Mogućnosti upotrebe i degradacija kompostabilnih trgovačkih vrećica

Đurasek, Matija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:374549

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Matija Đurasek

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Irena Žmak

Student:

Matija Đurasek

Zagreb, 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Ireni Žmak na pomoći i usmjeravanju pri izradi ovog rada. Također, zahvaljujem gospodinu Juri Širiću, mag. oec. i poduzeću Modepack, d.o.o. i Weltplast, d.o.o. na ustupljenim biorazgradivim vrećicama, poduzeću MIV d.d. i gospodinu Smiljanu Hrenu, dipl. ing. na omogućavanju mjerenja mikrometrom u laboratoriju i što je dostavio ispitna tijela na Fakultet, tehničkom suradniku gospodinu Božidaru Bušetinčanu na pomoći pri izvedbi eksperimentalnog dijela ovog rada, doc. dr. sc. Ani Pilipović na omogućavanju provedbi mjerenja na Charpyjevom batu veće osjetljivosti te susjedu Mateu Makšanu koji mi je omogućio korištenje svog kompostera za izvedbu diplomskog rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji na ukazanoj podršci tijekom studija i izrade ovog rada.

Matija Đurasek

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MATIJA ĐURASEK** Mat. br.: 0035204527

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Mogućnosti upotrebe i degradacija kompostabilnih trgovačkih vrećica**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Opportunities and degradation of compostable shopping bags**

Opis zadatka:

Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži (NN 88/15, 78/16, 116/17) propisuje prodavateljima naplatu potrošačima svih laganih polimernih vrećica za nošenje s debljinom stjenke manjom od 50 mikrometara od 1. siječnja 2019. Vrlo lagane vrećice tanje od 15 mikrometara, koje se koriste isključivo iz higijenskih razloga ili kao primarna ambalaža za rasutu hranu, za sada se u Hrvatskoj ne naplaćuju, no trgovci su obvezni istaknuti vidljivu obavijest potrošačima o potrebi štedljivog korištenja. Osim zakonskih odredbi, početkom 2020. godine pojedine trgovine u Hrvatskoj odlučile su u potpunosti obustaviti prodaju polietilenskih vrećica na svojim blagajnama.
Problem prekomjerne upotrebe polietilenskih vrećica u svakodnevnom životu građana i nastalog otpada potiče već dulje vrijeme rasprave o njihovoj ekološkoj prihvatljivosti i mogućim alternativnim materijalima, kao što su papir, tekstil i biorazgradivi polimeri. S druge strane, postavljaju se i brojna pitanja za nepolietilenske vrećice, npr. sa stajališta ekonomske isplativosti, funkcionalnosti, eksploatabilnosti, dostupnosti, estetičnosti, recikličnosti i životnog ciklusa.
U okviru ovog diplomskog rada potrebno je:
1. proučiti zakonske propise Republike Hrvatske i Europske unije povezane s gospodarenjem ambalažom i ambalažnim otpadom, posebice u području vrećica za nošenje koje se daju ili prodaju potrošačima na prodajnom mjestu
2. dati pregled biorazgradivih materijala za izradu vrećica za nošenje
3. opisati norme koje se odnose na kompostiranje vrećica za nošenje
4. iz dostupnih biorazgradivih, kompostabilnih vrećica izraditi uzorke te ih tijekom dužeg vremenskog razdoblja izložiti različitim uvjetima uređenog kompostiranja. Za odabrane vremenske razmake potrebno je pratiti promjenu stanja pripremljenih uzoraka i usporediti ih s početnim stanjem.
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
30. travnja 2020.	2. srpnja 2020.	6. srpnja do 10. srpnja 2020.

Zadatak zadao: Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Irena Žmak prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

POPIS SLIKA II
POPIS TABLICA III
POPIS OZNAKA IV
SAŽETAK V
SUMMARY VI
1. UVOD 1
2. AMBALAŽNI OTPAD 2
2.1. Ambalaža i otpadna ambalaža 2
2.1.1. Ciljevi u gospodarenju otpadnom ambalažom 2
2.1.2. Obveze proizvođača ambalaže u ispunjavanju ciljeva 4
2.1.3. Sustav povratne naknade 4
2.2. Polimerne vrećice za nošenje 4
2.2.1. Mjere za smanjenje potrošnje polimernih vrećica 5
3. BIOPOLIMERI 6
3.1. Razvoj biopolimera 6
3.2. Biorazgradivi polimeri 7
3.2.1. Vrste biorazgradivih polimera 8
4. CERTIFIKATI I OZNAČAVANJE BIOPOLIMERA 11
4.1. Certificiranje kompostabilnih proizvoda 12
4.2. Certificiranje proizvoda dobivenih iz obnovljivih izvora 14
5. EKSPERIMENTALNI DIO 16
5.1. Cilj rada i provođenje ispitivanja 16
5.2. Materijal za istraživanje 16
5.2.1. Izrezivanje ispitnih tijela 18
5.2.2. Postavljanje ispitnih tijela 20
5.2.3. Vađenje ispitnih tijela 22
5.2.4. Mjerenje debljine ispitnih tijela 22
5.2.5. Ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela 27
5.2.6. Računanje vlačno-udarne čvrstoće 35
5.2.7. Računanje korelacije vlačno-udarne energije i debljine ispitnih tijela 41
6. ZAKLJUČAK 43
LITERATURA 44
PRILOZI 47

POPIS SLIKA

Slika 1. Primjeri proizvoda od biopolimera [3] 1
Slika 2. Gumena mezoamerička lopta [15] 7
Slika 3. Primjer proizvoda od polimera polilaktidne kiseline [19] 9
Slika 4. Proces certifikacije [18] 12
Slika 5. Biorazgradive vrećice 17
Slika 6. Oznake na biorazgradivim vrećicama 17
Slika 7. Prikaz sastavnih materijala biorazgradivog polimera Ecoflex® [24] 18
Slika 8. Ispitno tijelo za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće prema normi ISO 8256 [22] 19
Slika 9. Izrezana ispitna tijela 19
Slika 10. Otvoreni komposter 20
Slika 11. Sanduk-komposter 21
Slika 12. Komposter s miješanjem 21
Slika 13. Ispitna tijela na tlu 22
Slika 14. Mikrometar 23
Slika 15. Charpyjevo klatno 28
Slika 16. Ispitno tijelo na Charpyjevom klatnu 29
Slika 17. Promjena vlačno-udarne energije ispitnih tijela iz sanduk-kompostera 31
Slika 18. Promjena vlačno-udarne energije ispitnih tijela iz otvorenog kompostera 32
Slika 19. Promjena vlačno-udarne energije ispitnih tijela iz kompostera s miješanjem 32
Slika 20. Promjena vlačno-udarne energije ispitnih tijela s tla 33
Slika 21. Usporedba prosječnih vrijednosti vlačno-udarne energije ovisno o mjestu izlaganja 33
Slika 22. Promjena vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela iz sanduk-kompostera 38
Slika 23. Promjena vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela iz otvorenog kompostera 38
Slika 24. Promjena vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela iz kompostera s miješanjem 39
Slika 25. Promjena vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela s tla 39
Slika 26. Usporedba prosječnih vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće ovisno o mjestu izlaganja 40
Slika 27. Dijagram rasipanja debljine i vlačno-udarne energije ispitnih tijela 42

POPIS TABLICA

Tablica 1. Količina ambalaže stavljene na tržište i količina sakupljenog, oporabljenog i recikliranog ambalažnog otpada u razdoblju od 2012. do 2017. godine [5] 3
Tablica 2. Organizacije, norme i certifikacijske oznake kompostabilnosti u nekim državama [18] 13
Tablica 3. Organizacije koje izdaju certifikate za plastomere koji su proizvedeni iz obnovljivih izvora, oznake certifikata i udio materijala dobivenog iz obnovljivih izvora [18] 15
Tablica 4. Vrijednosti debljina ispitnih tijela iz prvog uzorkovanja nakon 20 dana..... 24
Tablica 5. Vrijednosti debljina ispitnih tijela iz drugog uzorkovanja nakon 40 dana..... 25
Tablica 6. Vrijednosti debljina ispitnih tijela iz trećeg uzorkovanja nakon 60 dana 26
Tablica 7. Vrijednosti debljina ispitnih tijela kontrolne skupine 27
Tablica 8. Vrijednosti vlačno-udarne energije za ispitna tijela iz sanduk-kompostera..... 29
Tablica 9. Vrijednosti vlačno-udarne energije za ispitna tijela iz otvorenog kompostera 30
Tablica 10. Vrijednosti vlačno-udarne energije za ispitna tijela iz kompostera s miješanjem 30
Tablica 11. Vrijednosti vlačno-udarne energije za ispitna tijela s tla 30
Tablica 12. Vrijednosti vlačno-udarne energije za ispitna tijela iz kontrolne skupine 31
Tablica 13. Prosječna vlačno-udarna energija prema broju dana i mjestu izlaganja 34
Tablica 14. Promjena prosječne vlačno-udarne energije prema broju dana i mjestu izlaganja 34
Tablica 15. Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće za ispitna tijela iz sanduk-kompostera 36
Tablica 16. Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće za ispitna tijela iz otvorenog kompostera..... 36
Tablica 17. Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće za ispitna tijela iz kompostera s miješanjem 37
Tablica 18. Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće za ispitna tijela s tla..... 37
Tablica 19. Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće za ispitna tijela iz kontrolne skupine..... 37
Tablica 20. Prosječna vlačno-udarna čvrstoća prema broju dana i vrsti okoliša 40

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
a_{tU}	kJ/m^2	vlačno-udarna čvrstoća ispitnog tijela bez zareza
b	mm	širina ispitnog tijela
E_c	J	korigirana vlačno-udarna energija loma
E_{max}	J	maksimalna energija udara bata
E_q	J	korekcija energije uslijed plastične deformacije i kinetičke energije jarma
E_s	J	energija izmjerena na Charpyjevom batu
l	mm	ukupna duljina ispitnog tijela
l_e	mm	razmak između mjesta za prihvat
L_p	m	duljina klatna
m_{cr}	g	masa jarma za prihvat ispitnog tijela
m_p	g	reducirana masa njihala
x	mm	širina grla ispitnog tijela
α	°	kut otklona klatna
μ		omjer mase jarma i reducirane mase njihala

SAŽETAK

Prekomjerna upotreba polimernih vrećica dobivenih iz naftnih derivata i njihovo neprikladno zbrinjavanje predstavljaju značajne izazove za današnje društvo. Kako bi se smanjile ekološke posljedice sve veće potrošnje polimernih vrećica, započeo je intenzivniji razvoj biorazgradivih polimera te je Europska unija donijela zakone kojima se regulira potrošnja polimernih vrećica. U ovom diplomskom radu provedena je kvantitativna analiza degradacije svojstava vrećica od kompostabilnog biorazgradivog polimera. Iz vrećica su izrezana ispitna tijela za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće, u skladu s normom ISO 8256:2004. Tri skupine ispitnih tijela zakopane su svaka u različitu vrstu komposta, četvrta skupina je ostavljena na tlu, a peta u sobnim uvjetima. Ispitna tijela su uzimana iz navedenih lokacija u tri navrata s razmakom od dvadeset dana. Ispitnim tijelima izmjerena je debljina mikrometrom i ispitana vlačno-udarna čvrstoća. Primjetan je inicijalni pad vlačno-udarne čvrstoće između 25 i 40 %, nakon kojeg se vrijednost čvrstoće stabilizira. Nije utvrđena korelacija između promjene debljine i vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela nakon kompostiranja.

Ključne riječi: biorazgradivost, biorazgradive vrećice, kompostiranje, vlačno-udarna čvrstoća, ISO 8256

SUMMARY

The excessive use of polymer carrying bags made from petroleum and their inadequate waste management present significant challenges for temporary society. A stronger development of biodegradable polymers and the introduction of legislation regulating polymer carrying bag consumption is attempting to reduce the ecological consequences of the growing consumption of polymer carrying bags. In this Master thesis, a quantitative analysis of the mechanical properties degradation for compostable biodegradable polymer carrying bags was conducted. Specimens for the determination of tensile-impact strength according to the ISO 8256 standard were cut from carrying bags, according to the. Three groups of test specimen were placed each in a different type of compost, the fourth group was left lying on the ground, while the fifth group was in room conditions. The test specimens were removed from the aforementioned locations on three occasions with an interval of twenty days. The tensile-impact strength and the thickness of the test specimens were measured. A noticeable initial drop in strength between 25 and 40 % was observed, after which the tensile-impact strength was stabilised. There was not any confirmed correlation between the reduced thickness and tensile-impact strength of the test specimens after composting.

Key words: biodegradability, biodegradable bags, composting, tensile-impact strength, ISO 8256

1. UVOD

Većina vrsta polimernih materijala proizvedenih iz naftnih derivata sporo se razgrađuju te se mogu dugo zadržati u okolišu. Izlaganjem uvjetima okoliša polimerima se degradiraju svojstva. Mali fizički poremećaj može dovesti do raspada degradiranog polimernog otpada na mnogo manjih komadića. Kada se polimerni otpad raspadne na komadiće duljine manje od 5 mm, naziva se mikropolimer ili, kolokvijalno, mikroplastika. Mikropolimer se može kontaminirati štetnim tvarima i akumulirati u okolišu i u živim organizmima, što škodi cjelokupnom ekosustavu. Prema jednoj studiji, procjenjuje se da je do 2015. odbačeno otprilike 6,3 milijardi tona polimernog otpada. [1] Uz navedene posljedice, takva razina zagađenja i utjecaja na ljude smatra se neprihvatljivom te je započeo intenzivniji razvoj i primjena biorazgradivih polimera.

Biorazgradivi polimer je polimer koji se može razgraditi na vodu, ugljikov dioksid i biomasu djelovanjem živih organizama, kao što su npr. bakterije. Biorazgradivi polimer često se proizvode iz obnovljivih izvora materijala, pomoću mikroorganizama, iz naftnih derivata ili njihovim kombinacijama. [2]

Biorazgradivi polimer prilikom prikladnog zbrinjavanja svojom biološkom razgradnjom ne zaostaje u okolišu i živim organizmima. Primjeri proizvoda od biopolimera prikazani su na slici 1.



Slika 1. Primjeri proizvoda od biopolimera [3]

2. AMBALAŽNI OTPAD

Za mnoge današnje proizvode potrebna je ambalaža. Ambalaža je zaštitni omotač koji osigurava da se njen sadržaj ne ošteti ili ne izgubi bitna svojstva. Ambalaža se najčešće odbacuje nakon što proizvod stigne u posjed potrošača. Kako otpadna ambalaža ne bi završila u okolišu, potrebno ju je ispravno zbrinuti. [4]

Temelji za zbrinjavanje otpadne ambalaže dani su zakonima Republike Hrvatske i direktivama Europskog parlamenta i Europskog vijeća. Pravilnicima i odredbama se zatim detaljnije razrađuje problematika i predlažu rješenja za gospodarenje i zbrinjavanje otpadne ambalaže.

2.1. Ambalaža i otpadna ambalaža

Ministarstvo zaštite okoliša i prirode, temeljem članka 53. stavka 3 Zakona o održivom gospodarenju otpadom („Narodne novine“, broj 94/13), donijelo je 4. kolovoza 2015. godine Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži. Tim Pravilnikom propisuju se postupci i ciljevi u gospodarenju otpadnom ambalažom te mjere za sprječavanje nastajanja ambalažnog otpada. [4]

Odredbe iz tog Pravilnika odnose se na svu ambalažu stavljenu na tržište i sav ambalažni otpad koji se koristi ili je nastao u industriji, trgovini, uslužnim djelatnostima, kućanstvima i drugim izvorima. [4]

2.1.1. Ciljevi u gospodarenju otpadnom ambalažom

Kao nacionalni ciljevi oporabe i recikliranja otpadne ambalaže u Pravilniku o ambalaži i otpadnoj ambalaži predloženi su ciljevi:

- materijalna ili energetska oporaba minimalno 60 % ukupne mase otpadne ambalaže nastale na području Republike Hrvatske
- recikliranje od 55 do 80 % ukupne mase otpadne ambalaže namijenjene materijalnoj oporabi
- postići minimalne stope recikliranja ambalažnih materijala u iznosu od:
    - 60 % mase za staklo

- 60 % mase za papir i karton
- 50 % mase za metale
- 22,5 % mase za polimerne materijale, računajući isključivo materijal koji je recikliran natrag u polimere
- 15 % mase za drvo.

U ove vrijednosti uračunate su i količine ambalaže koje su izvezene iz Republike Hrvatske u zemlje izvan Europske unije. Navedeni ciljevi trebali su biti ostvareni od 4. kolovoza 2015. do kraja te kalendarske godine. [4]

Prema podacima u tablici 1. iz izvješća Ministarstva zaštite okoliša i energetike o gospodarenju otpadnom ambalažom u Republici Hrvatskoj iz 2017. godine vidljivo je da su ciljevi iz 2015. godine postignuti. Međutim, nakon 2015. godine došlo je do ponovnog pada stupnja oporabljene ambalaže. To ukazuje na činjenicu da je potrebno uložiti više napora kako bi se postigli ciljevi u gospodarenju otpadnom ambalažom.

Tablica 1. Količina ambalaže stavljene na tržište i količina sakupljenog, oporabljenog i recikliranog ambalažnog otpada u razdoblju od 2012. do 2017. godine [5]

AKTIVNOST	2012.	2013.	2014.	2015.	2016.	2017.
Stavljeno na tržište, t	198.606	198.570	204.707	215.534	229.431	278.068
Sakupljeno, t	118.493	116.796	110.217	140.441	136.628	140.672
Oporabljeno, t	118.493	116.796	100.969	129.554	125.359	140.538
Reciklirano, t	118.493	116.796	100.969	129.554	125.359	140.538
Stupanj oporabe	60 %	59 %	49 %	60 %	55 %	51 %
Stupanj recikliranja	60 %	59 %	49 %	60 %	55 %	51 %

2.1.2. Obveze proizvođača ambalaže u ispunjavanju ciljeva

Prema Pravilniku o ambalaži i otpadnoj ambalaži, proizvođači ambalaže (ambalažeri) su obvezni, u cilju gospodarenja otpadnom ambalažom, uplatiti naknadu na račun Fonda za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost razmjernu količini ambalaže od proizvoda koje su stavili na tržište. [4]

Ambalažer je dužan najboljim dostupnim tehnologijama proizvoditi ambalažu koju je moguće ponovno uporabiti, oporabiti i/ili reciklirati kako bi se nepovoljni utjecaj na okoliš od ambalaže i otpadne ambalaže sveo na najmanju moguću mjeru. Ambalažeri također smiju stavljati na tržište samo ambalažu koja zadovoljava bitne zahtjeve o proizvodnji i sastavu ambalaže te pogodnosti za ponovnu uporabu, oporabu i recikliranje. Ambalažeri su dužni dostavljati u Registar gospodarenja posebnim kategorijama otpada Izvješće o vrsti i količini jednokratne ambalaže stavljene na tržište na području Republike Hrvatske. [4]

2.1.3. Sustav povratne naknade

Sustav povratne naknade je sustav gospodarenja jednokratnom ambalažom od PET-a, aluminija, čelika i stakla volumena većeg od 0,20 litara namijenjenoj za pića. Povratna naknada je stimulativna mjera kojom se potiče posjednik otpada da otpadnu ambalažu od pića odvaja od ostalog otpada i predaje je prodavatelju ili reciklažnom dvorištu. Iznos povratne naknade naplaćuje se od kupca koji ostvaruje pravo na povrat novca prilikom povrata ambalaže. [4]

2.2. Polimerne vrećice za nošenje

Polimerne vrećice za nošenje koriste se za nošenje proizvoda u mnogim trgovačkim lancima te su najčešće deblje od 50 μm. Za nošenje rasutih proizvoda te voća i povrća koriste se vrlo lagane polimerne vrećice za nošenje čija je debljina stjenke manja od 50 μm.

Vrećice za nošenje često završe u okolišu uslijed neodgovornog zbrinjavanja. Kako bi se smanjilo zagađenje okoliša uzrokovano polimernim vrećicama, Parlament i Vijeće Europske unije donijeli su 29. travnja 2015. godine Direktivu 2015/720. Tom Direktivom dodaju se izmjene Direktivi 94/62/EZ koja je donesena 31. prosinca 1994. kako bi se smanjio utjecaj ambalaže i ambalažnog otpada na okoliš. Direktiva 94/62/EZ služila je kao temelj za

donošenje Zakona i Pravilnika u državama članicama Europske unije pa tako i kao temelj za Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži donesen 4. kolovoza 2015. godine.

2.2.1. Mjere za smanjenje potrošnje polimernih vrećica

Države članice Europske unije za smanjenje potrošnje polimernih vrećica poduzimaju sljedeće mjere:

a) donošenje mjera kojima se osigurava da razina godišnje potrošnje od 31. prosinca 2019. godine ne premaši 90 laganih polimernih vrećica za nošenje po osobi i od 31. prosinca 2025. godine 40 laganih vrećica za nošenje po osobi. Vrlo lagane plastične vrećice za nošenje nisu uključene u tim ciljevima potrošnje

b) donošenje instrumenata koji osiguravaju da se lagane polimerne vrećice za nošenje od 31. prosinca 2018. ne daju besplatno na prodajnom mjestu robe ili proizvoda, osim ako se provedu jednako djelotvorni instrumenti. Vrlo lagane polimerne vrećice za nošenje su isključene iz navedenih mjera. [6]

Države članice izvješćuju o godišnjoj potrošnji laganih polimernih vrećica za nošenje, kada Komisiji dostavljaju podatke o ambalaži i ambalažnom otpadu. [6]

Komisija će donijeti provedbeni akt kojim će se utvrditi specifikacije za naljepnice ili oznake radi osiguravanja priznavanja biorazgradivih polimernih vrećica za nošenje i polimernih vrećica za nošenje koje se mogu kompostirati i pružaju potrošačima točne informacije o svojstvima kompostiranja takvih vrećica. Države članice će osigurati da su navedene vrećice označene u skladu sa specifikacijama predviđenim u tom provedbenom aktu. [6]

3. BIOPOLIMERI

Biopolimer je polimerni materijal nastao iz obnovljivih izvora biomase, kao što su masti i ulja biljaka, kukuruzni škrob, slama, komadići drva, piljevina, reciklirani otpaci hrane itd. [4] [5] [6] Iako nisu sve vrste biopolimera bolje biorazgradive od polimera dobivenih iz naftnih derivata [7] [8], na tržištu postoji veliki interes za biopolimerima jer bi se mogli koristiti već postojeći obnovljivi izvori resursa za njihovu proizvodnju.

3.1. Razvoj biopolimera

Biopolimeri se koriste od davnina. Već su 1500. godine pr. n. e. mezoameričke civilizacije koristile prirodni kaučuk i gumu. Iz nje su izrađivali gumene lopte za ritualne igre, spremnike za vodu i vodootporni sloj na odjeći. [9] Jedna pronađena mezoamerička gumena lopta prikazana je na slici 2.

Prvi sintetski plastomer bio je celuloid. Sintetiziran je 1856. godine iz nitroceluloze i kamfora te je nazvan parkezin prema njegovom izumitelju, Alexanderu Parkesu. Celuloid je korišten za izradu celuloidnih filmova za upotrebu u fotografiji, a danas je zbog skupe proizvodnje sveden na proizvodnju loptica za stolni tenis i trzalica za gitaru. [10] Smatra se biopolimerom jer je jedan od glavnih sastojaka za njegovu proizvodnju nitrirana celuloza.

1912. godine izumljen je i patentiran celofan. Celofan je proziran plastomer izrađen od celuloze iz drveta, pamuka ili industrijske konoplje permeabilan prema vlazi. [11] Nanošenjem nitroceluloznog laka celofan postaje nepropusan na vlagu, što mu je omogućilo da postane prepoznatljiv i često korišten materijal za pakiranje hrane. Njegova 100 %-tna biorazgradivost povećala je popularnost celofana kao materijala za pakiranje hrane.

Uslijedio je razvoj polihidroksialkanoata (PHA), polihisroksibutirata (PHB), polilaktidne kiseline (PLA), polimera na bazi lignina i drugih vrsta biopolimera, od kojih su mnogi i danas u uporabi.



Slika 2. Gumena mezoamerička lopta [15]

3.2. Biorazgradivi polimeri

Biorazgradivi polimeri su polimeri koji mogu biti razgrađeni djelovanjem živih organizama na vodu, ugljikov dioksid i biomasu. Tu mogu biti uključene i vrste polimera načinje od naftnih derivata, a ne samo biopolimeri.

Neke vrste biorazgradivih polimera mogu se razgraditi samo u kontroliranim uvjetima. Takvi polimeri nazivaju se kompostabilni polimeri. Druge vrste biorazgradivih polimera ne trebaju posebne uvjete kako bi došlo do njihove razgradnje, već se mogu razgraditi i u aerobnom i u anaerobnom okolišu.

Kompostabilni polimeri su biorazgradivi polimeri koji se u posebnim uvjetima kompostiranja razgrade na organske konstituente. Kompostiranje je industrijski proces s visokim stupnjem kontrole uvjeta kompostiranja. To znači da, iako neki polimeri mogu biti kompostabilni, oni moraju biti podvrgnuti posebnim uvjetima, koji mogu uključivati povišenu temperaturu, tlak i koncentraciju hranjivih tvari, kao i posebne omjere kemijskih tvari da bi došlo do razgradnje. [12]

Kao što im i ime sugerira, kompostabilni polimeri na kraju svojeg uporabnog vijeka u kontroliranim uvjetima razgradnje prelaze u kompost. Uz kompost, u anaerobnim uvjetima se generira i plin metan, koji se može sakupljati i koristiti kao izvor energije. Kompost se koristi kao gnojivo za biljke, čime se zatvara životni ciklus kompostabilnih polimera.

Europska norma EN 13432 postavlja zahtjeve na kompostabilne polimere za pakiranje. U njoj se traži da se polimer za pakiranje razgradi u industrijskim uvjetima kompostiranja unutar 12 tjedana, da ostavlja manje od 10 % početnog materijala u komadićima ne većim od 2 mm te da ne zagađuje tlo teškim metalima ili da ne pogoršava strukturu tla. [13]

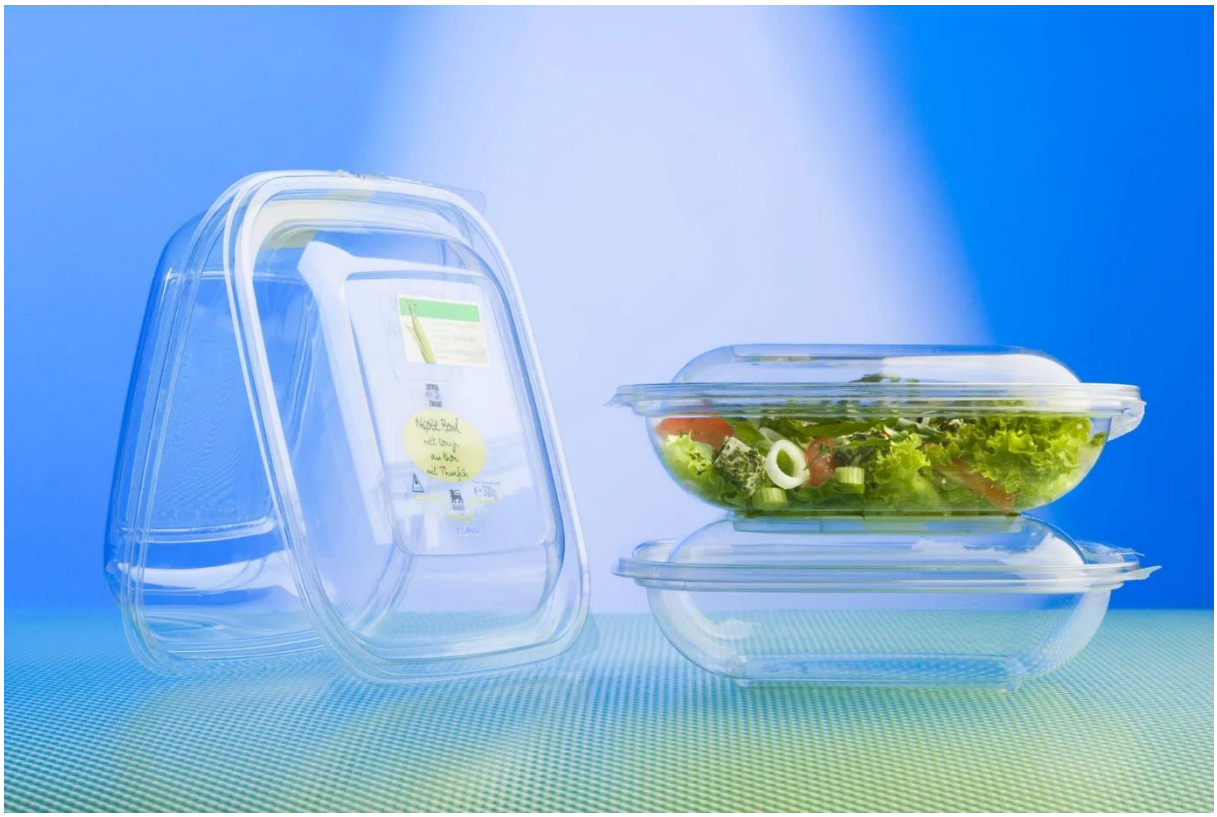
3.2.1. Vrste biorazgradivih polimera

Postoje mnoge vrste biorazgradivih polimera te se, ovisno o načinu oblikovanja i vrsti primjene, može se birati iz širokog raspona polimera. Biorazgradivi polimeri mogu se podijeliti prema izvoru materijala na biorazgradive polimere na biološkoj bazi i na biorazgradive polimere temeljene na naftnim derivatima.

Najčešće korištene vrste biorazgradivih polimera na biološkoj bazi su polihidroksialkanoat (PHA), polilaktidna kiselina (PLA), celulozni acetat (CA) i škrob. Od biorazgradivih polimera načinjenih iz naftnih derivata najčešći su polibutilen sukcinat (PBS), polikaprolakton (PCL), polibutirat adipat tereftalat (PBAT) i polivinil alkohol (PVOH/PVA).

Polihidroksialkanoat (PHA) se proizvodi pomoću mikroorganizama. Mikroorganizmi se stave u pogodan medij i hrane prikladnim hranjivim tvarima kako bi se brzo namnožili. Kada se dosegne željena veličina populacije mikroorganizama, mijenjaju se uvjeti kako bi bakterije počele sintetizirati PHA te se nakon toga polimer ekstrahira u obliku granula. [14] Koristi se kao omoti za hranu, čaše i u mnoge medicinske svrhe. U potpunosti ga razgrađuju bakterije i gljivice u kompostnim uvjetima u roku od dva mjeseca.

Polilaktidna kiselina (PLA) je plastomer dobiven bakterijskom fermentacijom. PLA se sastoji od dugih lanaca mliječne kiseline. PLA je jeftiniji od PHA jer je mliječna kiselina lako dostupna. S druge strane, PLA je krhak i ima ograničenije mogućnosti primjene od PHA. Primjenu nalazi kao vrećice za trgovinu, pakiranje za hranu, boce itd. Razgradnja je moguća samo u kontroliranim uvjetima kompostane. Primjer upotrebe PLA polimera prikazan je na slici 3.



Slika 3. Primjer proizvoda od polimera polilaktidne kiseline [19]

Celulozni acetat je plastomer dobiven iz celuloze. Celuloza za proizvodnju celuloznog acetata dobiva se iz pamuka, drveta ili ostataka usjeva. Može se koristiti za injekcijski prešane plastične dijelove, filtre za cigarete, prevlake, fotografski film itd. Celulozni acetat je u potpunosti biorazgradiv i u potpunosti se razgradi unutar nekoliko godina.

Kako bi se dobio plastomer iz škroba potrebno ga je tretirati toplinom, vodom i plastifikatorima. Često se koriste i punila („fileri“) koji poboljšavaju mehanička svojstva plastomera. Glavni izvori škroba su kukuruz, pšenica, krumpir i manioka. Koristi se za pakiranje, vrećice, poljoprivredni malč, injekcijski prešane dijelove i dr. Može se kompostirati ili razgraditi bez kompostiranja. Predstavlja biorazgradivu alternativu polistirenu. [19]

Polibutirat adipat tereftalat (PBAT) je polimer dobiven iz naftnih derivata koji se ponekad koristi u kombinaciji sa škrobom. Koristi se za proizvodnju vreća za smeće, filmova za zamatanje, jednokratnih pakiranja i pribora za jelo. Smatra se biorazgradivom i kompostabilnom zamjenom za polietilen niske gustoće (LDPE) i polietilen visoke gustoće (HDPE). [15]

Polikaprolakton (PCL) je poliester koji se koristi za kompostabilne vrećice, u medicinske primjene, kao površinska prevlaka, adheziv za cipele i kožu i dr. Mnoge vrste bakterija mogu veoma brzo razgraditi PCL. [16]

Polibutilen sukcinat je sintetska polimerna smola dobivena iz naftnih derivata. To je biorazgradivi poliester sa svojstvima nalik na polipropilen (PP). Koristi se za pakiranje hrane, poljoprivredni malč, ribarske mreže i u biomedicinske primjene. [22]

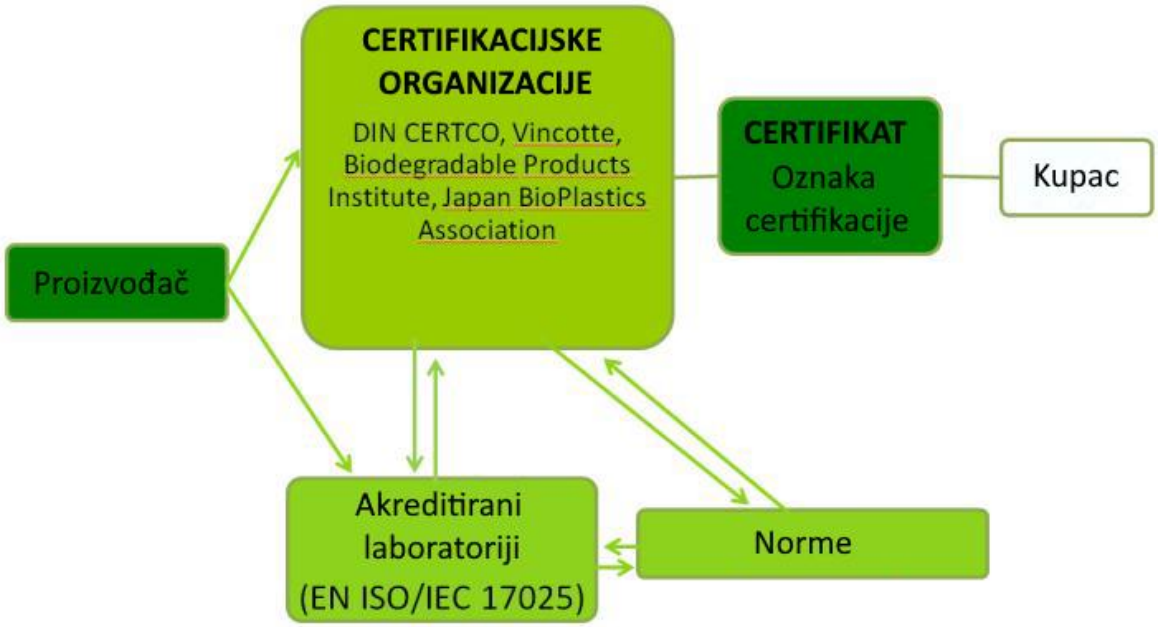
Polivinil alkohol (PVOH) je polimer koji se koristi za pakiranje, prevlake i aditive za proizvodnju papira i kao zamjena za LDPE i HDPE. Biološka razgradnja mu je spora. [17]

4. CERTIFIKATI I OZNAČAVANJE BIOPOLIMERA

Certifikat je službeni dokument koji se koristi kako bi se zajamčila određena karakteristika. U slučaju biorazgradivih polimernih materijala certifikat je potvrda da je proizvod razgradiv pod uvjetima navedenim u normi. Kod materijala načinjenih iz obnovljivih izvora, certifikat je dokaz da proizvod sadrži određeni postotak materijala dobiven iz obnovljivih resursa. [18]

Najvažnije organizacije za certifikaciju u Europi su DIN Certco i Vincotte (TÜV Austria). DIN Certco izdaje certifikate za proizvode načinjene od kompostabilnog polimera baziranog na četiri standarda. Osim ovog certifikata, Vincotte nudi certifikat za polimere prikladne za kompostiranje kod kuće i za polimere koji su biorazgradivi u zemlji i vodi. Obje organizacije certificiraju materijale načinjene od obnovljivih izvora prema ASTM D6866 normi. [18]

Proces certifikacije je dobrovoljan. Proizvođač kontaktira organizaciju za certifikaciju s prijavnicom koja sadrži informaciju o materijalu i proizvodu koji želi certificirati. Certifikacijska organizacija zatim daje popis laboratorija koji imaju akreditaciju za obavljanje metoda ispitivanja koje propisuje norma. Laboratoriji se atestira od strane certifikacijske organizacije i nezavisnog inspektora te dobiva akreditaciju sukladno normi EN ISO/IEC 17025, što znači da je laboratorij kvalificiran provesti analize za koje je akreditiran. Kad su analize provedene, laboratorij šalje rezultate ispitivanja certifikacijskoj organizaciji, gdje stručnjaci recenziraju rezultate. Ako su rezultati pozitivni, certifikacijska organizacija izdaje proizvođaču certifikat o usklađenosti za proizvod i daje mu licencu za korištenje certifikacijskih oznaka. [18] Proces certifikacije prikazan je na slici 4.



Slika 4. Proces certifikacije [18]

4.1. Certificiranje kompostabilnih proizvoda

Kompostabilnost je karakteristika pakiranja ili polimernih proizvoda koja im omogućuje razgradnju postupkom kompostiranja. Proizvod je kompostabilan ako je dokazano da su svi njegovi dijelovi kompostabilni. [18]

Norma EN 13423 zahtjeva od proizvoda da zadovolji sljedeće uvjete:

a) barem 90 % proizvoda razgradi se tijekom uobičajenog ciklusa kompostiranja, koji traje do 6 mjeseci
b) nema prisutnih teških metala iznad zakonski dozvoljenih granica
c) nema vidljivih ostataka i
d) nema utjecaja na postupak kompostiranja i kvalitetu komposta. [18]

Biorazgradivost, otrovnost i sadržaj teških metala su značajke koje se pripisuju materijalima. Materijali i aditivi mogu dobiti samo registraciju, tj. potvrdu da su unutar propisanih granica norme. Materijali ne mogu dobiti pravo na uporabu certifikacijskih oznaka. Certifikat, certifikacijski broj i certifikacijska oznaka mogu se primijeniti samo na gotovim proizvodima. Bitan faktor za dobivanje certifikata je razgradivost, koja se povezuje s gotovim proizvodom i ovisi o fizičkom obliku proizvoda, kao što je npr. debljina stijenke. Certifikat se dodjeljuje na

vremensko razdoblje od tri godine. Jednom godišnje provodi se nasumično ispitivanje proizvoda. [18]

U tablici 2. navedene su organizacije, norme i certifikacijske oznake kompostabilnosti u nekim državama.

Tablica 2. Organizacije, norme i certifikacijske oznake kompostabilnosti u nekim državama [18]

DRŽAVA	ORGANIZACIJA	NORME	CERTIFIKACIJSKA OZNAKA
CERTIFIKATI KOJIMA SE POTVRĐUJE KOMPOSTABILNOST			
Njemačka	DIN Certco	EN 13432, ASTM D6400, ISO 17088, EN 14995	
Belgija	Vincotte	EN 13432, EN 14995	
Belgija	Vincotte	Posebni Vincotte postupak temeljen na EN 13432 pri niskim temperaturama (kućni komposteri)	
SAD	Biodegradable products Institute	ASTM D6400	
CERTIFIKATI KOJI POTVRĐUJU DRUGA BIORAZGRADIVA SVOJSTVA			
Belgija	Vincotte	Posebni Vincotte postupak temeljen na ISO 14851 ili ISO 14852	
Belgija	Vincotte	Posebni Vincotte postupak temeljen na ISO 17556 ili ASTM D 5988 ili ISO 11266	

4.2. Certificiranje proizvoda dobivenih iz obnovljivih izvora

Plastomeri se uobičajeno proizvode iz fosilnih izvora, što nije održivo rješenje, te se stoga neki proizvođači okreću proizvodnji plastomera iz obnovljivih izvora. Korištenjem plastomera iz obnovljivih izvora smanjuje se negativni utjecaj polimerne industrije na okoliš. Trenutno ne postoje propisi prema kojima bi proizvođači plastomera morali objaviti korištenje obnovljivih izvora materijala u nekom proizvodu, iako postoji povećano zanimanje i u industriji i među kupcima za proizvodnjom i kupovanjem ekološki prihvatljivih proizvoda. [18]

Određivanje udjela materijala iz obnovljivih izvora u nekom proizvodu temelji se na mjerenju količine izotopa ugljika ^{14}C. Plastomeri su većinom sastavljeni od ugljika i vodika. U sastavu ugljika mogu se pronaći tri izotopa: ^{12}C, ^{13}C i ^{14}C. ^{14}C je radioaktivan, s vremenom poluraspada od 5700 godina. Svi živi organizmi imaju udio ^{14}C koji je približno jednak okolini jer su u stalnoj interakciji s njom. Nakon što organizam ugine, više ne unosi tvari iz okoline te se koncentracija ^{14}C počinje polako smanjivati. Nakon približno 100 000 godina nije više moguće detektirati ^{14}C u toj tvari. Ako se ta tvar pretvori u fosilno gorivo, tada ona neće više sadržavati izotop ^{14}C. To znači da se proizvod proizveden iz fosilnih izvora može lako prepoznati. Navedeni princip temelj je ASTM D6866 norme. [18]

U tablici 3. dane su organizacije koje izdaju certifikate za plastomere koji su proizvedeni iz obnovljivih izvora, državu organizacije, oznake certifikata i udio materijala dobivenog iz obnovljivih izvora u proizvodu.

Tablica 3. Organizacije koje izdaju certifikate za plastomere koji su proizvedeni iz obnovljivih izvora, oznake certifikata i udio materijala dobivenog iz obnovljivih izvora [18]

DRŽAVA	ORGANIZACIJA	UDIO MATERIJALA IZ OBNOVLJIVIH IZVORA	OZNAKA CERTIFIKATA
NJEMAČKA	DIN Certco	20 – 50 %	
		50 – 85 %	
		> 85 %	
BELGIJA	Vincotte	20 – 40 %	
		40 – 60 %	
		60 – 80 %	
		> 80 %	

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Cilj rada i provođenje ispitivanja

Cilj ovog rada je analizirati utjecaj različitih uvjeta kompostiranja na mehanička svojstva i razgradnju biopolimernih folija. U tu svrhu su ispitna tijela stavljena na pet različitih mjesta. Prva skupina ispitnih tijela zakopana je u kućni sanduk-komposter, druga u otvoreni komposter bez miješanja, treća u kavezni komposter s miješanjem, četvrta skupina je stavljena na površinu tla, a peta je ostavljena u sobnim uvjetima kao kontrolna skupina.

Nakon što su ispitna tijela postavljena na navedena mjesta, provodila su se iskapanja u tri termina. Prva skupina ispitnih tijela iskopana je nakon dvadeset, druga nakon četrdeset, a treća nakon šezdeset dana. Ispitna tijela su nakon iskapanja oprana u vodi kako bi se uklonila prljavština, osušena na zraku i spremljena na suho mjesto.

Nakon što su sva ispitna tijela izvađena iz kompostišta, mjerena je njihova debljina mikrometrom.

Ispitna tijela za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće ispitana su na Charpyjevom batu.

Nakon provedenog ispitivanja, očitana su mjerenja, izračunata svojstva te izvedeni zaključci o promjeni mehaničkih svojstava u ovisnosti o vremenu provedenom u različitim uvjetima kompostiranja.

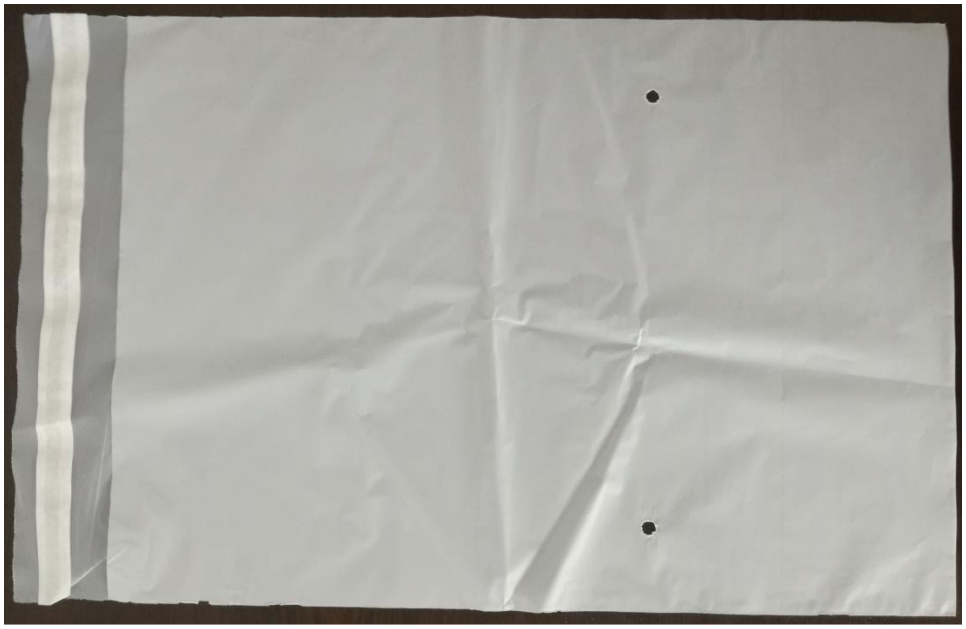
5.2. Materijal za istraživanje

U svrhe istraživanja korištene su biorazgradive polimerne vrećice tvrtke Modepack d.o.o. prikazane na slici 5. Slika 6. prikazuje oznake na biorazgradivim vrećicama.

Oznaka „OK compost industrial“ govori da su te vrećice kompostabilne u industrijskim uvjetima kompostiranja. Ta oznaka se odnosi na sve dijelove, boje i aditive biorazgradivih vrećica. Oznaka koju dodjeljuje TÜV Austria daje prepoznatljivost kompostabilnim proizvodima po cijelom europskom tržištu. [23]

Vrećice su izrađene iz materijala pod trgovačkim nazivom Ecovio®. Ecovio® je materijal koji je načinjen iz Ecoflex-a® i polilaktidne kiseline (PLA). Sam Ecoflex® je biorazgradivi polimer koji se dobiva miješanjem polilaktidne kiseline (PLA), celuloze, lignina, škroba i polihidroksialkanoata (PLA). [19]

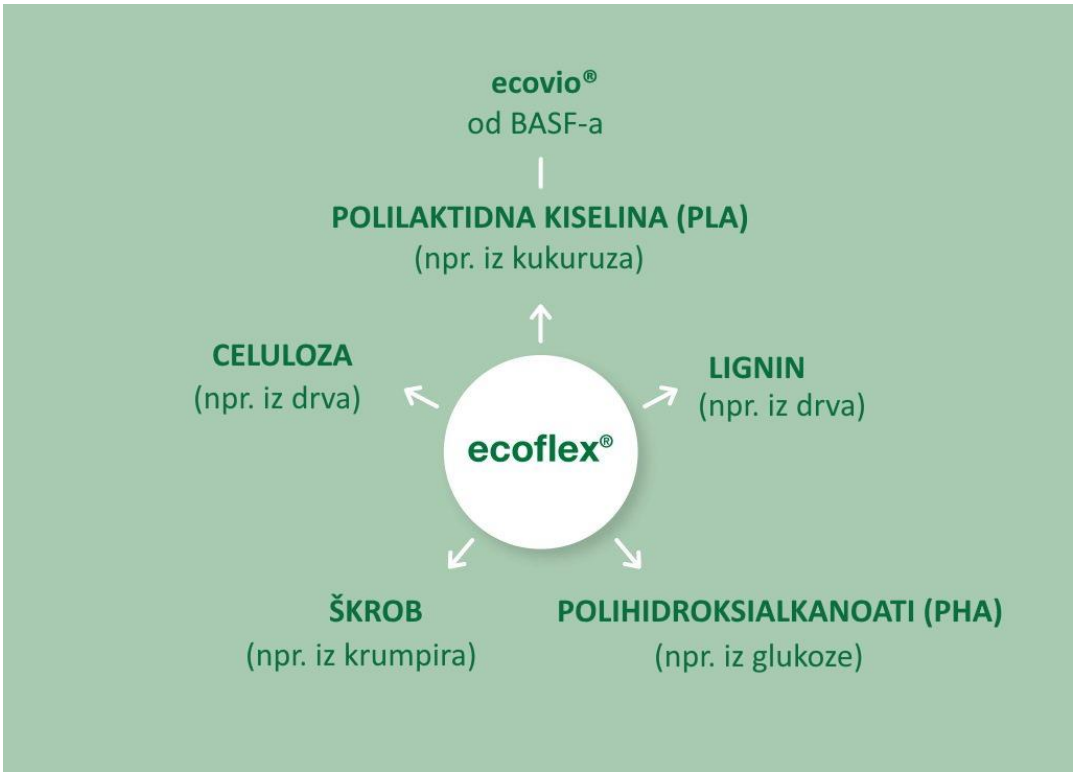
Slika 7. prikazuje izvore sastavnih materijala za proizvodnju Ecoflex® biorazgradivog polimera.



Slika 5. Biorazgradive vrećice



Slika 6. Oznake na biorazgradivim vrećicama



Slika 7. Prikaz sastavnih materijala biorazgradivog polimera Ecoflex® [24]

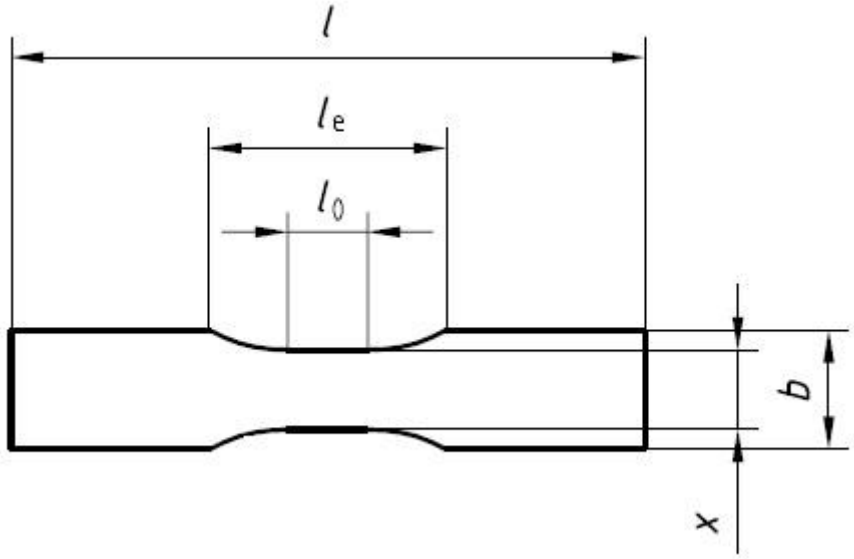
5.2.1. Izrezivanje ispitnih tijela

Ispitna tijela su izrezivana postavljanjem prethodno pripremljenih šablona na površinu biorazgradive vrećice. Postupak je ponavljan dok nisu izrezana sva ispitna tijela. Ispitna tijela su izrezivana prema normi ISO 8256:2004.

Slika 8. prikazuje dimenzije ispitnog tijela za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće, gdje su:

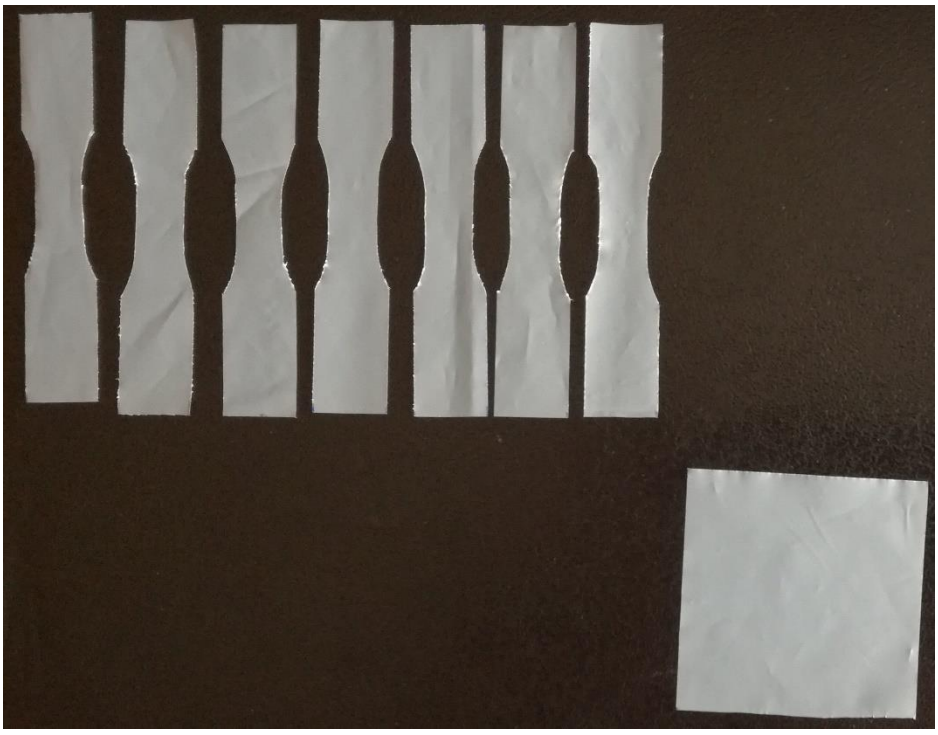
- l – ukupna duljina ispitnog tijela, mm
- l_e – razmak između mjesta za prihvat, mm
- x – širina grla ispitnog tijela, mm
- b – širina ispitnog tijela, mm.

Ukupna duljina ispitnog tijela, l, iznosi 80 ± 2 mm, a duljina između prihvatnih mjesta ispitnog tijela, l_e, iznosi 30 ± 2 mm. Ukupna širina ispitnog tijela, b, iznosi 15 ± 0,2 mm, dok širina grla, x, iznosi 10 ± 0,2 mm.



Slika 8. Ispitno tijelo za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće prema normi ISO 8256 [22]

Na slici 9. prikazana su izrezana ispitna tijela.



Slika 9. Izrezana ispitna tijela

5.2.2. Postavljanje ispitnih tijela

Ispitna tijela postavljena su u pet različitih uvjeta odlaganja otpada. Na svako mjesto postavljeno je sedam ispitnih tijela i jedan indikator stanja razgradnje pravokutnog oblika. Po jedna skupina ispitnih tijela zakopana je u: kućni sanduk-komposter, u otvoreni komposter bez miješanja i u kavezni komposter s miješanjem. Jedna skupina stavljena je na površinu tla, a jedna u sobne uvjete kao kontrolna skupina. Mjesta na koja su stavljena ispitna tijela prikazana su na slikama 10, 11, 12 i 13.

Ispitna tijela u komposterima postavljena su na dubinu od 200 mm, a ispitna tijela na tlu su odložena na tlo na mjesto s obilnom insolacijom i pokrivena tankom tkaninom radi zaštite.



Slika 10. Otvoreni komposter



Slika 11. Sanduk-komposter



Slika 12. Komposter s miješanjem



Slika 13. Ispitna tijela na tlu

5.2.3. Vađenje ispitnih tijela

Ispitna tijela su vađena iz kompostera i s tla nakon 20, 40 i 60 dana. Ispitna tijela su po vađenju isprana u vodi i osušena. Po vađenju je bilo očito da su indikatori značajno krhkiji od novih ispitnih tijela. Nakon toga su ispitna tijela pohranjena u vrećice te odnesena na laboratorijsko ispitivanje.

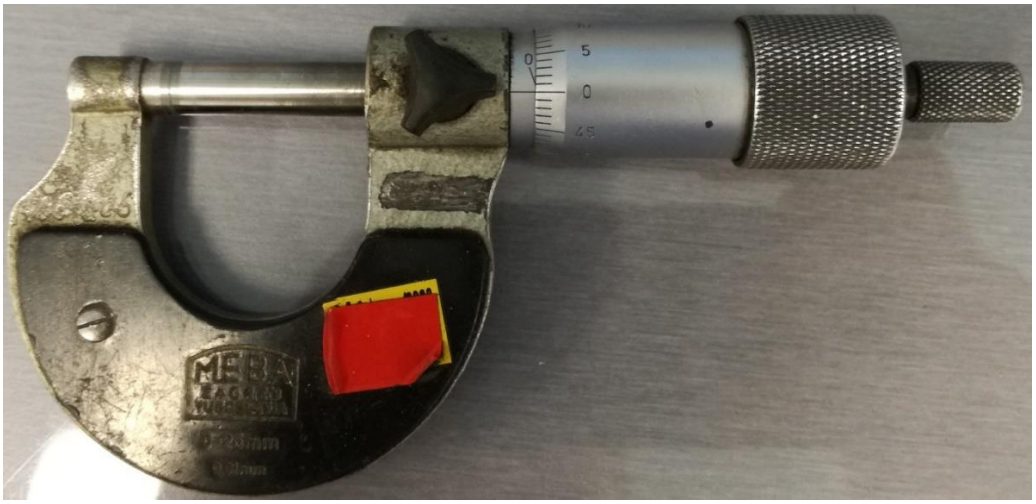
Dio ispitnih tijela iz kompostera je izgubljen gibanjem komposta koje ih je pokidalo, dok je dio ispitnih tijela bilo nemoguće razaznati od ostalog organskog materijala u komposteru uslijed kiše. Također, zanimljivo je da je dio ispitnih tijela s tla izgubljen zbog utjecaja mrava, koji su izgradili mravinjak na mjestu ispitnih tijela te ih odnijeli dublje u svoju nastambu. Ovime su vrtni mravi na svoj način i potvrdili da je doista riječ o materijalima prirodnog podrijetla.

5.2.4. Mjerenje debljine ispitnih tijela

Debljina ispitnih tijela mjerena je u laboratoriju poduzeća Metalske Industrije Varaždin, d.d. na mikrometru proizvođača MEBA. Mikrometar kojim su rađena mjerenja prikazan je na slici 14. Izmjerene debljine uzoraka dane su u tablicama 4, 5, 6 i 7.

Mjerenje debljine ispitnih tijela provedeno je uz pomoć mikrometra jer fakultetski uređaj koji se uobičajeno koristi za ovakav tip mjerenja nije bio dostupan u vrijeme izrade diplomskog rada. Riječ je o jednoosnom univerzalnom mjernom uređaju Joint DMS 680 i pripadajućem softveru za ispitivanje, dostupnom u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Međutim, uslijed razornog potresa u gradu Zagrebu u ožujku ove godine, Laboratorij za precizna mjerenja dužina značajno je oštećen te laboratorij, kao ni mjerni uređaji nisu bili dostupni za mjerenja.

Nakon što je završeno mjerenje, utvrđeno je da nema značajnog odstupanja u debljini ispitnih tijela. Iznimka su ispitna tijela koja su bila na tlu i imaju veću izmjerenu debljinu zbog nakupljene prljavštine.



Slika 14. Mikrometar

Tablica 4. Vrijednosti debljina ispitnih tijela iz prvog uzorkovanja nakon 20 dana

Ispitno mjesto	Redni broj ispitnog tijela	Debljina ispitnog tijela za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće, mm	Ispitno mjesto	Redni broj ispitnog tijela	Debljina ispitnog tijela za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće, mm
Sanduk-komposter	1	0,320	**Komposter s miješanjem**	1	0,340
	2	0,320		2	0,350
	3	0,320		3	0,360
	4	0,320		4	0,310
	5	0,330		5	0,345
	6	0,310		6	0,320
	7	0,310		7	0,345
	Sred. vr.	**0,318**		**Sred. vr.**	**0,339**
Otvoreni komposter	1	0,320	**Uzorci na tlu**	1	0,380
	2	0,335		2	0,395
	3	0,350		3	0,395
	4	0,360		4	0,380
	5	0,335		5	0,360
	6	0,320		6	0,395
	7	0,335		7	0,365
	Sred. vr.	**0,336**		**Sred. vr.**	**0,381**

Tablica 5. Vrijednosti debljina ispitnih tijela iz drugog uzorkovanja nakon 40 dana

Ispitno mjesto	Redni broj ispitnog tijela	Debljina ispitnog tijela za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće, mm	Ispitno mjesto	Redni broj ispitnog tijela	Debljina ispitnog tijela za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće, mm
Sanduk-komposter	1	0,330	**Komposter s miješanjem**	1	0,330
	2	0,375		2	0,330
	3	0,350		3	0,325
	4	0,350		4	0,345
	5	0,380		5	0,300
	6	0,310		6	0,325
	7	0,310		7	0,345
	Sred. vr.	**0,344**		**Sred. vr.**	**0,329**
Otvoreni komposter	1	0,350	**Uzorci na tlu**	1	0,400
	2	0,350		2	0,400
	3	0,350		3	0,400
	4	0,350		4	0,450
	5	0,375		5	0,450
	6	0,380		6	0,400
	7	0,350		7	0,420
	Sred. vr.	**0,358**		**Sred. vr.**	**0,417**

Tablica 6. Vrijednosti debljina ispitnih tijela iz trećeg uzorkovanja nakon 60 dana

Ispitno mjesto	Redni broj ispitnog tijela	Debljina ispitnog tijela za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće, mm	Ispitno mjesto	Redni broj ispitnog tijela	Debljina ispitnog tijela za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće, mm
Sanduk-komposter	1	0,310	**Komposter s miješanjem**	1	0,310
	2	0,320		2	0,330
	3	-		3	0,320
	4	-		4	0,320
	5	-		5	0,350
	6	-		6	0,360
	7	-		7	-
	Sred. vr.	**0,315**		**Sred. vr.**	**0,332**
Otvoreni komposter	1	0,320	**Uzorci na tlu**	1	0,360
	2	0,320		2	0,340
	3	0,330		3	0,335
	4	-		4	0,330
	5	-		5	0,320
	6	-		6	-
	7	-		7	-
	Sred. vr.	**0,323**		**Sred. vr.**	**0,337**

Tablica 7. Vrijednosti debljina ispitnih tijela kontrolne skupine

Ispitno mjesto	Redni broj ispitnog tijela	Debljina ispitnog tijela za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće, mm
Kontrolna skupina	1	0,330
	2	0,350
	3	0,335
	4	0,335
	5	0,345
	6	0,325
	7	0,340
	Sred. vr.	**0,337**

5.2.5. Ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela

Prema normi, vlačno-udarna čvrstoća polimera predstavlja energiju koju apsorbira ispitno tijelo u odnosu na početnu površinu poprečnog presjeka uzorka tijela. U naslovu hrvatske norme HRN EN ISO 8256:2004 „Plastika – Određivanje rastezne žilavosti“ ovo svojstvo naziva se „rastezna žilavost“. Međutim, izvorna međunarodna norma ISO 8256:2004, pod nazivom „Plastics – Determination of tensile-impact strength“ ovo svojstvo drugačije imenuje. Primjereniji prijevod engleskog izraza *tensile-impact strength* na hrvatski jezik bio bi vlačno-udarna čvrstoća, te će se stoga u ovom diplomskom dalje koristiti izraz vlačno-udarna čvrstoća za ispitivanja provedena prema normi ISO 8256.

Ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela provedeno je na Charpyjevom klatnu u Laboratoriju za polimere i kompozite Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće provedeno je prema normi ISO 8256.

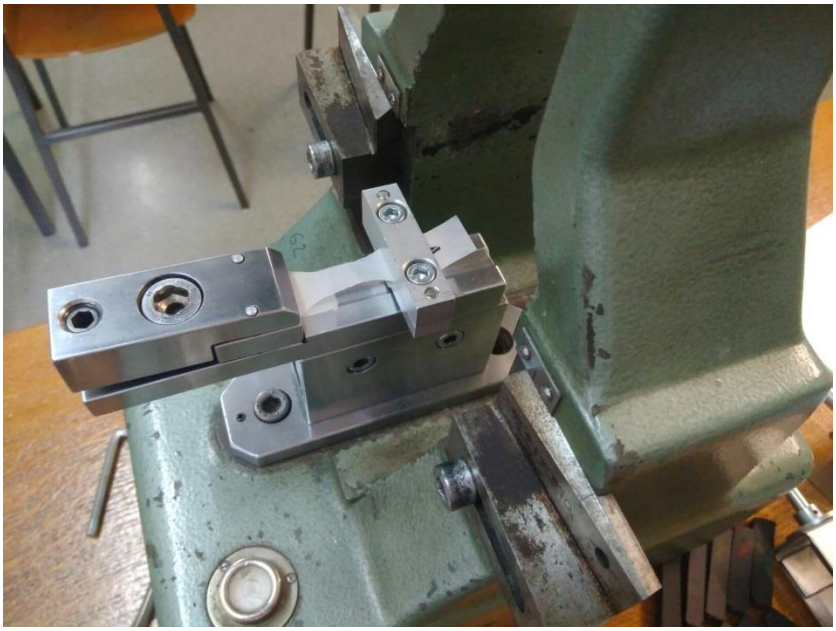
Kod ispitivanja vlačno-udarne čvrstoće korišten je jaram za prihvat ispitnog tijela mase 28,2545 g. Primijenjeni bat u donjoj točci zamaha sadrži 0,490333 J kinetičke energije, slika 15.

Charpyjevo klatno i bat male udarne energije korišten za ispitivanje vlačno-udarne čvrstoće prikazani su na slici 15. Ispitno tijelo pričvršćeno na Charpyjevom klatnu prije ispitivanja prikazano je na slici 16.

Rezultati ispitivanja vlačno-udarne energije prikazani su u tablicama 8, 9, 10, 11 i 12. Grafički prikaz dobivenih vrijednosti vlačno-udarne energije u ovisnosti o vremenu i mjestu izlaganja prikazan je na slikama 17, 18, 19, 20 i 21. Vrijednosti na osi apscisa na dijagramima sa slika 17 do 20 kreću se u rasponu od nule do izmjerenih vrijednosti, dok je dijagram na slici 21 usporedni dijagram sa skalom na osi apscisa prilagođenom intervalu izmjerenih vrijednosti, kako bi se jasnije uočavale promjene u podacima. S obzirom na to da su za potrebe ovog diplomskog rada dijagrami generirani programiranjem u programskom jeziku Python, na osima dijagrama decimalni brojevi prikazani su točkom, umjesto zarezom kako propisuje hrvatski pravopis. Podaci u okruglim zagradama su preliminarni rezultati mjereni s batom previsoke maksimalne energije udara od 3,927 J te nisu uzeti u obzir prilikom izračuna, ali su ovdje u tablici navedeni za informaciju. Na grafičkom prikazu vlačno-udarne energije loma, stupci predstavljaju iznos vlačno-udarne energije, trake pogrešaka označavaju jedno standardno odstupanje podataka, a isprekidana crta služi za bolje predočenje trenda.



Slika 15. Charpyjevo klatno



Slika 16. Ispitno tijelo na Charpyjevom klatnu

Tablica 8. Vrijednosti vlačno-udarne energije za ispitna tijela iz sanduk-kompostera

Vlačno-udarna energija, sanduk-komposter, J	Broj dana u okolišu	Redni broj ispitnog tijela						
		1	2	3	4	5	6	7
	20	0,250	0,340	0,240	0,240	0,230	0,210	0,300
	40	0,240	0,230	0,240	0,225	0,225	0,220	0,230
	60	0,230	0,230	-	-	-	-	-

Tablica 9. Vrijednosti vlačno-udarne energije za ispitna tijela iz otvorenog kompostera

Vlačno-udarna energija, otvoreni komposter, J	Broj dana u okolišu	Redni broj ispitnog tijela						
		1	2	3	4	5	6	7
	20	0,210	0,220	0,220	0,370	0,230	0,250	0,250
	40	0,350	0,240	0,190	0,220	0,200	0,220	-
	60	0,260	0,300	0,340	-	-	-	-

Tablica 10. Vrijednosti vlačno-udarne energije za ispitna tijela iz kompostera s miješanjem

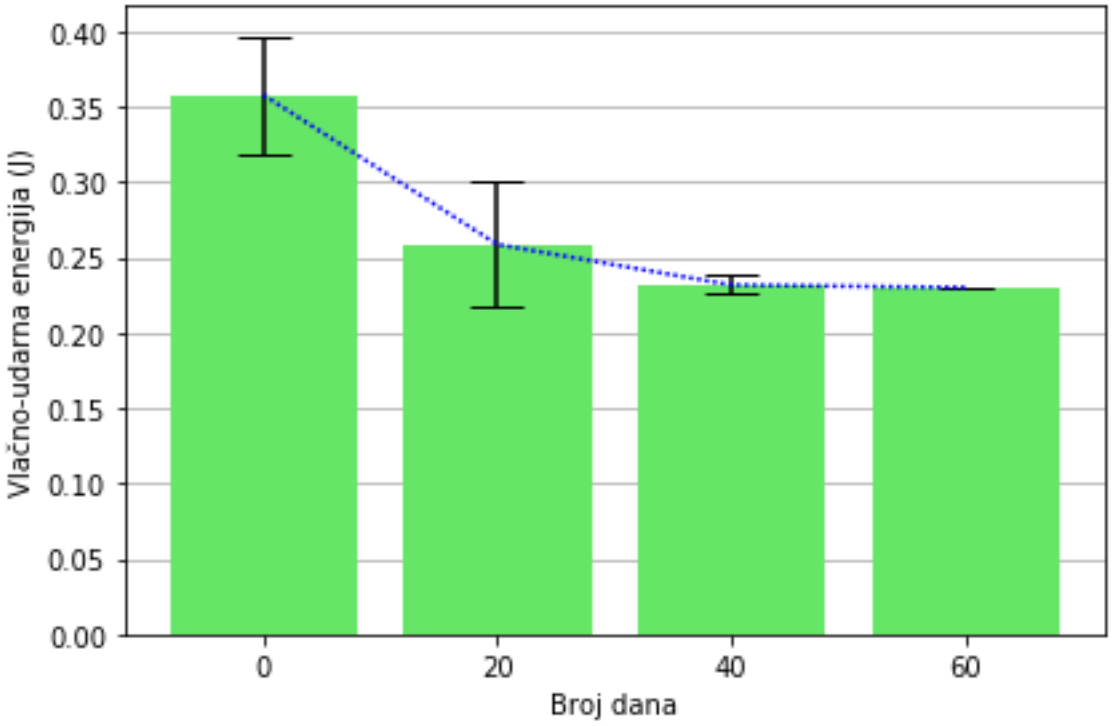
Vlačno-udarna energija, komposter s miješanjem, J	Broj dana u okolišu	Redni broj ispitnog tijela						
		1	2	3	4	5	6	7
	20	0,210	0,230	0,220	0,200	0,230	0,240	0,210
	40	(0,300)	(0,350)	0,230	0,230	0,220	0,230	0,240
	60	0,240	0,220	0,225	0,230	0,220	0,230	-

Tablica 11. Vrijednosti vlačno-udarne energije za ispitna tijela s tla

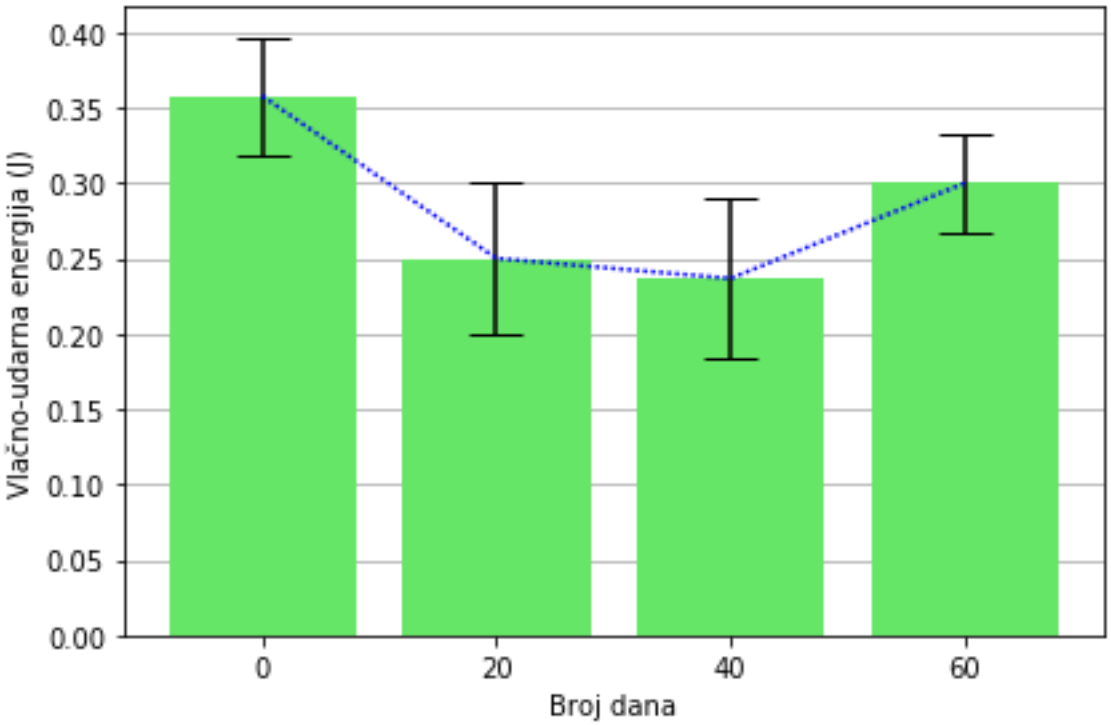
Vlačno-udarna energija, uzorci na tlu, J	Broj dana u okolišu	Redni broj ispitnog tijela						
		1	2	3	4	5	6	7
	20	0,290	0,290	0,260	0,270	0,260	0,280	0,270
	40	0,270	0,250	0,250	0,240	0,240	0,240	0,260
	60	0,290	0,270	0,280	0,250	0,230	-	-

Tablica 12. Vrijednosti vlačno-udarne energije za ispitna tijela iz kontrolne skupine

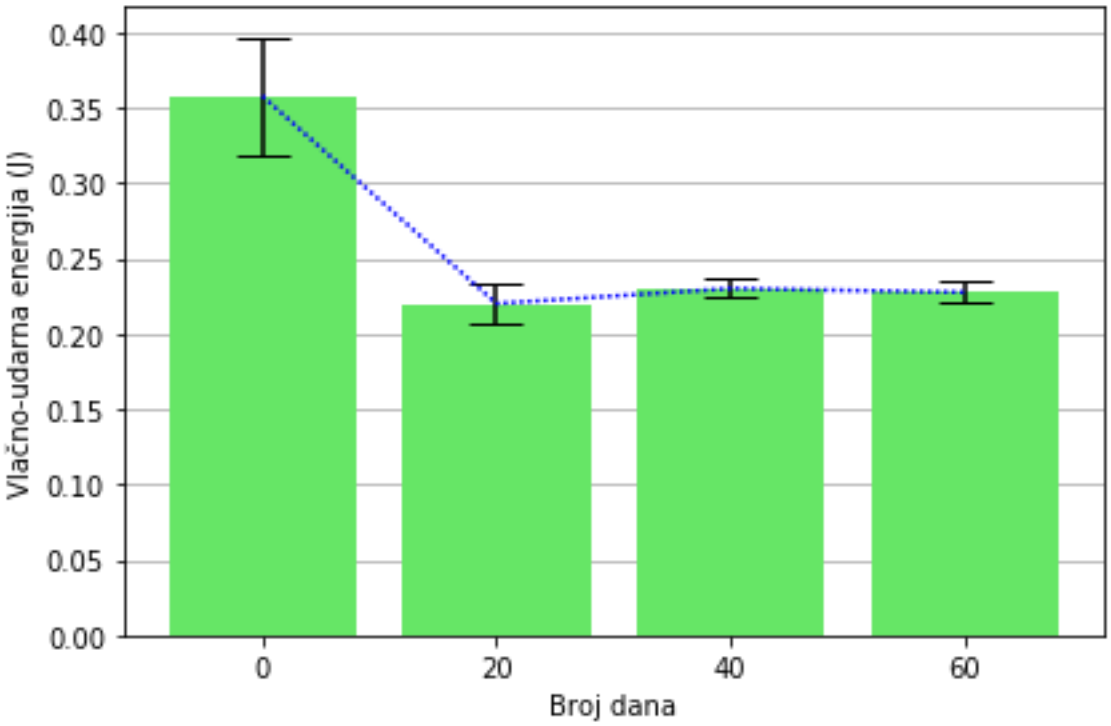
Redni broj ispitnog tijela	1	2	3	4	5	6	7
Vrijednost vlačno-udarne energije, J	0,340	0,320	0,310	0,380	0,435	0,370	0,350



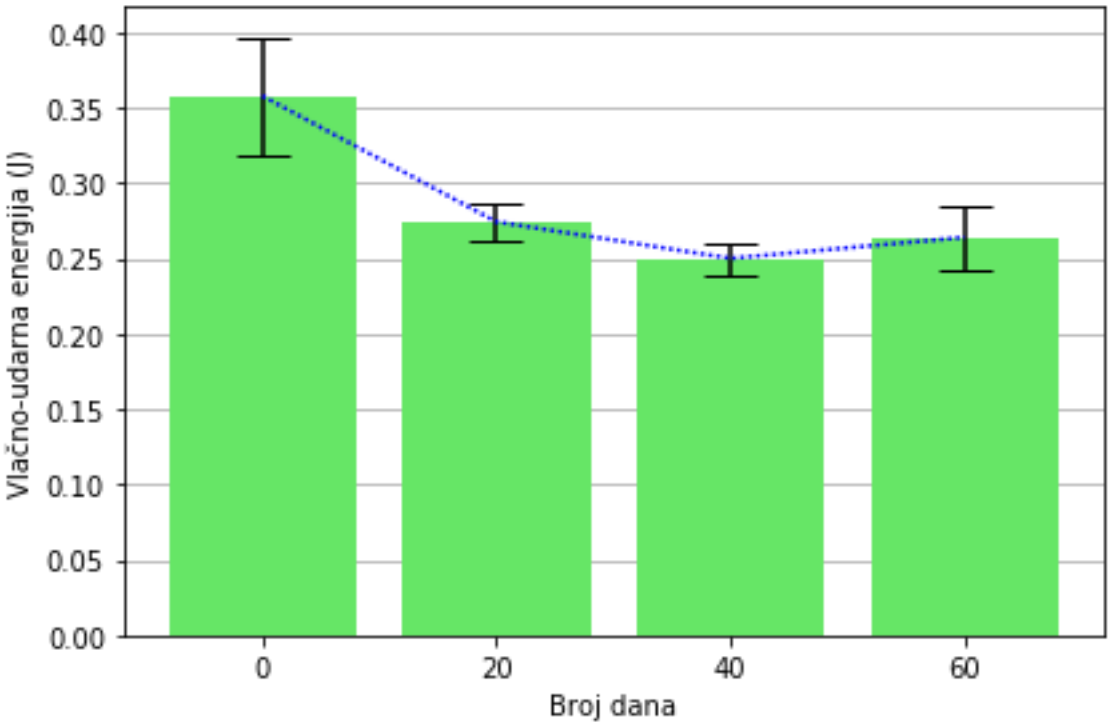
Slika 17. Promjena vlačno-udarne energije ispitnih tijela iz sanduk-kompostera



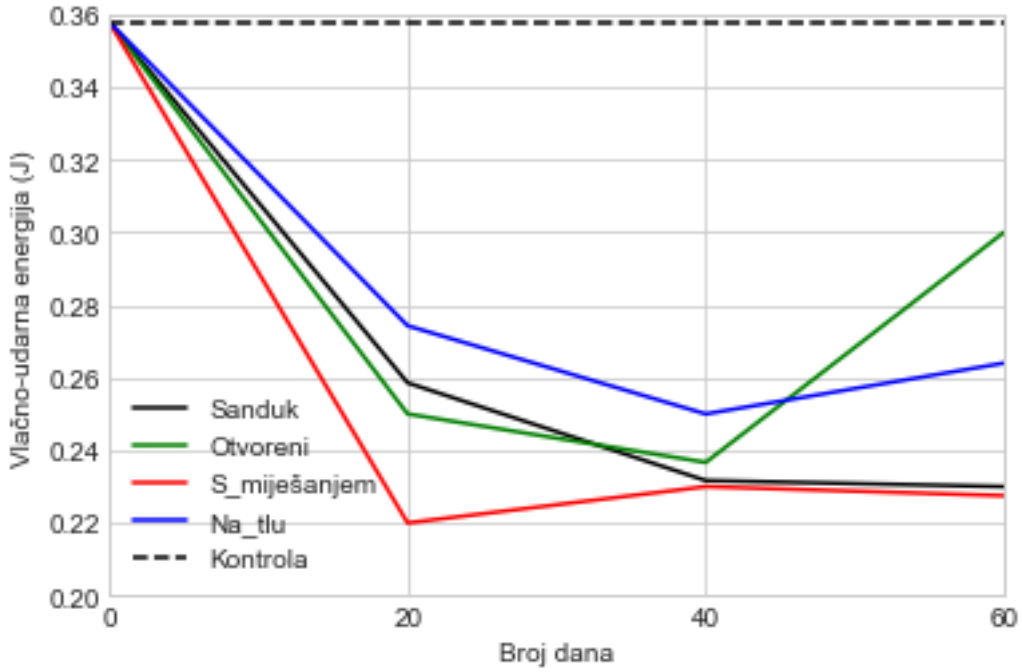
Slika 18. Promjena vlačno-udarne energije ispitnih tijela iz otvorenog kompostera



Slika 19. Promjena vlačno-udarne energije ispitnih tijela iz kompostera s miješanjem



Slika 20. Promjena vlačno-udarne energije ispitnih tijela s tla



Slika 21. Usporedba prosječnih vrijednosti vlačno-udarne energije ovisno o mjestu izlaganja

Da bi se bolje vidjele promjene na ispitnim tijelima izrađen je dijagram na slici 21 koji pokazuje trend pada vlačno-udarne energije s protokom vremena. Tablice 13 i 14 te iste podatke prikazuju brojčano i u postocima, kako bi se detaljnije mogle iščitati promjene na ispitnim tijelima. Promjena prosječne vlačno-udarne energije izračunata je u odnosu na vlačno-udarnu energiju kontrolne skupine i iskazana je u postocima.

Tablica 13. Prosječna vlačno-udarna energija prema broju dana i mjestu izlaganja

	Mjesto izlaganja	Broj dana u okolišu			
		0	20	40	60
Prosječna vlačno-udarna energija, J	**Sanduk-komposter**	0,358	0,259	0,232	0,23
	Otvoreni komposter	0,358	0,25	0,237	0,3
	Komposter s miješanjem	0,358	0,22	0,23	0,228
	Na tlu	0,358	0,274	0,25	0,264

Tablica 14. Promjena prosječne vlačno-udarne energije prema broju dana i mjestu izlaganja

	Mjesto izlaganja	Broj dana u okolišu			
		0	20	40	60
Promjena prosječne vlačno-udarne energije, %	**Sanduk-komposter**	100 %	72,35 %	64,80 %	64,25 %
	Otvoreni komposter	100 %	69,83 %	66,20 %	83,8 %
	Komposter s miješanjem	100 %	61,45 %	64,25 %	63,69 %
	Na tlu	100 %	76,54 %	69,83 %	73,74 %

5.2.6. Računanje vlačno-udarne čvrstoće

Vlačno-udarna čvrstoća računa se sukladno normi ISO 8256 prema jednadžbi 1.

$$a_{\mathrm{tU}} = \frac{E_{\mathrm{c}}}{x \times h} \times 10^3 \tag{1}$$

gdje je:

- a_{tU} – vlačno-udarna čvrstoća ispitnog tijela bez zareza, kJ/m^2
- E_{c} – korigirana vlačno-udarna energija, J
- x – širina ispitnog tijela, mm
- h – debljina ispitnog tijela, mm.

Da bi se mogla izračunati vlačno-udarna čvrstoća potrebno je odrediti korigiranu vlačno-udarnu energiju, E_c. Korigirana vlačno-udarna energija računa se prema jednadžbi 2 kao razlika izmjerene vlačno-udarne energije i izračunate korekcije vlačno-udarne energije kao:

$$E_{\mathrm{c}} = E_{\mathrm{S}} - E_{\mathrm{q}} \tag{2}$$

gdje je:

- E_{S} – izmjerena vlačno-udarna energija, J
- E_{q} – korekcija vlačno-udarne energije, J.

Korekcija vlačno-udarne energije, E_{q} računa se prema jednadžbi 3 na slijedeći način:

$$E_{\mathrm{q}} = \frac{E_{\max} \times \mu \times (3 + \mu)}{2 \times (1 + \mu)} \approx \frac{3}{2} \times E_{\max} \times \mu \tag{3}$$

gdje je:

- $E_{\max}$ – maksimalna vlačno-udarna energija njihala, J
- μ – masa jarma za prihvat ispitnog tijela u odnosu na reduciranu masu njihala (tj. $m_{\mathrm{cr}}/m_{\mathrm{p}}$).

Reducirana masa njihala, m_{p} računa se prema jednadžbi 4 kao:

$$m_{\mathrm{p}} = \frac{E_{\max}}{g \times L_{\mathrm{p}} \times (1 - \cos \alpha)} \tag{4}$$

gdje je:

- g – gravitacijska akceleracija, ms^{-2}
- L_p – duljina njihala, m
- α – kut između najviše i najniže točke njihala.

Koristeći maksimalnu vlačno-udarnu energiju, njihala E_{max} = 0,4903325 J, duljinu njihala L_p = 0,319 m i kut između najviše i najniže točke njihala α = 160º, možemo iz jednadžbi 1, 2, 3 i 4 izračunati vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela.
Dobivene vrijednosti dane su u tablicama 15, 16, 17, 18 i 19.

Tablica 15. Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće za ispitna tijela iz sanduk-kompostera

Vlačno-udarna čvrstoća, sanduk-komposter, kJ/m^2	Broj dana u okolišu	Redni broj ispitnog tijela						
		1	2	3	4	5	6	7
	20	75,64	103,77	72,52	72,52	67,29	65,18	94,21
	40	70,32	59,22	66,30	62,02	57,12	68,41	71,63
	60	71,63	69,39	-	-	-	-	-

Tablica 16. Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće za ispitna tijela iz otvorenog kompostera

Vlačno-udarna čvrstoća, otvoreni komposter, kJ/m^2	Broj dana u okolišu	Redni broj ispitnog tijela						
		1	2	3	4	5	6	7
	20	63,14	63,30	60,59	100,57	66,29	75,64	72,26
	40	97,73	66,30	52,02	60,59	51,22	55,80	-
	60	78,77	91,27	100,62	-	-	-	-

Tablica 17. Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće za ispitna tijela iz kompostera s miješanjem

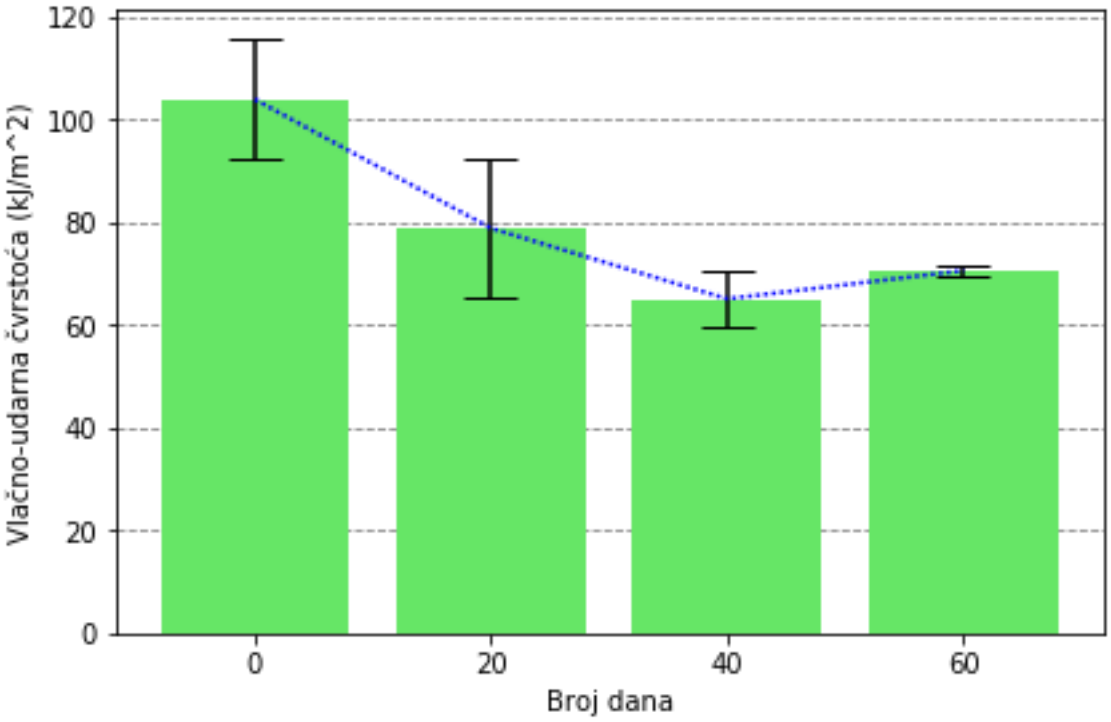
Vlačno-udarna čvrstoća, komposter s miješanjem, kJ/m^2	Broj dana u okolišu	Redni broj ispitnog tijela						
		1	2	3	4	5	6	7
	20	59,43	63,45	58,90	61,95	64,36	72,52	58,57
	40	-	-	68,33	64,36	70,69	68,33	67,26
	60	74,86	64,26	67,83	69,39	60,59	61,68	-

Tablica 18. Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće za ispitna tijela s tla

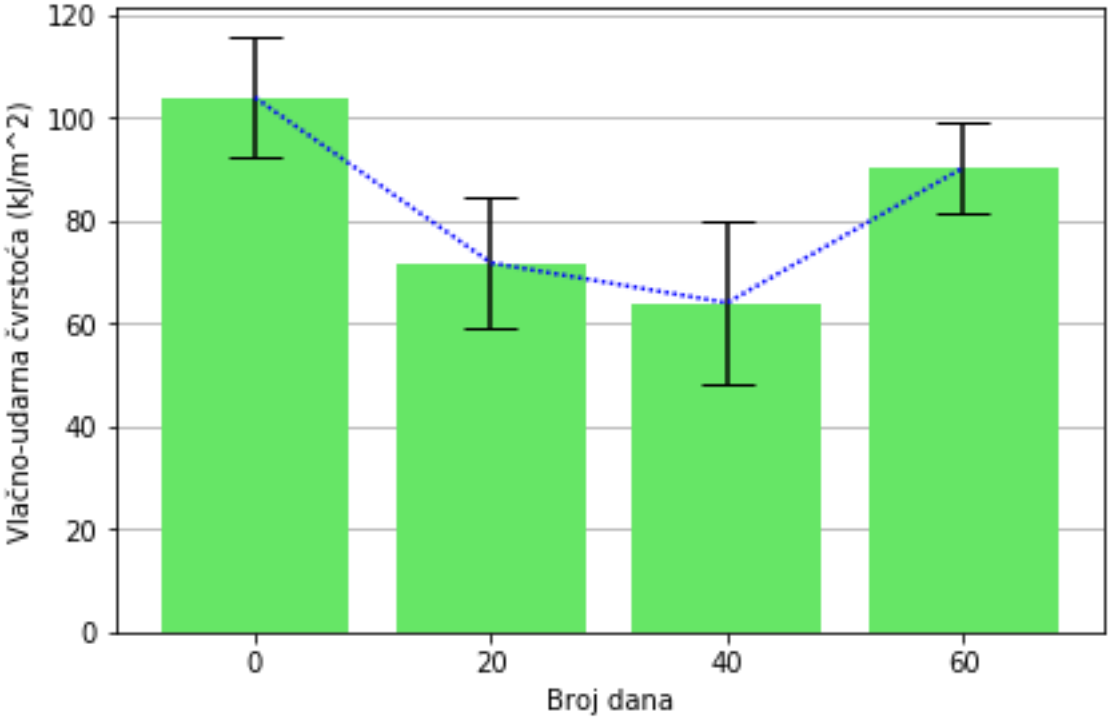
Vlačno-udarna čvrstoća, ispitna tijela na tlu, kJ/m^2	Broj dana u okolišu	Redni broj ispitnog tijela						
		1	2	3	4	5	6	7
	20	74,23	71,41	63,81	68,96	70,02	68,88	71,80
	40	65,51	60,51	60,51	51,57	51,57	58,01	60,01
	60	78,35	77,08	81,21	73,35	69,39	-	-

Tablica 19. Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće za ispitna tijela iz kontrolne skupine

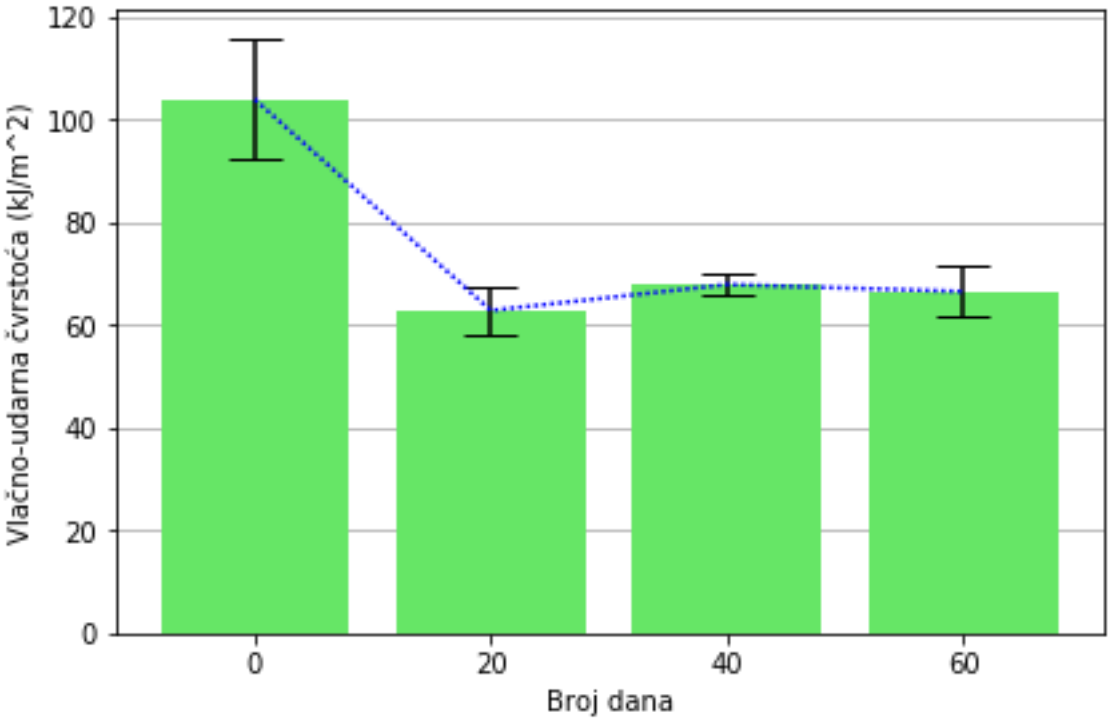
Redni broj ispitnog tijela	1	2	3	4	5	6	7
Vlačno-udarna čvrstoća, ispitna tijela iz kontrolne skupine, kJ/m^2	100,62	89,16	90,17	111,06	123,78	111,40	100,61



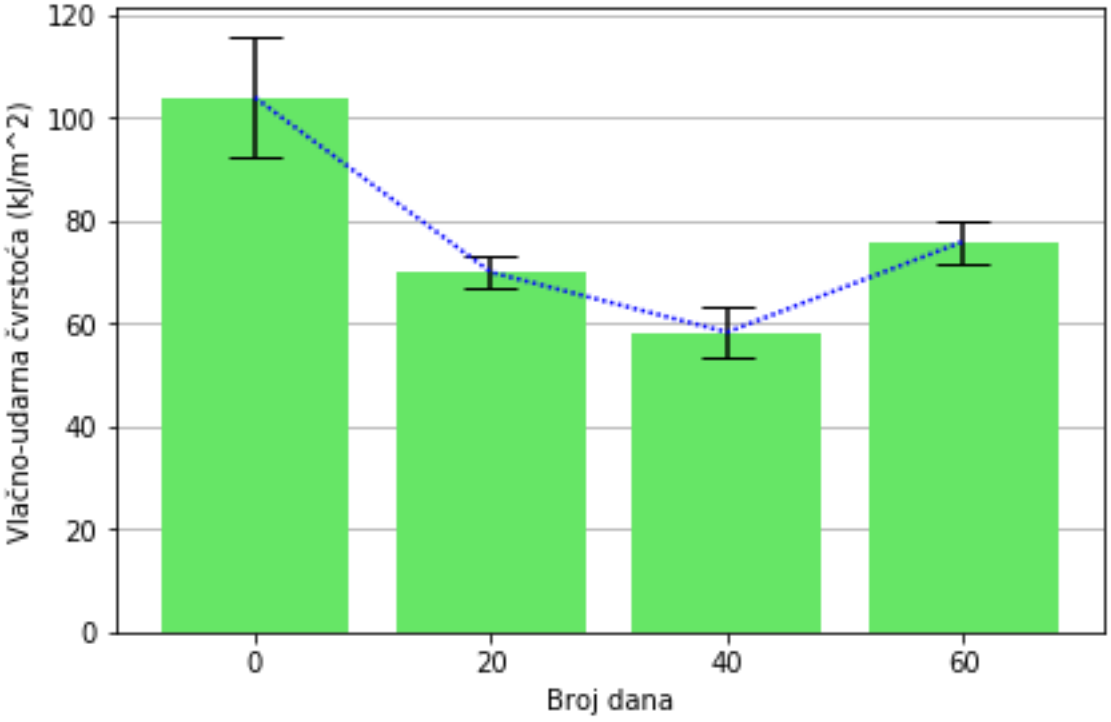
Slika 22. Promjena vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela iz sanduk-kompostera



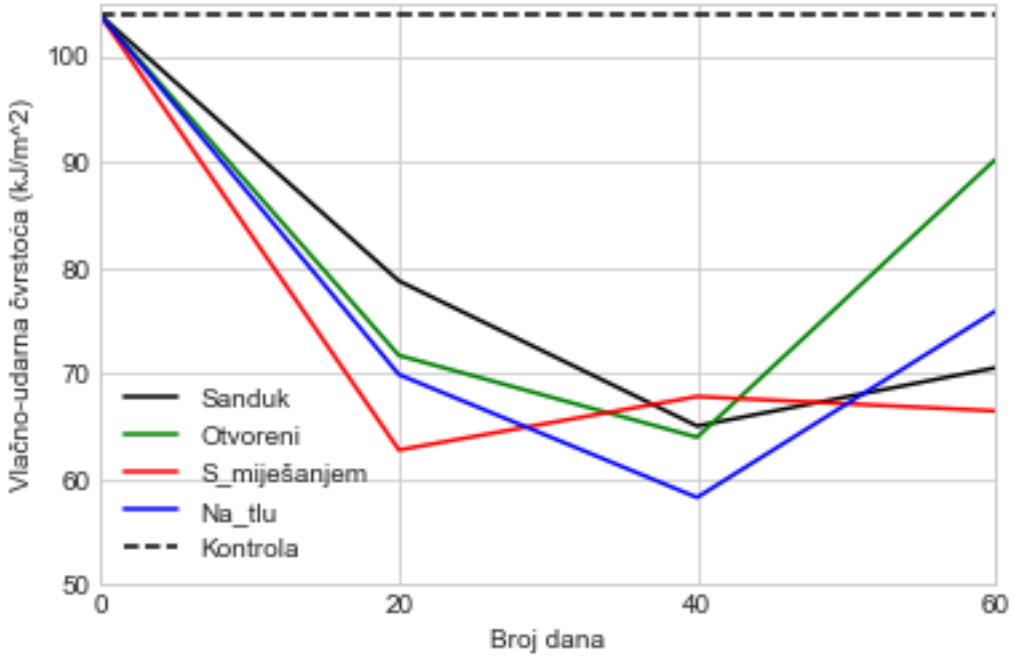
Slika 23. Promjena vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela iz otvorenog kompostera



Slika 24. Promjena vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela iz kompostera s miješanjem



Slika 25. Promjena vlačno-udarne čvrstoće ispitnih tijela s tla



Slika 26. Usporedba prosječnih vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće ovisno o mjestu izlaganja

Tablica 20 prikazuje promjenu prosječne vlačno-udarne čvrstoće u odnosu na vlačno-udarnu čvrstoću kontrolne skupine, te je iskazana u postocima.

Tablica 20. Promjena prosječne vlačno-udarne čvrstoće prema broju dana i vrsti okoliša

	Vrsta okoliša	Broj dana u okolišu			
		0	20	40	60
Promjena prosječne vlačno-udarne čvrstoće, %	**Sanduk-komposter**	100 %	75,83 %	62,60 %	67,91 %
	Otvoreni komposter	100 %	69,04 %	61,58 %	86,89 %
	Komposter s miješanjem	100 %	60,43 %	65,29 %	63,99 %
	Na tlu	100 %	67,30 %	56,09 %	73,08 %

Slično kao kod prikazivanja rezultata mjerenja energije, i rezultati izračuna vlačno-udarne čvrstoće prikazani na dijagramima kreću se u rasponu od nule do izračunatih vrijednosti, slike

22 do 25. Dijagram na slici 26 usporedno prikazuje vlačno-udarnu čvrstoću, s mjernom skalom na osi apscisa prilagođenom intervalu izračunatih vrijednosti, opet u cilju jasnijeg uočavanja promjena u vrijednostima svojstava.

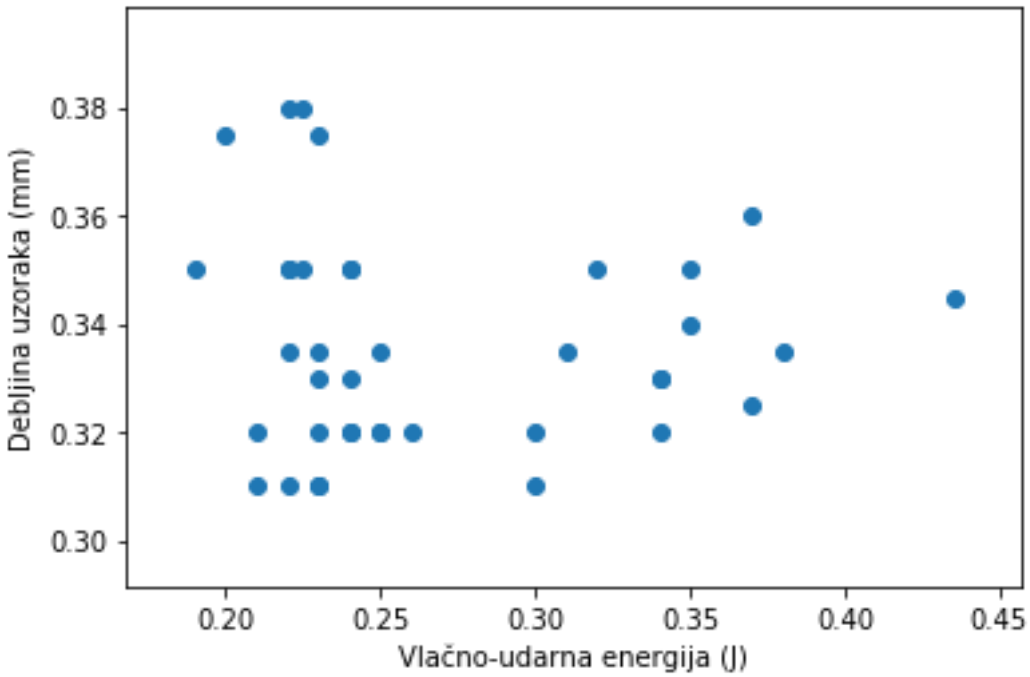
Iz dijagrama na slikama 22 – 26 mogu se vidjeti male promjene naspram dijagrama sa slika 17 – 21. Ta činjenica nam govori da su trendovi promjene vlačno-udarne energije blisko opisali promjenu vlačno-udarne čvrstoće s trajanjem izlaganja ispitnih tijela u komposterima. U tablici 14 dane su postotne promjene prosječne vlačno-udarne čvrstoće za bolje predočavanje trendova.

5.2.7. Računanje korelacije vlačno-udarne energije i debljine ispitnih tijela

Korelacija je svojstvo dva skupa podataka da utječu jedan na drugog. Kako bi se odredilo postoji li korelacija između dva skupa podataka potrebno je uvrstiti podatke u jednadžbe za određivanje Pearsonovog koeficijenta korelacije i Spearmanovog koeficijenta korelacije. Pearsonov koeficijent korelacije govori jesu li podaci linearno ovisni dok Spearmanov koeficijent korelacije govori jesu li podaci monotono ovisni.

U ovom radu, utvrđivano je ovisi li izmjerena vlačno-udarna energija o debljini ispitnih tijela. U slučaju da ovisi, tada se vrijednosti vlačno-udarna energije mogu svesti na neku proizvoljnu debljinu ispitnog tijela te dobiti ispravni podaci vlačno-udarne čvrstoće. Podaci su točni ako nema korelacije između vlačno-udarne energije i debljine tijela.

Ovdje je korelacija izračunata pomoću programskog paketa Python. Uvrštene su debljine i vlačno-udarne energije za kontrolnu skupinu, sanduk-komposter i otvoreni komposter. Pearsonov korelacijski koeficijent iznosi -0,045, a Spearmanov korelacijski koeficijent -0,071. S obzirom na to da su oba koeficijenta $\ll |0{,}5|$, zaključujemo da nema značajne korelacije između debljine i vlačno-udarne energije ispitnih tijela te su podaci dani u tablicama točni. Na slici 22. prikazan je dijagram rasipanja podataka debljine i vlačne čvrstoće ispitnih tijela na kojem se jasno vidi da nema korelacije između podataka.



Slika 27. Dijagram rasipanja debljine i vlačno-udarne energije ispitnih tijela

6. ZAKLJUČAK

Biorazgradive polimerne vrećice predstavljaju alternativu konvencionalnim polimernim vrećicama. Za proizvodnju biorazgradivih vrećica mogu se koristiti mnogi biorazgradivi polimeri od kojih svaki sa svojim prednostima i nedostacima.

Zakonske okviri Europske unije, pa tako i Republike Hrvatske, nastoje smanjiti otpadnu polimernu ambalažu zbog značajnog utjecaja na okoliš i osigurati prepoznatljivost biorazgradivim alternativama.

Postupkom certifikacije i označavanja osigurava se prepoznatljivost biorazgradivim proizvodima te pomaže njihovom uspjehu na tržištu.

Na temelju ispitivanja koja su provedena na ispitnim tijelima u svrhu određivanja stupnja razgradnje biorazgradivih kompostabilnih vrećica može se zaključiti sljedeće:

- Vizualnim pregledom utvrđeno je da se ispitna tijela nisu u potpunosti razgradila tijekom eksperimenta. Kao razlog se može smatrati činjenica da su ispitna tijela izrezana iz vrećica koje su certificirane za biološku razgradnju u industrijskim kompostanama, a ne u kućnom kompostu. Industrijske kompostane koriste povišene temperature u odnosu na kućne kompostere te redovito miješanje za dobavu kisika i kontrolu povišene temperature, kako bi postigle potpunu razgradnju takvih vrećica.
- Mjerenjem debljine ispitnih tijela utvrđeno je da nema značajnih odstupanja debljine ispitnih tijela nakon provedenog izlaganja uvjetima kompostiranja.
- Vrijednosti vlačno-udarne čvrstoće najviše su pale nakon 20 dana u svim ispitnim tijelima. Vlačno-udarna čvrstoća dodatno je pala nakon 40 dana, ali u manjoj mjeri.
- Konačna vlačno-udarna čvrstoća najmanja je u ispitnim tijelima iz sanduk-kompostera i iz kompostera s miješanjem, nešto viša u ispitnim tijelima na tlu te najviša u ispitnim tijelima iz otvorenog kompostera. U nekim ispitnim tijelima bilježi se porast vlačno-udarne čvrstoće nakon njenog prvotnog pada. To se može pripisati neujednačenosti oblika ispitnih tijela te različitom broju ispitnih tijela koji su se izvlačili iz kompostera.
- Analizom korelacije utvrđeno je da debljina ispitnih tijela ne utječe na njegovu vlačno-udarnu energiju loma. Dijagram rasipanja ne pokazuje nikakav jasni trend što potvrđuju izračunati koeficijenti korelacije.

LITERATURA

[1] Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. Science Advances. 2017 Jul.

[2] Ammala A, Bateman S, Dean K, Petinakis E, Sangwan P, Wong S, et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Progress in Polymer Science. 2011 Kolovoz; 36(8): 1015-1049.

[3] Bio Based Press. [Online].; 2020 [cited 2020 Lipanj 14. Available from: https://www.biobasedpress.eu/wp-content/uploads/2016/04/Biobased-plastics.jpg.

[4] Ministarstvo zaštite okoliša i prirode. Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži. 2015..

[5] Gumhalter Malić L. Ministarstvo zaštite okoliša i energetike. [Online].; 2017. [cited 2020. Lipanj 17. Available from: http://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/inline-files/OTP_Izvje%C5%A1%C4%87e%20o%20gospodarenju%20otpadom%20ambala%C5%BEnom_2017.pdf.

[6] Europski Parlament i Vijeće. Direktiva (EU) 2015/720 o izmjeni Direktive 94/62/EZ u pogledu smanjenja potrošnje laganih plastičnih vrećica za nošenje. 2015..

[7] Hong C, Peter YHF, Chee MK. Accumulation of biopolymers in activated sludge biomass. Applied Biochemistry and Biotechnology. 1999 Ožujak; 78 (1-3): 389-399.

[8] Carrington D. The Guardian. [Online].; 2018 [cited 2020 Svibanj 9. Available from: https://www.theguardian.com/environment/2018/jul/05/researchers-race-to-make-bioplastics-from-straw-and-food-waste.

[9] Barnett R. ABC News. [Online].; 2008 [cited 2020 Svibanj 9. Available from: https://abcnews.go.com/Business/story?id=6528674&page=1.

[10] World Centric. [Online].; 2020 [cited 2020 Svibanj 9. Available from: http://www.worldcentric.org/biocompostables/bioplastics.

[11] Vert M. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). Pure and Applied Chemistry. 2012;: 377-410.

[12] Barrett A. Bioplastics News. [Online].; 2018 [cited 2020 Svibanj 9. Available from: https://bioplasticsnews.com/2018/07/05/history-of-bioplastics/.

[13] Picks A. dandreapicks. [Online].; 2012 [cited 2012. Available from: http://www.dandreapicks.com/about.htm.

[14] Wikipedia. [Online].; 2020 [cited 2020 Svibanj 9. Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Cellophane.

[15] [Slika].; 2017. [cited 2020. Srpanj 1. Available from: https://learnodo-newtonic.com/wp-content/uploads/2017/02/A-Mesoamerican-rubber-ball.jpg.

[16] Sierra Coating. [Online].; 2020 [cited 2020 Lipanj 13. Available from: https://www.sierracoating.com/eco-packaging/biodegradable.

[17] Oakes K. BBC. [Online].; 2019 [cited 2020 Svibanj 14. Available from: https://www.bbc.com/future/article/20191030-why-biodegradables-wont-solve-the-plastic-crisis.

[18] Kim YB, Lenz RW. Polyesters from microorganisms. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. 2001;: 51-79.

[19] EcoMENA. Slika. 2020..

[20] Weavable. Weavable. [Online].; 2019. [cited 2020. Srpanj 5. Available from: https://blog.weavabel.com/corn-starch-packaging-its-the-new-polystyrene.

[21] BASF. BASF. [Online].; 2020 [cited 2017 Veljača 9. Available from: https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/ecoflex.html.

[22] Tokiwa Y, Calabia BP, Ugwu CU, Aiba S. Biodegradability of Plastics. International Journal of Molecular Sciences. 2009 Kolovoz; 10(9): 3722-3742.

[23] Polymer Properties Database. Polymer Properties Database. [Online].; 2020. [cited 2020. Srpanj 5. Available from: https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PBS.html.

[24] Fusako K, Xiaoping H. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. Applied Microbiology and Biotechnology. 2009 Srpanj; 84: 227-237.

[25] Horvat P, Kržan A. Plastice. [Online].; 2012 [cited 2020 Svibanj 14. Available from: http://www.plastice.org/fileadmin/files/EN_Certificiranje_PH.pdf.

[26] TÜV Austria. TÜV Austria. [Online].; 2020. [cited 2020. Srpanj 2. Available from: https://www.tuv-at.be/green-marks/certifications/ok-compost-seedling/#ankerOKcompostHOME.

[27] BASF. ecoflex karta. 2020..

[28] Međunarodna organizacija za standardizaciju. ISO 8256 – „Plastics – Determination of tensile-impact strength“..

[29] Wikipedia. [Online].; 2020 [cited 2020 Svibanj 9. Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Celluloid.

[30] Wikipedia. [Online].; 2020 [cited 2020 5 9. Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Plastic.

[31] Kinhal V. lovetoknow. [Online].; 2020 [cited 2020 Svibanj 14. Available from: https://greenliving.lovetoknow.com/Type_of_Biodegradable_Plastic.

[32] Collignon A, Hecq JH, Collard F, Goffart A, Galgani F. Annual variation in neustonic micro- and meso-plastic particles and zooplankton in the Bay of Calvi (Mediterranean–Corsica). Marine Pollution Bulletin. 2014 Veljača; 79 (1-2): 23.

[33] Arthur C, Baker J, Bamford H. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris. In NOAA Technical Memorandum; 2009 Siječanj; Tacoma. p. 49.

[34] Jacquel N, Lo CW, Wei YH, Wu HS, Wang SS. Isolation and purification of bacterial poly(3-hydroxyalkanoates). Biochemical Engineering Journal. 2008 Travanj; 39(1): 15-27.

[35] Tokiwa Y, Calabia BP, Ugwu CU, Aiba S. Biodegradability of plastics. International Journal of Molecular Sciences. 2009 Kolovoz; 10(9): 3722-42.

[36] Međunarodna organizacija za standardizaciju. EN ISO 527-3 – „Plastics – Determination of tensile properties“.

[37] Weltplast. Weltplast. [Online].; 2010. [cited 2020. Srpanj 1. Available from: https://www.weltplast.com/ecowelt-biorazgradivi-proizvodi.html.

PRILOZI

I. CD-R disk