

Biorazgradnja materijala na bazi termoplastičnog škroba procesom kompostiranja

Kefurt, Lucia

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:115:641804>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



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

Lucia Kefurt

DIPLOMSKI RAD

Sisak, prosinac 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Lucia Kefurt

**BIORAZGRADNJA MATERIJALA NA BAZI TERMOPLASTIČNOG
ŠKROBA PROCESOM KOMPOSTIRANJA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Komentor: doc. dr. sc. Ivan Ivec

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

Predsjednik: prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Član: doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Član: doc. dr. sc. Ivan Ivec

Član: prof. dr. sc. Anita Štrkalj

Član: prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić

Zamjenski član: prof. dr. sc. Zoran Glavaš

Sisak, prosinac 2021.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Vesni Očelić Bulatović na pružanju mogućnosti rada na zanimljivoj temi te na uloženom trudu, posvećenom vremenu i stručnom vodstvu.

Zahvaljujem se svom komentoru doc. dr. sc. Ivanu Ivecu na stručnoj pomoći i uloženom trudu.

Također bih se zahvalila i svim kolegama i djelatnicima Metalurškog fakulteta što su mi omogućili kvalitetno studiranje i uživanje u studentskom životu.

Posebno bih se zahvalila mami, bratu i baki koji su uvijek vjerovali u mene, bili mi potpora i nikada mi nisu dozvolili da odustanem, te Rossani i Darku koji me uvijek bodre i čuvaju leđa u tuđini.

Od srca hvala svima!



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Lucia

PREZIME: Kefurt

MATIČNI BROJ: M-66/17

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 NA BAZI TERMOPLASTIČNOG ŠKROBA

PROCESOM KOMPOSTIRANJA

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.

SAŽETAK

BIORAZGRADNJA MATERIJALA NA BAZI TERMOPLASTIČNOG ŠKROBA PROCESOM KOMPOSTIRANJA

Prekomjerna uporaba polimernih ambalažnih materijala dovela je do prevelike zasićenosti planeta ambalažnim otpadom te velike potrebe za pronalaskom zamjenskog biorazgradivog polimernog materijala koji bi mogao zadovoljiti potrošačku kao i ekološku svrhu.

Upravo u ovom radom ispitana je mogućnost biorazgradnje polimernih mješavina polietilena niske gustoće (PE-LD) i termoplastičnog škroba (TPS) procesom kompostiranja. Tijekom procesa kompostiranja praćeni su fizikalno kemijski parametri značajni za samu provedbu procesa kompostiranja, kao i mikrobiološka analiza kompostne mase. Proces kompostiranja proveden je u adijabatskom reaktoru na laboratorijskoj razini tijekom 16 dana. Provedena je optimizacija procesa kompostiranja primjenom kinetičkog modela prvog reda važna za dizajniranje i rad postrojenja za kompostiranje. Biorazgradnja polimernih PE-LD/TPS mješavina pratila se gubitkom mase kao i promatranjem promjena morfološke strukture svjetlosnim i pretražnim elektronskim mikroskopom prije i nakon procesa kompostiranja.

Dodatak TPS-a polietilenu niske gustoće utjecao je i potaknuo biorazgradnju polimernih PE-LD/TPS mješavina. Veći udio TPS-a omogućio je veći gubitak mase, odnosno bržu razgradnju. TPS pogoduje biorazgradnji polimernih PE-LD/TPS mješavina zbog naglašene amorfne strukture kao i hidrofilnog karaktera TPS-a, te je i dobar izvor hrane mikroorganizmima koji su upravo odgovorni za biorazgradnju polimernih mješavina tijekom procesa kompostiranja.

Ključne riječi: polietilen niske gustoće, termoplastični škrob, polimerne mješavine, proces kompostiranja, biorazgradnja, kinetika kompostiranja.

ABSTRACT

BIODEGRADATION OF MATERIALS BASED ON THERMOPLASTIC STARCH BY COMPOSTING PROCESS

Excessive use of polymeric packaging materials has led to an oversaturation of the planet with packaging waste and a great need to find a replacement biodegradable polymeric material that could meet consumer as well as environmental purposes.

This paper investigates the possibility of biodegradation of polymer blends of low density polyethylene (PE-LD) and thermoplastic starch (TPS) by composting. During the composting process, physicochemical parameters important for the implementation of the composting process were monitored, as well as microbiological analysis of the compost mass. The composting process was carried out in an adiabatic reactor at the laboratory level for 16 days. The optimization of the composting process was carried out using a first-order kinetic model important for the design and operation of the composting plant. Biodegradation of polymer PE-LD/TPS blends was monitored by weight loss as well as by observing changes in morphological structure with a light and scanning electron microscope before and after the composting process.

The addition of TPS to low density polyethylene affected and promoted the biodegradation of polymer PE-LD/TPS blends. A higher share of TPS enabled higher mass loss, i.e. faster decomposition. TPS favors the biodegradation of polymer PE-LD/TPS blends due to the pronounced amorphous structure and hydrophilic character of TPS. It is a good source of food for microorganisms that are responsible for their biodegradation during the composting process.

Keywords: low density polyethylene, thermoplastic starch, polymer blends, composting process, biodegradation, composting kinetics.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimeri	2
2.2. Ambalažni polimerni materijali	4
2.2.1. Svojstva ambalažnih polimernih materijala	6
2.2.2. Polietilen (PE)	8
2.2.3. Polietilen niske gustoće (PE-LD)	9
2.2.4. Razgradnja polietilena	10
2.3. Biorazgradivi polimerni materijali	12
2.3.1. Škrob	14
2.3.2. Termoplastični škrob (TPS)	15
2.4. Polimerne mješavine	17
2.4.1. Polimerne PE-LD/TPS mješavine	19
2.5. Biorazgradnja	20
2.6. Kompostiranje	21
2.6.1. Čimbenici koji utječu na proces kompostiranja	23
2.6.2. Sustavi za kompostiranje	24
2.6.3. Kinetika procesa kompostiranja	27
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. Materijali	28
3.2. Priprava termoplastičnog škroba	28
3.3. Priprava polimernih PE-LD/TPS mješavina	29
3.4. Morfološka analiza polimernih PE-LD/TPS mješavina	31
3.4.1. Analiza svjetlosnim mikroskopom	31
3.4.2. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom	31
3.5. Biorazgradnja polimernih PE-LD/TPS mješavina procesom kompostiranja	32
4. REZULTATI I RASPRAVA	38
4.1. Fizikalno-kemijska analiza procesa kompostiranja	38
4.2. Kinetika procesa kompostiranja	45
4.3. Biorazgradnja polimernih PE-LD/TPS mješavina	46
4.4. Morfološka analiza polimernih PE-LD/TPS mješavina	49
4.4.1. Analiza svjetlosnim mikroskopom	49
4.4.2. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom	52
5. ZAKLJUČCI	58
6. LITERATURA	60
ŽIVOTOPIS	63

1. UVOD

Napredak tehnologije i znanosti kroz ljudsku povijest čine mnoga otkrića i izumi, počevši od sasvim trivijalnih poput vatre, kotača ili papira preko kompasa, tiskarskog stroja, penicilina, parnog stroja, električne energije, pogonskih motora, telekomunikacije, računala do zrakoplova i raketa. Jedno od značajnih otkrića bilo je i otkriće plastike 1856. g. kada je britanski kemičar Alexander Pakes prvi puta sintetizirao plastični polimer, kemijskom modifikacijom prirodnog polimera. Kao novi materijal, od iznimnog značaja, plastika nije zaživjela sve do 1909. g. kada je Leo Hendrik Baekeland napravio bakelit, prvi potpuno sintetički plastični materijal dobivene kondenzacijom fenola i formaldehida. Kasnije se počinju razvijati polistiren (1929.g.), poliesteri (1930.g.), polivinilkloridi, polietileni (1933.g.), najloni (1935.g.) te polietile tereftalat (1941.g.). Iako je plastika kao materijal proizvedena prije više od 150 godina, plastika nije bila u značajnoj uporabi sve do poslije Drugog svjetskog rata kada je došlo do nestašice prirodnih materijala u svijetu. Tada se plastika pokazala kao ne zamjenjiv materijal čovjekove svakodnevnice, a takvim je ostala i do dan danas. U zadnjih 70 g. otkako je otkrivena plastika, količina njene proizvodnje naglo raste, a vijek uporabe 90 % plastičnih proizvoda je manji od 5 godina, nakon čega postaju plastični otpad.

U 2015.g. proizvedeno je 448 milijuna tona plastike, od toga 52 milijuna za potrebe agrokulture i medicine, 72 milijuna za potrebe graditeljstva, 3 milijuna za izradu industrijskih strojeva, 30 milijuna za potrebe prijevoza, 19 milijuna za primjenu u elektronici, 65 milijuna kao tekstil, 46 milijuna u gotovim proizvodima za svakodnevnu uporabu te 161 milijun plastične ambalaže čiji je uporaba u prosjek manji od 6 mjeseci. Kako količina proizvedenog ambalažnog materijala iz godine u godinu raste, raste i količina nastalog plastičnog otpada koji nažalost ne dopijeva uvijek na predviđena odlagališta već završava u našem okolišu, našim parkovima, plažama, rijekama i morima, te izravno prijete biljnom i životinjskom svijetu, a nezaobilazan je i čovjek. Lagan, čvrst i jeftin materijal koji danas zamjenjuje ulogu srca u čovjekovom tijelu i održava avione na nebu postaje i čovjekova najveća noćna mora po ekološkom pitanju jer onečišćenjem okoliša indirektno utječe i na ljudsku egzistenciju na planeti Zemlji.

„ *Stvorili smo ju. Ovisimo o njoj. Utapamo se u njoj.*“, slogan je kojim se izvrsno opisuje situacija u kojoj se čovječanstvo danas zateklo [1,2].

Obzirom da je znanost zaslužna za otkriće plastike na znanosti je da i iznađe načina kako ekološki prihvatljivo zbrinuti plastični otpad te pronaći materijal koji svim svojim svojstvima parira plastičnim sintetskim materijalima ali nosi važnu značajku; biorazgradivi materijala.

Upravo ta ideja o kreiranju biorazgradivih plastičnih materijala razrađena je u ovom radu. Cilj istraživanja je pripremiti ekološki prihvatljive biorazgradive ambalažne materijale na bazi termoplastičnog škroba različitog udjela. Provedena je biorazgradnja mješavina procesom kompostiranja u adijabatskom reaktoru u periodu od 16 dana uz praćenje fizikalno-kemijskih čimbenika procesa. Biorazgradnja polimernih mješavina pratila se gubitkom mase, te uvid u promjene tijekom biorazgradnje praćene su svjetlosnim (LM) i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Provedena je optimizacija procesa kompostiranja primjenom kinetičkog modela važna za dizajniranje i rad postrojenja za kompostiranje.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

Polimeri su organske dugolančane makromolekule, ugljikovih i vodikovih atoma međusobno povezanih primarnim kovalentnim vezama u dugačke lance u kojima djeluju sekundarne među molekularne i unutar molekulske privlačne sile. Nastaju polimerizacijom monomera, manjih ponavljajućih (istih ili različitih) jedinica, mera. Određeni su stupnjem polimerizacije koji ukazuje na broj ponavljajućih jedinica u molekuli koji se od oko 100-tinjak može popeti i do 100 000 jedinica [2, 3].

Polimeri porijeklom mogu biti prirodne ili sintetske tvari. Prirodni polimeri potječu od biljnog (škrob, celuloza, kaučuk, svila, vuna i pamuk) ili životinjskog svijeta (polisaharidi, hormoni i nukleinske kiseline). Polisaharidi, enzimi i proteini ubrajaju se u makromolekule, pa stoga i u polimere, no ne koriste se kao polimerni materijal. Prirodni polimeri nastaju biosintezom u prirodi te se potom prerađuju u polimerni materijal ili se sintetiziraju iz monomera prirodnog podrijetla. Sintetski polimeri mogu biti organskog ili anorganskog porijekla. Monomeri za dobivanje sintetskih polimera organskog porijekla dobivaju se iz nafte. Anorganski polimeri u svom osnovnom lancu ne sadrže ugljikove atome, nego Si, Ge, Sn i dr. kao što su poznati silikoni, polisilani, poligermani. Upravo zbog činjenice da sintetski polimeri potječu od fosilnih goriva postoji i druga podjela polimera; na one nastale iz neobnovljivih izvora i one nastale iz obnovljivih izvora energije, tj. biorazgradivi polimerni materijali [3-5].

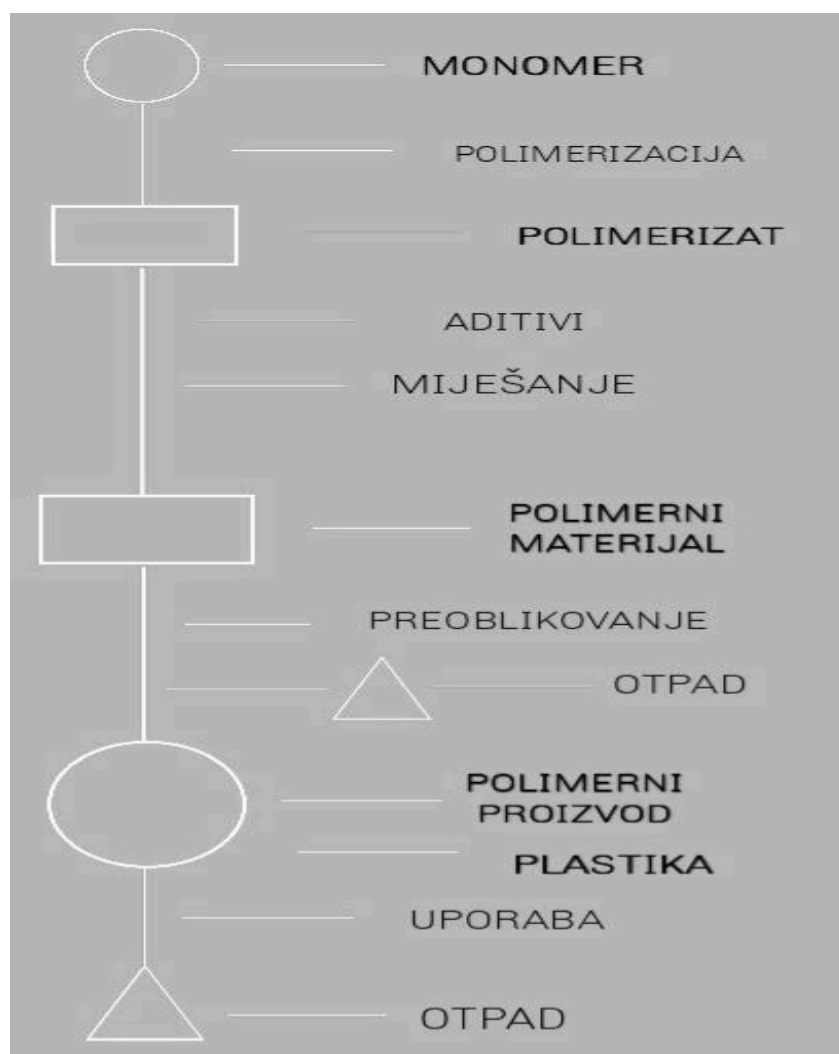
Obzirom na svojstva polimeri se mogu podijeliti na elastomere (termoplastične elastomere), plastomere, i duromere (termoreaktivne plastične mase). Strukturno gledano razlikujemo kristalne polimere s visokim stupnjem središtenosti odnosno ponavljanjem određenih pravilnih jedinica koje omogućuju pravilan raspored lanaca, te amorfne s visokim stupnjem nereda u čvrstom stanju, odnosno ispreplatenim lancima bez ikakve strukturne uređenosti. U pravilu nikada ne dolazi do nastajanja monokristala, već do kristalastih ili semikristalnih polimera, tj. djelomično uređene strukture sastavljene od amorfne osnove s kristalnim područjima različitih oblika i vrsta ovisno o uvjetima kristalizacije, tj. temperaturi i brzini hlađenja. Upravo takva struktura, te udio pojedinih faza imaju značajan utjecaj na njihova svojstva kao što su čvrstoća, gustoća i tvrdoća (koja raste povećanjem kristalne faze) te na elastičnost, duktilnost i preradljivost (koja raste povećanjem amorfne udjela u polimernoj strukturi).

Plastomeri su uglavnom kristalasti polimeri s amorfim i kristalnim područjima unutar strukture, no mogu biti i potpuno amorfne strukture kao što su duromeri i elastomeri. Duromeri su uglavnom gusto umreženi polimerni materijali s iznimno velikim brojem veza između makromolekularnih lanaca dok je kod elastomera taj broj veza manji [6, 7].

Tehnološki proces proizvodnje polimernih proizvoda (slika 1.) polazi od monomera, iz kojeg se u prvoj fazi postupkom polimerizacije u reaktoru dobije polimerizat (prah ili kuglice). Monomer se dobije od sirovine kao što je nafta, prirodni plin ili ugljen. Svojstva polimerizata ovise o njegovoj strukturi na koju se može utjecati kontroliranom polimerizacijom. Polimerizati odnosno međuprodukti nisu tehnički upotrebljivi te im se

moraju dodavati određene nisko i visoko molekulske tvari raznim kemijskim i fizikalnim postupcima kako bi se mogli primjenjivati kao tehnički uporabljivi, a sam proces se naziva oplemenjivanje polimernih tvari. Oplemenjivanjem se polimerizat miješa s odgovarajućim dodacima za modifikaciju svojstava kao što su punila, omekšavala, stabilizatori, usporivači gorenja, bojila i dr. pri čemu nastaju polimerni materijali (višefazni sustavi). Aditivi, odnosno dodatci korišteni u procesu uzrokuju minimalne ili nikakve promjene u strukturi polimera te se dodaju u vrlo malim koncentracijama sa svrhom poboljšavanja jednog ili nekoliko željenih svojstava polimera.

Višefazni sustav sadrži osnovni materijal (matrica) koji predstavlja kontinuiranu fazu, a svi dodani dodatci (aditivi) za modifikaciju svojstava predstavljaju diskontinuiranu fazu. Nakon faze oplemenjivanja slijedi proces preoblikovanja (preradbe) kod kojeg se dobije gotov proizvod. Tijekom procesa prerade dolazi do stvaranja otpada, koji predstavlja ekološki problem i kao takav mora se zbrinuti. Polimerni otpad nakon prerade može se ponovno vratiti u proces proizvodnje ili se odvozi u posebne jedinice u kojima se vrši recikliranje.



Slika 1. Faze tehničkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda [7]

Polimeri se nikada ne upotrebljavaju kao čisti polimeri, već im se dodaju različiti dodatci, odnosno aditivi. Dodatci bitno smanjuju cijenu gotovog proizvoda i štite polimer od raznih štetnih utjecaja, a ponekad poboljšavaju jedno ili više njihovih svojstava. Aditivi se dijele prema svrsi sukladno njihovom utjecaju na i sukladno njihovoj praktičnoj namjeni. Tako se razlikuju modifikatori mehaničkih svojstava, modifikatori površinskih svojstava, modifikatori optičkih svojstava, dodatci za produljenje trajnosti materijala, dodatci za poboljšanje preradivosti materijala, dodatci za smanjenje gorivosti materijala, reakcijske tvari te ostali [5]. Prilikom dodavanja aditiva velika se važnost pridaje homogenosti smjese, te proporcionalnoj raspoređenosti aditiva i omjera aditiva i polimerizanta kako bi se postigla željena svojstva. Najčešće korišteni aditivi su plastifikatori, tj. omekšavala koja materijalu snizuju krutost i povećavaju fleksibilnost na način da smanjuju djelovanje među molekularnih sila u polimernoj tvari čime se povećava slobodni volumen i pokretljivost molekula, a time raste i elastičnost materijala. Osim povećavanja elastičnosti omekšavala povećavaju tečenje taljevina snižavanjem viskoznosti, staklišta i modula elastičnosti krajnjeg proizvoda, smanjuju čvrstoću, postojanost oblika, dielektrična svojstva i postojanost na djelovanje otapala [5-7].

Gledajući podjelu polimera prema sastavu mogu se podijeliti na homogene i kompozitne polimere, koje nalazimo u obliku mješavina, punjenih ili ojačanih polimera. Ukoliko se podjela polimera bazira na primjeni tada se razlikuju konstrukcijski materijali (poliplasti odnosno plastični materijali), umjetna vlakna te pomoćni polimerni materijali kao što su filmovi i folije, ljepila, lakovi, premazi i dr. [6].

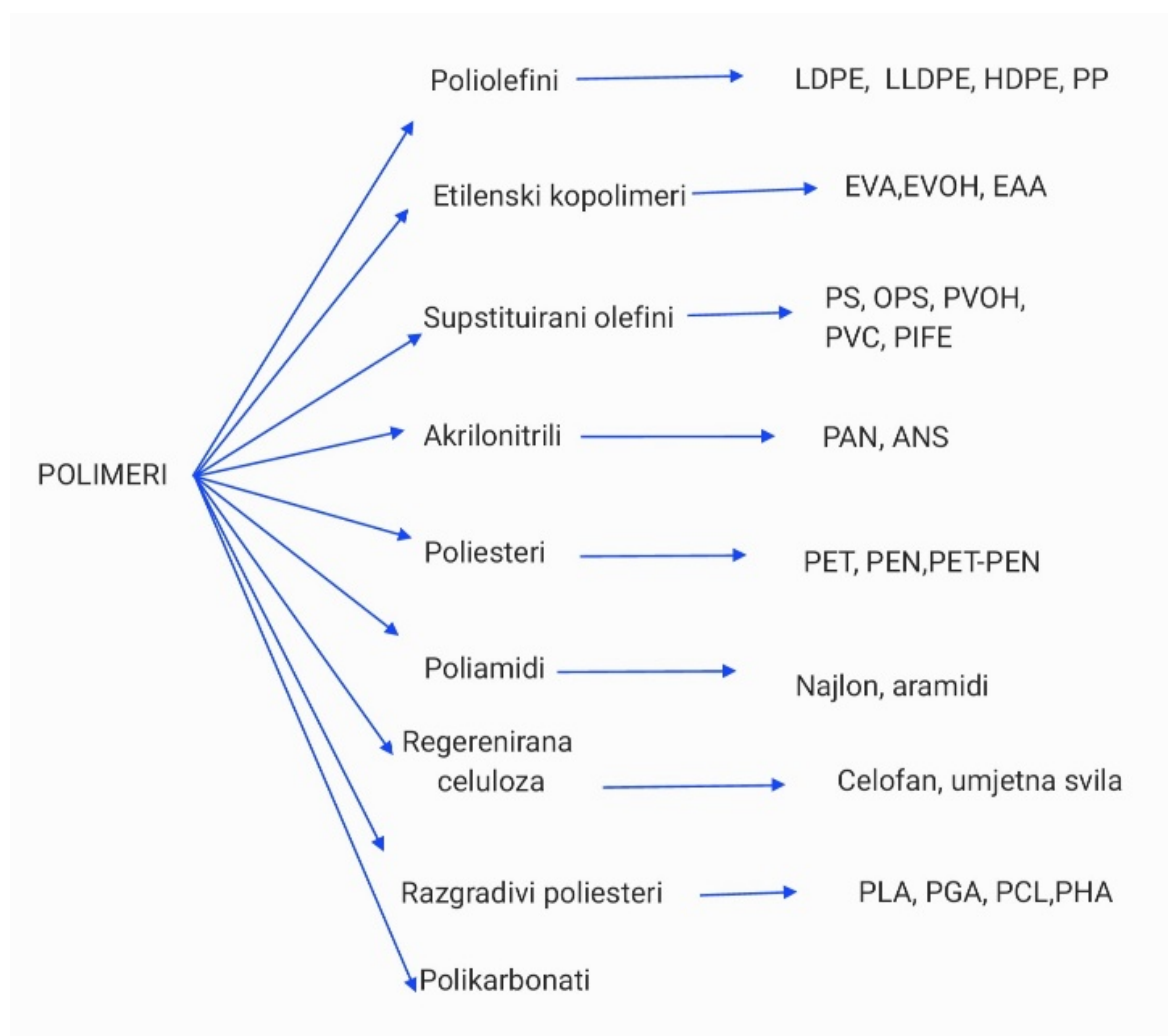
2.2. Ambalažni polimerni materijali

Plastični materijali su već dugo godina najčešće korišteni ambalažni materijali (slika 2.), zbog svoje niske cijene i jednostavnog procesa proizvodnje te pristupačnih, lako dostupnih i jeftinih sirovina. Ističu se svojim izvrsnim svojstvima kao što su čvrstoća, niska masa produkta te otpornost na vlagu i koroziju [8]. Svojstva ambalažnih materijala određena su fizikalnim i kemijskim karakteristikama proizvoda koja su važna i u zaštiti proizvoda prema vanjskim utjecajima potrebnim prilikom transporta i skladištenja. Možemo reći da su polimerni materijali najatraktivniji i sveprisutni u proizvodnji ambalaže [8, 9].



Slika 2. Plastična ambalaža za jednokratnu uporabu [10-12]

Najznačajniji polimeri kao što su polietilen (PE), polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PET), polivinil-klorid (PVC) te polistiren (PS) čine 98 % polimernih materijala koji se koriste u ambalažne svrhe. Primarna svrha ambalaže je zaštita proizvoda prilikom skladištenja, utovara i istovara te transporta. Važno je da budu dovoljno čvrste, štite proizvod od potencijalnih vanjskih utjecaja (udarci, habanje, vlaga i korozija, svjetlost i ultraljubičasto zračenje). Sekundarna svrha ambalaže je više estetskog karaktera, odnosno da izgledom privuče kupca te poboljša prodaju svojom transparentnošću dajući mogućnost boljeg uvida u proizvod, trajno sadrži potrebne informacije o proizvodu te danas najvažnije, da ima mogućnost recikliranja. Na slici 3. prikazana je podjela polimernih materijala koji se koriste kao ambalažni materijali [8].



Slika 3. Najčešće korišteni polimerni ambalažni materijali [8]

2.2.1. Svojstva ambalažnih polimernih materijala

Morfologija polimera određena je prostornim rasporedom, orijentacijom te konformacijom polimernih lanaca dok je glavni morfološki adut stupanj kristalnosti. Postojanost kristalnih područja u polimeru smanjuje se razgranatošću polimernih lanaca koji sudjeluju u slaganju molekula, kao i kopolimerizacijom koja uzrokuje asimetrije u strukturi. Stupanj kristalnosti je mjerilo kristalnih i amorfni područja u strukturi koji se iskazuje volumnim ili masenim udjelom, a određuje se pomoću gustoće, rendgenskim zračenjem ili toplinskim mjerenjima prijelaza topline.

Zaštitna svojstva ambalažnih polimernih materijala uvelike variraju, često se zahtijeva da ambalaža ima veliku otpornost na transmisiju plinova poput kisika i vodene pare, no ponekad se od ambalaže zahtijeva da omogućava prolaznost kisika i ugljikova dioksida, osobito ako se radi o ambalaži za pakiranje svježeg voća i povrća. Propusnost polimera ovisi o koeficijentima topljivosti i difuzije, a što je ona veća, barijerna svojstva materijala su niža. Koeficijent topljivosti je mjera koja iskazuje količinu absorbenta na površini polimera dok

koeficijent difuzije izražava mobilnost absorbenta u polimeru. Propusnost se provodi u tri faze; absorpcija na matricu polimera, difuziju kroz nju te desorpcija na drugoj strani, a protok joj ovisi o razlici tlakova i debljini polimera. Povećanjem kristalnosti smanjuje se slobodan volumen prisutan u polimeru te se time i smanjuje propusnost, što je uvelike značajno svojstvo ambalaže da zaštiti proizvod od plinova koji mogu uzrokovati narušavanje kvalitete proizvoda kontaminacijom, oksidacijom ili absorpcijom vlage. [8, 9]

Toplinska svojstva polimera se razlikuju po fazama prelaska polimera između krutog i tekućeg stanja tijekom zagrijavanja, a bitno je poznavati temperaturu staklastog prijelaza, temperaturu kristalizacije te temperaturu taljenja. Toplinska kondukcija, toplinski kapacitet i toplina taljenja određuju ponašanje polimera pod utjecajem topline, a toplinska stabilnost određuje temperaturu do koje su polimeri u mogućnosti zadržati mehanička svojstva bez razgradnje. Ambalažni materijali u svojoj uporabi uglavnom nisu pod utjecajima ekstremnih temperatura, no dva se svojstva ističu na koja treba posebno paziti, a to su temperatura staklastog prijelaza i entalpija. Ukoliko se proizvod nalazi u uvjetima gdje je temperatura ispod nule, temperatura staklastog prijelaza mora biti dovoljno niska kako se ne bi povećala krhkost i ne bi došlo do pucanja materijala. Ako se proizvod nalazi u okruženju u kojem je temperatura veća od topline taljenja dolazi do narušavanja strukture te ambalaža gubi svoju primarnu ulogu zaštite proizvoda.

Mehanička svojstva polimera su brojna, a najznačajnija su vlačna i tlačna čvrstoća koje su karakterizirane elastičnim modulom, krutošću, elastičnim istežanjem, žilavosti, naprežanjima, krhkošću i puzanjem. Da bi ambalaža ispunila svoju ulogu zaštite, ambalažni polimerni materijali moraju izdržati mehanička naprežanja, abraziju te promjenu temperature i tlaka, pri čemu se plastični materijali pokazuju dosta izdržljivima.

Optička svojstva se karakteriziraju prozirnošću, odnosno bojom, čistoćom, zamućenosti, apsorpcijom i provodnošću svjetlosti te refleksijom. Plastični materijali se upravo zbog svojstava transparentnosti poput stakla, te zaštite proizvoda od utjecaja svjetlosti uvelike primjenjuje kao ambalažni materijal za proizvode koji moraju biti vidljivi i privlačni kupcima [8, 9].

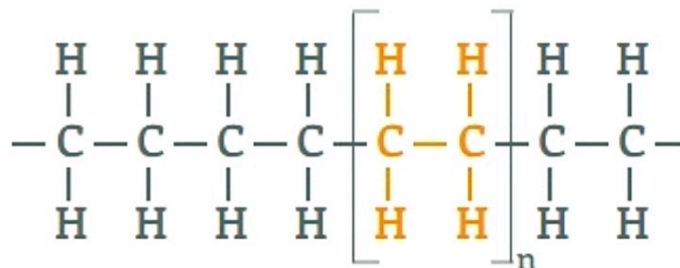
2.2.2. Polietilen (PE)

Polietilen je najčešće korišten ambalažni materijal, na tržištu se pojavljuje u dva najčešća tipa: polietilen niske gustoće (LDPE, eng. *low density polyethylene*) i polietilen visoke gustoće (HDPE, eng. *high density polyethylene*) koji zajedno čine više od 55 % plastičnog ambalažnog materijala u svijetu. Polietilen je termoplast dobiven polimerizacijom etilena, petrokemijskog produkta rafinacije nafte toplinskim krekiranjem etana i propana. Ovisno o uvjetima polimerizacije razlikuje se nekoliko vrsta polietilena: polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen srednje gustoće (MDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), linearni polietilen niske gustoće (LLDPE), polietilen vrlo niske gustoće (VLDPE) i polietilen iznimno niske gustoće (ULDPE), čija je podjela s pripadajućim vrijednostima gustoće prikazana u tablici 1.

Tablica 1. Vrste polietilana [8]

Vrsta polietilena	Gustoća (g/cm ³)
Polietilen visoke gustoće (<i>high density polyethylene</i> - HDPE)	0,94 – 0,96
Polietilen srednje gustoće (<i>medium density polyethylene</i> - MDPE)	0,93 – 0,94
Polietilen niske gustoće (<i>low density polyethylene</i> - LDPE)	0,91 – 0,93
Linearni polietilen niske gustoće (<i>linear low density polyethylene</i> - LLDEPE)	0,91 – 0,93
Polietilen vrlo niske gustoće (<i>very low density polyethylene</i> - VLDPE)	0,89 – 0,91
Polietilen iznimno niske gustoće (<i>ultra low density polyethylene</i> - ULDPE)	< 0,89

Polietilen je materijal jednostavan za obradu, žilav te fleksibilan, dobre kemijske otpornosti i barijernih svojstava na vlagu i vodu, visokog modula elastičnosti, iznimnih elektroizolacijskih svojstava te lako zavarljiv utjecajem topline, odnosno termalna stabilnost mu je niska, zapaljiv je te mu je propusnost plinova, ulja i masti niska. Izgledom je voskastog sjaja i nepotpune prozirnosti. Strukturom polietilen (slika 4.) je dugački lanac ugljikovih atoma koji na sebe veže po dva vodikova atoma, odnosno dugački lanac monomera etilena koji se ponavlja „n“ puta [6, 8].



Slika 4. Strukturna formula polietilena [13]

Ukoliko na primarnom linearnom lancu ugljikov atom na sebe veže lanac polietilena umjesto vodika dobiva se razgranati polietilen, odnosno polietilen niske gustoće koji je ujedno i manje čvrstoće od linearnog polietilena. Jednostavna struktura polietilenske makromolekule daje mogućnost lagane kristalizacije te je materijal semikristalne strukture. O raspodjeli amorfnih i kristalnih faza ovisi i raspodjela molekularnih masa koja je uža kod polietilena visoke gustoće, odnosno šira kod polietilena niske gustoće. Porastom prosječne molekulske mase polietilena smanjuje se i sposobnost prerade, te je upravo iz tog razloga zbog jednostavnosti prerade razgranati polietilen niske gustoće zastupljeniji kao ambalažni polimerni materijal u odnosu na ostale polietilene. Razgranatost makromolekule polietilena je određena brojem metilnih skupina na 1000 ugljikovih atoma primarnog lanca koje uz butilne, etilne i vinilne skupine uzrokuju kratkolančanu razgranatost te onemogućuju gusto slaganje lanaca i time smanjuju stupanj kristalnosti. Polietileni različite kristalnosti, odnosno gustoće, dobivaju se i različitim postupcima. Ukoliko je polimerizacija radikalna, visokotlačnim postupkom, pri tlaku od 1500 do 3000 bara i temperaturi od 200°C nastaje polietilen niske gustoće, dok ukoliko se polimerizacija odvija koordinirano u uvjetima niskoga tlaka do 100 bara i temperature od 60°C do 180°C nastaje polietilen visoke gustoće. Povećanje kristalnosti, odnosno gustoće kod polietilena uzrokuje povećavanje tališta i poboljšanje većine mehaničkih svojstava kao što su krutost, vlačna čvrstoća, modul elastičnosti, tvrdoća, prekidno istezanje, kemijska otpornost i otpor prema puzanju dok se žilavost, fleksibilnost i prozirnost smanjuju [3, 6, 8].

2.2.3. Polietilen niske gustoće (PE-LD)

Zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava kao što su žilavost, tvrdoća i fleksibilnost te povoljna proizvodnja i jednostavnost prerade, polietilen niske gustoće je jedan od najzastupljenijih polimera po potrošnji u svijetu, a najširu primjenu pronašao je upravo u industriji ambalaže.

Kao što je već istaknuto velika razgranatost polimernog lanca uzrokuje nisku gustoću materijala. Polietilen niske gustoće nastaje radikalnom polimerizacijom etilena, pri kojoj se stupanj razgranatosti kreće u rasponu od 7 do 33 metilne grupe na 1000 ugljikovih atoma, a stupanj kristalizacije iznosi od 28 do 60 %. Proces dobivanja polietilena niske gustoće se odvija u nekoliko faza, a kako bi se ubrzao mehanizam reakcije proces se odvija pod visokim

tlakom i temperaturom uz dodatak inicijatora (kisik, organski peroksidi i azo-spojevi). Čisti etilen se stlačuje do radnog tlaka uz dodatak inicijatora te se zagrijava na temperaturu od oko 200°C. Dobiveni polimer se odvaja od neizreagirano etilena te se prosljeđuje na granuliranje i homogeniziranje.

Talište polietilena niske gustoće je oko 112°C, temperatura kristalizacije između 95°C do 100°C, no materijal počinje omekšavati već na temperaturi od oko 85°C te mu je prerada ograničena do te temperature. Temperatura staklastog prijelaza je izrazito niska između -105 do -130°C, a materijal se lomi već na temperaturama između -35 i -60°C što ga čini iznimno pogodnim kao ambalažni materijal za prehrambene proizvode.

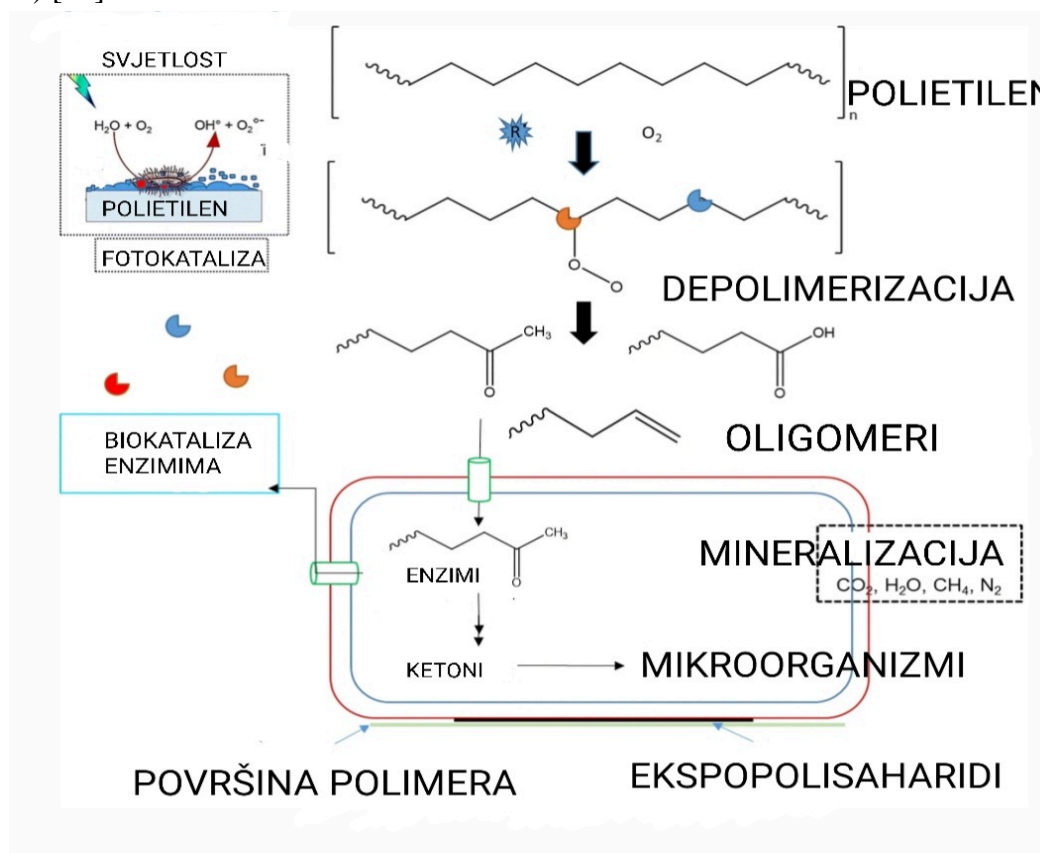
Zbog načina dobivanja polietilena niske gustoće iz neobnovljivih izvora i njegove nerazgradivosti, a s druge strane raznolike primjene i uporabe dolazi do potrebe miješanja s biopolimerima kako bi se potakla, ubrzala razgradnja polietilena kad postane otpad. Također, važno je održati efikasnost po pitanju očuvanja fizikalnih i kemijskih svojstava prilikom recikliranja i preradbe. Svjesni smo da je ambalaža kratkog perioda u uporabi, najčešće govorimo o ambalaži za jednokratnu uporabu, stoga polietilen, kao ambalažni materijal, vrlo brzo postaje otpad. Uz ljudsku nemarnost i neznanje te ograničenjem reciklažnih postrojenja sve češće završava odbačen u prirodi gdje mu za potpunu razgradnju treba i do nekoliko stotina godina. Recikliranje polietilena još uvijek nije dovoljno efikasno počevši od same cijene prikupljanja otpadnog materijala preko mehaničkog i kemijskog čišćenja do same mehaničke prerade u talinu i granulatu kao regeneriranu sirovinu koja nažalost ima lošija fizikalna i mehanička svojstva te joj je razgradnja produžena u usporedbi s početnim materijalom. Alternativa tome, uz proizvodnju biorazgradive plastike, nameće se proizvodnja polietilena na bioosnovi koji je pogodan za mehaničko recikliranje iako nije biorazgradiv. Polietilen na bioosnovi može se proizvesti od šećerne trske ili od kukuruznog škroba, pšenice ili drugih žitarica. Proces dobivanja kreće od mljevenja šećerne trske te se dobiva rijetka smjesa koja sadrži saharozu te se anaerobnom fermentacijom prevodi u etanol koji se daljnje destilira u hidroetanol [6]. Destilat se nadalje dehidrira pri visokim temperaturama uz katalizatore u etilen, kao ključni ponavljajući monomer potreban za daljnju sintezu polietilena. Obzirom na ograničenost izvora nafte, ovaj postupak proizvodnje polietilena sve više dobiva na značaju. Također, treba istaknuti da je vrlo jednostavna prenamjena petrokemijske proizvodnje polietilena u proizvodnju polietilena na bioosnovi budući da se za preradu polietilena mogu primjenjivati isti strojevi kao i za petrokemijski polietilen [6, 8, 14].

2.2.4. Razgradnja polietilena

Polietilen je izuzetno otporan na razgradnju, odnosno za njegovu razgradnju je potrebno nekoliko stotina godina i to pod utjecajem kisika i ultraljubičastog zračenja kako bi se prvotno razgradili dugački lanci na manje jedinice koje bi mikroorganizmi mogli koristiti kao izvore ugljika i energije, a veći stupanj kristalnosti u materijalu koji definira dobra svojstva, otežava razgradnju jer su kristalna područja unutar polimera otporna na djelovanje enzima što ih mikroorganizmi izlučuju. Nadalje, tendencija otpornosti uzrokovana je i visokom molekulskom masom i njezinim povećanjem koje smanjuje razgranatost, a time i moguću razgradnju, gustog pakiranja lanaca (kod PE-HD koji je linearan s uskom

raspodjelom molekulske mase za razliku od PE-LD čiji su lanci slabije pakirani zbog nasumične razgranatosti lanaca). Hidrofobni dijelovi polietilena sastoje od dugih ugljikovodičnih lanaca koji pokazuju visoku otpornost prema hidrolizi, a dodaci antioksidansa i stabilizatora tijekom proizvodnje ih štiti od atmosferske oksidacije što otežava moguću razgradnju. Stupanj kristalnosti, kao što je već i spomenuto, ključan je za razgradnju polimernih materijala.

Za biorazgradnju polimernih materijala odgovorni su enzimi mikroorganizama koji djeluju samo na amorfna područja polimera jer su tu slabija djelovanja međumolekulskih sila. Prema teoriji, prije će se početi razgrađivati polimerni materijali koji imaju niži stupanj kristalnosti. Mehanizam biorazgradnje polimernih materijala sastoji se od nekoliko faza koji kreće s vezanjem mikroorganizama na površinu polimera, rasta mikroorganizama na polimernom materijalu koristeći ga kao izvor ugljika, primarne te završne faze razgradnje (slika 5.) [14].



Slika 5. Shematski prikaz razgradnje polietilena [14]

Mikroorganizmi se vežu na hidrofilne površine, no obzirom da polietilen sadrži samo ugljikovodične skupine njegova je površina hidrofobna te je vezanje mikroorganizama onemogućeno bez iniciranja fizikalne ili kemijske razgradnje koja dovodi do stvaranja hidrofilnih skupina na koju bi se mikroorganizmi mogli vezati. Primarno se razgrađuje glavni lanac na manje fragmente, to jest oligomere, dimere ili monomere, uslijed djelovanja enzima od strane mikroorganizama koji nadalje koriste nastale molekule kao izvor energije i ugljika. Finalni produkti koji nastaju u aerobnim uvjetima su ugljikov dioksid, voda te biomasa.

Okolina polimera uvjetuje odvijanje biorazgradnje i populaciju mikroorganizama, a sastav polimera odnosno aditivi, stabilizatori i antioksidansi koji su dodani prilikom proizvodnje potencijalno su toksični za mikroorganizme te time usporavaju odnosno otežavaju moguću razgradnju [6, 8, 14].

2.3. Biorazgradivi polimerni materijali

Biorazgradivi polimerni materijali klasificirani su kao polimerne mješavina prirodnih i sintetskih polimera s mogućnošću recikliranja ili jednostavne razgradnje u okolišu uz nastajanje ekološki prihvatljivih komponenata kao što su voda, metan, ugljikov dioksid, anorganski spojevi i biomase, koje nadalje služe mikroorganizmima kao izvor hrane, odnosno energije. Biorazgradivim polimerima smatraju se oni polimeri kod kojih se od 60 do 90% mase razgradi u roku od 60 do 180 dana uz prisutnost mikroorganizama.

Sam proces biorazgradnje polimera je definiran kao proces razgradnje organske tvari uslijed enzimskog djelovanja prisutnih mikroorganizama s produktima razgradnje vodom, metanom, ugljikovim dioksidom i biomasom, ovisno o tome da li je proces aeroban ili anaeroban, potpomognut fotorazgradnjom, oksidacijom ili hidrolizom.

Zanimanje i potreba za pronalaskom alternativnih polimernih materijala kao biomaterijala staro je nekoliko desetljeća, no još uvijek nije uspjelo u potpunosti zaživjeti. Prva generacija biopolimera bazirana je na smolama i nije se istakla s nikakvim boljim svojstvima osim razgradnje na manje dijelove te time nije bila ni ekološki najprihvatljivija, dok je druga generacija biopolimera bazirana na sintetiziranju alifatskih poliestera iz nafte, pronašla svoje mjesto na tržištu kao uistinu biorazgradivi polimerni materijal.

Veliki pozitivan utjecaj, s ekološkog stajališta, ima proizvodnja biorazgradivih prirodnih polimera, poput škroba, celuloze i drugih. Prednost biorazgradivih polimernih materijala je preusmjeravanje iskorištenja ugljikova dioksida koji nastaje njihovom razgradnjom, jer se apsorbira za uzgoj istih kultura, što znači da dolazi i do smanjenja emisije ugljikova dioksida u atmosferu, odnosno smanjenja proizvodnje stakleničkih plinova [6]. Treba istaknuti da uz proizvodnju biorazgradivih prirodnih polimernih materijala iz obnovljivih izvora prednost leži i u njihovoj biokompatibilnosti, jednostavnoj biorazgradnji te velikoj rasprostranjenosti sirovina u svijetu.

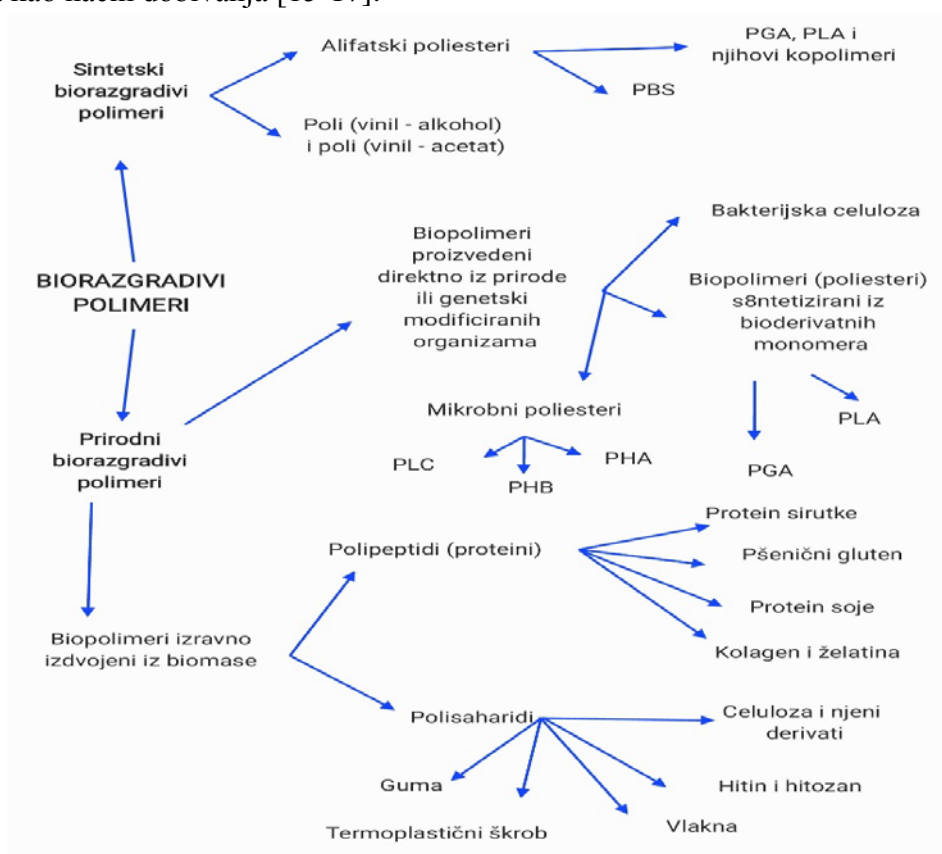
Podjela biorazgradivih polimernih materijala bazira se prema kemijskom sastavu, podrijetlu, načinu dobivanja, metodama prerade, primjeni te ekonomskoj važnosti. Najčešće korištena podjela je prema podrijetlu, prikazana na slici 6. Prema podrijetlu biorazgradivi polimeri dijele se na prirodne; proizvedene direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama i izdvojene iz biomase, te na sintetske kod kojih razlikujemo alifatske poliestere i polivinile.

Današnja ekološka osviještenost sve više ističe važnost prirodnih biorazgradivih polimera koji se dobivaju iz obnovljivih izvora ili nastaju polimerizacijom monomera prirodnog porijekla. Glavni nedostatak biorazgradivih polimernih materijala dobivenih petrokemijskim putem ujedno je i glavna prednost prirodnih polimera zbog neobnovljivosti izvora, odnosno ograničenih resursa izvora nafte. Najveću važnost imaju u zamjeni za

trenutno najrasprostranjenijim sintetskim polimerima, te svoju primjenu nalaze primarno kao ambalažni materijali i proizvodi, u poljoprivredi, u medicini, u elektronici, u autoindustriji kao i drugim industrijama [15].

Biorazgradivi polimeri imaju lošija fizikalna svojstva u odnosu na sintetske polimere, smanjenu čvrstoću i stabilnost, a većina ih nije ekonomski isplativa te je proces dobivanja i prerade veoma zahtijevan i kompleksan. Upravo navedeno dovelo je do proizvodnje polimernih mješavina koje se baziraju na umješavanju biorazgradivog polimera u matricu sintetskog nerazgradivog polimera pri čemu nastaje polimerna mješavina sa značajno poboljšanim svojstvima [16].

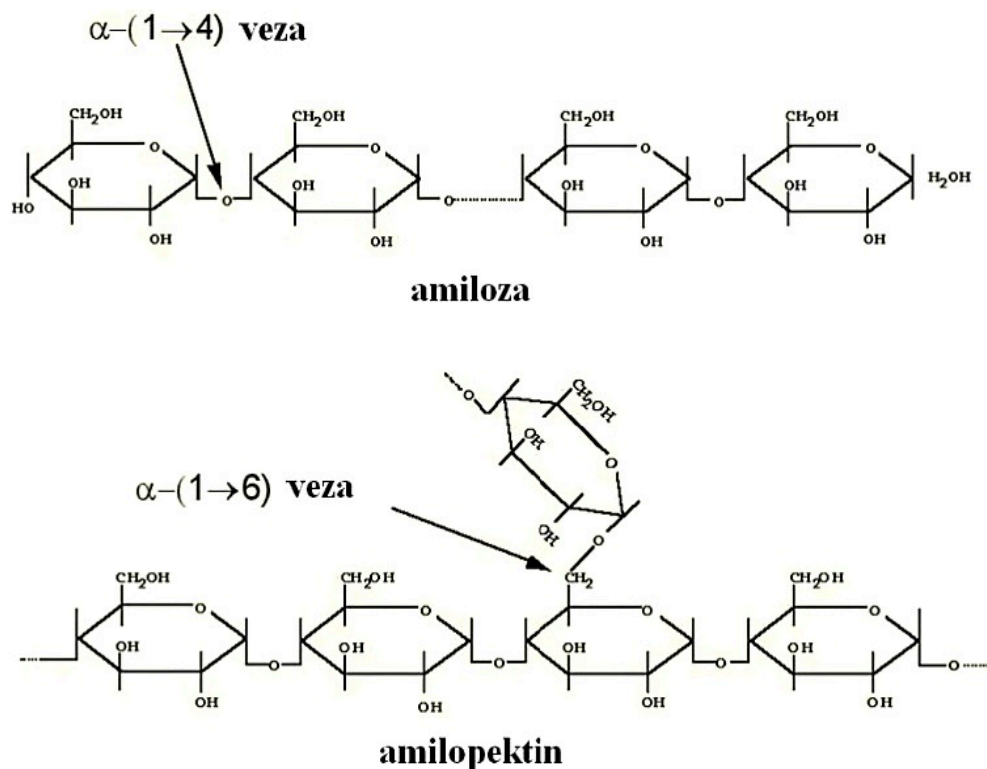
Biorazgradivi polimeri se dobivaju na nekoliko načina od kojih je najpoželjniji gdje se jeftinim sintetskim polimerima dodaje biorazgradiva ili fotooksidirajuća komponenta, odnosno mješanje sintetskog polimera s prirodnim polimerom poput škroba koji je podložan razgradnji u prisustvu mikroorganizama ili uvođenjem karbonilnih skupina koje iniciraju fotolitičku razgradnju na način da apsorbiraju ultraljubičasto zračenje. Dobivanje biorazgradivih polimera na osnovi promjene kemijske strukture dodatkom hidrolizirajućih ili oksidirajućih grupa u primarni lanac polimera je iznimno skup proces te se uglavnom i izostavlja kao način dobivanja [15-17].



Slika 6. Shematski prikaz podjele biorazgradivih polimera [18]

2.3.1. Škrob

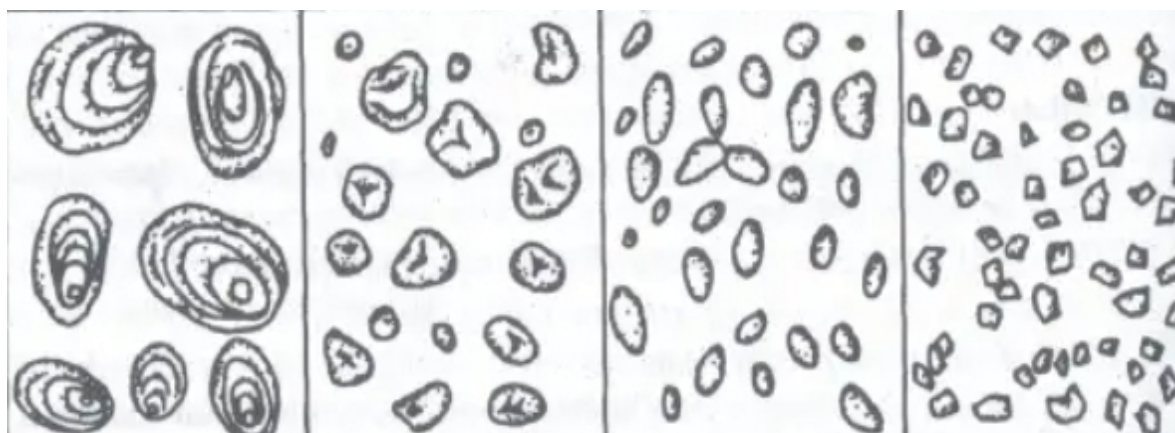
Škrob je prirodni biljni polisaharid opće formule $[C_6H_{10}O_5]_n$ koji se sastoji od polimernih lanaca (slika 7.) amiloze, koja je pretežno ravnolančane strukture uvijene u dvostruku zavojnicu u kojoj su glukoze jedinice povezane α -1,4 glikozidnim vezama, i amilopektina, koji je razgranate strukture i u kojem su jedinice glukoze povezane α -1,6 glikozidnim vezama na mjestima grananja. Škrob također može sadržavati i mali udio lipida vezanih na površini granule ili u kompleksima s amilazom, kao i mali udio proteina. Udio amiloze u škrobu je uglavnom oko 20-30 %. Ukoliko je postotak amiloze u škrobu manji od 15 % govorimo o voštanom škrobu, a ukoliko je veći od 40 % govorimo o visoko amiloznom škrobu. Amiloza i amilopektin se radijalno slažu u škrobnu granulu, odnosno zrnca čiji oblici i veličina ovise o sirovini iz koje se dobiva te određuju svojstva škroba (slika 8.). Škrobna granula odnosno zrnca u prosjeku sadrži između 120 do 400 nm naizmjenično amorfnih i semikristalnih slojeva ili rastućih prstena, sastavljenih od naizmjenično slaganih amorfnih i kristalnih lamela, veličine oko 10 nm. Stupanj polimerizacije kratkih lanaca koji uvijeni u dvostruku konformaciju čine grozdove je između 15 i 18. Pokrajnji lanci grozdova su uglavnom linearni, amiloze, te tvore dvostruke helikse koji su odgovorni za nastajanje kristalnih lamela, a razgranata amilopektinska područja odgovorna su za stvaranje amorfnih lamela [6, 8, 18, 19].



Slika 7. Kemijska struktura amiloze i amilopektina [20]

Škrob u biljkama nastaje u njezinim zelenim dijelovima, odnosno u listovima koji uz pomoć kloroplasta provode fotosintezu kojom nastaje glukoza te se ona kondenzira u netopljivi škrob i pohranjuje u sjemenkama, korijenu i gomoljima biljkama kao rezervna energija.

Razlika između škrobnih zrnaca različitih kultura proizlazi iz različitih vrsta kristalnosti škroba, tj. klasificira se kao tip A, B i C (slika 8.). Tip A je kristalnost koja se javlja u kukuruznom škrobu i žitaricama poput pšenice i riže. Tip B je kristalnost poznatiji kao gomoljni škrob te se javlja u gomoljima poput krumpira, dok je tip C međuprodukt tipa A i tipa B i uglavnom se nalazi u grahorkama i ostalim korijenskim škrobovima. Škrob je izgledom bijeli do žućkasto bijeli, iznimno fini sipki prah koji je na sobnoj temperaturi netopiv u vodi, alkoholu i organskim otapalima, no povišenjem temperature daje koloidnu otopinu te se nastala smjesa često koristi kao ljepljivo (u proizvodnji papira), zgušnjivač (prehrambena industrija) i učvršćivač (štirka). Obzirom da je škrob prirodni polimer ima veliku mogućnost primjene kao biorazgradivi materijal, a njegova niska cijena proizvodnje i velika rasprostranjenost daju mu izuzetnu prednost. U industrijskoj primjeni prirodni škrob ima ograničenu uporabu, zbog želatinacije i stabilnosti u kiselim medijima i pri visokim temperaturama. Radi bolje primjene podvrgava se fizikalnim, kemijskim i/ili enzimskim postupcima te se miješa s drugim polimerima kako bi se modificirao u namjeni poboljšanja svojstava. Fizikalnim modificiranjem, toplinskom obradom uz dodatak vode, bubrenjem i ekstruzijom dobiva se termoplastični škrob (TPS) kojeg odlikuju poboljšana željena svojstva u usporedbi s čistim škrobom [6, 8, 17, 19].

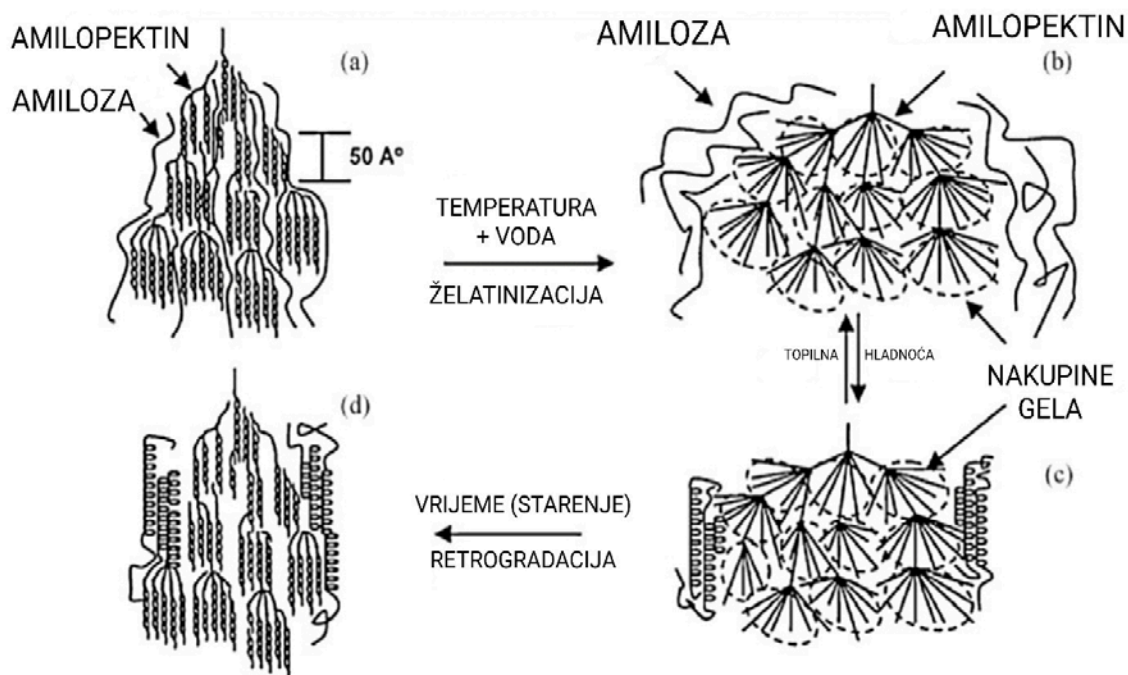


Slika 8. Prikaz različitih škrobnih zrnaca iz različitih kultura (s lijeva na desno: krumpirova škrobna zrnca, kukuruzna, pšenična i rižina zrnca) [21]

2.3.2. Termoplastični škrob (TPS)

Termoplastični škrob nastaje plastificiranjem škroba, obrađivanjem vodom uz povišen tlak i temperaturu, sa svrhom razaranja kristalne strukture i prelaska u amorfnu strukturu. Plastificiranje škroba (slika 9.) je proces kojim se narušava struktura granula škroba, a provodi se u nekoliko faza u suvišku vode pri temperaturama do 100°C. Prvotno se kristalna struktura amiloze (slika 9. faza a) prodiranjem vode u granule razara te se narušava

termodinamički stabilan sustav te dolazi do bubrenja (slika 9. faza b). Daljnjim zagrijavanjem i dodavanjem vode granule škroba još više bubre te se amiloza istiskuje. Raspadnute granule sadrže uglavnom samo amilopektin te se održavaju u matrici u obliku gela (slika 9. faza c). Starenjem nastale strukture odvija se retrogradacija, odnosno gubi se suvišak vode što dovodi do lagane kristalizacije uglavnom amorfne strukture. Zbog potencijalnog utjecaja na svojstva termoplastičnog škroba proizvedenog plastifikacijom vodom preferira se proizvodnja iz suhog škroba dodatcima za bubrenje ili plastificiranje u ekstruderu, ali bez dodatka vode. Ekstruzijom škrob prelazi u termoplastični materijal isključivo djelovanjem mehaničke i toplinske energije pri čemu dolazi do pojave tri različita fenomena na različitim strukturnim razinama. Prva pojava je fragmentacija granula škroba, zatim kidanje vodikovih veza između molekula škroba čime se smanjuje kristalizacija te djelomična depolimerizacija škroba. Sam proces ekstruzije omogućava iznimno dobro miješanje polimera i dodataka iz razloga što se na temperaturama između 120 i 220 °C kristalni škrob u procesu tali i homogenizira s plastifikatorom koji mu snižava temperaturu taljenja. Procesom ekstruzije se molekulska struktura TPS-a trajno mijenja, kristalne frakcije su u potpunosti uklonjene, odnosno struktura mu je amorfna, svojstva su poboljšana, a retrogradacija usporena. Povećanje količine plastifikatora sa sobom nosi smanjenje prekidnog napreznja materijala, modula elastičnosti i temperature staklastog prijelaza, a povećava se prekidno istezanje te propusnost plinova [6, 8, 17, 22, 23].



Slika 9. Faze plastifikacije škroba [22]

TPS kao materijal ima raznoliku primjenu, glavna mu je primjena za ambalažu hrane i jednokratnih pribora za jelo te raznih vrećica, folija i rasadnih posuda, odnosno jednostavnije jednokratne plastike. Uvelike se koristi i kao aditiv polimernim materijalima zbog svojstva da propušta vodenu paru, a ne propušta vodu. Nedostatci TPS-a poput hidrofилности te slabija mehanička svojstva čine polimernu mješavinu u kojoj se nalazi poroznom što omogućava

mikroorganizmima lako nastanjivanje na materijalu i punjenje materijala kisikom čime se povećava biorazgradnja biološkim i oksidativnim putem. Zanimljivu primjenu je našao i u medicini kao koštani cement i nosač za dostavu lijeka.

Značajna svojstva TPS-a kao što su kompostabilnost, visoka propusnost vodene pare, dobra barijerna svojstva prema kisiku te niska termička stabilnost ističu ga u usporedbi sa sintetskim polimerima, dok su mu slaba mehanička svojstva i snažan hidrofilni karakter mana u usporedbi s istima. Navedeni nedostaci se lako uklanjaju modifikacijom. Umrežavanjem se rješava problem hidrofilnosti i niske čvrstoće, a esterifikacijom se poboljšavaju termoplastična svojstva i toplinska stabilnost. Osim modifikacijama poboljšanje svojstva TPS-a se postiže i miješanjem s drugim polimerima u polimerne mješavine [6, 8, 17, 23].

2.4. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine su smjese dvaju ili više polimera sa svrhom da ispunjavaju željena svojstva materijala koje oni pojedinačno ne zadovoljavaju. Svojstva su im kontrolirana morfologijom i međudjelovanjem komponenti. Polimerne mješavine mogu biti potpuno mješljive čime se postiže homogena struktura, djelomično mješljive što rezultira poboljšanjem svojstava i potpuno nemješljive čime se dobiva heterogena smjesa loših svojstava (slika 10.). Razlozi proizvodnje polimernih mješavina su raznoliki, a uglavnom se baziraju na: razvoju materijala željenih svojstava, poboljšanju fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavine u odnosu na individualan materijal, poboljšanju svojstava dodatkom jeftinijeg polimera, prilagodbu zahtjevima kupca, dobivanje mješavina visoke kvalitete sinergijom komponenti te primjena industrijskog recikliranja.

Mješljivost polimernih sustava se određuje na temelju temperature staklastog prijelaza, odnosno prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje, a sama promjena staklišta u mješavinama je povezana s promjenom pokretljivosti lanaca koje je uvjetovano molekulskom masom, njihovom dužinom i interakcijama. Kristalna faza polimera uvjetuje smanjenje pokretljivosti lanca u talini, a prisutnost nemješljivih i amorfnih faza dovodi do stvaranja manjih kristala i smanjenja ukupne kristalnosti.

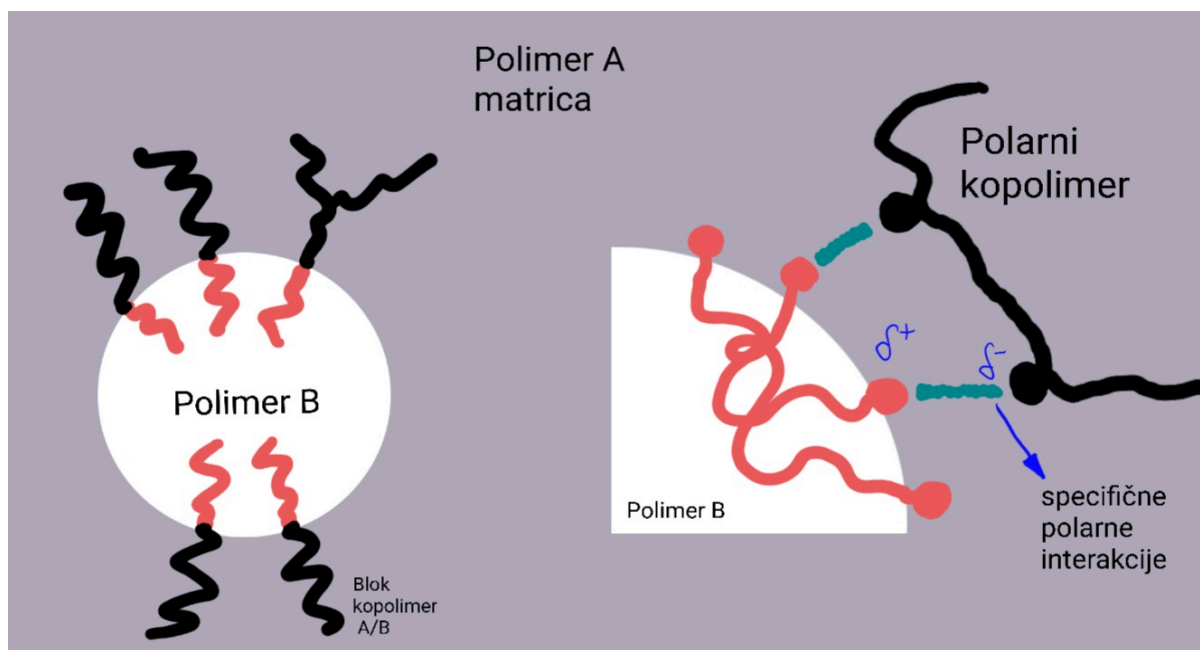


Slika 10. Polimerne mješavine polimera A označenog punom linijom i polimera B označenog isprekidanom linijom, sa lijeva na desno: nemješljiva, djelomično mješljiva i mješljiva mješavina polimera [24]

Miješanjem se postiže prijenos polimernih lanaca nastalih na međupovršini polimer-polimer s ciljem dobivanja homogene smjese. Samo miješanje se može odvijati na nekoliko načina; mehaničkim miješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu, polimerizacijom te reaktivnim miješanjem. Mehaničkim miješanjem nastaju uglavnom loše dispergirane smjese čija svojstva ovise o brzini i temperaturi procesa, a homogenost smjese se postiže tek nakon faze taljenja u procesu. Najčešći primjeri ovakvoga miješanja su ekstruzije i umješavanje u gnjetilici. Ekstruzijom se prerađuje materijal kontinuiranim procesom pri kojemu dolazi do zagrijavanja materijala, taljenja te umješavanja i transporta pužnim vijkom do dizne kroz koju se istiskuje ekstrudat. Proces se uglavnom koristi za dobivanje cijevi, folija i filmova koji se daljnje jednostavno prerađuju do finalnih proizvoda [8].

Važni parametri koji utječu na optimiziranje procesa i kvalitetu finalnog produkta su vrsta polimera, veličina granulata, kompresijski omjer te mogućnost razgradnje [17]. Gnjetilicom se materijal prerađuje na način da prolazi kroz dvije povezane komore u kojima se nalaze grijani valjci koji se rotiraju u suprotnom smjeru s malim međuprostorom uz stjenku koja se također zagrijava. Bitni parametri kod ovog procesa su temperatura, koja ne smije biti puno viša od temperature taljenja materijala kako ne bi došlo do toplinske razgradnje, te brzina i vrijeme umješavanja koji ovise o sastavu korištenog materijala. Miješanje u otopini se često koristi kao postupak dobivanja mješavina laboratorijskim putem. Željene komponente prvotno je potrebno otopiti u odgovarajućem otapalu, a zatim se mješavina odjeljuje taloženjem ili isparavanjem otapala [6]. Struktura nastale mješavine ovisi o sastavu mješavine, interakcijama među komponentama, vrsti otapala i načinu odjeljivanja.

Polimerizacija koja je najviše u uporabi kao način pripreme polimernih mješavina je emulzijska polimerizacija kod koje polimeri moraju biti u obliku lateksa ili emulzije, a miješanjem i uklanjanjem vode postiže se odlična disperzija i razdvajanje zasebnih faza. Reaktivnim miješanjem se postiže dobivanje novih homogenih materijala od nekompatibilnih polimera dodavanjem treće reaktivne komponente. Obzirom da je potpuno miješanje komponenti nemoguće jer u praksi uglavnom dolazi do izdvajanja faza uzrokovanih njihovom međupovršinskom napetosti što rezultira slabljenjem mehaničkih svojstava [8]. Zbog navedenog, smjesama se često dodaju kompatibilizatori koji smanjuju energiju aktivacije što rezultira optimiziranjem mješljivosti i poboljšanjem željenih mehaničkih svojstava. Razlikuju se dvije vrste kompatibilizacije; reaktivna kojom se smjesi dodaje reaktivni polimer i nereaktivna kojom se dodaje odgovarajući blok ili cijepljeni kopolimer kao kompatibilizator (slika 11.) [6, 8, 17, 23].



Slika 11. Nereaktivna i reaktivna kompatibilizacija polimernih mješavina [25]

2.4.1. Polimerne PE-LD/TPS mješavine

Kao što je već i navedeno, prirodni se škrob dodaje sintetičkim polimerima najčešće kao punilo no zbog svoje hidrofilne prirode s hidrofobnim sintetskim polimerom onemogućuje stvaranje kontinuirane faze što rezultira materijalom loših mehaničkih svojstava koji puca uslijed djelovanja niskih napreznja. Miješanjem škroba, već i u malim omjerima, sa sintetskim polimerima mješavine pokazuju lošija fizikalno-kemijska svojstva, povećava im se modul elastičnosti koji rezultira ukrućivanjem granula škroba i smanjuje se vlačna čvrstoća i napreznja [23].

Miješanjem TPS-a s PE-LD-om nastaje rastezljivi biorazgradivi polimer što je omogućeno homogenom raspodjelom termoplastičnog škroba unutar materijala, za razliku od običnog škroba. Miješanjem s većim udjelom TPS-a smanjuje se kristalnost materijala, tj. ometano je gusto pakiranje polietilenskih lanaca prilikom hlađenja materijala. Smjesa ima nižu toplinsku stabilnost od samih polimera, a time i mnogo nižu temperaturu razgradnje, koja se odvija kroz dvije faze. Prvotno se razgrađuje termoplastični škrob, a potom dolazi do poticanja, ubrzavanja razgradnje polietilena. Mješavine PE-LD/TPS imaju iznimno niže prekidno napreznje i istežanje dok im je modul elastičnosti znatno veći. Međufazna napetost komponenata u PE-LD/TPS mješavinama je izražena zbog hidrofilne prirode TPS-a te hidrofobnog PE-LD-a koja se može regulirati dodatkom polarnog agensa prilikom kompatibilizacije. Takav materijal idealan je za primjenu u proizvodnji ambalažnih polimernih materijala s naglaskom na materijale za jednokratnu uporabu čije odlaganje predstavlja najveći problem po pitanju onečišćenja u svijetu [6, 8, 23, 26].

2.5. Biorazgradnja

Biorazgradnja je proces razgradnje polimera pomoću živih organizama, bakterija, gljivica ili algi, sa svrhom dobivanja ugljikovog dioksida, vode, metana i biomase, što mikroorganizmi koriste kao izvor energije. Bakterije, s kojima se najčešće susrećemo prilikom biorazgradnje su iz sojeva: *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Actinomycetes*, *Nocardia*, *Streptomyces*, *Thermoactinomyces*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus*, *Flavobacterium*, *Comamonas*, *Escherichia*, *Azotobacter* i *Alcaligenes*. Osim bakterija za biorazgradnju zaslužno je i nekoliko sojeva gljivica: *Sporotrichum*, *Talaromyces*, *Phanerochaete*, *Ganoderma*, *Thermoascus*.

Biorazgradnja se može odvijati bez ili u prisustvu kisika te se prema tome razlikuju aerobna i anaerobna biorazgradnja. Kod aerobne biorazgradnje kisik iz zraka reagira s polimerom pri čemu nastaju ugljikov dioksid, voda i kompost sastavljen od minerala i kompleksnih organskih tvari, tzv. biomase i ostataka (reakcija (1)). Kod anaerobne biorazgradnje iz polimera nastaju ugljikov dioksid, metan, voda, biomasa i ostatci (reakcija (2)).

Aerobna biorazgradnja:



Anaerobna biorazgradnja:



Anaerobna biorazgradnja se odvija u nekoliko stupnjeva: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza. Hidroliza je kemijska reakcija u kojoj se voda rastavlja na H^+ katione i OH^- anione, te se često koristi za rastavljanje većih polimera kao što su proteini, masti i ugljikohidrati, na njihove manje gradivne molekule, kao što su aminokiseline, masne kiseline i jednostavni šećeri. U drugoj fazi acidogene bakterije proizvode hlapljive masne kiseline, ugljikov dioksid i amonijak koji se u sljedećoj fazi pretvaraju u acetat. Posljednjom fazom, koja je osjetljiva na pH vrijednost te ona mora biti u rasponu od 6.5 do 8, produkti nastali u prethodnima se pretvaraju u metan, koji služi kao izvor energije, ugljikov dioksid i vodu uz prisustvo neiskorištene biomase i ostataka. Biorazgradivi materijali imaju sposobnost razgradnje u okolini u vremenskom periodu manjem od jedne godine, prirodnim biološkim procesima u netoksičnom tlu s određenim sadržajem ugljika, vode ili ugljikovog dioksida. Bitna svojstva, uz samu kemijsku strukturu, koja su zaslužna za omogućavanje biorazgradnje su molekulska masa, poroznost, elastičnost i sama morfologija (postojanost kristalnih i amorfni faza). Vanjski faktori bitni za biorazgradnju, odnosno rast mikroorganizama su temperatura, pH te izvori ugljika i dušika.

Anaerobna biorazgradnja materijala se odvija kroz nekoliko faza: aerobne, anaerone, anaerobne metanogenske nestabilne i anaerobne metanogenske stabilne faze.

Prvom fazom u prvih nekoliko dana se nakuplja vlaga te se uspostavljaju aerobni mikroorganizmi prilikom čega dolazi do bubrenja molekulske strukture, slabljenja polimera i brzog početka aerobne degradacije, pri čemu se kisik zamjenjuje s ugljikovim dioksidom.

Druga faza traje u vremenskom razdoblju od dva tjedna do 6 mjeseci u kojoj koncentracija kisika pada i počinje anaerobni proces uslijed koje mikroorganizmi razgrađuju velike polimere u jednostavne monomere enzimskim procesom. Vlažni monomeri miješaju se s aditivima te dolazi do daljnjeg bubrenja i otvaranja polimernih lanaca. Počinje proces acidogeneze kojom se jednostavni monomeri pretvaraju u masne kiseline, te nastaje ugljikov dioksid [15].

Treća faza razgradnje traje u intervalu od 6 do 18 mjeseci u kojoj mikroorganizmi i dalje rastu te razgrađuju polimerne lance i stvaraju sve veća molekulska mjesta. Započinje proces acetogeneze u kojem se masne kiseline pretvaraju u octenu kiselinu, ugljikov dioksid, čija se koncentracija postepeno smanjuje, i vodik, čija koncentracija u ovoj fazi raste.

Zadnja faza se odvija u velikom vremenskom intervalu od 1 do 5 godina te se u njoj odvija proces metanogeneze uslijed koje mikroorganizmi troše ostatke polimernog materijala, acetati se pretvaraju u metan i ugljikov dioksid, a vodik se troši [8, 15, 17, 27-29]. Ovakav način biorazgradnje je idealan za proces kompostiranja kojim bi se otpadni polimerni materijal pretvorio u metan koji je pogodan za energetski učinkovitu biotehnologiju.

Aerobna biorazgradnja se odvija na način kao i anaerobna no njenom završnom fazom ne nastaje metan već se sav nastali ugljik pretvara u ugljikov dioksid [28].

2.6. Kompostiranje

Biorazgradivi polimerni materijali se mogu reciklirati mehaničkim (koji se ističe svojom jednostavnošću) i organskim recikliranjem koje je pogodnije jer se uz mogućnost kompostiranja pomoću organskog otpada uz obogaćivanje tla ujedno i smanjuje količina odloženog polimernog otpada kao i cijena njezina uklanjanja.

Kompostiranje je kontrolirani proces biorazgradnje čvrste organske tvari koju provodi zajednica mikroorganizama u aerobnim uvjetima prilikom kojeg nastaje kompost (stabilan produkt koji ima uporabu kao dodatak organskih i mineralnih tvari tlu), ugljikov dioksid, amonijak, voda, biomasa te se stvara toplina. Proces kompostiranja se ukratko prikazuje jednadžbom (3):



Supstrati su najčešće biljnog (čiji je udio najveći), životinjskog ili mikrobiološkog (čiji udio čine manje frakcije svake mješavine) podrijetla. Kako je udio biljnih komponenti u supstratu najveći one su zasigurno i najrazličitije sastavom, a prema tome im je i razgradivost različita. Spojevi poput celuloze, pektina, laminarina, saharoze, DNA i RNA te klorofila i ostalih pigmenta su najjednostavniji po pitanju razgradnje, zatim ih slijedi škrob, čija je razgradnja dobra bilo da se radi o aerobnoj ili anaerobnoj razgradnji, i agar koji je pak otporan na razgradnju. Masnoće i voskovi, alkaloidi i tanini te hemiceluloza i lignin imaju izrazito promjenjivu razgradnju te su često vrlo otporni na nju [17].

Razgradnju složene strukture supstrata vrše mikroorganizmi, čija je aktivnost prisutna u pojedinim fazama kompostiranja, od kojih su dominantne bakterije dok se populacija gljivica postepeno smanjuje tijekom procesa. Ključni mikroorganizmi se osim u samim

supstratima nalaze i u njegovom okruženju te se na taj način osigurava potpuna provedba procesa.

Materijali pogodni za kompostiranje moraju imati visok stupanj biorazgradnje u određenom vremenskom razdoblju pri optimalnim uvjetima (temperaturi i vlazi) bez ikakvog štetnog utjecaja na sam proces ili kvalitetu nastalog komposta [17, 29-32].

Sam proces kompostiranja se dijeli u četiri faze: mezofilna, termofilna, faza hlađenja (druga mezofilna faza) i faza zrenja. Mezofilna se faza odvija na temperaturama od 25 do 40°C u kojoj se energetski bogati lako razgradivi spojevi razgrađuju aktivnošću primarnih razgrađivača (bakterija i gljivica). Ukoliko se na proces ne djeluje vanjskim mehaničkim utjecajima, razvijaju se i životinjske kulture, poput kompostnih crvića, stonoge i drugih kukaca, koji imaju katalitičko djelovanje u procesu kompostiranja. Ovisno o metodi kompostiranja ove životinjice imaju ili zanemariv ili iznimno značajan učinak. U početnoj fazi je broj mezofilnih organizama veći od broja termofilnih organizama, a sam porast temperature kojime se i prelazi u drugu fazu proizlazi od njihove metaboličke aktivnosti [29].

Termofilna se faza odvija na povišenim temperaturama od 35 do 65 °C te u njoj dolazi do porasta broja termofilnih mikroorganizama, koji gotovo u potpunosti zamjenjuju mezofilne mikroorganizme, te razgrađuju preostali lako razgradivi supstrat. Razgradnja je veoma brza te se ubrzava sve do postizanja temperature od 62 °C uslijed čega se aktivnost mikroorganizama smanjuje. Termofilne gljivice imaju optimalan rast i djelovanje na temperaturama od 35 do 55 °C, a termofilne bakterije i aktinobakterije ostaju aktivne i pri višim temperaturama. Iako se ova faza odvija do temperature 65°C, većina bakterija je uništena, temperatura može porasti i do 80 °C djelovanjem abiotičke egzotermne reakcije u kojoj aktivnost imaju jedino temperaturno stabilni enzimi aktinobakterija [31].

Kompost se dijeli na četiri zone dobro opskrbljene kisikom: vanjsku, koja je najhladnija, unutarnju, donju, koja ima visoku temperaturu, i gornju koja je najtoplija. Obzirom da temperature nisu u svim zonama jednake potrebno je redovito miješanje koje osigurava dovođenje svakog dijela supstrata u centrali dio gdje su temperature najviše. Termofilna je faza od iznimne važnosti, zbog održavanje dobre higijene, u kojoj se djelovanjem visoke temperature uništavaju patogeni organizmi, sjeme korova te ličinke kukaca te stvaraju antibiotici iz preostalih aktinobakterija. Navedena visoka temperatura termofilne faze je ujedno i njen glavni nedostatak jer je uništavanjem bakterija znatno otežana njihova ponovna aktivacija u sljedećoj fazi.

Faza hlađenja se još naziva i drugom mezofilnom fazom, a započinje padom temperature uslijed prestanka aktivnosti termofilnih mikroorganizama nakon što su iscrpili sav supstrat. Mezofilni mikroorganizmi koji su zaostali u supstratu iz preživjelih spora, širenjem iz mirkošupljina ili iz vanjske inokulacije se ponovno aktiviraju, no u ovoj je fazi dominantan broj organizama koji prerađuju škrob ili celuloze [30].

Posljednja faza procesa je faza zrenja tijekom koje se kvaliteta supstrata narušava, a sastav mikrobne zajednice se u potpunosti mijenja nekoliko puta, broj bakterija pada dok broj gljivica raste, a nastali produkti nisu daljnje razgradivi. Ovisno o sastavu supstrata i sustavu u kojemu se proces provodi određuje se vrijeme trajanja pojedine faze. Prvi stupanj zrelosti komposta se jednostavno određuje izgledom i mirisom komposta. Pokazatelj završetka procesa je ukoliko se u dubini ne mogu više prepoznati početne tvari i masa ima ujednačen

izgled, grumenasta je i tamne boje te više ne pokazuje karakteristike tvari u raspadanju uz popratan tipičan miris [17, 29-32].

2.6.1. Čimbenici koji utječu na proces kompostiranja

Obzirom da je kompostiranje kontrolirani proces u kojeg ulaze životinjske i biljne tvari s početnim omjerom ugljika i dušika između 25:1 i do 40:1, on je jedan od važnih parametara kojega treba poznavati. Temperatura procesa mora biti optimizirana kako bi osigurala biološku stabilizaciju i uklanjanje patoloških organizama, tj. proces se mora odvijati na 55 °C minimalno 14 dana te na 65 °C do 7 dana uz uvjet da ne prelazi 75 °C. Uz navedeno veliku ulogu u procesu ima i udio vlage, kisika, pH vrijednost, veličina čestica te sam broj i vrsta mikroorganizama koji omogućuju proces kompostiranja [29-32].

C:N omjer je od iznimne važnosti za rast mikroorganizama iz razloga što im je ugljik potreban za dobivanje energije, a dušik za sintezu proteina, te su mu idealne vrijednosti od 25:1 do 35:1. Ako je omjer u kompostu prevelik rast mikroorganizama je usporen što rezultira dobivanjem komposta osiromašenog dušikom i nemogućnosti obogaćivanja tla takvim kompostom, a ako je omjer prenizak dušik se gubi hlapljenjem amonijaka. Tijekom procesa omjer se kontinuirano smanjuje zbog biološke mineralizacije organskih ugljikovih spojeva i oslobađanja ugljikova dioksida a optimizacija se postiže dodavanjem biorazgradivog otpada koji povećava količine ugljika i dušika.

Udio vlage u supstratu je optimalan na vrijednostima od oko 50 – 60 %, a određen je fizikalnim svojstvom otpada, veličinom čestica te sustavom u kojem se provodi. Ukoliko je prenizak kompostna masa dehidrira čime se zaustavlja biološki proces i nastali produkt je fizički stabilan, ali biološki vrlo nestabilan. Previsok udio vlage u supstratu dovodi do smanjenja brzine razgradnje te smanjena prisutnosti kisika što rezultira anaerobnom razgradnjom [17, 29-32].

Kisik je od iznimne važnosti u procesu kompostiranja te je uvjetovan tehnologijom i sustavom provođenja procesa. Optimiranje udjela kisika, koji se smanjuje samim procesom zbog nastanka ugljikova dioksida, provodi se aeracijom koja može biti prirodna, pasivna ili prisilna. Idealan udio kisika u procesu je više od 10 %, a njegovim smanjivanjem se ograničava mikrobiološka aktivnost što rezultira stvaranjem anaerobnih uvjeta i nastanka metana. S druge strane ukoliko je udio prevelik smanjuje se mikrobiološka aktivnost izazvana isušivanjem kompostne mase.

Idealna **pH vrijednost** za nesmetan rad mikroorganizama je neutralna do slabo alkalna, odnosno vrijednosti od 6,5 do maksimalnih 8. Optimizacija pH vrijednosti se provodi dodavanjem lužnatih ili neutralnih supstrata ili regulacijom kiselosti dodavanjem anorganskih soli kao što su karbonati. Samim procesom pH vrijednost se mijenja, na početku je nešto niža zbog stvaranja organskih kiselina uslijed bakterijske razgradnje jednostavnih spojeva te je pogodna za aktivnost gljiva prisutnih u kompostu, a nadalje se povećava nastajanjem amonijaka u procesu.

Temperatura je vrlo bitan odlučujući faktor u svakom koraku procesa te je njezin utjecaj opisan u fazama kompostiranja; na početku procesa je ista kao i okolišna odnosno od 25 do 40 °C te se u termofilnoj fazi penje do 65 °C a nerijetko i preko 80 °C dok se

završetkom procesa kompostiranja postepeno smanjuje do početne vrijednosti. Kontroliranje temperature je mnogo lakše u zatvorenim sustavima nego u otvorenima, a provodi se jednostavnim mehaničkim miješanjem [17, 29-32].

Veličina čestica supstrata je optimalna ukoliko je od 4 do 7 cm. Usitnjavanjem prevelikih čestica se povećava ukupna površina te se na taj način proces kompostiranja ubrzava, a kako je okrupnjavanje čestica nemoguće potrebno je povećati poroznost supstrata dodavanjem krupnijih inertnih materijala čime se omogućuje prolazak kisika kroz kompostnu masu i izbjegava se razgradnja u anaerobnim uvjetima.

Mikrobiološka kultura, bez koje je cijeli proces nepostojan, uvelike ovisi o svim prethodno navedenim čimbenicima i osjetljiva je na svaku promjenu u procesu. Osim podjelom na bakterije i gljive, mikroorganizme možemo podijeliti i prema njihovoj temperaturnoj ovisnosti na mezofilne (20 – 45 °C) i termofilne (45 – 90 °C) mikroorganizme. Stanice gljiva su oblikovane u duge razgranate vlaknaste strukture koje prolaze kroz kompostnu masu i mijenjaju joj kemijska i fizikalna svojstva te stabiliziraju kompost tako što tvore manje nakupine čime se poboljšava propusnost i aeracija. Njihova postojanost u kompostu je iznimno bitna jer su upravo one odgovorne za razgradnju otpornih spojeva poput lignina i hemiceluloze. Populacija bakterija u procesu je znatno veća od gljiva, a najznačajnije za razgradnju su one koje pokazuju proteolitičku i celulolitičku aktivnost, te aktinomiceti koji se šire po kompostnoj masi u obliku hifa i stvaraju stabilne organske nakupine u krajnjim fazama procesa [17, 29-32].

2.6.2. Sustavi za kompostiranje

Sustavi u kojem se provodi kompostiranje mogu biti reaktorski odnosno zatvoreni i ne reaktorski odnosno otvoreni, a odabir sustava koji će biti korišten ovisi o vrsti i količini otpada, ekonomskoj isplativosti, raspoloživosti prostora te zahtjevima kvalitete konačnog produkta.

Otvoreni sustavi (slika 12.), su poželjni zbog svoje ekonomske isplativosti i jednostavnosti procesa, ne zahtijevaju velika ulaganja i imaju velik kapacitet. Glavni nedostaci otvorenog sustava su dugotrajnost procesa, nemogućnost kontroliranja vremenskih uvjeta, mogućnost samozapaljenja te emisija štetnih plinova i neugodnih mirisa. Izvedba sustava je moguća na dva načina: kompostiranje u stogu, koji je statičan te se povremeno razgrće kako bi se omogućila aeracija ili „windrow“ sustav s miješanjem, pasivnim aeriranjem ili aktivnim aeriranjem.



Slika 12. Primjer otvorenog sustava kompostiranja [33]

Zatvoreni sustavi (slika 13.) su nešto kompleksniji i ekonomski su nepovoljniji te imaju smanjen kapacitet, no sadrže sve prednosti kojima se otvoreni sustavi ne odlikuju. Proces je u potpunosti kontroliran i odvija se kontinuirano ili šaržno, te je samo vrijeme trajanja procesa znatno kraće, spriječen je i gubitak topline i isparavanje vode. Aeracija i ovlaživanje su automatizirani, temperatura je u potpunosti kontrolirana, a gubitak plinova je zanemariv. Zatvorene sustave nalazimo u horizontalnoj izvedbi kao zatvorene posude, prostore ili kontejnere s pokretnim dnom i u vertikalnoj izvedbi kao bioreaktore, rotirajuće bioreaktore i prenosive kontejnere [17, 29].



Slika 13. Primjeri zatvorenih sustava kompostiranja [34, 35]

2.6.3. Kinetika procesa kompostiranja

Svrha kompostiranja je, kao što smo već naveli, biorazgradivi organski otpad biološki pretvoriti u stabilan oblik. Kompostiranje spada u aerobni proces pretvorbe biološkog organskog otpada u stabilan biološki razgradivi otpad pomoću mikroorganizama uz razvoj topline. U procesu kompostiranja biološke organske tvari sudjeluju različite grupe mikroorganizama koji imaju određenu dinamiku izmjene mikrobne populacije [36, 37]. Kompostirati se mogu čvrste ili polučvrste tvari što kompostiranje izdvaja kao jedinstveni proces biološkog stabiliziranja organske tvari. Pri aerobnom kompostiranju biorazgradnja organske tvari odvija se uz prisutnost kisika, odnosno točnije zraka. Kao glavni produkti nastaju ugljikov dioksid, voda, toplina i kompost. Mnogobrojni su parametri koji utječu na proces kompostiranja i to na aerobno kompostiranje, od kojih treba istaknuti temperaturu, sadržaj vlage, sadržaj organske tvari, pH-vrijednost, omjer koncentracije O_2/CO_2 tzv. prozračivanje, omjer ugljika i dušika u supstratu (C/N), veličina čestica, itd. [38, 39]

Za proučavanje mehanizama kompostiranja te zbog kompleksnosti procesa, proces kompostiranja se promatra kao proces biološke razgradnje u čvrstom stanju [37, 39-41]. Za istraživanje kinetike kompostiranja te optimizaciju procesa kompostiranja odabiru se reaktorski sustavi i prateći kinetički modeli. Većina podataka može se dobiti odabirom laboratorijskih reaktora gdje se mnogi parametri procesa kompostiranja održavaju stalnim, odnosno održavaju unutar određenih granica kao što je temperatura, pH-vrijednost, sadržaj vlage kao i slobodan protok zraka [36].

Pomoću kinetičkog modela kao i kontroliranim procesnim parametrima može se predvidjeti stupanj razgradnje biološkog organskog otpada. Kinetika kompostiranja bitna je za dizajniranje i rad postrojenja za kompostiranje [40, 41]. Najjednostavniji matematički model s kojim se može opisati proces kompostiranja je kinetički model prvog reda dan jednadžbom:

$$\frac{dm}{dt} = -k \cdot m, \quad (4)$$

gdje je:

m – masa biorazgradive organske tvari, odnosno masa hlapive tvari, kg

k – konstanta brzine razgradnje, dan^{-1}

t – vrijeme, dani.

Konstanta brzine razgradnje biorazgradive organske tvari ovisna je o temperaturi. U literaturi je moguće pronaći različite modele kojima se opisuje vrijednost konstante brzine razgradnje [37]. U četvrtom poglavlju pokazat ćemo da ovaj model dobro opisuje naša mjerenja čak i ako pretpostavimo da konstanta k ne ovisi o temperaturi, tj. ako pretpostavimo da je to univerzalna konstanta našeg procesa. U tom slučaju jednadžba (4) ima eksplicitno rješenje dano formulom

$$m(t) = m_0 \cdot e^{-kt}, \quad (5)$$

gdje je m_0 početna masa hlapive tvari [36].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za pripremu polimernih mješavina korišten je polietilen niske gustoće (PE-LD), naziva DOW™ LDPE 780E proizvođača *The Dow Chemical Company*. Prema podacima proizvođača gustoća polimera iznosi $0,921 \text{ g/cm}^3$ uz MFI ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$) vrijednost od $0,25 \text{ g/10min}$. Termoplastični škrob (TPS) korišten kao punilo dobiven je plastificiranjem prirodnog pšeničnog škroba, izoliranog iz sorte Srpanjka darovane od strane Poljoprivrednog instituta Osijek (žetva 2008. godine). Kao plastifikator korišten je redestilirani glicerol, proizvođača Gram Mol.

3.2. Priprava termoplastičnog škroba

Prirodni pšenični škrob, u udjelu od 60 mas. %, plastificiran je procesom ekstruzije s udjelom od 40 mas. % redestiliranog glicerola te je dobiven termoplastični škrob (TPS). Postupak je proveden na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu Brabender 19/20 DN (slika 14.) pri uvjetima: puž konfiguracije 1:1, sapnica promjera 4 mm, na temperaturama od 100°C u prvoj i drugoj zoni zagrijavanja i 130°C u trećoj zoni pri brzini vrtnje puža od 40 o/min i brzinom dozirke od 15 o/min. Priprema TPS-a provedena je na Prehrambeno tehnološkom fakultetu Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek. Na slici 15. prikazana je fotografija prirodnog škroba kao i dobivene granule pripremljenog TPS-a.



Slika 14. Laboratorijski jednopužni ekstruder Brabender 19/20 DN



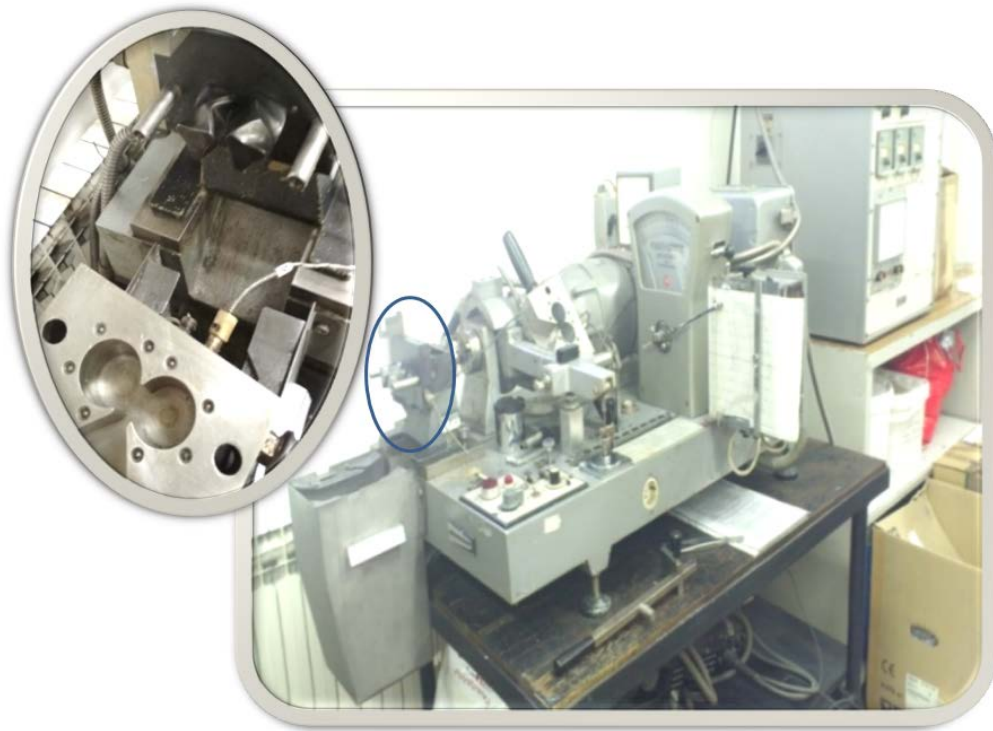
Slika 15. Fotografija prirodnog pšeničnog škroba (lijevo) i granule pripremljenog termoplastičnog pšeničnog škroba (desno)

3.3. Priprava polimernih PE-LD/TPS mješavina

Prije pripreme PE-LD/TPS mješavina, dobiveni termoplastični škrob sušen je na temperaturi od 105 °C u vremenskom periodu od 24 sata prije umješavanja u PE-LD. Uzorci pojedinog polimera su prvotno izvagani, a potom umiješani u laboratorijskoj gnjetilici Brabender (slika 16.) na temperaturi od 160 °C pri brzini od 60 o/min u vremenu od 9 minuta uz predgrijanje od 1 minute. Ukupna masa mješavine iznosila je 40 g, a udio TPS-a u mješavinama je iznosio od 10 do 50 mas. % (tablica 2). Priprema polimernih PE-LD/TPS mješavina provedena je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Tablica 2. Sastav polimernih PE-LD/TPS mješavina

Polimerne mješavine	PE-LD (w / %)	TPS (w / %)
PE-LD/10TPS	90	10
PE-LD/20TPS	80	20
PE-LD/30TPS	70	30
PE-LD/40TPS	60	40
PE-LD/50TPS	50	50



Slika 16. Brabender gnjetilica

Nakon umješavanja uzorci su usitnjeni ručno te prešani između dviju teflonskih podloga na laboratorijskoj hidrauličkoj preši Fortuna, Nizozemska (slika 17.a) kako bi se dobili tanki filmovi uzoraka za daljnja ispitivanja. Uzorci su prešani pri temperaturi od 150°C i tlaku od 25 kPa u vremenskom periodu od 5 minuta uz predgrijanje od 1 minute. Uzorci su hlađeni pod tlakom do sobne temperature te su izvađeni iz kalupa i dobiveni u obliku filma (slika 17.b). Uzorci su rezani na dimenzije 10 x 10 mm (debljina uzoraka cca 400 μm) kako bi se provela daljnja istraživanja (slika 18.).



a)

b)

Slika 17. a) Hidraulička preša Fortuna , b) uzorak nakon prešanja



Slika 18. Dobiveni uzorci polimernih PE-LD/TPS mješavina

3.4. Morfološka analiza polimernih PE-LD/TPS mješavina

3.4.1. Analiza svjetlosnim mikroskopom

Ispitivani uzorci PE-LD/TPS polimernih mješavina kao i čistih polimera, PE-LD i TPS, promatrani su prije i poslije procesa kompostiranja reflektirajućom svjetlošću na svjetlosnom mikroskopu Stereomicroscope SMZ-2T marke Nikon, Japan (slika 19.). Analiza uzoraka na svjetlosnom mikroskopu provedena je na Institutu za makromolekularnu kemiju, Prag, Republika Češka (*Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Science; Centers and Departments of Polymer Research*).



Slika 19. Svjetlosni mikroskop SMZ-2T Nikon, Japan [42]

3.4.2. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom

Morfološka struktura čistih i binarnih PE-LD/TPS mješavina istražena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan, VEGA 3, Brno, Češka (slika 20.). SEM analiza uzoraka provedena je prije i nakon procesa kompostiranja, skeniranjem vanjskih površina polimernih PE-LD/TPS mješavina. Svi ispitivani uzorci prekriveni su tankim slojem platine (vakuumski raspršivač SCD 050; Leica; Austrija) kako bi im se povećala električna

vodljivost i promatrani pod mikroskopom pri naponu ubrzanja 3 kV pomoću sekundarnog detektora elektrona. Analiza uzoraka na SEM-u provedena je na Institutu za makromolekularnu kemiju, Prag, Republika Češka (*Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Science; Centers and Departments of Polymer Research*).



Slika 20. Pretražni elektronski mikroskop MAIA3 (Tescan; Republika Češka) [43]

3.5. Biorazgradnja polimernih PE-LD/TPS mješavina procesom kompostiranja

Ispitivanje biorazgradnje materijala je provedeno u zatvorenom reaktoru (slika 21.) procesom kompostiranja (slika 22.) gdje je kao kompostni materijal korištena mješavina biootpada (B), kanalizacijskog aktivnog mulja (S) i sredstva za povećanje volumena, odnosno strukturnog materijala (BA). Biootpad se sastojao od: kora od banana, krumpira, jabuka, mrkve i limuna, ljuski od luka i jaja, kruha, cikle, naranče te kupusa a sakupljen je na zagrebačkoj tržnici Dolac. Lišće i granje sakupljeno u šumama Sljemena korišteno je kao sredstvo za povećanje volumena, odnosno strukturni materijal, da bi se postigla optimalna vlažnost i rastresitost smjese supstrata. Kanalizacijski mulj prikupljen je iz komunalnih otpadnih voda grada Vrgorca.

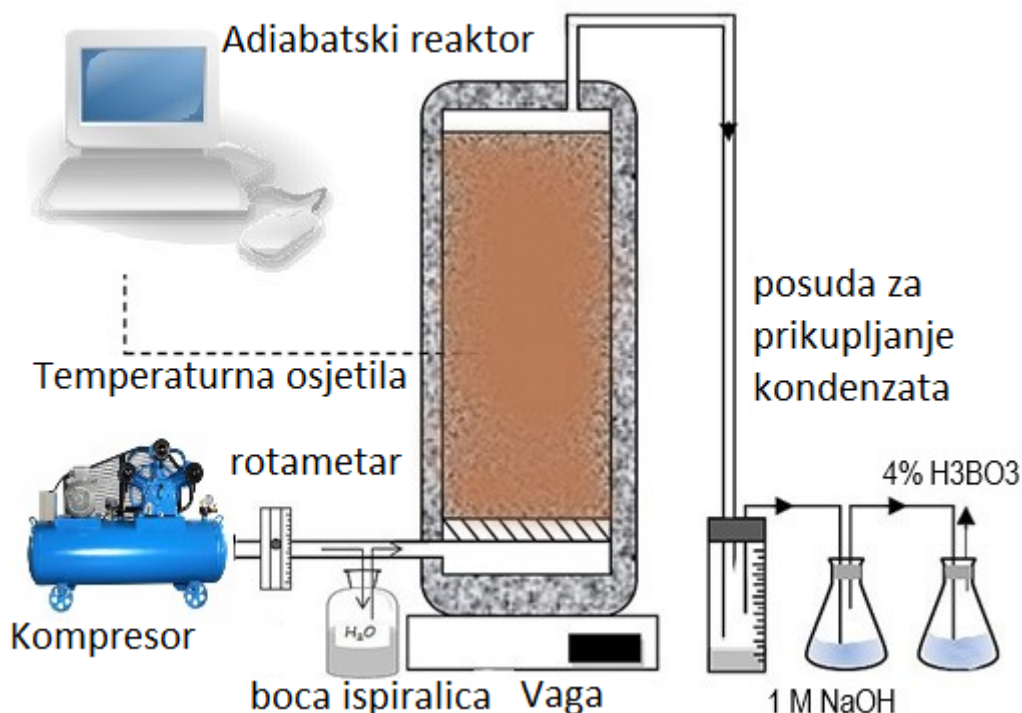
Proces kompostiranja proveden je u zatvorenom toplinski izoliranom cilindričnom reaktoru od nehrđajućeg čelika, visine 330 mm i promjera 212 mm te iskoristivog volumena (V_r) od 10 dm³ tijekom 16 dana. Kako bi se ispitala biorazgradnja pripremljenih mješavina, PE-LD/TPS mješavine te čisti TPS i PE-LD su dodani u materijal za kompostiranje. Protok zraka se kontrolirao mjeranjem protoka zraka, a zrak je bio upuhivan odzdo prema gore pomoću kompresora. Na dno reaktora postavljen je rešetkasti nosač koji je osiguravao

ravnomjeran protok zraka kroz kompostnu masu, a boca ispiralica kroz koju je prolazio upuhivani zrak osiguravala je kontinuirano ovlaživanje supstrata. Temperatura procesa se pratila svih 16 dana pomoću LabView-a, programa na računalu na koje je spojeno temperaturno osjetilo koje se nalazilo u sredini reaktora. Na izlazu iz reaktora skupljan je kondenzat te plinovi CO_2 i NH_3 koji su apsorbirani u 1 mol/L NaOH i 4 % H_3BO_3 . Reaktor se tijekom procesa nalazio na vagi kako bi se mogla očitavati promjena mase kompostne tvari. Uzorkovanje se provodilo kroz otvor na vrhu reaktora. Proces kompostiranja proveden je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije (FKIT), Sveučilišta u Zagrebu na Zavodu za Industrijsku ekologiju.



Slika 21. Fotografiska snimka reaktora za kompostiranje (FKIT)

Tijekom procesa kompostiranja uzimati su uzorci supstrata (kompostne mase) u određenom vremenu (na početku, te nakon 3, 7, 11 i 16 dana) te je napravljena fizikalno-kemijska i mikrobiološka karakterizacija supstrata prema Austrian standardu [44]. Parametri koji su određeni su sadržaj vlage, sadržaj suhe tvari, sadržaj hlapive krute tvari i pH vrijednost. Ostali parametri su određivani prema metodama: sadržaj dušika (% N) prema Kjeldahl metodi (FOSS KjeltecTM 2100), sadržaj CO_2 i NH_3 prema Kolthoffu i Sandelu [45] te ukupan broj mezofilnih i termofilnih mikroorganizama prema Bergey i Holtu (1994.) [46] i Briški (2012.) [47].



Slika 22. Shematski prikaz reaktora (zatvoreni sustav kompostiranja)

U nastavku je prikaz empirijskih izraza određivanja fizikalno-kemijski parametara prema kao i mikrobiološka karakterizacija supstrata.

➤ Određivanje sadržaja vlage i suhe tvari

Maseni udio suhe tvari, $w(ST)$, odnosno maseni udio vlage u uzorku, $w(H_2O)$ određeni su sušenjem uzorka pri 105 °C do konstantne mase. Iz razlike mase prije, $m(VT)$ i poslije sušenja, $m(ST)$ određena je masa vode odnosno maseni udio vlage u uzorku, te maseni udio suhe tvari, prema navedenim jednadžbama (6) i (7):

$$w(H_2O/\%) = \frac{m(VT) - m(ST)}{m(VT)} \cdot 100 \quad (\%) \quad (6)$$

$$w(ST) = 1 - w(H_2O) \quad (\%) \quad (7)$$

gdje je:

$w(H_2O)$ maseni udio vlage u uzorku

$m(VT)$ masa vlažnog uzorka, kg

$m(ST)$ masa suhog uzorka, kg

$w(ST)$ maseni udio suhe tvari u uzorku.

➤ Određivanje hlapive tvari i sadržaja ugljika

Uzorci nakon sušenja su spaljeni na plameniku u digestoru, a zatim žareni u mufolnoj peći pri 550 °C do konstantne mase. Maseni udio hlapive tvari u supstratu, $w(HT)$ izračunava se prema navedenom empirijskog izraza (8). Maseni udio ugljika dobiva se iz masenog udjela hlapive tvari prema empirijskom izrazu (9).

$$w(HT) = \frac{m(ST) - m(pepeo)}{m(ST)} \cdot 100 \quad (\%) \quad (8)$$

$$w(C) = \frac{w(HT)}{1,8} \quad (\%) \quad (9)$$

gdje je:

$w(HT)$ maseni udio hlapive tvari, kg kg^{-1}

$m(pepeo)$ masa uzorka nakon žarenja, odnosno masa pepela, kg

$w(C)$ maseni udio ugljika, %.

➤ Određivanje pH vrijednosti

Za određivanje pH vrijednost bilo je potrebno pripremiti otopinu uzorka. U Erlenmeyer tikvicu odvagano je 5 g uzorka i dodano 100 cm^3 deionizirane vode. Nakon 15 minuta miješanja na rotacijskoj tresilici uzorak je filtriran kroz naborani filter papir te je određena pH-vrijednost supstrata. U kondenzatu pH-vrijednost određene je izravnim uranjanjem elektrode uređajem za mjerenje pH-vrijednosti Multi 340i WTW.

➤ Određivanje koncentracije plinovitog amonijaka i ugljikovog dioksida

Plinoviti amonijak i ugljikov dioksid koji nastaju tijekom procesa kompostiranja apsorbirani su u 4 % H_3BO_3 s indikatorima (za amonijak), odnosno u 1 mol dm^{-3} NaOH (za ugljikov dioksid). Zatim su titrimetrijski s 0,1 mol dm^{-3} HCl za amonijak, te s 1 mol dm^{-3} HCl (uz dodatak fenoftaleina kao indikatora) za ugljikov dioksid određeni volumeni utrošene klorovodične kiseline iz čega je izračunata koncentracija plinovitog amonijaka i ugljikovog dioksida.

➤ Određivanje dušika po Kjeldahu

Nakon sušenja uzorka na zraku i usitnjavanja u tarioniku, odvagano je ~0,5 g uzoraka u epruvete. U epruvete dodano je 12 cm^3 H_2SO_4 i dvije tablete katalizatora te sve zajedno zagrijano u bloku za digestiju u periodu od 60 min pri temperaturi 420 °C. Pri završetku digestije i hlađenja u epruvete je dodano 75 cm^3 deionizirane vode. Epruvete i Erlenmeyer tikvice s 30 cm^3 H_3BO_3 u koju se uvodio dušik postavljene su u jedinicu za destilaciju.

Otopina je titrirana s $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl do promjene boje iz zelene u crvenu. Iz dobivenih podataka izračunat je udio dušika prema jednadžbi (10):

$$w(N) = \frac{(V(\text{HCl}, \text{uzorka}) - V(\text{HCl}, \text{sp})) \cdot c(\text{HCl}) \cdot 14,007}{m(\text{uzorka})} \cdot 100 \quad (\%) \quad (10)$$

gdje je:

w(N) maseni udio dušika, %

V(HCl,uzorak) utrošeni volumen za određeni uzorak, dm^3

V(HCl,sp) utrošeni volumen za slijepu probu, dm^3

c(HCl) koncentracija klorovodične kiseline, mol dm^{-3}

m(uzorka) masa uzorka u kojem je određivan udio dušika, kg.

➤ Mikrobiološka karakterizacija supstrata

Prije mikrobiološke analize bilo je potrebno odvagati 5 g uzorka u Erlenmeyer tikvicu u koju je dodano 100 cm^3 deionizirane vode. Suspenzija je miješana na rotacijskoj tresilici 15 minuta te iz suspenzije su priređivana decimalna razrjeđenja. Ukupan broj živih stanica bakterija i gljiva, CFU (Colony Forming Units), određivan je naciepljivanjem po 1 cm^3 dobro homogeniziranog originalnog uzorka ili određenog decimalnog razrjeđenja u Petrijeve zdjelice koje su zalivene hranjivim agarom odnosno sladnim agarom. Za uzgoj mezofilnih i termofilnih bakterija, odnosno gljiva, te *E. coli* i *Salmonelle sp.* korištene su različite podloge. Hranjivi agar je korišten za uzgoj bakterija, sladni agar za uzgoj gljiva, a Chromogenic Coliform Agar (CCA) i Xylose Lysine Desoxycholate Agar (XLD) za uzgoj *E. coli* odnosno *Salmonelle sp.* Petrijeve zdjelice za bakterije inkubirane su pri 37°C tijekom 24 do 48 h, dok su za uzgoj gljivica inkubirane pri 28°C tijekom 3 - 5 dana. Broj mikroorganizama određen je brojanjem izraslih kolonija i rezultat je izražen kao CFU cm^{-3} .

➤ Priprema polimernih mješavina za proces kompostiranja

Prije samog procesa kompostiranja pripremljene PE-LD/TPS polimerne mješavine su sušene u pećnici na 40°C tijekom 24 sata kako bi se dobila njihova početna masa (m_0). Nakon 16 dana procesa kompostiranja pažljivo je izvađen supstrat (slika 23.) iz reaktora te vrlo oprezno pretražen kako bi se pronašle polimerne PE-LD/TPS mješavine. Pronađene polimerne mješavine su temeljito očišćene i oprane s 70 % etanolom i destiliranom vodom te stavljeni u ventilirani prostor na sušenje, nakon čega im je izvagana konačna masa (m_f). Postotak gubitka mase ispitivanih uzoraka određen je prema jednadžbi (11):

$$\text{Gubitak mase} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (11)$$

Proces biorazgradnje je potvrđen je procjenom gubitka mase te analiziran promjenom morfologije uzoraka pomoću svjetlosnog mikroskopa (LM) kao i pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM).



a)



b)

Slika 23. a) Kompostna masa prije procesa kompostiranja i b) nakon procesa kompostiranja

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Fizikalno-kemijska analiza procesa kompostiranja

Proces kompostiranja proveden je u reaktorskom sustavu, adijabatskom reaktoru radnog volumena od 10 dm³ pri protoku zraka od 0,6 dm³min⁻¹ tijekom 16 dana (tablica 3.). Sam reaktorski sustav za provedbu procesa kompostiranja okolišno je prihvatljiv postupak jer ima mogućnost sprečavanja emisije štetnih plinova i procjednih voda u okoliš ako se pravilno vodi i kontrolira. Također, procesom kompostiranja nastaje produkt, humus, koji se daljnje može koristiti kao sredstvo za oplemenjivanje, odnosno obogaćivanje osiromašenih tala [40]. Na uspješnost procesa kompostiranja utječu različiti čimbenici, gdje se kao najvažniji izdvajaju fizikalno-kemijska svojstva supstrata, prisutnost različitih mikroorganizama kao i dobra opskrbljenost kisikom. U tablici 3. navedena su početna fizikalno-kemijska svojstva kompostne mase.

Tablica 3. Početna fizikalno-kemijska svojstva supstrata za proces kompostiranja

Fizikalno-kemijska svojstva	
V (reaktor) / dm ³	10
q _z / dm ³ min ⁻¹	0,6
pH - vrijednost / -	6,21
m (kompostne mase)/ kg	2,5
w (H ₂ O) / %	68
w(HT) / %	83
w (N) / %	3,05
Omjer C/N / -	16
<i>Escherichia coli</i> (CFU mL ⁻¹)	3,47x10 ⁴
<i>Salmonella</i> (CFU mL ⁻¹)	0
t / dani	16

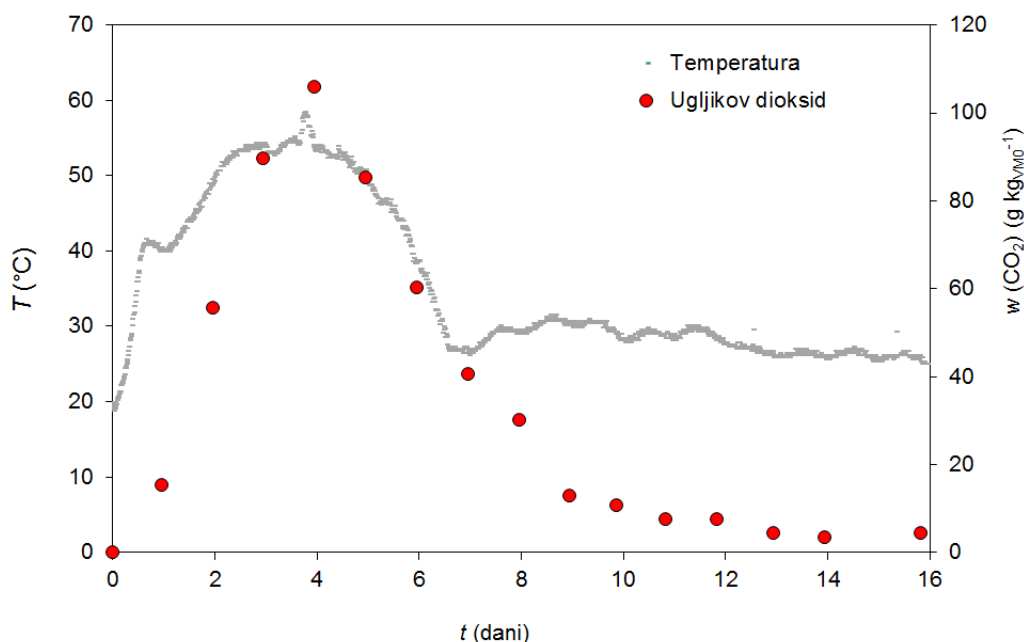
Iz tablice 3. vidljivo je da je pH vrijednost supstrata na početku procesa u neutralnom odnosno blago kiselom području što je postignuto miješanjem aktivnog mulja i biootpada koji imaju vrlo slična fizikalno-kemijska svojstva. Također je napravljeno miješanje aktivnog mulja i biootpada u ovom procesu kompostiranja jer se plastični otpad (polimerni materijal) vrlo često nalazi u biotpadu, a za potrebe cijepljenja mikroorganizama pogodan je aktivni mulj. Upravo postignuto područje pH-vrijednosti od neutralnog do blago kiselog odgovara idealnim, početnim uvjetima procesa kompostiranja. Općenito, aktivni mulj kao dio supstrata često ima veliki udio vlage, što nije pogodno za proces kompostiranja, te da bi se smanjila vlaga potrebna je dehidracija aktivnog mulja. Zbog visokog udjela vlage u aktivnom mulju i biotpadu dodao se strukturni materijal da bi se smanjila količina vlage na oko 60 %, odnosno da se postignu optimalni uvjeti za početak procesa kompostiranja. Veliki udio vlage uzrokuje sabijanje materijala, smanjuje zračni prostor unutar kompostne mase, dolazi do otežanog prolaza i prijenosa kisika, te može doći do stvaranja anaerobnih uvjeta, usporavanja procesa kompostiranja i nezadovoljavajuće kvalitete produkta, humusa. Također, veliki udio vlage

onemogućuje zagrijavanje supstrata zbog velikog toplinskog kapaciteta vode. Kao strukturni materijal koristilo se lišće, granje, slama, sijeno, ugljen i dr. Osim podešavanja vlažnosti supstrata strukturni materijal ima i ulogu podešavanja omjera masenih udjela ugljika i dušika (C/N) i pH-vrijednosti koje su itekako važni fizikalno-kemijski parametri za proces kompostiranja. Optimalni početni uvjeti za proces kompostiranja upravo su postignuti miješanjem aktivnog mulja, biootpada i strukturnog materijala.

Na slici 24. prikazana je promjena temperature kompostne mase u odnosu na razvijeni CO₂ tijekom 16 dana procesa kompostiranja. Važno je naglasiti da je praćenje temperatura procesa najvažniji fizikalno-kemijski parametar kojim se prikazuje učinkovitost provedbe procesa kompostiranja. Iz grafičkog prikaza (slika 24.) može se zaključiti da je došlo do uspješnog procesa kompostiranja jer je postignuta termofilna faza (vidljiv maksimum platoa na temperaturnoj krivulji). Na početku procesa kompostiranja temperatura je iznosila 19°C te je nakon samo 24 sata porasla na 41°C. Naredna 24 sata bilježi se eksponencijalni rast kada započinje termofilna faza te temperatura raste preko 50°C, postižući najvišu vrijednost od 58 °C. Termofilna faza trajala je punih četiri dana i u njoj dolazi do najintenzivnije razgradnje kompostne mase te je za očekivati da u ovoj fazi dolazi do razgradnje polimernih PE-LD/TPS mješavina. U prvoj mezofilnoj fazi dolazi do razgradnje jednostavnijih spojeva, dok se razgradnja složenijih spojeva, kao što su polimerne mješavine, očekuje upravo u termofilnoj fazi. Nakon četvrtog do sedmog dana bilježi se pad temperature te izmjerena temperatura u 7. danu iznosi 25°C nakon čega do desetog dana blago raste i doseže vrijednost 31°C. Nadalje temperatura se blago smanjuje sve do kraja procesa kompostiranja.

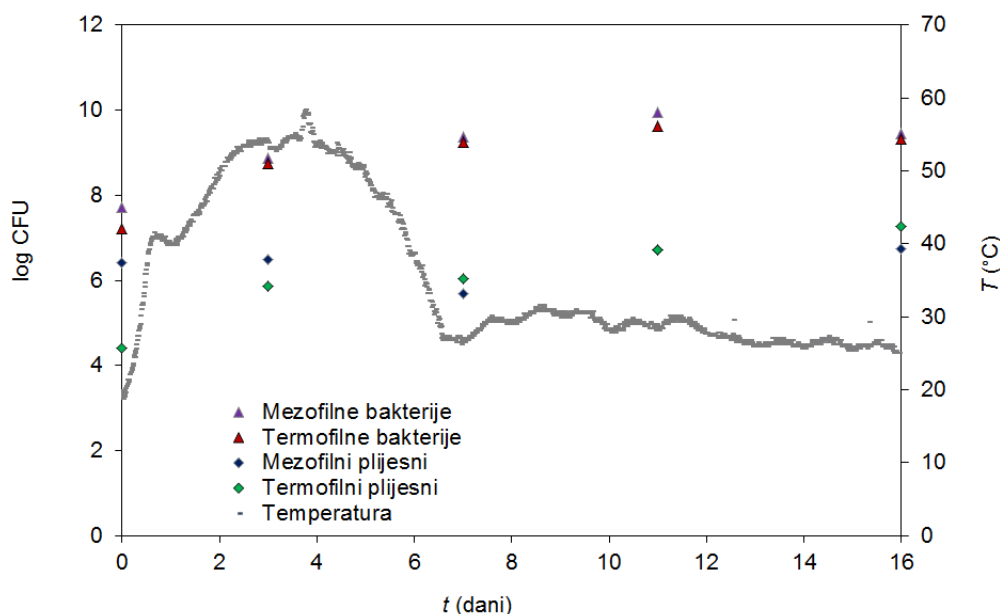
Upravo aktivnost pojedinih vrsta mikroorganizma uzrokuje razgradnju organskih frakcija i promjene temperature tijekom procesa. Mikrobiološkom razgradnjom supstrata oslobađa se toplina što dovodi do povećanja temperature i promjene broja i vrste mikroorganizama te dolazi do porasta temperature i oslobađanja CO₂. Porast temperature izravno je povezan s izraženijom biokemijskom aktivnosti termofilnih zajednica mikroorganizama, nakon čega u fazi hlađenja ponovno dolazi do aktivacije mezofilnih mikroorganizama.

Na slici 24. prikazana je i promjena koncentracije CO₂ koja se bilježi na samom izlazu iz reaktora. Vidljivo je da se krivulja CO₂ odnosno promjena koncentracije CO₂ slaže s temperaturnom krivuljom. Pri najintenzivnijoj razgradnji nastalo je najviše CO₂. Najveća koncentracija CO₂ nastala kao produkt mikrobne aktivnosti zabilježena je u termofilnoj fazi tijekom najintenzivnije razgradnje supstrata, te se prema tome pretpostavlja, kao što je već napomenuto, da se upravo u toj fazi i odvijala najveća razgradnja polimernih PE-LD/TPS mješavina.



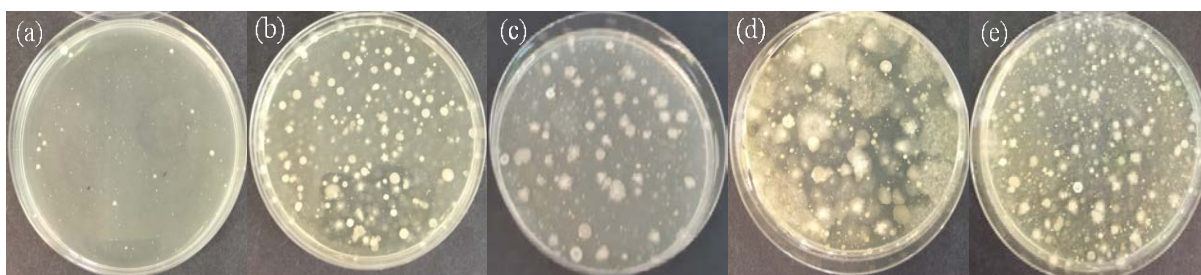
Slika 24. Promjena temperature i koncentracija razvijenog CO₂ tijekom procesa kompostiranja

Izmjenom mezofilne i termofilne faze procesa mijenjao se i broj mezofilnih i termofilnih mikroorganizama prikazanih na slici 25. Na početku procesa dominiraju mezofilne bakterije čiji rast traje do 11.–tog dana procesa nakon čega se bilježi njihovo smanjenje. Porastom temperature procesa raste i broj termofilnih bakterija čiji trend rasta prati ponašanje mezofilnih bakterija (slika 25.). Iz krivulje promjene koncentracije mikroorganizama moguće je primijetiti da u nultom danu broj mezofilnih bakterija iznosi oko $6,25 \times 10^7 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a u 3. i 7. danu uočava se eksponencijalni rast. Broj mezofilnih bakterija nastavlja rasti do 11. dana do maksimalne vrijednosti od $9,03 \times 10^9 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, dok se do završetka procesa kompostiranja uočava blago smanjenje broja mezofilnih bakterija na vrijednost $2,74 \times 10^9 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. Termofilne bakterije prate isti trend vrijednosti kao i mezofilne bakterije, gdje u nultom danu broj termofilnih bakterija iznosi $6,66 \times 10^3 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, dok se trećeg dana vidi eksponencijalni porast. U kompostnoj masi tijekom cijelog procesa kompostiranja uočena je prisutnost *Escherichia coli* dok *Salmonelle* sp. nije bilo, kao i na samom početku procesa kompostiranja (tablica 3.).

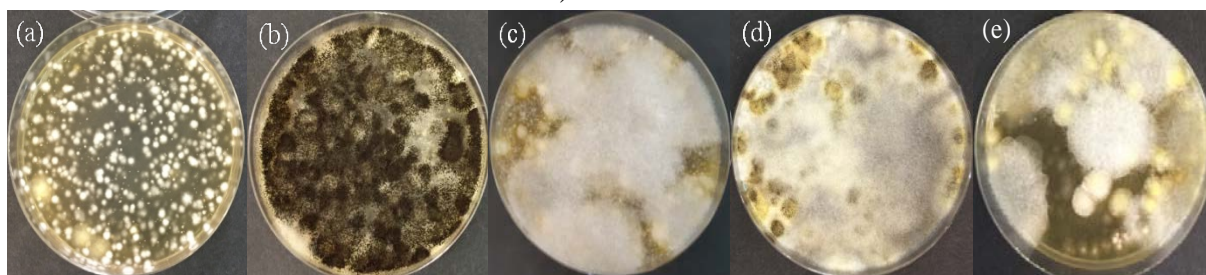


Slika 25. Promjena koncentracije mezofilnih i termofilnih mikroorganizama tijekom 16 dana procesa kompostiranja

Na slici 26. može se vidjeti kako se vrsta bakterija mijenja tijekom procesa kompostiranja, kroz dane procesa. Prema dosadašnjim istraživanjima na sličnim sustavima može se reći da su tijekom cijelog procesa kompostiranja bili prisutni rod *Bacillus* i rod *Pseudomonas* [41]. Tijekom procesa kompostiranja mijenja se i količina mezofilnih i termofilnih gljiva, što je također bitno za razgradnju polimernih PE-LD/TPS mješavina (slika. 27.). Na početku procesa kompostiranja broj mezofilnih gljiva bio je veći od termofilnih. Prevladavaju kvasci, što je tipično za početak procesa kompostiranja zbog niže pH vrijednosti koja pogoduje rastu kvasaca. Kako proces napreduje, povećava se broj termofilnih gljiva. Količina termofilnih i mezofilnih gljiva je jednaka i više manje ostaje konstantna do kraja procesa kompostiranja. Nadalje, na slici 27.b možemo primijetiti da 3. dan plijesni postaju dominantna vrsta gljiva. Svjetlosnom mikroskopijom može se odrediti prisutnost rodova *Aspergillus* i *Mucor* u materijalu za kompostiranje. Prema literaturi, rodovi *Aspergillus* i *Rhizopus* također imaju sposobnost razgradnje polimernih PE-LD/TPS mješavina [47]. Prisutnost *Salmonella* sp. nije uočena u materijalu za kompostiranje tijekom cijelog procesa kompostiranja, dok je prisutnost *Escherichia coli* uočena i na kraju procesa u brojkama znatno ispod dopuštenog praga [48].

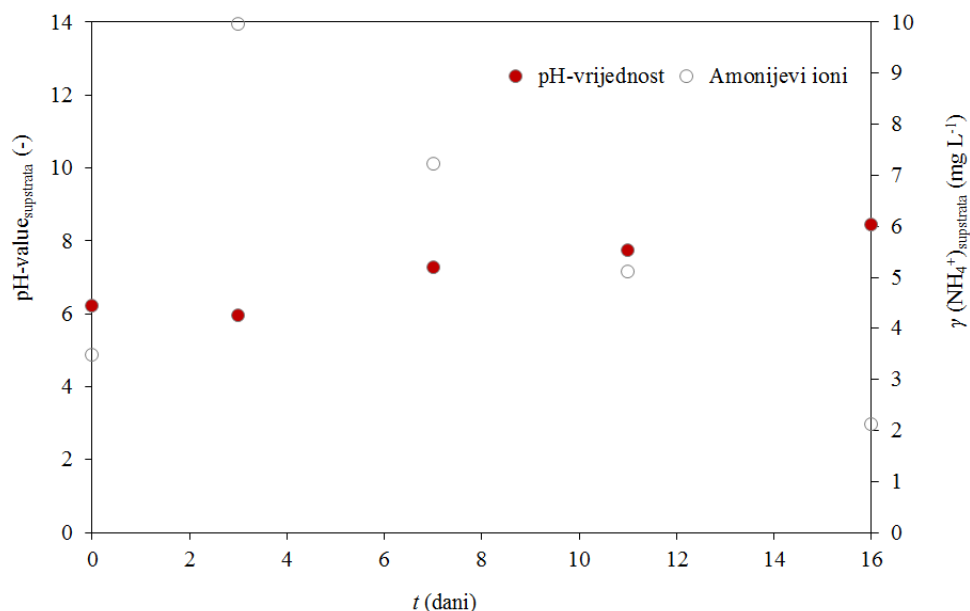


Slika 26. Promjena bakterija tijekom procesa kompostiranja na dan: a) 0., b) 3., c) 7., d) 11. i e) 16. dan



Slika 27. Promjena gljivica tijekom procesa kompostiranja na dan: a) 0., b) 3., c) 7., d) 11. I e) 16. dan

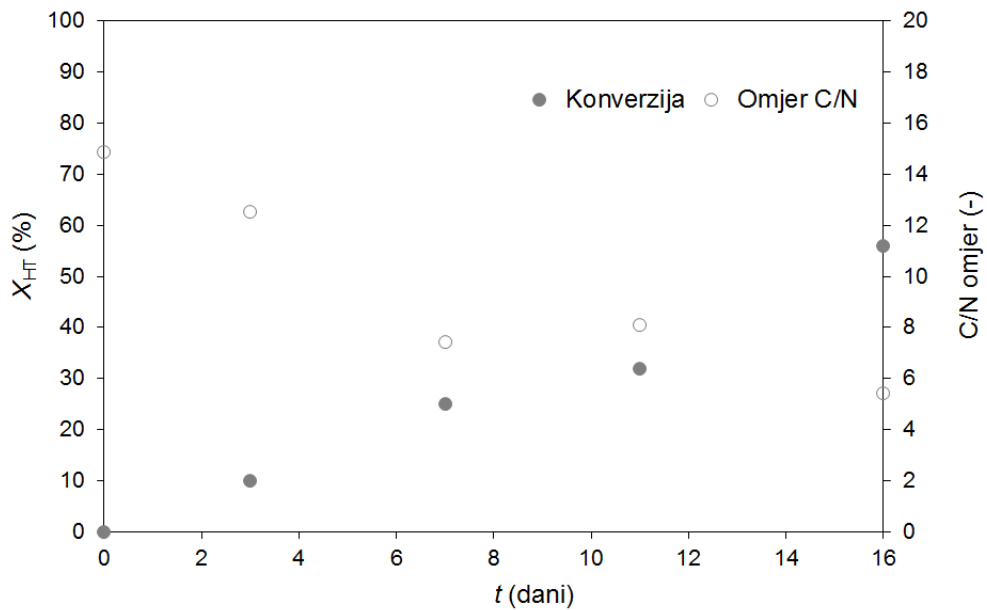
Na slici 28. prikazana je promjena pH-vrijednost kao i koncentracija amonijevih iona tijekom procesa kompostiranja. Na samom početku pH-vrijednost supstrata iznosila je 6,20, da bi se u trećem danu uočio pad pH-vrijednosti na 5,95 zbog stvaranja organskih kiselina kao međuprodukt tijekom razgradnje jednostavnih organskih spojeva, poput šećera, te je u konačnici pH-vrijednost porasla na 8,50 zbog stvaranja amonijevih iona u procesu.



Slika 28. Promjena pH vrijednosti supstrata i koncentracije amonijevi iona tijekom 16 dana procesa kompostiranja

Ostali važni fizikalno-kemijski parametri koji su praćeni tijekom procesa kompostiranja prikazani su u tablici 4. i to redom: sadržaj suhe tvari, sadržaj vlage, sadržaj hlapljive tvari, sadržaj dušika, sadržaj ugljika. Iz sadržaja ugljika i dušika izračunat je omjer masenih udjela ugljika i dušika (C/N) i grafički prikazan na slici 29. kao i konverzija hlapljive tvari tijekom 16 dana procesa kompostiranja. Poznato je da su u mikrobnim metabolizama uključene različite hranjive tvari koje sadrže osnovne elemente kao što su ugljik, dušik, kalij, fosfor kao i elemente u tragovima, magnezij, kobalt, i dr. No, najvažniji podatak o bilanci hranjivih tvari jest upravo omjer masenog udjela ugljika i dušika, odnosno omjer C/N. Može se primijetiti da se tijekom procesa kompostiranja kontinuirano smanjuje omjer C/N porastom konverzije hlapljive tvari koja predstavlja razgradnju organske tvari biorazgradivog otpada (slika 29.). Do pada vrijednosti omjera C/N dolazi zbog biološke mineralizacije organskih ugljikovih spojeva i oslobađanja CO₂.

Masa vlažnog uzorka, masa suhe tvari, masa hlapljive tvari kao i pripadajući maseni udjeli uz udio dušika i udio ugljika prikazani su u tablici 4. Maseni udio suhe tvari s vremenom raste tijekom procesa kompostiranja da bi na kraju procesa iznosio oko 30 %. Postoje neka odstupanja u 11 i 16 danu gdje je vidljivo smanjenje masenog udjela suhe tvari, što je zbog različitog uzorkovanja kompostne mase. Analogno navedenom, uočava se pad masenog udjela vode, što je i za očekivati s obzirom da kompostna masa postaje rahlja te se smanjuje kapacitet vezanja vode kako proces kompostiranja napreduje. Na samom početku procesa kompostiranja vlažnost je iznosila oko 67,96% da bi na kraju procesa čak nešto i porasla. Promatrajući maseni udio hlapljive tvari primjećuje se pad vrijednosti od početka do 7 dana, da bi nakon sedmog dana došlo do blagog porasta vrijednosti masenog udjela hlapljive tvari, no u konačnici u usporedbi s početnom vrijednosti bilježi se značaj pad. Vrijednosti se kreću od 82,97 % do 60,98 % udjela hlapljive tvari nakon 16 dana procesa kompostiranja. Tijekom procesa kompostiranja dolazi do blagog povećanja sadržaja dušika od vrijednosti 3,1 % na samom početku procesa do 6,3 % nakon 16 dana. Povećanje sadržaja dušika pripisuje se gubitku mase i mineralizaciji organske tvari. Također, moguće je primijetiti pad vrijednosti sadržaja ugljika tijekom procesa kompostiranja od vrijednosti 46,1 % do vrijednosti 33,8 %.



Slika 29. Promjena omjera C/N i konverzije hlapive tvari tijekom 16 dana procesa kompostiranja

Tablica 4. Fizikalno-kemijske karakteristike tijekom procesa kompostiranja

t /dani	m(ST) /kg	m(VT) /kg	m(HT) /kg	w(ST) /%	w(H ₂ O) /%	w(HT) /%	w(C) /%	w(N) /%
0	0,80	2,50	0,66	32,04	67,96	82,97	46,1	3,1
3	0,80	2,36	0,60	33,89	66,11	74,51	41,4	3,3
7	0,82	2,19	0,49	37,44	62,56	58,89	32,7	4,4
11	0,67	2,14	0,45	31,31	68,69	66,88	37,2	4,6
16	0,62	2,10	0,38	29,52	70,48	60,98	33,8	6,3

4.2. Kinetika procesa kompostiranja

Obzirom da sadržaj hlapive tvari predstavlja razgradnju organske tvari biorazgradivog otpada, ono je važan parametar pri optimizaciji procesa kompostiranja kroz kinetičke modele. Primjenom kinetičkih modela moguće je optimirati sam proces kompostiranja, što je važno pri dizajniranju i samom radu procesa kompostiranja.

Integracijom jednadžbe prikazane u teorijskom dijelu (jednadžba 4) te uz pretpostavku da je: $m(HT)=m(HT)_0$ u vremenu $t=0$, slijedi jednadžba (12):

$$\ln \frac{m(HT)}{m(HT)_0} = -k \cdot t \quad (12)$$

gdje je:

$m(HT)_0$ - masa hlapive tvari u kompostu na početku procesa kompostiranja

$m(HT)$ - masa hlapive tvari u kompostu u vremenu t .

Ako promatramo sadržaj hlapive tvari tijekom procesa kompostiranja ($m(HT)$ u tablici 4), ona odlično prati model dan jednadžbom (12). To potvrđujemo metodom najmanjih kvadrata. Metoda najmanjih kvadrata nastoji minimizirati izraz NV (neobjašnjenu varijancu), jednadžba (13):

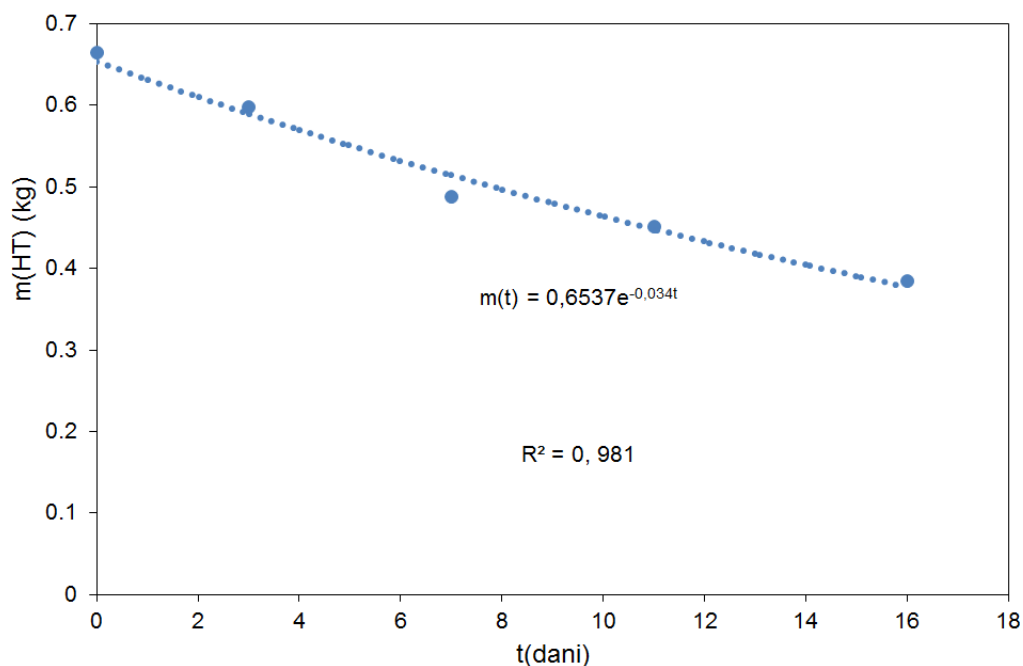
$$NV = (m(0) - 0.6645)^2 + (m(3) - 0.5984)^2 + (m(7) - 0.4877)^2 + (m(11) - 0.4508)^2 + (m(16) - 0.384)^2 \quad (13)$$

tj. sumu kvadrata odstupanja izmjerenih vrijednosti masa hlapive tvari od rješenja (5) modela (12).

Time ćemo ujedno maksimizirati izraz; jednadžba (14):

$$R^2 = 1 - \frac{NV}{Var} \quad (14)$$

gdje je Var totalna varijanca niza izmjerenih masa hlapive tvari, tj. suma kvadrata odstupanja tih masa od njihove srednje vrijednosti. Općenito se $R^2 \geq 0.9$ smatra dobrim modelom jer to znači da je 90 % varijance niza izmjerenih vrijednosti objašnjeno našim modelom. Rješenje ovog problema dobili smo uz pomoć programa MS Excel, kao što je prikazano na sljedećoj slici 30. Dobivena R^2 vrijednost je odlična (0.981), a ako dobivenu jednadžbu usporedimo s rješenjem (5) našeg modela, vidimo da je konstanta brzine razgradnje jednaka $k = 0.034$.



Slika 30. Ovisnost mase hlapive tvari o vremenu kompostiranja

4.3. Biorazgradnja polimernih PE-LD/TPS mješavina

Svi polimeri neovisno o porijeklu i strukturi su podložni razgradnji u odgovarajućim uvjetima, a kako velika količina PE-LD-a (najzastupljeniji ambalažni materijal) nažalost završava odbačena s biološkim otpadom nameće se potreba njegove razgradnje kako bi se spriječilo nagomilavanje nerazgradivog polimernog otpada. U ovom radu pripremljene su biorazgradive polimerne mješavine PE-LD/TPS različitog udjela TPS-a kako bi se dodatkom biorazgradivog termoplastičnog škroba potakla razgradnja široko zastupljenog, nerazgradivog polietilena niske gustoće i to procesom kompostiranja. Smanjenje molekulske mase navodi se kao ključni parametar pri razgradnji polimernih materijala, zbog formiranja manjih produkata tijekom procesa razgradnje. S druge strane, poznato je da se škrob razgrađuje gljivama i/ili bakterijama pod utjecajem enzimske aktivnosti mikroorganizama, što na kraju dovodi do stvaranja ugljikova dioksida, vode i šećera [49].

Da bi govorili o biorazgradivim polimernim PE-LD/TPS mješavinama, pratili smo promjenu mase, odnosno gubitak mase, prije i nakon procesa kompostiranja. Odnosno, na samom početku, nakon pripreme polimernih PE-LD/TPS mješavina, određena im je početna masa (m_0). Zatim, polimerne PE-LD/TPS mješavine stavljene su u kompostnu masu (biološki otpad) u proces kompostiranja koji je trajao 16 dana. Nakon provedenog procesa, uzorci su pronađeni unutar kompostne mase, dobro isprani, osušeni te izvagani (m_f) kako bi se odredio gubitak mase, te dobio uvid u biorazgradivost. Upravo, iz gubitka mase moguće je govoriti o biorazgradnji polimernih PE-LD/TPS mješavina. U tablici 5. prikazan je gubitak mase čistog PE-LD-a, kao i polimernih PE-LD/TPS mješavina tijekom procesa kompostiranja. Čisti PE-LD ne pokazuje gubitak mase nakon 16 dana provedenog procesa kompostiranja što ukazuje na nemogućnost njegove razgradnje, što je i očekivano obzirom da se radi o nerazgradivom

polimernom materijalu. Poznato je da je PE-LD nerazgradivi polimerni materijal, visoko otporan na biorazgradnju zbog svoje strukture dugih lanca s ugljik-ugljik vezama koje omogućuju visoku otpornost na hidrolizu i mikrobiološko djelovanje, tj. visoka molekulska masa te velika gustoća pakiranja lanaca PE-LD polimera otežavaju njegovu biorazgradnju [50]. Općenito, biorazgradnju polimernih materijala, ometaju i aditivi, antioksidansi i drugi stabilizatori koji se dodaju prilikom proizvodnje, odnosno nezaobilazan su dio materijala u uporabi, a mogu imati i toksično djelovanje na živi svijet [50].

Uzorak čistog TPS-a nije pronađen nakon 16 dana procesa kompostiranja, što ukazuje na njegovu potpunu razgradnju, te njegov gubitak mase nije niti prikazan u tablici 5. TPS zbog svoje amorfne strukture te hidrofilnog karaktera olakšava prodor mikroorganizama u svoju strukturu, i glavni je izvor hrane za mikroorganizme, koji svojom enzimskom aktivnošću u potpunosti razgrađuju TPS. Polimerna PE-LD/10TPS mješavina pokazuje neznatni gubitak mase nakon 16 dana procesa kompostiranja. Zbog kratkog perioda procesa kompostiranja od samo 16 dana, te malog udjela dodanog TPS-a nije došlo do značajnog gubitka mase. Još uvijek je veliki udio nerazgradivog PE-LD-a koji je onemogućio razgradnju. Pri većem udjelu dodanog termoplastičnog polimera u PE-LD/TPS polimerne mješavine vidljiv je i veći gubitak mase. Kod polimernih mješavina s udjelom TPS-a većim od 30 mas. % dolazi do većeg gubitka mase što ukazuje da se biorazgradnja započela i unutar polimerne mješavine, a ne samo na njenoj površini (slike od 42. do 44.).

Polimerne mješavine koje sadrže 20, 30, 40 i 50 mas. % TPS-a pokazale su gubitak mase od 1,29, 1,53, 7,44 i 13,47 %. Vidljivo je da tek udio TPS-a od 40 i 50 mas. % pokazuje značajniju promjenu mase, odnosno gubitak mase nakon procesa kompostiranja. Veći sadržaj TPS-a pojačava kinetiku razgradnje, te dolazi do biorazgradnje polimernih mješavina. TPS zbog hidrofilnog karaktera, upija i zadržava vlagu iz kompostne mase što pridonosi razgradnji polimernih mješavina. Veći udio TPS-a u polimernoj mješavini, pridonosi većem udjelu upijanja vlage što pogoduje mikroorganizmima te dolazi do ubrzavanja razgradnje.

Tablica 5. Promjena mase polimernih PE-LD/TPS mješavina procesom kompostiranja

Polimerne mješavine	m_0/g	m_t/g	gubitak mase (%)
PE-LD	0,1201	0,1201	0,00
PE-LD/10TPS	0,1850	0,1849	0,05
PE-LD/20TPS	0,0926	0,9140	1,29
PE-LD/30TPS	0,1114	0,1097	1,53
PE-LD/40TPS	0,1049	0,0971	7,44
PE-LD/50TPS	0,0876	0,0758	13,47

Hidrofilni karakter termoplastičnog škroba omogućuje lako upijanje vlage, a vlažnost je nužna za sve žive organizme pa tako i za mikroorganizme koji su odgovorni za biorazgradnju u procesu kompostiranja [51]. Gubitak mase, kao mjera biorazgradnje materijala se povećava s većim udjelom TPS-a iz razloga što veći udio TPS-a omogućava više

hranjive podloge za rast i prodiranje mikroorganizama u strukturu polimernih mješavina koju onda određeni enzimi mikroorganizama razgrađuju. Za očekivati je da će se prvotno, i brže razgraditi TPS unutar polimerne PE-LD/TPS mješavine što će omogućiti lakši prodor mikroorganizmima drugim komponentama unutar polimerne mješavine kao i njihov brži rast. TPS postaje svojevrsna hrana, odnosno izvor ugljika za mikroorganizme, te time dolazi do ubrzavanja biorazgradnje drugih komponenata unutar mješavine, odnosno PE-LD-a u ovom ispitivanju.

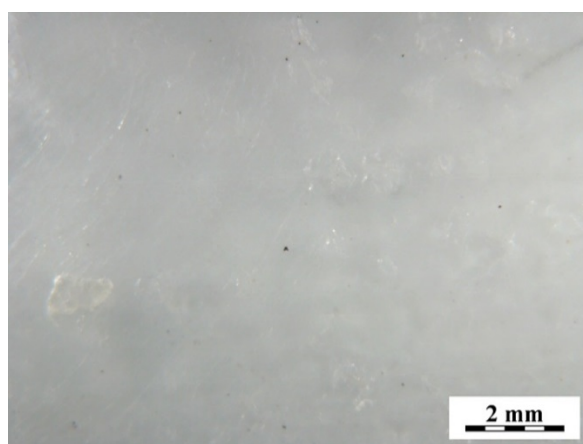
TPS se prvotno i brže razgrađuje unutar polimerne mješavine ostavljajući za sobom prazna mjesta unutar strukture, povećava poroznost strukture i time je olakšan pristup mikroorganizmima drugim komponentama potičući njihovu razgradnju. Uklanjanjem TPS-a, odnosno razgradnjom TPS-a PE-LD matrica u polimernoj PE-LD/TPS mješavini gubi svoju kompaktnu strukturu i integritet te se mikroorganizmima omogućava daljnje prodiranje i time se potiče i ubrzava proces biorazgradnje PE-LD-a unutar polimerne mješavine. Dodavanjem hidrofilnog TPS-a hidrofobnom PE-LD-u znatno se povećava hidrofilnost mješavine koja je bitan faktor u procesu biorazgradnje. Za razgradnju TPS-a odgovorna su dva enzima kojeg izlučuju mikroorganizmi, esteraza koja cijepa estersku vezu oslobađajući ftalnu kiselinu i škrob, dok amilaza djeluje na škrob proizvodeći reducirajuće šećere [52].

4.4. Morfološka analiza polimernih PE-LD/TPS mješavina**4.4.1. Analiza svjetlosnim mikroskopom**

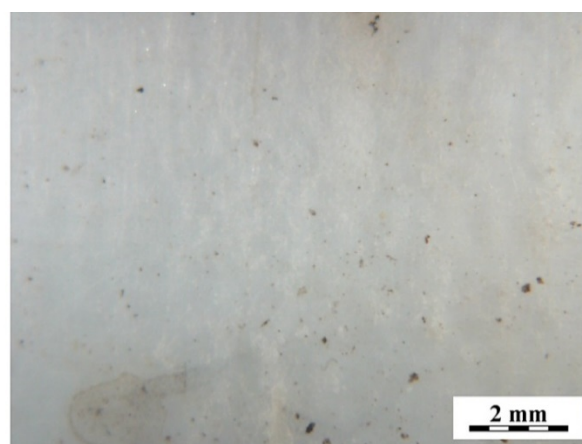
Morfologija ispitivanih uzoraka polimernih PE-LD/TPS mješavina kao i čistih uzoraka PE-LD i TPS-a prije i poslije procesa kompostiranja praćena je svjetlosnim mikroskopom (LM) kao i elektronskim pretražnim mikroskopom (dobivene SEM mikrofotografije). Na fotografijama (slika 31. do 37.) dobivenih svjetlosnim mikroskopom prikazana je mikrostruktura polimernih PE-LD/TPS mješavina kao i struktura čistog TPS-a i PE-LD-a prije i nakon procesa kompostiranja.



Slika 31. Mikrostruktura čistog TPS-a prije kompostiranja

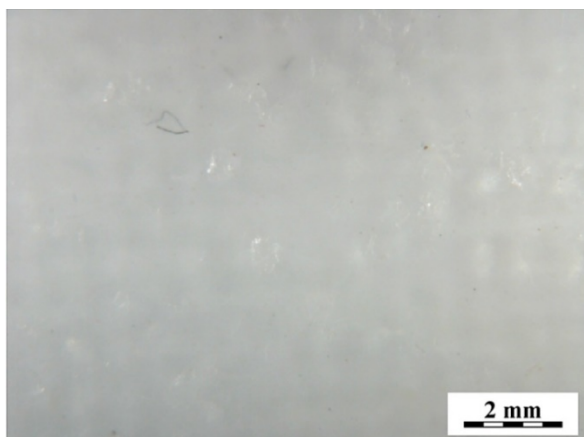


a)

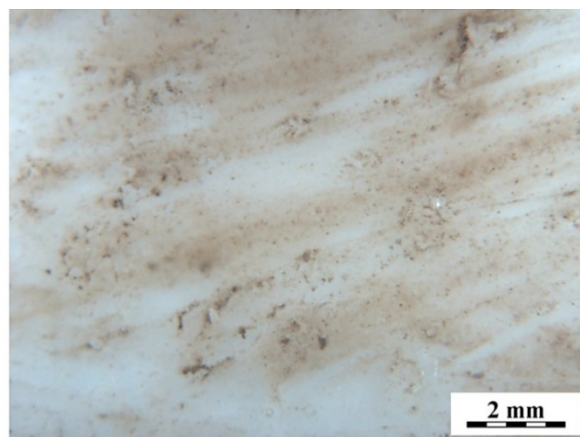


b)

Slika 32. Mikrostruktura čistog PE-LD-a;
a) prije i b) poslije kompostiranja



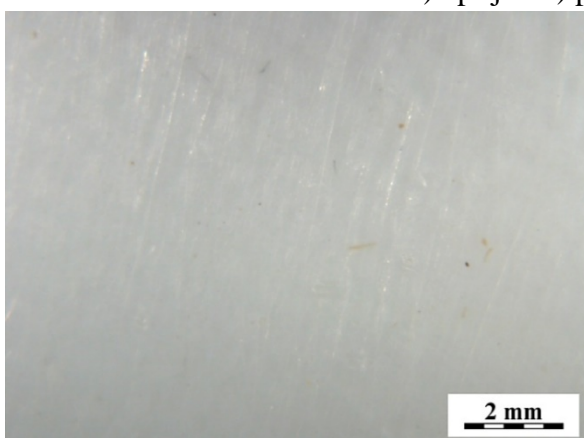
a)



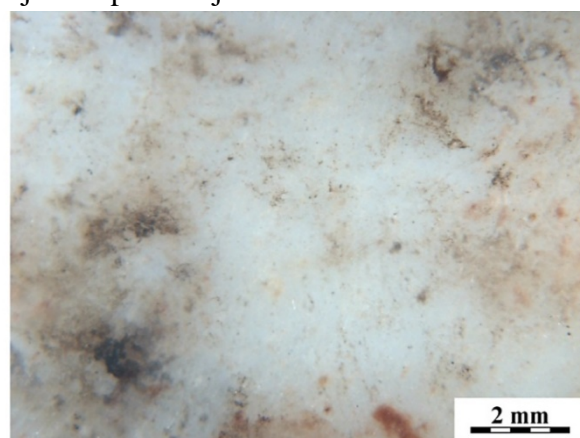
b)

Slika 33. Mikrostruktura polimerne PE-LD/10TPS mješavine

a) prije i b) poslije kompostiranja



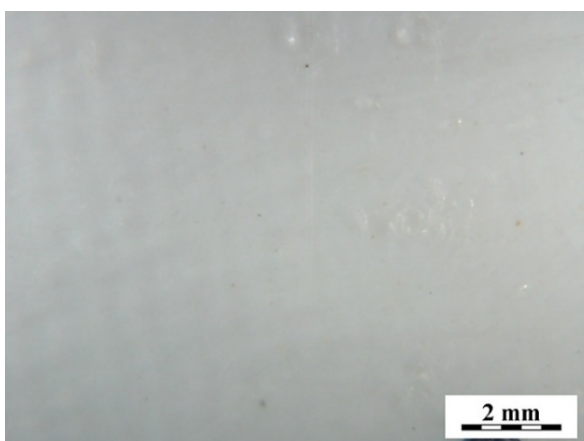
a)



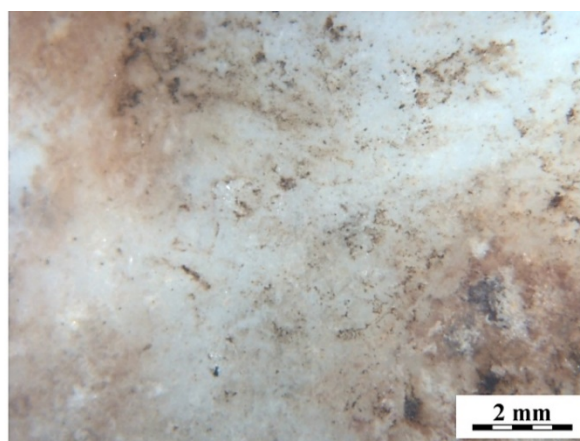
b)

Slika 34. Mikrostruktura polimerne PE-LD/20TPS mješavine

a) prije i b) poslije kompostiranja



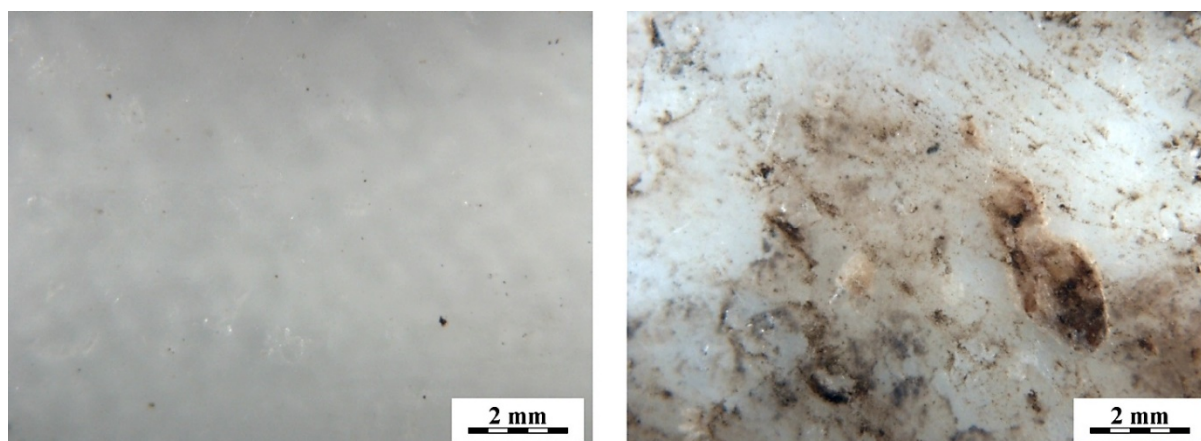
a)



b)

Slika 35. Mikrostruktura polimerne PE-LD/30TPS mješavine

a) prije i b) poslije kompostiranja

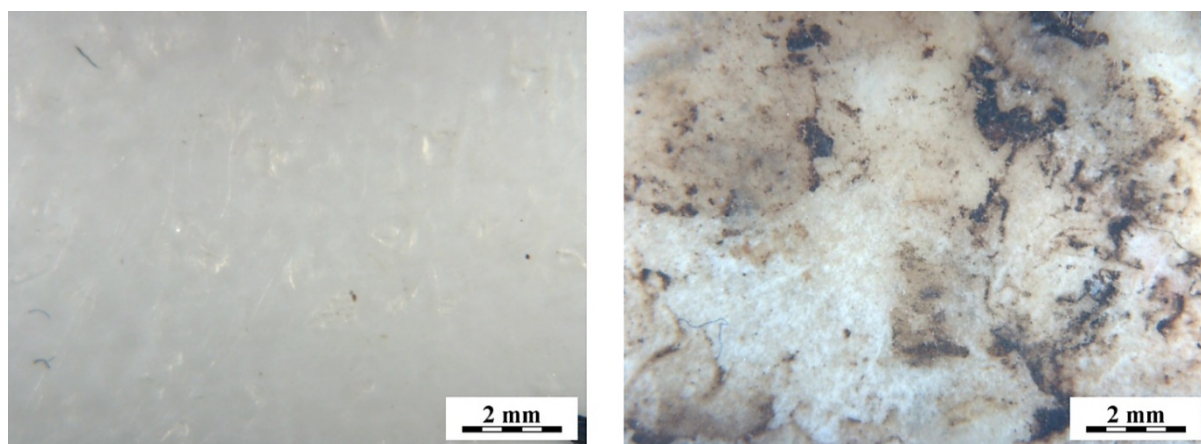


a)

b)

Slika 36. Mikrostruktura polimerne PE-LD/40TPS mješavine

a) prije i b) poslije kompostiranja



a)

b)

Slika 37. Mikrostruktura polimerne PE-LD/50TPS mješavine

a) prije i b) poslije kompostiranja

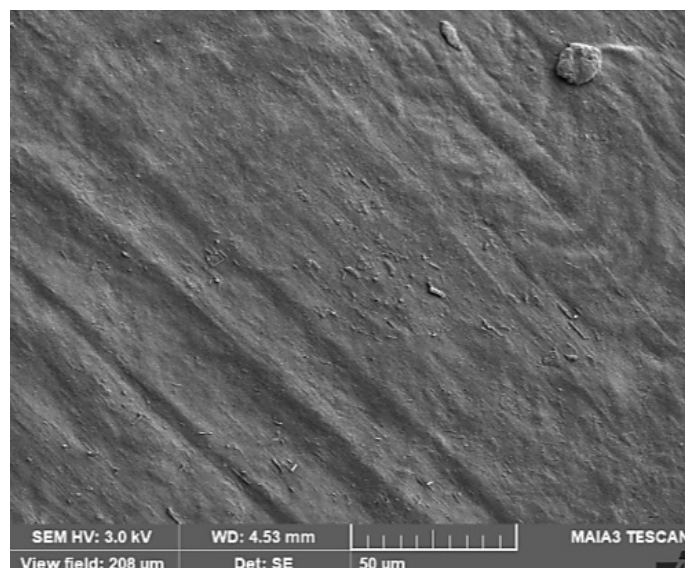
Na prikazanim fotografijama polimernih PE-LD/TPS mješavina kao i kod čistog PE-LD-a i TPS-a prije procesa kompostiranja vidljiva je glatka, potpuno svijetla struktura koja može ukazivati na potpunu mješljivost i dobru homogenost polimernih PE-LD/TPS mješavina (slike od 33. do 37.). Pri većem udjelu dodanog TPS-a, od 30 mas. % moguće je razaznati bijela područja koja mogu ukazivati na nakupljanje čestica škroba unutar matrice polietilena. Škrob ima tendenciju aglomeracije zbog hidrofilnog karaktera u usporedbi s polietilenom koji ima izraziti hidrofobni karakter. Također, zbog snažnih intermolekularnih veza unutar molekula škroba dovodi do aglomeracije škroba unutar matrice. Bolji uvid u mješljivost i stvaranje homogene strukture dati će analiza SEM mikrofotografija prikazana u nastavku (slike od 38. do 44.).

Fotografije dobivene svjetlosnim mikroskopom jasno ukazuju na promjene polimernih PE-LD/TPS mješavina nakon procesa kompostiranja. Jasno je vidljiva promjena boje na površini uzoraka s jače izraženim tamnim područjima koji ukazuju na razgradnju površine polimernih mješavina. Pri većem udjelu dodanog TPS-a na površini su izraženija mjesta početka razgradnje. Čisti polietilen ne pokazuje nikakve značajne promjene nakon

procesa kompostiranja (slika 32.), što je u skladu i s rezultatima gubitka mase (tablica 5.). Površina polietilena ostaje glatka, homogena bez naznaka moguće razgradnje, što ukazuje da nije napadnut mikroorganizmima tijekom procesa kompostiranja. Već dodatak 10 mas. % TPS-a dovodi do vidljivije promjene površine uzorka (slika 33.). Primijećene su oštro izražene smeđe linije na površini uzorka koje povećavaju intenzitet s većim udjelom dodanog termoplastičnog škroba. Dodatkom 30 mas. % TPS-a (slika 35.) na površini uzorka nakon procesa kompostiranja uočava se formiranje crnih otoka koji ukazuju na moguću razgradnju i nakupljanje mikroorganizama. Za očekivati je da je napad mikroorganizama u dijelovima uzorka gdje se nalazi termoplastični škrob, jer je on dobar izvor hrane za mikroorganizme, odnosno izvor ugljika potreban za rast mikroorganizama. Najveća promjena površine snimljena svjetlosnim mikroskopom vidljiva je kod uzorka PE-LD/50TPS (slika 37.) gdje su izraženiji, širi i dominantniji crni otoci na površini uzorka, koji ukazuju na rast mikroorganizama, što je i za očekivati zbog većeg udjela biorazgradivog TPS-a. Navedeno je u korelaciji s gubitkom mase (tablica 5.) gdje je najveća promjena mase dobivena, upravo, kod polimerne PE-LD/50TPS mješavine, zbog većeg udjela dodanog TPS-a (slika 37.).

4.4.2. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom

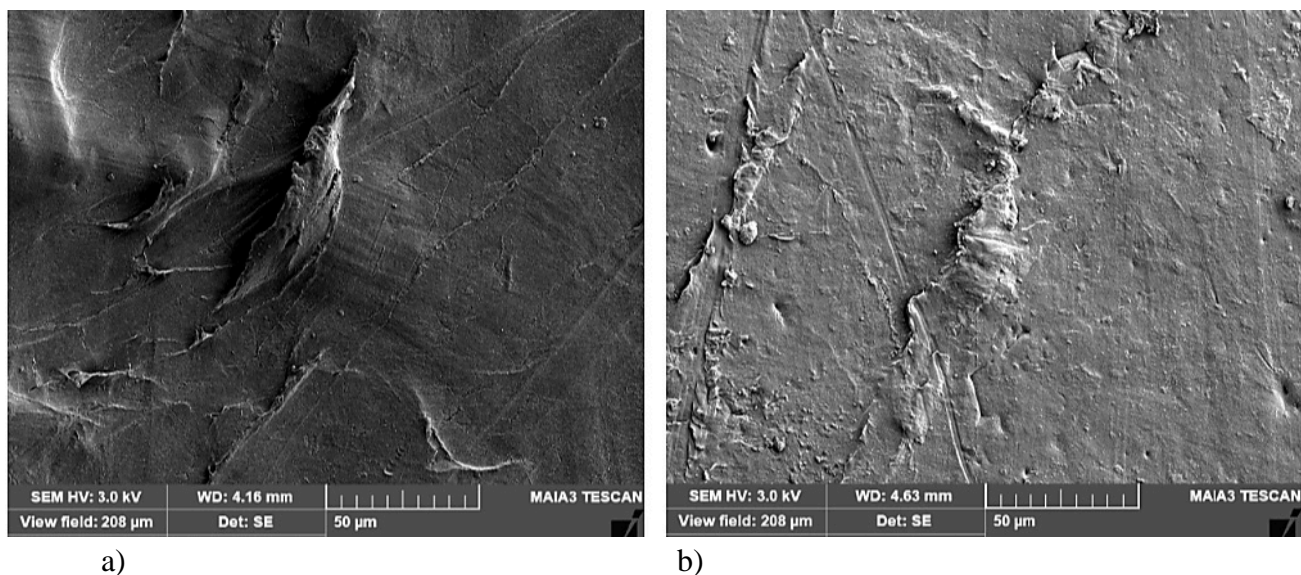
Na SEM mikrofotografijama (slika od 38. do 44.) prikazana je površinska mikrostruktura promatrana pretražnim elektronskim mikroskopom čistog TPS-a, PE-LD-a kao i polimernih PE-LD/TPS mješavina u različitim omjerima prije i nakon procesa kompostiranja.



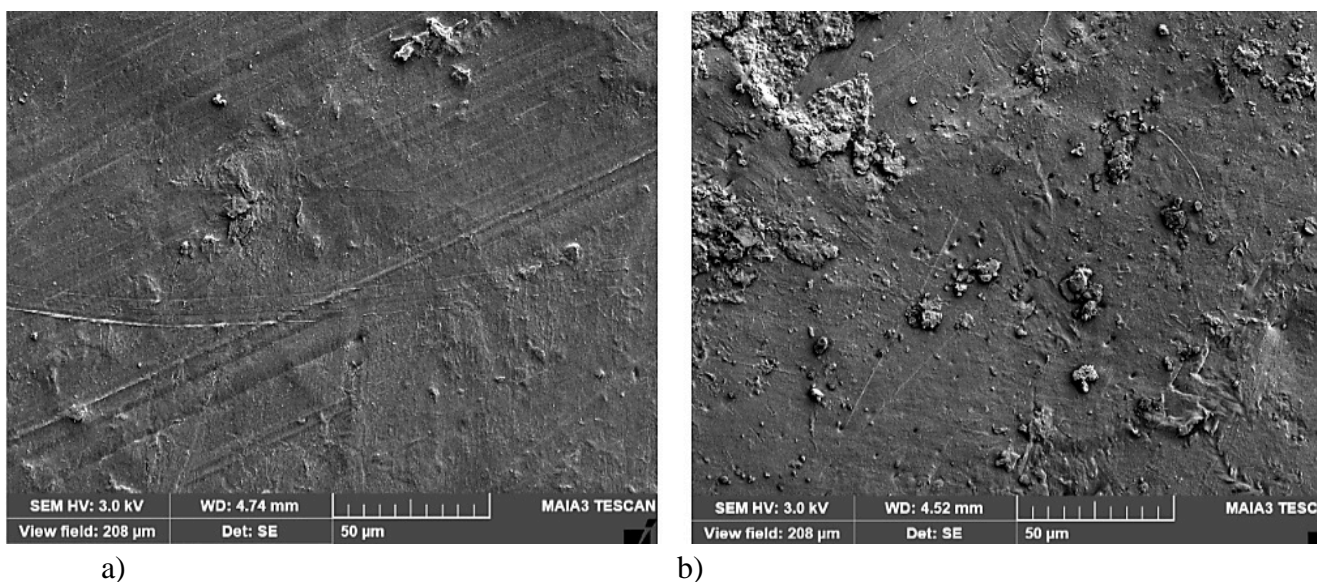
Slika 38. SEM mikrofotografija čistog TPS-a prije kompostiranja

Iz SEM mikrofotografije TPS-a jasno se vidi da su se plastifikacijom škroba sve čestice otopile i stvorile homogenu strukturu (slika 38.). Vidljiva je formirana, glatka jednolična struktura TPS-a. Nakon procesa kompostiranja, uzorak TPS nije pronađen, stoga nije niti snimljen SEM mikroskopom, te zaključujemo da se TPS u potpunosti razgradio.

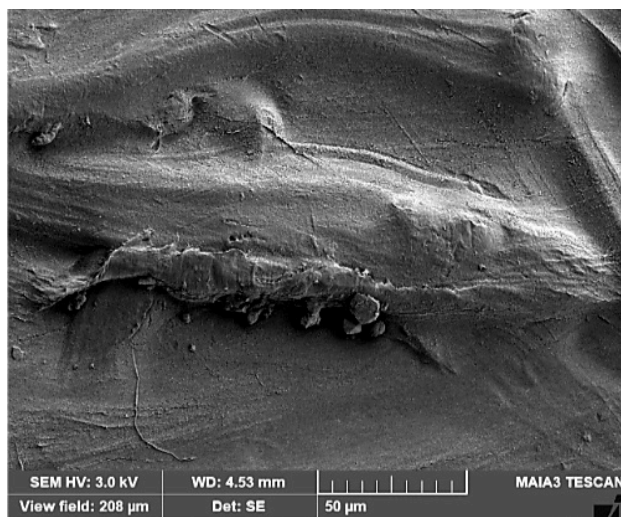
SEM mikrofotografija čistog PE-LD, također, pokazuje glatku, vlaknastu strukturu što ukazuje na prisutnost plastične deformacije koja karakterizira polietilen (slika 39.). Nakon procesa kompostiranja gotovo da i nema vidljivih promjena, poneka raspucala brazda na samoj površini uzorka, koja se može pripisati vrlo tankom uzorku PE-LD-a koji je 16 dana bio u kompostnoj masi, što je u korelaciji sa svim prethodno prikazanim rezultatima (tablica 5., slika 32.).



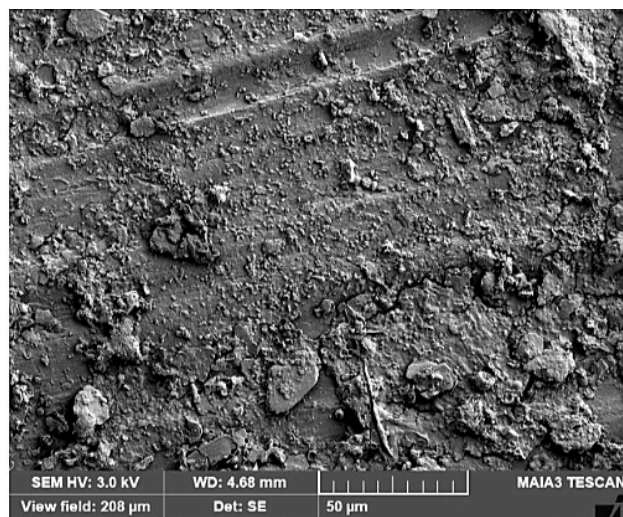
Slika 39. SEM mikrofotografije čistog PE-LD-a; a) prije i b) poslije procesa kompostiranja



Slika 40. SEM mikrofotografije polimerne PE-LD/10 TPS mješavine; a) prije i b) poslije procesa kompostiranja

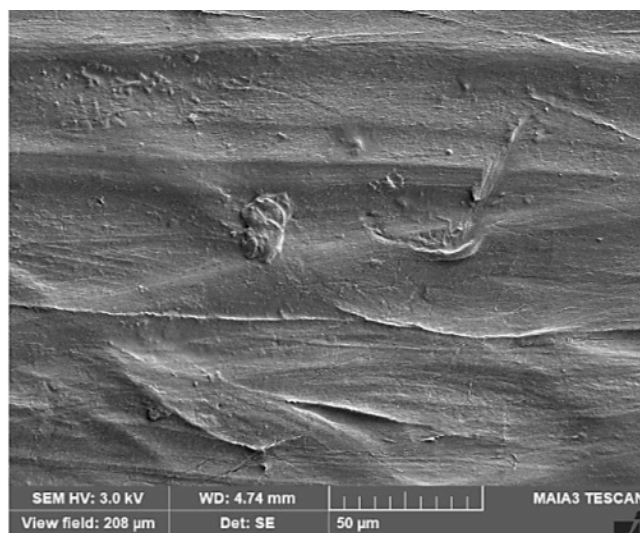


a)

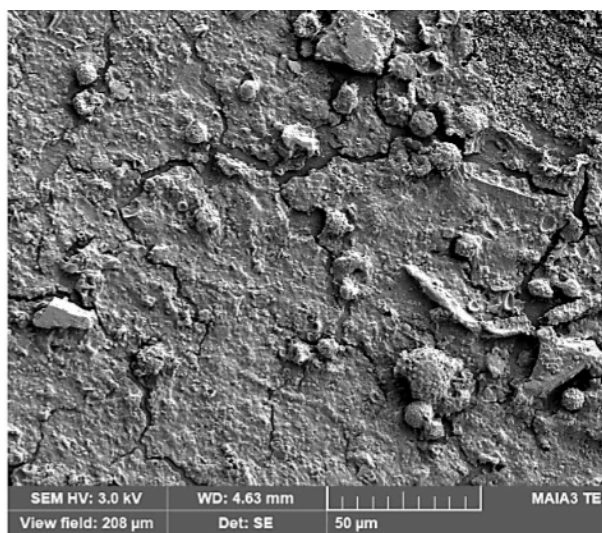


b)

Slika 41. SEM mikrofotografije polimerne PE-LD/20 TPS mješavine;
a) prije i b) poslije procesa kompostiranja

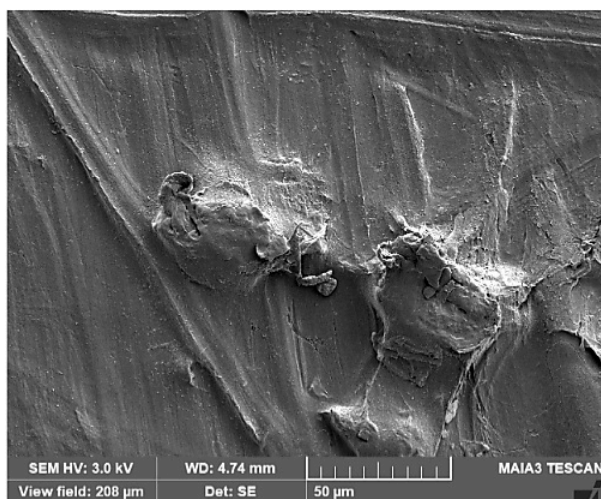


a)

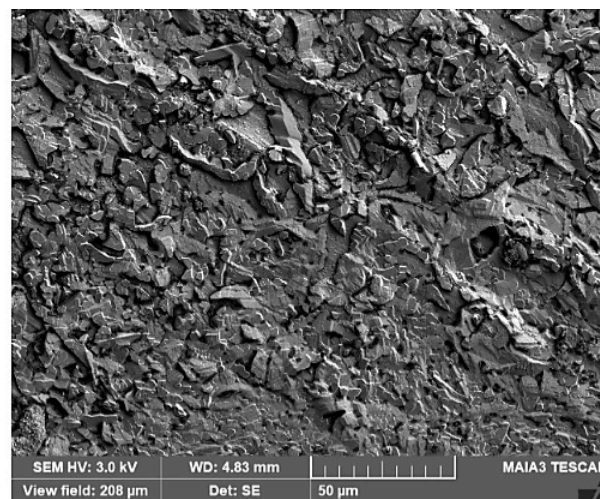


b)

Slika 42. SEM mikrofotografije polimerne PE-LD/30 TPS mješavine;
a) prije i b) poslije procesa kompostiranja

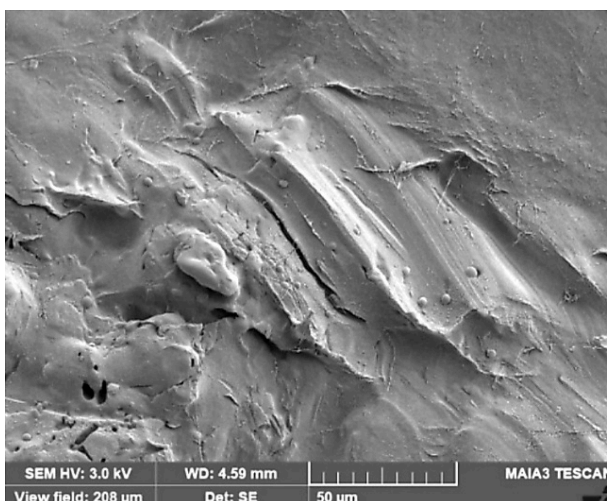


a)

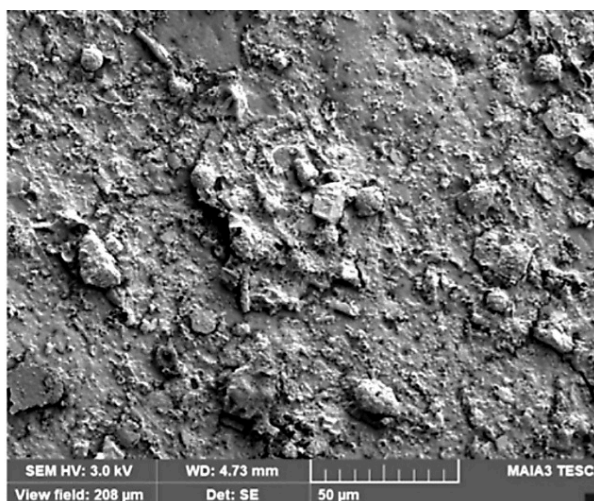


b)

Slika 43. SEM mikrofotografije polimerne PE-LD/40 TPS mješavine;
a) prije i b) poslije procesa kompostiranja



a)



b)

Slika 44. SEM mikrofotografije polimerne PE-LD/50 TPS mješavine;
a) prije i b) poslije procesa kompostiranja

SEM mikrofotografije polimernih PE-LD/TPS mješavina (slike od 40. do 44.) nakon procesa kompostiranja su u korelaciji s fotografijama dobivenih svjetlosnim mikroskopom (slike od 33. do 37.). SEM mikrofotografije jasnije ukazuju na mješljivost/ne mješljivost polimernih PE-LD/TPS mješavina. Pri manjem udjelu dodanog TPS-a moguće je zaključiti da su polimerne mješavine homogene, s jasno izraženom glatkom strukturom, što ukazuje na dobru mješljivost polimernih PE-LD/TPS mješavina, odnosno dobru penetriranost TPS-a unutar PE-LD matrice. Pri većem udjelu TPS-a mogu se primijetiti nakupine škroba unutar strukture, što ukazuje na oslabljenju mješljivost pri većem udjelu TPS-a.

Promatrajući SEM mikrofotografije polimernih PE-LD/TPS mješavina nakon kompostiranja uočavaju se jasne promjene. Polimerne mješavine s manjim udjelom TPS-a pokazuju više površinske promjene, te istiskivanje i nakupljanje škroba na samu površinu materijala. S veći udjelom TPS-a površina uzorka postaje grublja, raspucana, s izraženom

naglašenom hrapavosti površine. Možemo govoriti da je kod polimernih mješavina s manjim udjelom TPS-a došlo tek do površinskog napada mikroorganizama, odnosno početka površinske razgradnje uzorka, dok kod polimernih mješavina s većim udjelom TPS-a možemo govoriti i o unutrašnjem prodoru mikroorganizama i većoj, dubljoj razgradnji materijala. Kod polimernih mješavina s manjim udjelom TPS-a vidljivo je da su čestice TPS sadržane unutar polietilenske strukture, dobro raspoređene, čime je otežana njegova razgradnja koja je ključna i za razgradnju PE-LD-a. Manji udio TPS-a u polimernim PE-LD/TPS mješavinama omogućuje slabije prodiranje vlage i mikroorganizama u unutrašnjost strukture materijala. Iz SEM mikrofotografija (slike od 40. do 44.) jasno se može zaključiti da je biorazgradnja materijala moguća te da je naglašena kod polimernih mješavina s većim udjelom termoplastičnog škroba. Na SEM mikrofotografijama (slike od 42. do 44.) s većim udjelom TPS-a jasno je vidljivo da je cijela struktura narušena. Površine materijala polimernih mješavina vidno su razorene, izražena je hrapavost i puknuće površine. Količina nastalih brazda i pukotina te njihove dubine jasno sugeriraju da se razgradnja događa i u unutrašnjosti samog materijala. Umješavanjem hidrofilnog TPS-a u hidrofobni PE-LD postignuto je lakše prodiranje mikroorganizama i vlage koja im je potrebna za neometano djelovanje, odnosno rast, a time i biorazgradnju materijala. TPS svojim hidrofilnim karakterom omogućava lakše prodiranje vlage, odnosno veže molekule vode čime slabe intermolekularne veze unutar TPS-a, lakše pucaju te je mikroorganizmima omogućen lakši pristup hranjivim tvarima, potreban za njihov neometan i brži rast. Mikroorganizmi prvotno troše TPS kao izvor svoje hrane, lako ga razgrađuju i time ulaze i u unutrašnjost samog materijala. TPS pomaže u povećanju broja mikroorganizama u samom početku razgradnje polimerne mješavine, djeluje kao „katalizator“ koji ubrzava proces razgradnje [53]. Što je veći udio TPS-a, veći je udio hranjive podloge za napad mikroorganizama i brži prodor kao i njihov brži rast unutar polimerne mješavine. Time dolazi do stvaranja energije koja je potrebna za daljnje metaboličke aktivnosti mikroorganizama, odnosno napad na teži, nerazgradivi dio strukture. Iz SEM mikrofotografije polimerne PE-LD/50TPS mješavine (slika 44.) vidljiva je izuzetna rascjepkanost površine, potpuno razorena struktura, s jasno izraženim širim pukotinama, koje ukazuju na unutrašnji prodor mikroorganizama i veću biorazgradnju materijala.

Sam proces razgradnje može se pojednostavljeno podijeliti u nekoliko faza. Bitno je naglasiti da je nakupljanje mikroorganizama na površinu polimerne mješavine jedino moguće ukoliko je ona hranjiva i hidrofilna, privlačna za mikroorganizme. Obzirom da PE-LD ima samo CH_2 grupe njegova je površina izuzetno hidrofobna, time TPS dobiva na značaju, kao bitan dio polimerne PE-LD/TPS mješavine. Kako je TPS po prirodi izuzetno hidrofilan time omogućava umetanje hidrofilnih skupina na površinu polimernih mješavina, čime se smanjuje površinska energija i potiče razgradnja drugih komponenata unutar polimerne mješavine. Nakon vezanja mikroorganizama na površinu polimerne mješavine (prva faza) mikroorganizmi počinju tražiti svoj izvor ugljika koji im je potreban za rast. Dolazi do potrošnje škroba iz polimerne mješavine čime se povećava poroznost strukture. Porozna struktura primamljiva je mikroorganizmima jer je obavijena hranjivom podlogom (škrubom), kao dobrim supstratom za mnoge mikroorganizme. Mikroorganizmi rastu u tako bogatom okolišu, umnožavaju se. Škrob pomaže u povećanju broja mikroorganizama, djeluje kao katalizator razgradnji polimerne mješavine. Povećani broj mikroorganizama dovodi do

slabljenja i lomljenja PE-LD lanaca. Upravo, primarnom razgradnjom PE-LD-a glavni se lanac cijepa i nastaju manji fragmenti, fragmenti manje molekulske mase (oligomeri, dimeri i monomeri) koji zatim postaju pogodniji mikroorganizmima kao mogući izvor energije [54]. Veći udio TPS-a omogućuje više hranjivije podloge potičući bržu razgradnju, što je i vidljivo iz SEM mikrofotografija polimernih PE-LD/TPS mješavina s većim udjelom TPS-a, površina je vidno narušena (slike od 42. do 44.). Do razgradnje polimernih PE-LD/TPS mješavina dolazi uslijed utjecaja djelovanja enzima koje luče mikroorganizmi. Kao krajnji produkti razgradnje nastaju CO₂, H₂O i biomasa u aerobnim uvjetima, što pogoduje i samom procesu kompostiranja, što je u korelaciji s rezultatima analize procesa kompostiranja (poglavlje 4.1).

5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih ispitivanja biorazgradivosti polimernih PE-LD/TPS mješavina procesom kompostiranja može se zaključiti sljedeće:

- Optimalni početni uvjeti za proces kompostiranja postignuti su miješanjem aktivnog mulja, biootpada i strukturnog materijala, koji uključuje odgovarajuće područje pH-vrijednosti, podešavanje odgovarajuće vlažnosti kompostne mase, kao i podešavanje omjera masenih udjela ugljika i dušika (C/N) kao važnih fizikalno-kemijskih parametara za proces kompostiranja.
- Područje pH-vrijednosti kompostne mase od neutralnog do blago kiselog odgovara idealnim, početnim, uvjetima procesa kompostiranja.
- Tijekom procesa kompostiranja temperatura ima zadovoljavajući porast, postignuta je termofilna faza s najvišom zabilježenom temperaturom od 58°C.
- Termofilna faza trajala je punih četiri dana u kojoj dolazi do najintenzivnije razgradnje kompostne mase kao i do razgradnje polimernih PE-LD/TPS mješavina.
- Mikrobiološkom razgradnjom kompostne mase oslobađa se toplina što dovodi do promjene broja i vrste mikroorganizama te dolazi do porasta temperature i oslobađanja CO₂. Porast temperature izravno je povezan s izraženijom biokemijskom aktivnosti termofilnih zajednica mikroorganizama.
- Najveća koncentracija CO₂ nastala kao produkt mikrobne aktivnosti zabilježena je u termofilnoj fazi tijekom najintenzivnije razgradnje kompostne mase.
- Izmjenom mezofilne i termofilne faze tijekom procesa kompostiranja mijenjao se i broj mezofilnih i termofilnih mikroorganizama.
- Prisutnost *Salmonella* sp. nije uočena u kompostnoj masi tijekom cijelog procesa kompostiranja, dok je prisutnost *Escherichia coli* uočena i na početku i na kraju procesa u brojkama znatno ispod dopuštenog praga.
- Tijekom procesa kompostiranja kontinuirano se smanjuje omjer C/N porastom konverzije hlapive tvari koja predstavlja razgradnju organske tvari biorazgradivog otpada. Do pada vrijednosti omjera C/N dolazi zbog biološke mineralizacije organskih ugljikovih spojeva i oslobađanja CO₂.
- Obradom eksperimentalnih podataka prema kinetičkom modelu prvog reda dobivena je konstanta brzine razgradnje hlapljive tvari u vrijednosti od 0.034 dan⁻¹, te je dobiveno dobro slaganje s pretpostavljenim modelom.
- Biorazgradnja polimernih PE-LD/TPS mješavina pratila se gubitkom mase prije i nakon procesa kompostiranja, kao i promatranjem promjena površine mješavina svjetlosnim kao i elektronskim pretražnim mikroskopom.
- Čisti PE-LD nije pokazao gubitak mase nakon 16 dana provedenog procesa kompostiranja što ukazuje na nemogućnost njegove razgradnje.
- Čisti termoplastični škrob potpuno se razgradio procesom kompostiranja.
- Veći udio TPS-a (40 i 50 mas. %) u polimernoj PE-LD/TPS mješavini pokazuje značajniju promjenu mase, odnosno gubitak mase nakon procesa kompostiranja. Veći sadržaj TPS-a pojačava kinetiku razgradnje, te dolazi do izraženije biorazgradnje

polimernih mješavina. TPS zbog hidrofilnog karaktera upija i zadržava vlagu iz kompostne mase što pridonosi rastu mikroorganizama, a time i bržu razgradnju polimernih mješavina.

- Prvotnom razgradnjom TPS-a PE-LD matrica u polimernoj PE-LD/TPS mješavini gubi svoju kompaktnu strukturu i integritet te se mikroorganizmima omogućava daljnje prodiranje u unutrašnjost strukture i time se potiče i ubrzava proces biorazgradnje i PE-LD-a unutar polimerne mješavine.
- Svjetlosnim mikroskopom kao i elektronskom pretražnom mikroskopijom potvrđena je brža i prodornija biorazgradnja polimernih PE-LD/TPS mješavina i to naglašeno s većim udjelom dodanog TPS-a.
- Iz SEM mikrofotografija moguće je primijetiti da je kod polimernih mješavina s manjim udjelom TPS-a došlo tek do površinskog napada mikroorganizama, odnosno početka površinske razgradnje uzorka, dok kod polimernih mješavina s većim udjelom TPS-a možemo govoriti i o unutrašnjem prodoru mikroorganizama i većoj, dubljoj razgradnji polimernih PE-LD/TPS mješavina.

6. LITERATURA

1. Parker, L., Daly, N., Planet or plastic?, National Geographic, 2018, 40 – 91, Washington DC, 2018.
2. Parker, L., Root, T., Borunda, A., Gibbens, S., Cuthbert, L., Our addiction to plastic, National Geographic, 68 – 81, Washington DC, 2019.
3. Polimeri, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslava Krleža, Zagreb, 2021.
4. Čatić I., Barić G., Cvjetičanin N., Galić K. Polimeri - od prapočetka do plastike i elastomera, Polimer, 31, 59 – 70, 2010.
5. Fleš, D., Polimeri – Polimerizacija, Hrvatska tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslava Krleže, 573 – 581, Zagreb, 2018.
6. Zovko, R., Priprema i karakterizacija mješavina polietilena s termoplastičnim škrobom, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2018.
7. Govorčin Bajsić, E., Prerada polimera, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2017.
8. Alavi, S., Sabu, T., Sandeep K.P., Nandakumar K., Jini V., Srinivasarao Y., Conventional plastic in packaging applications, Polymers for packaging applications, Apple Academic Press, 3 – 83, New Jersey, 2015.
9. Siracusa, V., Rocculi P., Romani S., Dalla Rosa, M., Biodegradable polymers for food packaging: a review, Trends in Food Science and Technology, 19, 634 - 643, 2008.
10. <https://www.uvoziturske.hr> (03.12.2021.).
11. <https://www.petrek.hr> (03.12.2021.).
12. <https://www.katalmedia.hr> (03.12.2021.).
13. <https://www.omnexus.specialchem.com> (03.12.2021.).
14. Ghatge, S., Yang, Y., Ahn, J.H., Hur, H.G., Biodegradation of polyethylene: a brief review, Journal of Applied Biological Chemistry, 63, 2020.
15. Tokiwa, Y., Calabria, B. P., Ugwu, C. U., Aiba, S., Biodegradability of plastics, biodegradability of materials, International Journal of molecular sciences, 10, 3722-3742, 2009.
16. Tajeddin, B., Arabkhedri, M., Polymers and food packaging, Polymer Science and Innovative Applications, 525-543, 2020.
17. Ivančić, A. Karakterizacija materijala i biorazgradnja procesom kompostiranja,, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak 2019.
18. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Biodegradable Polymers „Biodegradation- Life of Science“, University of Valparaiso, Chile, 2013.
19. Đilas, S. M., Čanadanović – Brunet, J. M., Tumbas, V. T., Polisaharidi, Hemija hrane, Interna predavanja, Sveučilište u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad 2014.
20. <https://www.scribd.com/document/461753760/Tehnologija-skroba-1> (03.12.2021.).

21. <https://www.scribd.com/tehnologijaskroba> (03.12.2021.).
22. Khan, B., Niazi ,M.B.K., Jahan, Z., Samin, G., Thermoplastic Strach: A possible biodegradable food packaging material - A review, *Journal of Food Process Engineering*, 40, e12447, 2017.
23. Milčić, E., Polimeri kao ambalažni materijali, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2017.
24. Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2012.
25. Andričić, B., Polimerni materijali, interni materijali, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2010.
26. Očelić Bulatović, V., Borković, I., Kučić Grgić, D., Jozinović A., Toplinska i mehanička svojstva mješavina na bazi termoplastičnog škroba, *Kemijska industrija* 67, 21 – 31, 2018.
27. Singh, A., Ward, O. P, *Biodegradation and Bioremediation*, Springer, 1 – 15, New York, 2004.
28. <https://www.greendotbioplastics.com> (03.12.2021.).
29. Leja, K., Lewandowicz, G., Polymer biodegradation and biodegradable polymers- a Review, *Polish Journal of Environmental Studies*, 19, 255-266, 2010.
30. <https://www.eea.europa.eu/publications/biodegradable-and-compostable-plastics> (03.12.2021.).
31. <https://www.european-bioplastic.org/bioplastic/waste-management/composting> (03.12.2021.).
32. Krivičić, D. Biorazgradnja lingoceluloznog otpada procesom kompostiranja, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2017.
33. <https://www.compost-turner.net> (03.12.2021.).
34. <https://www.xactsystemscomposting.com> (03.12.2021.).
35. <https://www.ecoproducts.com> (03.12.2021.).
36. Briški, F., Gomzi, Z., Hublin, A., Vuković, M., Aerobno kompostiranje otpadaka voća i povrća: modeliranje procesa, *Kemija u industriji*, 52, 95–102, 2003.
37. Šunjić, A., Analiza procesa kompostiranja biotpada, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2020.
38. Herner, Ž., Kučić, D., Zelić, B., Biodegradation of imidacloprid by composting process, *Chemical Papers*, 71, 13–20, 2017.
39. Kučić Grgić, D., Briški, F., Očelić Bulatović, V., Vuković Domanovac, M., Domanovac, T., Šabić Runjavec, M., Miloloža, M., Cvetnić, M., Kompostiranje agroindustrijskog otpada, biootpada i biorazgradljivog komunalnog otpada u adijabatskom reaktoru, *Kemija u industriji*, 68, 381–388, 2019.
40. Kulcu, R., New kinetic modeling parametars for composting process applied to composting of chicken manure, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18, 734–741, 2016.
41. Manu, M. K., Kumar, R., Garg, A., Drum composting of food waste: A kinetic study, *Procedia Environmental Sciences*, 5, 456–463, 2016.
42. <https://spectraservices.com/product/nikon-smz-2t-ts.html> (03.12.2021.).

43. <http://www.tescan.co.kr/product/em/em03> (03.12.2021.).
44. Austrian Standards, Institute Austrian Standard: Analytical Methods and Quality Control for Waste Compost, ÖNORM S 2023 Vienna, Austria, 1986.
45. Kolthoff, I. M., Sandel, E. B., Inorganic Quantitative Analysis, Školska knjiga, Zagreb, Croatia, 1951.
46. Bergey, D. H., Holt, J. G., Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, Lippincott Williams & Wilkins, Baltimore, 1994.
47. Briški, F., Kopčić, N., Čosić, I., Kučić, D., Vuković, M., Biodegradation of tobacco waste by composting: Genetic identification of nicotine-degrading bacteria and kinetic analysis of transformations in leachate, Chemical Papers, 66, 1103 – 1110, 2012.
48. Kučić Grgić, D., Bera, L., Miloloža, M., Cvetnić, M., Zokić, T. I., Miletić, B., Leko, T., Ocelić Bulatović, V., Obrada aktivnog mulja s uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda procesom kompostiranja, Hrvatske vode, 28, 1-8, 2020.
49. Hoque, M. E., Ye, T. J., Yong, L. C., Dahlan, K. Z. M., Sago Starch-Mixed Low-Density Polyethylene Biodegradable Polymer: Synthesis and Characterization. Journal of Materials, Article ID 365380, 2013.
50. Borghei, M., Karbassi, A., Khoramnejadian, S., Oromiehie, A., Hossein Javid, A.H., Microbial biodegradable potato starch based low density polyethylene, African Journal of Biotechnology, 9, 4075-4080, 2010.
51. Danjaji, I. D., Nawang, R., Ishiaku, U. S., Ismail H., Mohd Ishak, Z. A. M., Degradation studies and moisture uptake of sago-starch-filled linear low-density polyethylene composites, Polymer Testing, 21, 75–81, 2002.
52. Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Pineiro, F., Jorda-Vilaplana, A., Torres-Giner, S., Ductility and toughness improvement of injection-molded compostable pieces of polylactide by melt blending with poly(ϵ -caprolactone) and thermoplastic starch, Materials (Basel), 11, 2138, 2018.
53. Abioye, A. A., Obuekwe, C., Fasanmi, O., Oluwadare, O., Abioye, O. P., Afolalu, S. A., Akinlabi, S. A., Bolu, A. C., Investigation of biodegradation speed and biodegradability of polyethylene and manihot esculenta starch blends, Journal of Ecological Engineering, 20, 65-72, 2019.
54. Numata, K., Hideki, A., Tadahisa, I., Biodegradability of Poly(hydroxyalkanoate) materials, Materials journal, 2, 1104 – 1126, 2009.

ŽIVOTOPIS**Osobni podatci:**

Ime i prezime: Lucia Kefurt
Datum i mjesto rođenja: 07.12.1991. Zagreb, Republika Hrvatska
Adresa: S. i A. Radića 7, 44000 Sisak
Kontakt: luciakefurt@gmail.com

Obrazovanje:

2017. – 2021. Metalurški fakultet Sisak, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija
2012. – 2017. Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija
2006. – 2010. Tehnička škola Sisak, smjer Ekološki tehničar

Radno iskustvo:

Kolovoz 2018. – danas The Stag, Ascot, UK - menadžer
Ožujak 2016. – Lipanj 2016. ZIK d.o.o., RH – stručna praksa
Lipanj 2007. – Srpanj 2007. INA Grupa d.o.o., RH – stručna praksa

Vještine i certifikati:

Rad na računalu: MS Office i CAD paketi
Vozačka dozvola: B kategorija
Strani jezici: Engleski jezik (C1), Njemački jezik (A1), Španjolski jezik (A1)
Licencirani plivački sudac (HPS): 2006. – danas