje.

Brojni polisaharidni biopolimeri poput škroba, hitozana i pululana koriste se kao folije za pakiranje. Škrobni filmovi imaju nisku propusnost te su atraktivni materijali za pakiranje hrane. Filmovi napravljeni od proteina i polisaharida imaju dobra optička svojstva, ali su vrlo osjetljivi na vlagu te slabo zadržavaju vodu. Filmovi od lipida su otporniji na vlagu, no skloniji su oksidaciji. Trenutno se u pakiranju hrane koriste mješavine različitih biopolimera. Hitozan se koristi na papirnatim pakiranjima kao premaz. Premazi hitozana mogu se koristiti kao barijere za mast, ali su troškovi visoki u odnosu na fluorirane premaze koji se sada koriste. Hitozanski filmovi dokazano su efikasni u čuvanju hrane te imaju potencijalnu primjenu kao antimikrobna pakiranja. [50]

## 6.3. Agrokultura

U agrokulturi najviše se koriste biorazgradivi polimeri na bazi škroba. Zadovoljavaju kriterij biorazgradljivost uz dovoljno dug životni vijek za korištenje. Biorazgradivi pokrovi moraju sačuvati vlagu, povećati temperaturu tla, te reducirati korov kako bi pospješili rast biljaka. Na kraju sezone uzgoja, film može ostati na tlu gdje će se biorazgraditi. Druga namjena u agrokulturi je kao geotekstil za filtraciju i odvodnju.

Također se mogu koristiti za kontrolirano otpuštanje agrokulturnih kemikalija. Aktivni sastojak može biti otopljen, dispergirani ili enkapsulirani u polimernu matricu ili premaz, ili biti dio same makromolekule ugrađen u okosnicu ili kao bočni lanac. Prirodni polimeri koji se koriste u sustavima kontroliranog otpuštanja najčešće se temelje na škrobu, celulozi, hitinu, agininskoj kiselini i ligninu. U hortikulturi se od biorazgradivih materijala rade vezice, štapovi, vrećice za gnojivo kao i biorazgradive posude za biljke i posude za kompostiranje. Posude za biljke se posade direktno u tlo te se razgrade kad biljka počne rasti. U morskoj agrokulturi, biopolimeri se koriste za užad i morske mreže. Također se koriste kao nosači za uzgoj. [50]

## 7. ZAKLJUČAK

Upotreba biorazgradivih materijala rješenje je brojnih problema koje uzrokuje razvoj industrije i svakodnevni život u 21. stoljeću. Ciljana upotreba materijala za određenu namjenu dovodi do proizvoda koji služe svojoj izvornoj svrsi te se, uz pomoć mikroorganizama iz prirode, metaboliziraju i razgrađuju do kemijskih spojeva koji nisu štetni za okoliš nakon što više nisu potrebni. Na taj način ne dolazi do gomilanja otpada i toksičnih nusprodukata. Osim zaštite okoliša, biorazgradivi materijali imaju ključnu ulogu u medicini zbog biokompatibilnosti i mogućnosti razgradnje unutar ljudskog organizma. Korištenje prirodnih biorazgradivih materijala vrlo je ekonomski i ekološki isplativo zbog nepresušnog izvora sirovina, no takvi materijali nisu pogodni za sve namjene. Iz navedenog razloga, koriste se modificirani prirodni polimeri. U razvoju biorazgradivih polimera veliku ulogu zauzimaju znanstvenici koji sintetiziraju nove polimere ili već poznate nerazgradive polimere modificiraju kako bi poboljšali njihovu biorazgradivost. Pri razvoju biorazgradivih materijala uvijek treba imati u vidu krajnji proizvod, njegovu namjenu, rok trajanja i uvjete u kojima će se njegova biorazgradnja odvijati.

## 8. LITERATURA

- [1] B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, Biodegradation – life of science, InTech, Rijeka, 2013.
- [2] R. Gautam, A. S. Bassi, E. K. Yanful, A Review of Biodegradation of Synthetic Plastic and Foams, Applied Biochemistry and Biotechnology, 141(2007) 1, 85-108.
- [3] J. Kyrikou, D. Briassoulis, Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review, Journal of Polymers and the Environment, 15(2007), 125-150.
- [4] J. D. Gu, Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances, International Biodeterioration & Biodegradation, 52(2003) 2, 69-91.
- [5] K. Leja, G. Lewandowicz, Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review, Polish Journal of Environmental Studies, 19(2010) 2, 255-266.
- [6] T. Ahmed, M. Shahid, F. Azeem, I. Rasul, A. A. Shah, M. Noman, A. Hameed, N. Manzoor, I. Manzoor, S. Muhammad, Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety, Environmental Science and Pollution Research, 25(2018), 7287-7298.
- [7] N. Karak, Vegetable Oil-Based Polymers Properties, Processing and Applications, Woodhead Publishing, Sawston, 2012.
- [8] M. Acemoglu, Chemistry of polymer biodegradation and implications on parenteral drug delivery, International Journal of Pharmaceutics, 277(2004) 1, 133-139.
- [9] L. Savenkova, Z. Gerberga, V. Nikolaeva, A. Dzene, I. Bibers, M. Kalmin, Mechanical properties and biodegradation characteristics of poly-(hydroxy buty-rate)-based films, Process Biochemistry, 35(2000) 6, 573-579.
- [10] U. Trommsdorff, I. Tomka, Macromolecules 28(1995) 18, 6138-6150.
- [11] R. Chandra, H. Rustgi, Biodegradable polymers, Progress in Polymer Science, 23(1998), 1273-1335.
- [12] <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/10-5-the-solid-state-of-matter/> (15.06.22.)
- [13] M. Zilberman, K. D. Nelson, R. C. Eberhart, Mechanical properties and *in vitro* degradation of bioresorbable fibers and expandable fiber-based stents, Journal of Biomedical Material Research. Part B: Applied Biomaterials, 74(2005), 792-799.
- [14] N. D. Miller, D. F. Williams, On the biodegradation of poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) homopolymer and poly-b-hydroxybutyrate- hydroxyvalerate copolymers, Biomaterials, 8(1987), 129-137.
- [15] I. Bibers, V. Tupureina, A. Dzene, M. Kalnins, Improvement of the deformative characteristics of poly-b-hydroxybutyrate by plasticization, Mechanics of Composite Materials, 35(1999) 4, 357-364.
- [16] U. Trommsdorff, I. Tomka, Structure of amorphous starch 2. Molecular interactions with water, Carbohydrate Polymers, 86(2011) 2, 424-428.
- [17] D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, P. Colonna, Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials, Polymer, 38(1997) 21, 5401-5406.
- [18] F. Hassouna, J. M. Raquez, F. Addiego, V. Toniazzo, P. Dubois, D. Ruch, New development on plasticized poly(lactide): chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion, European Polymer Journal, 48(2012) 2, 404-415.
- [19] B. Imre, B. Pukánszky, Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends, European Polymer Journal 49(2013), 1215–1233.
- [20] [https://www.plastics.fi/document.php/1/155/european\\_bioplastics\\_-\\_driving\\_the\\_evolution\\_of\\_plastics/04345e7cc4b348ac89dfbcf315f356b5](https://www.plastics.fi/document.php/1/155/european_bioplastics_-_driving_the_evolution_of_plastics/04345e7cc4b348ac89dfbcf315f356b5) (30.06.22.)

- [21] G. Z. Yin, X. M. Yang, Biodegradable polymers: a cure for the planet, but a long way to go, *Journal of Polymer Research*, 27(2020) 38, 1-14.
- [22] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=%C5%A1krob> (12.06.22.)
- [23] C. H. Liu, Y. Shao, D. Jia, Chemically modified starch reinforced natural rubber composites, *Polymer*, 49(2008) 8, 2176-2181.
- [24] L. S. Lai, J. L. Kokini, Physiochemical changes and rheological properties of starch during extrusion, *Biotechnology Progress*, 7(1991), 251-266.
- [25] J. Lörcks, Properties and applications of compostable starch-based plastic material, *Polymer Degradation and Stability*, 59(1998) 1-3, 245-249.
- [26] M. M. Kabir, H. K. T. Wang, F. Cardona, Chemical treatments on plantbased natural fibre reinforced polymer composites: An overview, *Composites Part B: Engineering*, 43(2012) 7, 2883-2892.
- [27] [https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-662-44324-8\\_390](https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-662-44324-8_390) (17.06.22.)
- [28] L. Yu, K. Dean, L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources, *Progress in Polymer Science*, 31(2006), 576-602.
- [29] J. M. Kim, C. O. Jeon, Isolation and Characterization of a New Benzene, Toluene, and Ethylbenzene Degrading Bacterium, *Acinetobacter* sp. B113, *Current Microbiology*, 58(2009) 1, 70-75.
- [30] T. Suyama, Y. Tokiwa, P. Ouichanpagdee, T. Kanagawa, Y. Kamagata, Phylogenetic affiliation of soil bacteria that degrade aliphatic polyesters available commercially as biodegradable plastics, *Applied and Environmental Microbiology*, 64(1998) 12, 5008-5012.
- [31] M. Jamshidian, E. Arab Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(2010), 552-572.
- [32] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology*, 101(2010), 8493-8501.
- [33] P. B. Maurus, C. C. Kaeding, Bioabsorbable implant material review, *Operation Techniques and Sport Medicine*, 12(2004), 158-160.
- [34] R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S. N. Upadhyay, Synthesis of poly (lactic acid): a review, *Journal of Macromolecular Science and Polymer Review*, 45(2005), 325-349.
- [35] H. Nishida, Y. Tokiwa, Distribution of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) aerobic degrading microorganisms in different environments, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1(1993), 227-233.
- [36] Y. Tokiwa, T. Suzuki, Hydrolysis of polyesters by lipases, *Nature*, 270(1997), 76-78.
- [37] J. M. Pachence, M. P. Bohrer, J. Kohn, Biodegradable Polymers. In *Principles of Tissue Engineering*, Elsevier Inc Amsterdam (2007), 323-339.
- [38] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polycaprolactone\\_synthesis.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polycaprolactone_synthesis.png) (11.06.22.)
- [39] V. K. Khatiwala, S. Nilanshu, S. Aggarwal, U. K. Mandal, Biodegradation of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) Film by *Alcaligenes faecalis*, *Journal of Polymers and the Environment* 16(2008), 61-67.
- [40] M. Rutkowska, A. Heimowska, K. Krasowska, H. Janik, Biodegradation of polycaprolactone in sea water, *Reactive and Functional Polymers*, 38(1998) 1, 27-30.
- [41] V.R. Sinha, K. Bansal, K. Kaushik, R. Kumria, A. Trehan, Poly- $\epsilon$ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview, *International Journal of Pharmaceutical*, 278(2004) 1, 1-23.

- [42] B. Ramaraj, Crosslinked Poly(vinyl alcohol) and Starch Composite Films. II, Physicomechanical, Thermal Properties and Swelling Studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(2007), 909-916.
- [43] [https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl\\_acetate](https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_acetate) (11.06.22.)
- [44] G. Catro, B. Panilaitis, D. Kaplan, Emulsan tailorable biopolymer for controlled release, *Bioresource Technology*, 99(2008), 4566-4571.
- [45] K. Suda, C. Wararuk, S. Manit, Radiation modification of water sorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide. *Radiation Physics and Chemistry*, 59(2000), 413-427.
- [46] G. Pathiraja, R. Mayadunne, R. Adhikari, Recent developments in biodegradable synthetic polymers, *Biotechnology Annual Review*, 12(2006), 301-347.
- [47] B. Saad, U. W. Suter, Biodegradable polymeric materials, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 10(2008), 551-555.
- [48] M. A. Sayed Patwary, S. M. Surid, M. A. Gafur, Properties and Applications of Biodegradable Polymers, *Journal of Research Updates in Polymer Science*, 9(2020), 32-41.
- [49] L. S. Nair, C. T. Laurencin, Biodegradable polymers as biomaterials, *Progress in Polymer Science*, 32(2007), 762-798.
- [50] I. Vroman, L. Tighzert, Biodegradable Polymers, *Materials*, 2(2009), 307-344.

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci

Ime i prezime: Matija Pavlinac

Datum i mjesto rođenja: 03. rujna 1986., Sisak

Adresa: Pokupljanska 78, 44 000 Sisak

Telefon: 091 575 0057

E-mail: pavlinaem@gmail.com

### Obrazovanje.

1993. - 2001. Osnovna škola „Braća Ribar“ Sisak

2001. - 2005. Tehnička škola Sisak, smjer: tehničar za računalstvo

2006. - 2008. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet organizacije i informatike, smjer: PITUP

2019. - Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Preddiplomski studij Sigurnost, zdravlje na radu i radni okoliš

### Vještine

Rad na računalu: Microsoft Office, AutoCAD

Strani jezik: Engleski

Vozački ispit – A, B kategorija

### Radno iskustvo

2006.- 2017.: Optiplast d.o.o., operater na proizvodnoj liniji

2017. - 2019. Electus Dcgs d.o.o., operater na proizvodnoj liniji

2020. - Pliva d.o.o., operater na proizvodnoj liniji