Određivanje stupnja raspada polilaktida simulacijom kompostnih uvjeta u laboratorijskom mjerilu

Duktaj, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:947974

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ODREĐIVANJE STUPNJA RASPADA POLILAKTIDA SIMULACIJOM KOMPOSTNIH UVJETA U LABORATORIJSKOM MJERILU

ZAVRŠNI RAD

MARIJA DUKTAJ

Matični broj: 1037

Split, srpanj 2020.

Ostaviti praznu stranicu za pečat

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: ZAŠTITA OKOLIŠA

ODREĐIVANJE STUPNJA RASPADA POLILAKTIDA SIMULACIJOM KOMPOSTNIH UVJETA U LABORATORIJSKOM MJERILU

ZAVRŠNI RAD

MARIJA DUKTAJ

Matični broj: 1037

Split, srpanj 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ENVIRONMENTAL PROTECTION

DETERMINATION OF THE DEGREE OF DISINTEGRATION OF POLYLACTIDE UNDER SIMULATED COMPOSTING CONDITIONS IN A LABORATORY – SCALE TEST

BACHELOR THESIS

MARIJA DUKTAJ

Parent number: 1037

Split, July 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko–tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada prihvaćena je 29.11. 2017. na 3. sjednici Fakultetskog vijeća

Mentor: prof. dr. sc. Branka Andričić

Pomoć pri izradbi:

ODREĐIVANJE STUPNJA RASPADA POLILAKTIDA SIMULACIJOM KOMPOSTNIH UVJETA U LABORATORIJSKOM MJERILU

Marija Duktaj, 1037

Sažetak:

U ovom radu istraživana je biorazgradnja polilaktida (PLA) u uvjetima kompostiranja. Kao kompost je korišten simulirani kruti otpad koji se sastoji od piljevine, zečje hrane, vrtnog komposta, kukuruznog škroba, saharoze, ulja kukuruznih klica i uree prema međunarodnoj normi ISO 20200:2004(E). U svrhu postizanja potrebnog stupnja vlage dodana je i destilirana voda. Komadići PLA su stavljeni u tako pripremljen kompost u sušionik na 60 dana pri temperaturi 58±2 °C. Povremeno je nadomještena isparena voda. Nakon 60 dana može se zaključiti da je PLA biorazgradljiv u zadanim uvjetima kompostiranja.

Ključne riječi: biorazgradnja, PLA, kompostiranje

Rad sadrži: 34 stranice, 20 slika, 7 tablica, 22 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Ani Radonić- predsjednik
2. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član
3. Prof. dr. sc. Branka Andričić - mentor

Datum obrane: 10.srpanj 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf formatu) pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Study: Undergraduate study of Chemical Technology, orientation Environmental protection)

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved on November 29, 2017 on Faculty Council session no. 3

Mentor: Branka Andričić, PhD, Full proffesor

Technical assistance: ……..

DETERMINATION OF THE DEGREE OF DISINTEGRATION OF POLY (L- LACTIDE) UNDER SIMULATED COMPOSTING CONDITIONS IN A LABORATORY – SCALE TEST

Marija Duktaj, 1037

Abstract:

In this work polylactide (PLA) biodegradation under composting conditions has been researched. For the composting simulated solid waste composed of sawdust, rabbit-feed, ripe compost, corn starch, saccharose, cornseed oil and urea according to the international standard ISO 20200:2004(E) was used. Appropriate moisture content was achieved using distilled water. PLA pieces were placed in the compost and then in a air – circulation oven for 60 days at 58±2 °C. Distilled water was added. Occasionally, evaporated water was compensate. It can be concluded that, after 60 days, PLA is biodegradable under the composting conditions.

Keywords: biodegradation, PLA, composting

Thesis contains: 34 pages, 20 figures, 7 tables, 22 references

Original language: Croatian

Defence committee:

1. Ani Radonić - PhD, associated prof. — chair person
2. Sanja Perinović Jozić- PhD, assistent prof. — member
3. Branka Andričić - PhD, full prof. — supervisor

Defense date: July 10 2020

Printed and eletronic (pdf format) version of thesis is deposited in library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Branke Andričić, u razdoblju od travnja 2018. do lipnja 2020. godine.

Zahvaljujem se mentorici na strpljenju i pruženoj pomoći.

Također hvala mojim roditeljima i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

ZADATAK

1. Odrediti stupanj raspada polilaktida simulacijom kompostnih uvjeta u laboratorijskom mjerilu.

SAŽETAK

U ovom radu istraživana je biorazgradnja polilaktida (PLA) u uvjetima kompostiranja. Kao kompost je korišten simulirani kruti otpad koji se sastoji od piljevine, zečje hrane, vrtnog komposta, kukuruznog škroba, saharoze, ulja kukuruznih klica i uree prema međunarodnoj normi ISO 20200:2004(E). U svrhu postizanja potrebnog stupnja vlage dodana je i destilirana voda. Komadići PLA su stavljeni u tako pripremljen kompost u sušionik na 60 dana pri temperaturi 58±2 °C. Povremeno je nadomještena isparena voda. Nakon 60 dana može se zaključiti da je PLA biorazgradljiv u zadanim uvjetima kompostiranja.

Ključne riječi: biorazgradnja, PLA , kompostiranje

SUMMARY

In this work polylactide (PLA) biodegradation under composting conditions has been researched. For the composting simulated solid waste composed of sawdust, rabbit-feed, ripe compost, corn starch, saccharose, cornseed oil and urea according to the international standard ISO 20200:2004(E) was used. Appropriate moisture content was achieved using distilled water. PLA pieces were placed in the compost and then in a air – circulation oven for 60 days at 58±2 °C. Distilled water was added. Occasionally, evaporated water was compensate. It can be concluded that, after 60 days, PLA is biodegradable under the composting conditions.

Keywords: biodegradation, PLA, composting

Sadržaj

UVOD 1
1. OPĆI DIO 3
1.1. Polimeri i okoliš 4
1.2. Biorazgradljivi polimeri 6
1.2.1. Prirodni polimerni materijali 8
1.2.2. Sintetski biorazgradljivi polimeri 8
1.3. Biorazgradnja 9
1.3.1. Faktori koji utječu na biorazgradnju polimera 10
1.4. Polilaktid ili polilaktidna kiselina (PLA) 10
1.4.1. Fizikalna i kemijska svojstva PLA 13
1.4.2. Biorazgradnja PLA 14
1.4.3. Primjena PLA 14
2. EKSPERIMENTALNI DIO 16
2.1. Sintetički kruti otpad 17
2.2. Reaktor za kompostiranje 18
2.3. Postupak 18
2.3.1. Priprema uzorka za ispitivanje 18
2.3.2. Početak ispitivanja 20
2.3.3. Termofilni period inkubacije 21
2.4. FT-IR analiza PLA 22
3. REZULTATI I RASPRAVA 23
4. ZAKLJUČAK 32
5. LITERATURA 34

UVOD

Većina plastike dobivene iz nafte nije lako biorazgradljiva te se zbog svoje otpornosti na mikrobnu razgradnju akumulira u okolišu. U razvijenim zemljama onečišćenje okoliša sintetičkim polimerima je doseglo zabrinjavajuće razmjere. Također, u novije vrijeme nastoji se umanjiti trošenje zaliha fosilnih izvora sirovina i energije što potiče interes za biorazgradljivim, ali i ostalim polimerima iz obnovljivih izvora. Biorazgradnja polimernih materijala uključuje cijepanje hidrolitički ili enzimski osjetljivih veza u polimeru što dovodi do erozije polimera. Do danas je sintetiziran veći broj biorazgradljivih polimera i identificirani su mikroorganizmi i enzimi koji ih mogu razgraditi.[1]

PLA je biorazgradljivi polimeri sintetiziran iz monomera dobivenog iz obnovljivih izvora, jer je monomer, mliječna kiselina, dobivena mikrobnom fermentacijom biomase. PLA se može primjenjivati za izradu ambalaže, odjeće i biomedicinskih proizvoda zahvaljujući dobrim svojstvima kao što su visoka čvrstoća, visok modul elastičnosti, prozirnost i dobra otpornost na vlagu u odgovarajućim uvjetima PLA se može razgraditi djelovanjem mikroorganizama u okolišu.[2]

Kompostiranje je aerobna razgradnja biootpada pri čemu nastaju ugljikov dioksid, voda i kompost. Mnogi materijali poput otpada iz prehrambene industrije, kućnog biootpada, ambalaže izrađene od papira, kartona i drva nisu pogodni za zbrinjavanje kompostiranjem ukoliko ne postoji bolja metoda njihove oporabe.

Kompostiranje biorazgradljivih polimera je biološki proces u kojem, u kontroliranim uvjetima, uz optimalnu temperaturu i vlažnost djelovanjem određenih mikroorganizama dolazi do razgradnje polimera istom brzinom kao i razgradnja ostalog organskog otpada. Tako nastali organski kompost potpuno je ekološki neutralan i u agronomskom smislu ima ista svojstva kao i ostali kompost.[3]

U ovom radu provedeno je kompostiranje PLA zajedno sa čvrstim organskim otpadom određenog sastava u normiranim uvjetima tijekom šezdeset dana.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri i okoliš

Tijekom uporabe polimerni materijali se postupno razgrađuju bez obzira na stabilizatore i podložni su :

1. toplinskoj razgradnji
2. hidrolitičkoj razgradnji
3. oksidacijskoj razgradnji
4. svjetlosnoj razgradnji
5. mikrobnoj razgradnji (biorazgradnji)
6. kombinaciji navedenih razgradnji.

Većina sintetskih polimera ne može se razgraditi djelovanjem mikroorganizama u okolišu (nisu biorazgradljivi).[4]

Razgradnjom polimera naziva se svaki proces kojim se pogoršavaju njegova uporabna svojstva. U tom najširem smislu razgradnja je posljedica promjena u molekulnoj i nadmolekulnoj strukturi izazvanih kemijskim ili fizičkim utjecajem. U užem smislu razgradnja je kemijski proces kojim se mijenja konfiguracija makromolekule.

Polimeri su tijekom svog životnog vijeka u stalnoj interakciji s okolišem i postupno se razgrađuju bez obzira što se poduzima da se to spriječi. Procesi razgradnje polimera odvijaju se u uvjetima proizvodnje, prerade, uporabe, oporabe i odlaganja. Sklonost razgradnji, kao i brzina razgradnje, specifičnosti su svakog polimera, a također ovise o okolini u kojoj se oni uporabljuju. Najčešće se događa istodobni ili uzastopni utjecaj više faktora. Tako su primjerice tijekom prerade polimeri izloženi istodobnom utjecaju topline, kisika i mehaničkih naprezanja. Tijekom uporabe polimera u prirodnoj okolini na njih djeluju svjetlost, kisik, vlaga, ozon, naprezanja i dr. Posljedice razgradnje su otvrdnjavanje, povećanje krhkosti, obojenost te općenito pogoršanje mehaničkih, električnih, reoloških i ostalih svojstava. Tipičan primjer je postupno žućenje plastičnih kućišta nekih kućanskih aparata izloženih svjetlosti tijekom više godina (slika 1), ili pucanje ručke (gubitak čvrstoće) na plastičnoj posudi ostavljenoj u vrtu par godina. Puno ozbiljniji i skuplji primjeri razgradnje polimera iz novijeg doba su eksplozija svemirskog broda zbog otvrdnjavanja elastomernih brtvila i posljedično, istjecanje

goriva. Neki sudari aviona pripisani su razgradnji polimernih električnih izolacija i posljedično kratkih spojeva u električnim krugovima.

Dakle, razgradni procesi uglavnom su nepoželjni. Da bi se oni usporili i time produžio koristan vijek trajanja polimerne tvorevine, u polimerni materijal se dodaju razni stabilizatori: toplinski, antioksidansi, antiozonanti i ultravioletni stabilizatori. Izbor stabilizatora ovisi o tipu polimera i vanjskim uvjetima tijekom uporabe polimerne tvorevine.[5]



Slika 1. Žućenje plastičnog materijala[4]

1.2. Biorazgradljivi polimeri

Iako polimerni materijali imaju izuzetnu važnost u današnjem svijetu i nezamisliv je život bez njih, mišljenja o njima su negativna, zbog asocijacije na onečišćenje okoliša. Zbog toga, kao i zbog iscrpljivanja fosilnih sirovina i brzog rasta količine plastičnog otpada, istražuju se biološki razgradljivi polimerni materijali. Biorazgradljivi polimerni materijali su materijali slični klasičnim polimernim materijalima. Dobiveni su iz prirodnih izvora kao što su slama, kukuruz, krumpir ili su proizvodi metabolizma mikroorganizama. Nakon određenog vremena u okolišu se djelovanjem mikroorganizama razgrađuju na vodu, ugljikov dioksid, biomasu i druge osnovne proizvode biološke pretvorbe.

Definicije biopolimera su različite tako da se uz taj pojam vezuje plastika koja se može kompostirati (kompostabilna plastika), biorazgradljiva plastika te razgradljiva plastika. Kompostabilna plastika je ona koja se biološki razgrađuje tijekom kompostiranja (tijekom 2 do 3 mjeseca u kompostani) na ugljični dioksid, vodu, anorganske sastojke i biomasu u omjerima poput ostalih poznatih kompostabilnih materijala te tijekom toga procesa ne stvara nikakavu otrovnu emisiju. Tijek životnog ciklusa kompostabilne plastike prikazan je na slici 2. Biorazgradljiva je plastika ona plastika čija je razgradnja moguća tek s pomoću prirodnih mikroorganizama tijekom određenog vremena (60 – 90 % otpadnog materijala tijekom 60 do 180 dana). Razgradljiva je plastika skupina materijala načinjenih na osnovi nafte koja sadrži dodatke s pomoću kojih se njihova kemijska struktura razdvaja u malene čestice. Razgradnja se odvija samo ukoliko se materijal nalazi u određenim uvjetima kao što su ultraljubičasto zračenje, toplina i vlaga. Preostaci nisu hranjivi sastojci za mikroorganizme te nisu biorazgradljivi ni kompostabilni. U literaturi se uz riječ biopolimer nalazi i obrazloženje kako se radi o polimernom materijalu proizvedenom od sirovine iz obnovljivog izvora kao što su poljoprivredni proizvodi. Takvi polimerni materijali mogu ali i ne moraju biti biorazgradljivi. Ponekad se uz riječ biopolimer nalazi i obrazloženje kako se radi o polimerima smanjenog utjecaja na okoliš.[6]



Slika 2. Tijek životnog ciklusa biorazgradljivog, kompostabilnog, polimernog materijala[6]

Biorazgradljvi polimeri mogu se podijeliti ovisno o porijeklu i načinu dobivanja, na prirodne polimerne materijale (biopolimere), polimere proizvedene kemijskim modifikacijama biopolimera, sintetske polimere dobivene iz sirovina fosilnog porijekla i polimere dobivene izravno iz prirodnih ili genetski modificiranih mikroorganizama.

Da bi biorazgradljvi polimeri bili sigurni za okoliš, nužno je da ih mikroorganizmi na kraju njihovog životnog ciklusa, u relativno kratkom vremenu razgrade u potpunosti. U suprotnom, djelomično razgrađeni, a oku nevidljivi dijelovi (fragmenti), mogu biti toksični i štetni za okoliš. Stoga je nužno da biorazgradnja bude potpuna te da ne dođe do neželjene akumulacije štetnih spojeva u okolišu. Zbog toga, ali i činjenice da su se na tržištu pojavili mnogi proizvodi koji su deklarirani kao biorazgradljivi, iako to u stvarnosti često nije slučaj, proizašla je potreba za razvojem prikladnih metoda ispitivanja biorazgradljivosti polimera i definiranjem kriterija prihvatljivosti za biorazgradljive polimere i od njih izrađene proizvode.

Danas na tržištu postoji veliki broj biorazgradljivih polimera, dobivenih ili iz obnovljivih izvora ili iz fosilnih goriva, a koji se koriste za širok spektar proizvoda poput ambalažnih materijala, proizvoda i omota za čuvanje hrane, igračaka, proizvoda za poljoprivredne aplikacije, za jednokratne proizvode, a imaju primjenu i u medicini, automobilskoj te tekstilnoj industriji.[3]

1.2.1. Prirodni polimerni materijali

Od početka života u prirodi postoje makromolekule koji su sastavni dio živih bića. To su primjerice: celuloza koja čini stijenke biljnih stanica, škrob koji se nalazi u gomoljima i zrnju, kaučuk od kojega se sastoji mliječni sok nekih biljaka te kolagen koji je sastojak kože.[7]

Prirodni polimerni materijali još se nazivaju biopolimerima. Oni potječu iz obnovljivih izvora.

To su međusobno vrlo različiti i složeni spojevi. S obzirom na ponavljajuće jedinice u makromolekuli mogu se svrstati u nekoliko skupina :

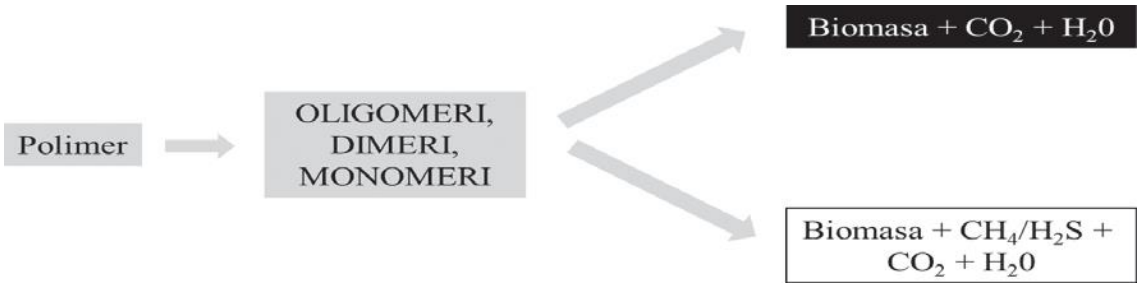
1. Polisaharidi
2. Lignin ili polimerni materijal na bazi koniferil alkohola
3. Proteini (bjelančevine) ili prirodni poliamidi
4. Prirodni kaučuk
5. Prirodne smole.[8]

1.2.2. Sintetski biorazgradljivi polimeri

Dok prirodne polimere proizvode živi organizmi, sintetske polimere proizvodi čovjek. Reakcije biorazgradnje su iste za obje vrste polimera, tj. tipično enzimsko katalizirane i odvijaju se u vodenom mediju. Glavna kategorija sintetski biorazgradljivih polimera sastoji se od alifatskih poliestera kao što je polilaktidna kiselina (PLA) s esterskom vezom duž polimernog lanca, podložnoj hidrolizi.[9] Ostali široko dostupni sintetski biorazgadljivi polimeri su: poli(ε-kaprolakton), poli(etilen- glikol), te alifatsko-aromatski poliesteri: poli(butilen sukcinat), poli(butilen-tereftalat-ko-adipat).

1.3. Biorazgradnja

Biorazgradnja je prirodan proces u kojem neku organsku tvar, jednostavnu ili složenu, mikroorganizmi poput bakterija, gljivica te algi, koriste kao izvor hrane kako bi dobili energiju potrebnu za svoje životne procese. Razlikuju se dva tipa razgradnje, aerobna i anaerobna razgradnja. U prisutnosti kisika odvija se aerobna biorazgradnja pri čemu se stvara ugljikov dioksid i voda. U slučajevima odvijanja procesa bez prisustva kisika govori se o anaerobnoj biorazgradnji tijekom koje uz ugljikov dioksid nastaju metan ili sumporovodik. Potpuna biorazgradnja do jednostavnih spojeva koji se više ne mogu razgrađivati naziva se mineralizacija. Ovisno o kojoj se biorazgradnji radi, razlikuju se krajnji produkti mineralizacije, slika 3.



Slika 3. Shema aerobne i anerobne razgradnje[3]

Na sam proces razgradnje u okolišu utječu mnogi čimbenici koji su vrlo promjenjivi, a najznačajniji su toplina, Sunčeva svjetlost, mehanička naprezanja, kisik, voda, enzimi. Toplina npr. dovodi do toplinske razgradnje, ali djeluje i kao izvor energije koji ubrzava oksidacijske procese u polimernom lancu.

Proces biorazgadnje odvija se u dva koraka. Prvi korak je depolimerizacija, koja se odvija djelovanjem različitih čimbenika (svjetla, topline, mikroorganizama, vode, kisika itd.) te često dolazi do obezbojenja, krtosti i fragmentacije. U drugoj fazi procesa depolimerizacije dolazi do krajnje pretvorbe polimera u ugljikov dioksid, vodu i biomasu u aerobnim uvjetima te metan, ugljikov dioksid ili sumporovodik i biomasu u anaerobnim uvjetima.

Depolimerizacija je potrebna zbog nemogućnosti mikroorganizama da duge polimerne lance izravno prenesu unutar svojih stanica u kojima se odvija većina biokemijskih

procesa. Nakon depolimerizacije započinje drugi korak u procesu razgradnje-mineralizacija gdje živi organizmi (najčešće mikroorganizmi) metaboliziraju organske proizvode u aerobnim ili anaerobnim uvjetima te ih pretvaraju u metabolite. Da bi se odredila brzina razgradnje mjeri se količina oslobođenog ugljikovog dioksida koja je nastala tijekom određenog razdoblja te se takve vrijednosti uspoređuju s teorijskim. Razgradnja biorazgradljivih polimera u pravilu je puno brža od razgradnje konvencionalnih polimera. Razgradnja se može ubrzati dodatkom različitih pomoćnih tvari koje imaju funkcijske skupine koje ubrzavaju te reakcije.[3]

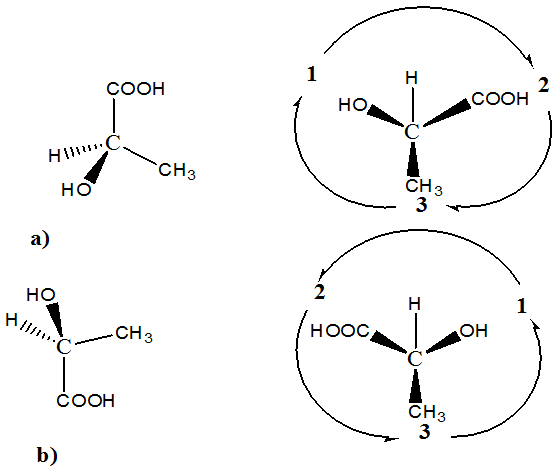
1.3.1. Faktori koji utječu na biorazgradnju polimera

Biorazgradljivost je povezana sa svojstvima polimera. I kemijska i fizikalna svojstva polimera utječu na mehanizam biorazgradnje. Površinski uvjeti (površina, hidrofilna i hidrofobna svojstva), parmetri konfigurcije polimera (kemijska struktura, molekulska masa i raspodjela molekulske mase) i parametri nadmolekulne strukture polimera (staklište, talište, modul elastičnosti, kristaličnost i tip kristalne strukture) imaju važnu ulogu u procesima biorazgradnje.

Općenito, razgranati poliesteri su slabije razgradljivi od onih koji nisu razgranati. Molekulska masa je također važna za biorazgradnju jer određuje mnoga fizikalna svojstva polimera. Povećanjem molekulske mase polimera smanjuje se njihova razgradljivost. Npr. polikaprolakton (PCL) s većom molekulskom masom (Mr>4 000) razgrađuje se sporije djelovanjem *Rhizopus delemar* lipaze od PCL-a s manjom molekulskom masom. Nadalje, morfologija polimera znatno utječe na stupanj biorazgradnje. Stupanj kristaličnosti je presudan faktor koji utječe na biorazgradnju jer enzimi uglavnom razgrađuju amorfna područja. Stupanj razgradnje PLA smanjuje se s povećanjem kristaličnosti polimera. Talište poliestera ima snažan utjecaj na enzimsku razgradnju polimera. Što je više talište, manja je biorazgradljivost polimera.[10]

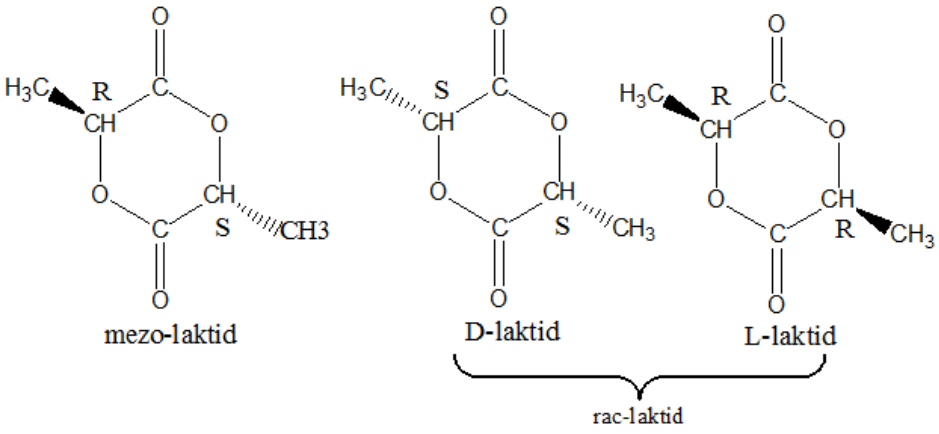
1.4. Polilaktid ili polilaktidna kiselina (PLA)

Laktid je uobičajeno ime za ciklični diester polilaktidne kiseline. Ova kiselina se javlja u dvije optički aktivne stereoizomerne forme (slika 4) i jednoj optički neaktivnoj formi.



Slika 4. a) R-konfiguracija i b) S-konfigurcija

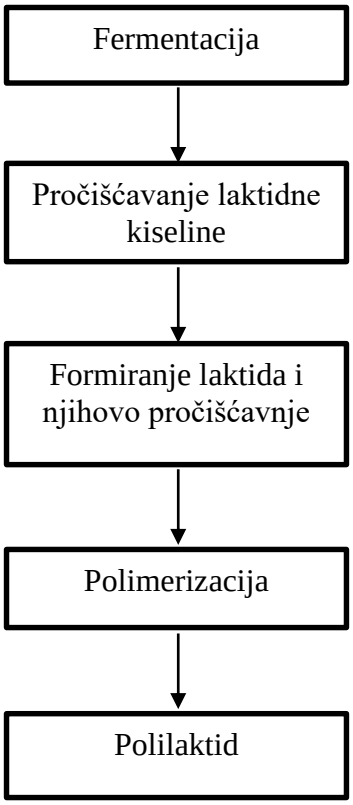
Prema tome, tri različita laktida se mogu formirati L(-)-laktid (S,S), D(+)-laktid (R,R) i optički neaaktivan mezo-laktid (R,S), slika 5. Racemična smjesa, L- i D-laktida, se uglavnom naziva D,L-laktid. Za dobivanje polimera se skoro isključivo koriste L- i D,L-laktid.



Slika 5. Konfiguracije L, D i mezo-laktida

Polilaktidna kiselina ili polilaktidi se uglavnom označavaju imenima koja povezuju prefiks poli s imenom monomera iz kojih su dobiveni. Tako, polilaktidna kiselina je polimer dobiven iz laktidne kiseline, a polilaktid se dobiva polimerizacijom laktida (tj. cikličnog diestera mliječne kiseline), premda se nekad i polimer laktida označava kao polilaktidna kiselina jer obje forme imaju iste ponavljajuće konstitucijske jedinice. Ovi polimeri su biokompatibilni jer njihova hidroliza u fiziološkim medijima daje laktidnu kiselinu, neotrovnu komponentu koja iz organizma izađe kroz Krebsov ciklus kao voda

i ugljikov dioksid. Za industrijsku sintezu laktidna kiselina može se dobiti fermentacijom supstrata porijeklom iz obnovljivih izvora kao što su kukuruz, šećer, sirutka ili krumpirov škrob, što je shematski prikazano na slici 6. Monomerni laktid se dobiva fermentacijom ugljikohidrata pomoću mikroorganizama. Brojne studije su pokazale da je moguća sinteza polilaktida koja je katalizirana specifičnim enzimima kao što je proteaza K (proteaza iz gljive *Tritirachium album*).[9]



Slika 6. Shematski prikaz dobivanja polilaktida iz obnovljivih sirovina[11]

1.4.1. Fizikalna i kemijska svojstva PLA

L-laktidna kiselina i D-laktidna kiselina su dva izomera laktidne kiseline. Za sintezu PLA potrebna je čista L- i D- laktidna kiselima ili mješavina oba izomera.

Homopolimer laktidne kiseline je na sobnoj temperaturi bijeli prah s temperaturom stakliša oko 55 °C i temperaturom tališta oko 175 °C. PLA velike molekulske mase je bezbojan, sjajan, krut termoplastičan materijal svojstvima sličan polistirenu. Dva izomera laktidne kiseline mogu proizvesti četiri posebna materijala: poli(D-laktid) (PDLA), kristalni polimer s regularnom (pravilnom) lančanom strukturom, poli(L-laktid) (PLLA) koji je kristalast i s regularnom lančanom strukturom, poli(D,L-laktid) (PDLLA) koji je amorfan i mezo-PLA dobiven polimerizacijom mezo-laktida. PDLA, PLLA i PDLLA su topljivi u uobičajenim otapalima kao što su benzen, kloroform, dioksin itd. i razgrađuje se hidrolizom esterskih veza čak i u odsutnosti hidrolaza. Vrijeme poluraspada PLA u okolišu je 6 mjeseci do 2 godine, ovisno o veličini i obliku proizvoda, omjeru izomera i temperaturi, tablica 1.[12]

Tablica 1. Odabrana fizikalna i kemijska svojstva PLA[12]

Svojstva	**PDLA**	**PLLA**	**PDLLA**
Topljivost	Svi su topljivi u benzenu, kloroformu, acetonitrilu, THF,ali su netopljivi u etanolu, metanolu i alifatskim ugljikovodicima.		
Nadmolekulska struktura	kristalna	kristalasta	Amorfna
Talište (T_m)/ °C	~180	~180	Promjenljivo
Staklište(T_g)/ °C	50-60	55-60	Promjenljivo
Temperatura raspada /°C	~200	~200	185-200
Istezanje pri lomu/(%)	20-30	20-30	Promjenjljivo
Vrijeme poluraspada pri 37°C u uvjetima normalne slanoće	4-6 mjeseci	4-6 mjeseci	2-3 mjeseca

1.4.2. Biorazgradnja PLA

Sam proces biorazgradnje i njegovo trajanje najviše ovisi o okolišu. Ukratko toplina, vlaga i mikroorganizmi su tri potrebna elementa za vidljivo raspadanje u roku godinu dana.

PLA se najbolje razgrađuje pri dovoljno visokoj temperaturi s bogatom prisutnošću mikroorganizama. Takvo okruženje bi moglo biti tlo, ali da bi se dosegla tražena temperatura (oko 60 °C znači oko stakliśta) mora se duboko kopati. Potrebno je šest mjeseci za vidljive pukotine i znakove propadanja, ali to ovisi i o uzorku tla.

PLA treba puno duže vremena da se razgradi pri sobnoj temperaturi i tlaku. U zatvorenom prostoru PLA će ostati nepromijenjen mnogo godina. Sunčeva svjetlost sama po sebi ne ubrzava biorazgradnju, jer UV svjetlost uzrokuje samo da materijal izgubi boju i blijedi.[13]

Nedostatak PLA je spora ragradnja izvan kontroliranog okoliša. Iako je biorazgradljiv, razgrađuje se u roku tri mjeseca samo ako su dostupni posebni kontrolirani uvjeti kompostiranja. Na odlagalištu gdje završi veliki dio otpadnog PLA potrebno je oko 100 do 1000 godina da bi se razgradio. Ako je pomiješan sa konvencionalnom plastikom onemogućava postupak recikliranja. Kemijski se razlikuje od plastike koja se označava brojevima od 1 do 6, pa ga je potrebno odvojiti prije recikliranja. U usporedbi s konvencionalnom plastikom, biorazgradljiva plastika poput PLA ima lošija mehanička svojstva. I općenito, pri proizvodnji polimera iz obnovljivih izvora postoji i druga dilema: je li etično koristiti poljoprivredne površine za npr. usjeve kukuruza u svrhu proizvodnje bioplastike, a ne za prehranu stanovništva.[14]

1.4.3. Primjena PLA

Američka administracija za hranu i lijekove (FDA) je dopustila korištenje PLA kao materijal koji je u kontaktu s hranom.[15] Može se koristiti kao polimer za pakiranje hrane za proizvode kratkog roka trajanja, poput voća i povrća. Još se koristi za proizvodnju plastičnih čaša (slika 7), tanjura, omota itd.



Slika 7. Biorazgradljive PLA čaše[16]

Zbog svoje svestranosti, PLA je ispitan za primjenu kao implantant i medicinski materijal (fiksacijske šipke, ploče, igle, vijke, šavove itd.) i dermatološke tretmane (npr. lipoatrofija lica i zaglađivanje ožiljaka).

Kompoziti bazirani na PLA relativno su novi za primjenu u vrhunskim automobilima, kao i njihova električna i elektronička primjena. Ovi kompoziti pokazuju bolju vlačnu čvrstoću i otpornost na udar, pa se stoga mogu upotrijebiti za unutarnje dijelove automobilskih ili sigurnosnih kaciga. Poboljšana svojstva materijala omogućuju upotrebu PLA u podnim prostirkama, prekrivačima stupova, oblogama vrata, prednjoj ploči i materijalu stropa automobila. Biokompoziti PLA preporučuju se za upotrebu u pokrovnom rezervnom kotaču ili prozirnom krovu u hibridnim konceptnim vozilima, slika 8.[15]


Slika 8. Primjena kompozita PLA u krovu hibridnog vozila

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Sintetički kruti otpad

Eksperimentalni dio je rađen prema ISO standardu 20200: 2004(E) - Plastics - Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test.

Sastav sintetičkog otpada koji je pripremljen za kompostiranje naveden je u tablici 2.

Kao inokulum za kompostiranje korišten je dobro aerirani kompost iz vrta. Kompostirani inokulum trebao bi biti homogen i ne smije sadržavati velike predmete kao što su staklo, kamenje i komadići metala. Stoga je ručno uklonjeno kamenje, a zatim je kompost prosijan kroz sito veličine očica 1 cm.

Sintetički otpad je pripremljen tako što su pomiješane komponente navedene u tablici 2. Zatim je dodana destilirana voda da se zadovolji konačan sadržaj vode oko 55%, što znači da je dodano 2293 g vode jer je vrtni kompost već sadržavao 151 g vode. Ukupna masa mokrog sintetičkog otpada (supstrata) iznosi 4444 g. Ovako priređenom supstratu određen je pH, gubitak sušenjem i gubitak žarenjem nakon sušenja pri 105 °C.

Tablica 2 . Sastav sintetičkog krutog otpada

Materijal	**Suha tvar / %**	**Masa / g**	**Proizvođač**
Piljevina	40	800	Fiffy, Spar, Njemačka
Zečja hrana	30	600	Witte Molen, Nizozemska
Zreli kompost	10	351	Vrtni kompost s 43% vlage
Kukuruzni škrob	10	200	Podravka, Koprivnica
Saharoza	5	100	Viro tvornica šećera, Zagreb
Ulje kukuruznih klica	4	80	Despar, Olitalia s.r.l, Forli, Italija
Urea	1	20	Merck, Njemačka
Ukupno	100	2000	/

Uzorci PLA za kompostirane pripremljeni su izravnim prešanjem PLA granula pri 170 °C. Korišten je PLA granulat, Ingeo 3100HP (NatureWorks, SAD), (slika 9), (0,5 % D-laktida).



Slika 9. PLA granulat

2.2. Reaktor za kompostiranje

Reaktor za kompositranje je polipropilenska kutija dimenzija 30 cm × 20 cm ×10 cm (duljina, širina, visina). Kutija je prekrivena poklopcem koji osigurava čvrsto brtvljenje kako bi s izbjeglo pretjerano isparavanje. U sredini dviju bočnih stranica širokih 20 cm su izbušene rupe promjera 5 mm približno 6,5 cm od dna kutije. Te dvije rupe osiguravaju izmjenu plinova i osiguravaju aerobne uvjete kompostiranja.

2.3. Postupak

2.3.1. Priprema uzorka za ispitivanje

Prešani PLA uzorci izrezani su na komadiće dimenzija 25 mm × 25 mm, debljine 1,224 ± 0,143 mm, slika 10. Zatim su osušeni u sušioniku dok se nije postigla konstanta masa. Prije nego su pomiješani sa sintetičkim otpadom uronjeni su vodu kraće od 30 sekundi.



Slika 10. Izgled PLA uzoraka

2.3.2. Početak ispitivanja

Pripremljena si 3 reaktora za kompostiranje, slike 11 i 12. Uzeto je po 7 uzoraka PLA za svaki reaktor i pomiješano s 1 kg mokrog pripravljenog supstrata. Ukupna masa uzorka PLA u prvom reaktoru je 6,19 g, u drugom reaktoru 6,65 g i trećem 6,48 g.



Slika 11. Reaktor za kompostiranje sa supstratom



Slika 12.Vanjski izgled reaktora za kompostiranje

2.3.3. Termofilni period inkubacije

Svaki reaktor je zatvoren i izvagan te su stavljeni u sušionik u kojem struji zrak pri konstantnoj temperaturi od 58 °C +/-2 °C. Masa reaktora punjena mješavinom je definirana na početku kompostiranja (tablica 2). U planiranom vremenu (tablica 3) reaktor se važe i ako je potrebno dodaje se destilirana voda da bi se nadomjestila isparena voda i osigurala približno stalna vlažnost. Miješanje kompostne tvari je izvršeno oprezno žlicom da se ne oštete uzorci PLA u kompostu.

Nakon završetka kompostiranja iz svakog reaktora je uzet uzorak komposta i određen gubitak mase žarenjem pri 550 °C do konstantne mase. Uzorci su prethodno osušeni pri 105 °C, kako bi se odredio postotak suhe tvari u kompostu. Na temelju ovih podataka računa se parametar *R* - smanjenje sadržaja ukupne isparljive čvrste tvari prema izrazu:

$$R = \frac{[m_i \times (ST)_i \times (HT)_i] - [m_f \times (ST)_f \times (HT)_f]}{[m_i \times (ST)_i \times (HT)_i]} \times 100 \qquad (1)$$

gdje je:

m_i - početna masa pripremljenog vlažnog otpada u reaktoru

$(ST)_i$ - početni sadržaj suhe tvari u pripremljenom otpadu

$(HT)_i$ - početni sadržaj isparljive čvrste tvari u pripremljenom otpadu

m_f - konačna masa komposta

$(ST)_f$ - sadržaj suhe tvari u kompostu

$(HT)_i$ - sadržaj isparljive čvrste tvari u kompostu

Tablica 3. Proces kompostiranja (termofilni period inkubacije)

Vrijeme od početka/dani	**Postupak**
0	Zabilježiti početnu masu reaktora.
1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 14	Izvagati reaktor. Nadomjestiti isparenu vodu ako je potrebno. Izmiješati sadržaj reaktora.
8, 10, 16, 18, 21, 23, 25, 28	Izvagati reaktor. Nadomjestiti isparenu vodu ako je potrebno. Ne miješati sadržaj reaktora
30, 45	Izvagati reaktor. Nadomjestiti isparenu vodu do 80 % početne mase reaktora, ako je potrebno. Izmiješati sadržaj reaktora.
Od 30 do 60 dana, dva puta tjedno	Izvagati reaktor. Nadomjestiti isparenu vodu do 80 % početne mase reaktora, ako je potrebno. Ne miješati sadržaj reaktora.

2.4. FT-IR analiza PLA

Da bi se potvrdile promjene tijekom biorazgradnje uzorci PLA prije i nakon kompostiranja analizirani su primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (HATR) sa ZnSe kristalom. Korišten je uređaj Spectrum One (Mettler Toledo). Snimanje je provedeno pri rezoluciji 4 cm^{-1}, u području od 2500 do 650 cm^{-1}.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Početni supstrat imao je pH vrijednost vodenog ekstrakta 5,5, a podatci o sadržaju suhe tvari nakon sušenja pri 105 °C i isparljive čvrste tvari nakon žarenja pri 550 °C prije i nakon kompostiranja prikazani su u tablici 4.

Tijekom procesa kompostiranja osjetio se specifičan miris. Tijekom prvih 10-ak dana supstrat je imao kiselkast miris koji je s vremenom nestao. Također, tijekom prva dva tjedna je došlo do promjene boje supstrata. Prvotno je boja bila žuta do svijetlo smeđa jer je prevladavala mokra piljevina, a nakon toga je supstrat promijenio boju u tamnije smeđu.

Tablica 4. Karakteristike materijala prije i nakon kompostiranja

	Prije kompostiranja	**Nakon kompostiranja**
Suha tvari pri 105 °C, *ST* / %	40,50	57,22
Isparljiva čvrsta tvar pri 550 °C, *HT*/%	91,37	86,01

Tablica 5. Promjena mase supstrata kompostiranjem

Reaktor	**Početna masa supstrata, m_i /g**	**Masa komposta nakon 60 dana m_f /g**	**Masa komposta nakon sušenja pri 58 +/- 2 °C /g**	**Suha tvar pri 58 +/- 2 °C /%**
1	1000	569,26	340,42	59,8
2	1000	552,17	339,06	61,4
3	1000	572,34	344,62	60,2

Reaktor 1 :

$$R = \frac{[m_i \times (ST)_i \times (HT)_i] - [m_f \times (ST)_f \times (HT)_f]}{[m_i \times (ST)_i \times (HT)_i]} \times 100$$

$$= \frac{(1000 \times 0{,}4050 \times 0{,}9137) - (569{,}26 \times 0{,}5722 \times 0{,}8601)}{(1000 \times 0{,}4050 \times 0{,}9137)} \times 100 = 24{,}29\ \%$$

Reaktor 2 :

$$R = \frac{[m_i \times (ST)_i \times (HT)_i] - [m_f \times (ST)_f \times (HT)_f]}{[m_i \times (ST)_i \times (HT)_i]} \times 100$$

$$= \frac{(1000 \times 0{,}4050 \times 0{,}9137) - (552{,}17 \times 0{,}5722 \times 0{,}8601)}{(1000 \times 0{,}4050 \times 0{,}9137)} \times 100 = 26{,}56\%$$

Reaktor 3 :

$$R = \frac{[m_i \times (ST)_i \times (HT)_i] - [m_f \times (ST)_f \times (HT)_f]}{[m_i \times (ST)_i \times (HT)_i]} \times 100$$

$$= \frac{(1000 \times 0{,}4050 \times 0{,}9137) - (572{,}34 \times 0{,}5722 \times 0{,}8601)}{(1000 \times 0{,}4050 \times 0{,}9137)} \times 100 = 23{,}88\%$$

Prosječna R vrijednost iznosi 24,91%. Vrijednosti R manje su od 30%, što znači da proces kompostiranja nije dovršen.

Nakon sušenja sadržaja posuda pri 58 °C iz komposta su oprezno izvađeni prepoznatljivi uzorci PLA, slika 13. Uzorci su mekani, na dodir se lome, za njih su zaljepljene komponente supstrata (piljevina) koju bez lomljenja nije moguće odvojiti.



Slika 13. PLA uzorci nakon kompostiranja i sušenja

Takav materijal je stavljen u vodu kako bi se isprao od supstrata, ali ni to nije bilo moguće napraviti u potpunosti. Tijekom stajanja u vodi i laganog protresanja uzorci PLA se usitnjavaju. Dio je na dnu čaše, a dio pliva, slika 14.



Slika 14. Uzorci PLA s komponentama komposta u vodi

Nakon što se sve uzorke pokušalo isprati od piljevine, voda je dekantirana, a sadržaj osušen na zraku, slike 15-17. Ostatci PLA bili su različite veličine, određeni udio PLA bio je usitnjen poput praha.



Slika 15. Osušeni uzorci PLLA (sitni svjetliji komadići) iz reaktora 1



Slika 16. Osušeni uzorci PLA (sitni svjetliji komadići) iz reaktora 2



Slika 17. Osušeni uzorci PLA (sitni svjetliji komadići) iz reaktora 3

Prema normi ISO 20200:2004(E), sadržaj bi se trebao prosijati kako bi se odredio stupanj dezintegracije materijala, ali svaki mehanički utjecaj dezintegrira materijal koji je mekan i krt. Također, kroz sito ne prolaze samo komadići PLA već i usitnjeni kompost. Kao što se može vidjeti na slikama, ako se uzorci nakon kompostiranja

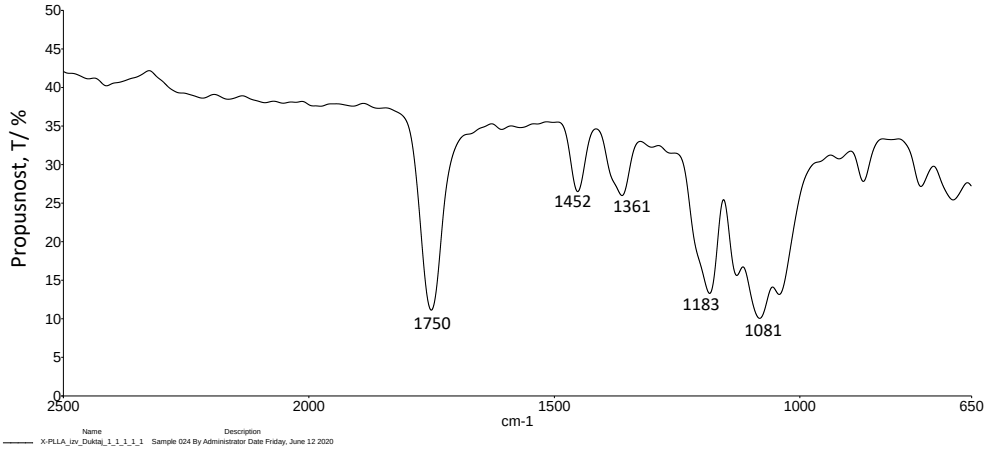
usporede s početnim, veći dio uzoraka u sva tri reaktora se raspao. Najveći komadići ostatka uzorka PLA prikazani su na slici 18.



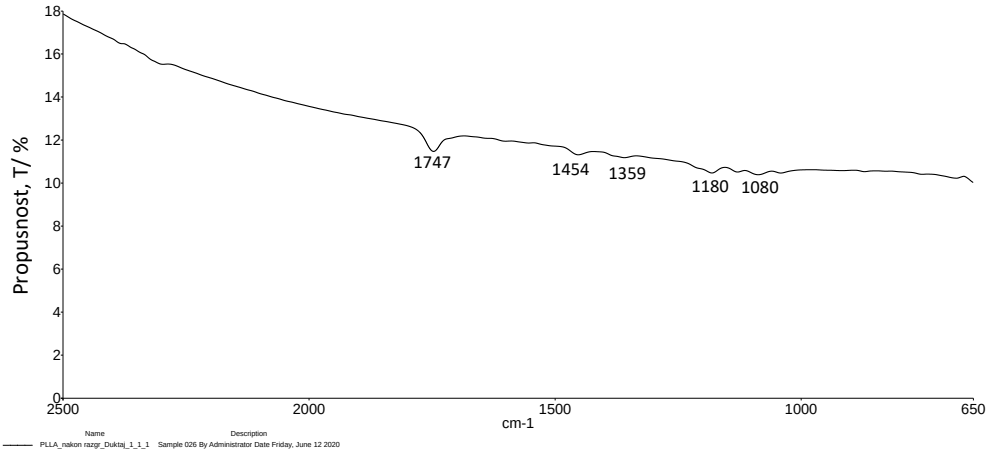
Slika 18. Najveći zaostali komadići PLA nakon kompostiranja (lijevo: najveća dimenzija- 8 mm, desno: najveća dimenzija: 6 mm)

FT-IR spektar uzorka PLA prije kompostiranja prikazan je na slici 19. Uočavaju se vrpce karakteristične za poliestere, a to su: jaka i široka vrpca asimetričnog istezanja C=O veza pri 1750 cm^{-1} te simetrično istezanje C—O—C veza. Vrpca pri 1081 cm^{-1} odgovara istezanju C—C veza u polimernom lancu. Asimetrična deformacijska vibracija pri 1452 cm^{-1} i simetrična deformacijska vibracija pri 1361 cm^{-1} pripadaju $-CH_3$ skupini u PLLA.[17,18]

FT-IR spektar ostataka PLA kao što su oni na slici 19 prikazan je na slici 20. Iako HATR nije kvantitativna tehnika, uočava se da su sve prethodno spomenute vrpce vrlo slabog intenziteta što ukazuje na smanjenje molekulske mase polimera. Smanjenjem molekulske mase dolazi i do pomaka vrpce karbonilne skupine (u ovom slučaju sa 1750 na 1747 cm^{-1}).[18]



Slika 19. FT-IR spektar uzorka PLA prije kompostiranja



Slika 20. FT-IR spektar ostataka uzoraka PLA nakon kompostiranja

Dakle, iako je biorazgradnja PLA vrlo složen proces, pojednostavljeno se može kazati da oligomeri nastali hidrolizom difundiraju prema površini, a brzina difuzije obrnuto je proporcionalna stupnju kristalnosti. Mikroorganizmi „napadaju“ površinu PLLA i metaboliziraju niskomolekulske produkte hidrolize.[19] Amorfne domene u polimeru lakše hidroliziraju pa se hidrolitičkom razgradnjom povećava stupanj kristalnosti.[20]

Pri temperaturama oko 60 °C i više, hidroliza PLA u vodotopljive spojeve odvija se u prva dva tjedna kompostiranja.[21] To znači da se PLA neće razgraditi kompostiranjem npr. s vrtnim otpadom već se mora industrijski kompostirati. Također, što je vrlo važno vezano za odbačenu PLA ambalažu, PLA se vrlo sporo ili nikako razgrađuje u tlu. Laboratorijska istraživanja pokazala su da se PLA brže razgrađuje u kompostu nego u tlu pri istoj temperaturi, vlažnosti i aeraciji, a razlog je vjerovatno što nisu prisutni mikroorganizmi i proces se zaustavio na hidrolizi.[22] Istraživanja razgradnje PLLA zakopanog u tlu u prirodi pokazala su da se u tim uvjetima PLLA uopće ne razgrađuje i ponaša se kao i konvencionalna plastika.[17] Razlog ovome je što, vjerojatno, osim potrebnih mikroorganizama nije bilo ni dovoljno vlage koja bi uzrokovala hidrolizu.

U laboratorijskim uvjetima koji su opisani u ovom radu postignuti su optimalni uvjeti za biorazgradnju PLA što je i uzrokovalo njegov raspad skoro do neprepoznatljivosti te se razgradio brže i od lignoceluloznog materijala (piljevine).

4. ZAKLJUČAK

U procesu kompostiranja PLA s pripremljenim organskim otpadom tijekom 60 dana došlo je do promjene izgleda i sastava materijala. Od organskog otpada ostala je prepoznatljiva samo piljevina, koja je kao lignocelulozni materijal najteže biorazgradljiva. Uzorci PLA su u manjoj ili većoj mjeri razgrađeni (dezintegrirani), a veći ostatci su mekani i lomljivi. Masu uzoraka PLA nakon kompostiranja nije moguće izmjeriti jer se kompost odnosno piljevina polijepila po uzorcima i nije ih moguće razdvojiti, ali se pretpostavlja da je masa smanjena. Masa se smanjila zbog djelovanja mikroorganizama prisutnih u početnom inokulumu (vrtnom kompostu). Iz svega navedenog zaključuje se da je PLA biorazgradljiv u laboratorijskim uvjetima kompostiranja. Proces zahtijeva prisutnost mikroorganizama, vlažnost oko 60%, temperaturu oko 60 °C i prisustvo kisika. Isparljiva čvrsta tvar pri 550 °C je indikator količine prisutne organske tvari. Kako je u sva tri slučaja njezina vrijednost ispod 30% to znači da proces kompostiranja nije dovršen, što je pretežito posljedica teže biorazgradljivosti piljevine.

5. LITERATURA

1. B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, Biodegradable Polymers, R. Chamy, F. Rosenkranz (ur.), Biodegradation - Life of Science, InTech, 2013, https://www.intechopen.com /books/biodegradation-life-ofscience/biodegradable-polymers, DOI: 10.5772/56230 (14.5.2020).

2. C. Chuensangjun, C. Pechyen, S. Sirisansaneeyakul, Degradation behaviors of different blends of polylactic acid buried in soil, Energy Procedia, **34** (2013) 73-82, doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.735

3. T. Vukelić, M. Pavunc Samaržija, Normizacija metoda ispitivanja biorazgradivosti polimera i postupak certificiranja, Tekstil **66** (5-6) (2017) 113-126.

4. B. Andričić, Polimerni materijali, predavanje (ppt prezentacija), Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.

5. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/DiMP_1_predavanje_2016_2017 %5B1%5D.pdf (1.5.2020.).

6. G. Barić, Iz svijeta plastike i gume, Polimeri, **25** (2004) 142.

7. http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf (4.5.2020.)

8. B. Andričić, Prirodni polimerni materijali, Sveučilišni priručnik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.

9. D. K. Platt, Biodegradable Polymers, Smithers Rapra, Shrewsbury, 2006, str.15.

10. Y.Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, Biodegradability of plastics. Int. J. Mol. Sci. **10** (9) (2009) 3725-3726, doi:10.3390/ijms10093722.

11. I. S. Ristić, LJ. B. Nikolić, S. M. Cakić, R. Ž. Radičević, B. M. Pilić, J. K. Budinski-Simendić, Polilaktid: Dostignuća i perspektive, Savremene tehnologije, **1**(1) (2012) 67-77.

12. L. Xiao, B.Wang, G.Yang, M. Gauthier, Poly (Lactid Acid)- Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications in: Biomedical Sciences, Engineering and Technology, https://www.researchgate.net/publication/221922647_PolyLactic_Acid-Based_Biomaterials_Synthesis_Modification_and_Applications (27.4.2020.)

13.https://all3dp.com/2/is-pla-biodegradable-what-you-really-need-to-know/ (11.5.2020)

14. https://all3dp.com/1/pla-plastic-material-polylactic-acid/ (12.5.2020.)

15.https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polylactide-pla-bioplastic (13.5.2020)

16. https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid#/media/File:Cmglee_PLA_cups.jpg

(13.5.2020.)

17. S. Perinović, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2011, str. 176-177.

18. A. Qiutadamo, V. Massardier, V. Iovine, A. Belhadj, R. Bayard, M. Valente, Effect of cellulosic waste derived filler on the biodegradation and thermal properties of HDPE and PLA composites, Processes, **7** (2019) 647, doi:10.3390/pr7100647

19. G. Gorassi, R. pantani, Hydrolysis and biodegradation of poly(lactic acid), Adv. Polym. Sci. **279** (2018) 119-151, doi:10.1007/12_2016_12

20. F. Luzi, E. Fortunati, D. Puglia, R. Petrucci, J. M. Kenny, L. Torre, Study of disintergrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*, Polym. Degrad. Stabil. 121 (2015) 105-115, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.016.

21. E. Rudnik, Compostable polymer materials, Elsevier, Oxford, 2008, str. 130-131.

22. O. Wilfred i sur: Biodegradation of polylactic acid and starch composites in Compost and soil, Int. J. Nano Rech. **1**(2) (2018) 1-11.