

Priprava i karakterizacija biokompozita na osnovi polietilena niske gustoće ojačanih rižinim ljuskicama

Grbavac, Mijo

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:099480>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mijo Grbavac

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Mijo Grbavac

**Priprava i karakterizacija biokompozita na
osnovi polietilena niske gustoće ojačanih rižinim
ljuskicama**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Prof.dr.sc. Veljko Filipan, FKIT

Prof.dr.sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT

Zagreb, srpanj 2017.

ZAHVALA

Najljepša hvala mentorici dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, red.prof. na velikoj pomoći, podršci, korisnim savjetima, vremenu i posebno strpljenju koje mi je posvetila tijekom izrade ovog rada. Zahvaljujem se roditeljima na podršci i asistentici mag.ing.oecoing. Ani Peršić na savjetima i pruženoj pomoći.

SAŽETAK

Zbog sve većih problema s odlaganjem otpada nastoje se pronaći učinkovita rješenja zbrinjavanja plastičnog otpada. U ovom radu iz taljevine su pripremljeni biokompoziti na osnovi polietilena niske gustoće (LDPE) i lignoceluloze (rižinih ljuskoca, RLJ) u cilju dobivanja biokompozita za primjenu kao ambalažnog materijala. Biokompoziti LDPE i RLJ uz različite udjele RLJ (10, 20, 30, 40 and 50 mas %) pripremljeni su u Brabender gnjetilici. Ispitan je utjecaj RLJ i njihovog udjela na fizikalna i toplinska svojstva LDPE/RLJ biokompozita. Određena je raspodjela veličina čestica RLJ, propusnost vodene pare, debljina filmova te je proveden postupak kompostiranja. Pokazalo se da rižine ljuskice snizuju toplinsku stabilnost LDPE-a, povećavaju propusnost vodene pare, povećavaju stupanj kristalnosti i poboljšavaju biorazgradljivost LDPE-a.

Ključne riječi: biokompozit, biorazgradljivost, zbrinjavanje otpada, LDPE, rižine ljuskice

ABSTRACT

With increasing problems concerning waste efficient solutions for the disposal of plastic waste can be try find. The aim of this work was to prepare biocomposites with melt mixing (compounding) of low-density polyethylene (LDPE) with natural lignocellulose, rice husk (RH) in order to obtain biocomposites as a packaging materials. The LDPE/RH biocomposites with different content of rice husk (10, 20, 30, 40 and 50 wt %) were prepared by laboratory Brabender mixer. The effect of RH and their content on physical and thermal properties of biocomposites were investigated. The particle size distribution has been determined along with water vapour permeability, width of the films and LDPE/RH biopolymers were decomposed by composting process . The results confirmed that the incorporation of the RH into the LDPE and increase of the content of the RH decreased thermal stability of LDPE, increased water vapour permeability, increased degree of crystallinity and the most important thing that they increased biodegradability of LDPE.

Keywords: biocomposite, biodegradability, waste treatment, LDPE, rice husks

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Biorazgradljivi polimeri	3
2.2. Biorazgradnja	5
2.3. Biovlakna	6
2.3.1. <i>Kemijski sastav biovlakana</i>	7
2.3.1.1. <i>Lignin</i>	7
2.3.2. <i>Svojstva biovlakana</i>	8
2.3.3. <i>Utjecaj razgradnje na svojstva biovlakana</i>	10
2.4. Biokompoziti	11
2.5. Rižine ljuskice (RLJ).....	12
2.6. Polietilen (PE)	14
2.7. Kompoziti s rižinim ljuskicama	15
2.7.1. <i>Kompoziti polietilen/rižine ljuskice (PE/RLJ)</i>	15
2.8. Kompostiranje	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1. Materijali korišteni u radu	17
3.2.1. <i>Priprava LDPE/RLJ biokompozita</i>	17
3.2.2. <i>Priprava filmova</i>	19
3.3. Karakterizacija biokompozita	20
3.3.1. <i>Raspodjela veličina čestica rižinih ljuskica</i>	20
3.3.2. <i>Određivanje debljine filmova</i>	20
3.3.3. <i>Određivanje propusnosti vodene pare</i>	21
3.3.4. <i>Termogravimetrijska analiza (TGA)</i>	21
3.3.5. <i>Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)</i>	22
3.3.6. <i>Proces kompostiranja</i>	23
3.3.6.1. <i>Postupci provedenih ispitivanja</i>	23
4. REZULTATI MJERENJA I RASPRAVA	25
4.1. Rezultati raspodjele veličina čestica rižinih ljuskica.....	25
4.2. Rezultati debljine filmova LDPE/RLJ biokompozita	25
4.3. Rezultati propusnosti vodene pare (PVP)	26
4.4. Određivanje toplinske stabilnosti biopolimera.....	28
4.5. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).....	31
4.6. Rezultati dobiveni nakon kompostiranja.....	33
6. ZAKLJUČCI	37
7. POPIS SIMBOLA	38
8. LITERATURA	40
9. ŽIVOTOPIS	44

1. UVOD

Biopolimeri se sastoje od biorazgradljivog polimera kao matrice i biovlakna kao ojačavala. Buduću su obje komponente biorazgradljive, očekuje se da će i kompozit biti biorazgradljiv. Biovlakna tj. prirodni polimeri su obično biorazgradljivi, ali ne posjeduju potrebna toplinska i mehanička svojstva poželjna za inženjersku plastiku. S druge strane, najbolja inženjerska plastika dobiva se od sintetskih polimera, ali oni nisu biorazgradljivi. Kompoziti sastavljeni od prirodnih vlakana i biološki nerazgradljive matrice su nova vrsta materijala, ali nisu u potpunosti biorazgradljivi.

Razvoj i upotreba sintetskih bionerazgradljivih polimernih materijala ili plastike kao ambalažnog materijala za pakiranje hrane danas je u značajnom porastu. Međutim upotreba nerazgradljivih polimera (ili razgradljivih u dugom vremenskom periodu), a koji imaju kratkotrajnu upotrebu kao jednokratne vrećice, kutije za pakiranje, jednokratni pribor za jelo te medicinske i higijenske potrepštine imaju loš utjecaj na okoliš. Povećana prisutnost plastičnog otpada koji se uglavnom dobiva iz derivata nafte u okolišu predstavlja značajan izvor onečišćenja i potencijalnu opasnost za biljni i životinjski svijet zbog emisije štetnih tvari kao npr. dioksina [1]. Kompozitni materijali dobivaju se kombiniranjem dvaju ili više materijala u svrhu poboljšanja njihovih svojstva. Kada je jedan ili više materijala biološkog podrijetla, onda se govori o biokompozitima (ASTM D7075-04) [2]. Tradicionalno su se kao punila koristila sintetska vlakna poput ugljikovih ili staklenih vlakana, kao ojačavala za poboljšanje svojstva materijala. Porastom globalne svijesti o utjecaju na okoliš njihova spora biorazgradnja postaje neprihvatljiva što je dovelo do intenzivnijeg istraživanja u smjeru poboljšavanja i ubrzanja biorazgradnje polimernih kompozita. Prirodna vlakna u tom smislu postaju zastupljenija kao ojačavala u termoplastima i elastomerima. Neke od glavnih prednosti korištenja prirodnih vlakana u kompozitima su niska cijena, niska masa, održivost, neabrazivnost i neškodljivost za okoliš te još važnije sposobnost ubrzanja biorazgradljivosti polimernih kompozita [3,4]. Danas se pokušava plastiku zamijeniti biopolimerima, posebice pri jednokratnoj uporabi plastike (pakiranja, jednokratne vrećice itd.), što je u interesu industrije i potrošača. Biopolimeri su polimeri dobiveni iz biomase koji se u prirodi nalaze kao dijelovi biljaka (celuloza, škrob, alginati, lignin, prirodni kaučuk) ili životinja (bjelančevine: vuna, svila, kolagen, kazein), tj. prirodni polimeri. sintetskih polimera, ali oni nisu biorazgradljivi.

Biovlakna (dobivena iz godišnji obnovljivih izvora) kao ojačavala u kompozitima s termoplastičnom i elastomernom matricom nude prednosti u smislu utjecaja na okoliš, posebno s obzirom na odlaganje i iskorištenje sirovina [5]. Prednosti biovlakana nad tradicionalnim ojačavalima kao što su staklena vlakna, talk i tinjci su: niska cijena, niska gustoća, visoka žilavost, prihvatljiva specifična čvrstoća, smanjeno trošenje alata kod prerade, smanjena iritacija kože i dišnih puteva, dobra toplinska svojstva, lakoća separacije, poboljšani povratak energije i biorazgradljivost [6]. Glavni nedostatak biovlakana je njihova hidrofilna priroda koja otežava kompatibilnost s hidrofobnom polimernom matricom prilikom proizvodnje. Drugi nedostatak je niska temperatura prerade koju zahtijevaju vlakna zbog njihove moguće razgradnje na višoj temperaturi i hlapljenja tvari koje mogu utjecati na svojstva kompozita. Temperatura prerade je stoga za većinu biljnih vlakana ograničena na 200°C, iako je moguće koristiti više temperature uz kratko vrijeme prerade [7]. Sintetski polimeri su istisnuli metale, staklo, keramiku i drvo u mnogim proizvodima, a posebno u području ambalaža. Najčešće korišteni tipovi biopolimera kao ambalažnih materijala za pakiranje hrane su prirodni polimeri kao što su celuloza, škrob, kitozan i agar koji su dobiveni iz ugljikohidrata kao i želatine, glutena, proteina sirutke i kolagena dobivenih iz proteina. Poljoprivredno uzgojene biljke kao sirovine za proizvodnju prirodnih vlakana predstavljaju izvor sirovina neovisan o naftnim derivatima, pa su osobito zanimljive zbog svoje dostupnosti, obnovljivosti i prihvatljivosti sa stajališta zaštite okoliša.

Rižine ljuskice (RLJ) su jeftini nusprodukt obrade riže koji se odvaja od rižinih zrna tijekom procesa mljevenja. Utvrđeno je da se za svaku tonu proizvedene riže dobije 0, 23 tone rižinih ljuskica [8]. Dodatkom RLJ u polimernu matricu dobivaju se biorazgradljivi biokompoziti koji se odlikuju malom težinom, žilavošću i otpornošću na vremenske prilike, također pridonose ekonomskoj konkurentnosti konačnog proizvoda. U usporedbi s biokompozitima na drvenoj osnovi, biokompoziti ojačani RLJ pokazuju izvrsnu otpornost na kemikalije, dobra mehanička svojstva, imaju veću dimenzionalnu stabilnost pri izlaganju vlazi i nižu cijenu. Uobičajena plastika tzv. "velika četvorka" polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), i polivinilklorid (PVC) imaju značajnu primjenu u industriji ambalažnih materijala u obliku filmova, fleksibilnih vrećica itd. Međutim, kad se ovi materijali odbace, ostaju u okolišu i ne razgrađuju se što dovodi do velikih ekoloških problema.

U ovom radu korišten je polietilen niske gustoće (LDPE) sintetski termoplastični polimer koji posjeduje dobru otpornost na kemikalije, veliko prekidno istezanje, značajna barijerna svojstva na vodenu paru i kisik te nisku cijenu.

Cilj ovog istraživanja je priprava biokompozita umješavanjem fino samljevenih rižinih ljuskica (RLJ) u PE niske gustoće (LDPE) u svrhu dobivanja biorazgradljivog polimernog materijala. Nakon pripreme biokompozita ispitan je utjecaj rižinih ljuskica i njihovog udjela (10-50 mas %) na fizikalna i toplinska svojstva polietilena niske gustoće (LDPE).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biorazgradljivi polimeri

Porast cijene nafte 1970-ih probudio je interes za razvoj biorazgradljivih materijala koji datira do današnjih dana. U tablici 1 prikazane su cijene za kompostiranje, spaljivanje i odlaganje plastičnog otpada u tri Europske zemlje [9]. Razlika u cijeni može se djelomično objasniti razlikom u potrebnoj tehnologiji, regulativama za okoliš, opsegu instalacija i sl.

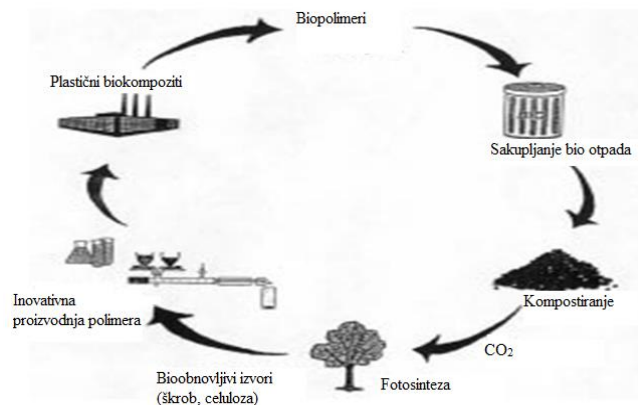
Tablica 1. Cijene zbrinjavanja plastičnim otpadom u Njemačkoj, Belgiji i Nizozemskoj (u US\$ po toni)

Metoda	Njemačka	Belgija	Nizozemska
Kompostiranje	151	80	60
Spaljivanje	486	110	135
Odlaganje	402	75	105

Biorazgradljivi polimeri nude znanstvenicima moguća rješenja za problematiku zbrinjavanja otpada koji su vezani za tradicionalnu plastiku dobivenu iz nafte. Biorazgradljivi polimeri mogu se podijeliti na: biosintetske, semibiosintetske i kemosintetske. Steinbüchel [10] je proučavao upotrebu biosintetske, biorazgradljivih termoplasta i elastomera iz obnovljivih izvora. Skoro svi biosintetski polimeri koji su odmah dostupni iz obnovljivih izvora su biorazgradljivi u razumnom vremenskom roku. Mnogi semibiosintetski i kemosintetski polimeri su također biorazgradljivi ako sadrže kemijske veze koje se stvaraju u prirodnim spojevima.

Kada se biorazgradljivi materijal (čisti polimer, mješavina ili kompozit) potpuno dobije iz obnovljivog izvora možemo ga zvati zelenim polimernim materijalom. Biopolimeri iz obnovljivih izvora privukli su mnogo pozornosti zadnjih godina [11]. Obnovljivi izvori polimernih materijala nude odgovor na pitanje održivog razvoja te su interesantni s

ekonomskog i ekološkog gledišta. Neki od razloga zašto su bio/zeleni materijali probudili interes javnosti [12] su inovacije u području razvoja materijala od biopolimera, očuvanje sirovina baziranih na fosilnim gorivima, potpuna biorazgradljivost, smanjenje volumena smeća i kompostabilnost u prirodnom ciklusu, zaštita klime kroz smanjenje emisija ugljičnog dioksida te mogućnosti primjene poljoprivrednih proizvoda za njihovu proizvodnju. Životni ciklus kompostabilnih biorazgradljivih polimera prikazan je na slici 1.

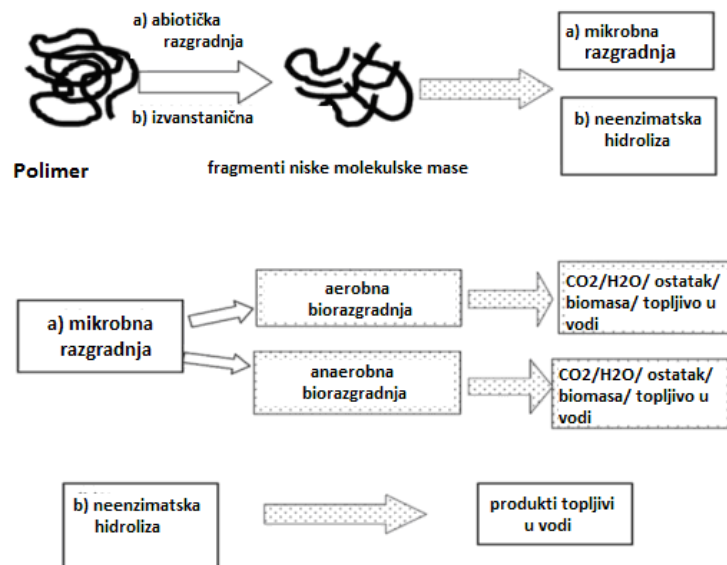


Slika 1. Životni ciklus kompostabilnih, biorazgradljivih polimera [12]

Biorazgradljivi polimeri smatraju se ekološkom ekološki prihvatljivi materijali [13]. Čine široko definiranu skupinu polimera koji su dizajnirani kako bi se razgradili pod djelovanjem živih organizama i ponudili alternativu tradicionalnim nerazgradljivim polimerima za koje je recikliranje nepraktično ili neekonomično. Dva glavna razloga interesa za biorazgradljive materijale su: rastući problem otpada koji rezultira nedovoljnim brojem odlagališta i potreba za ekološki odgovornim korištenjem resursa kao i smanjenje količine CO₂ [14]. Interes za biorazgradljivu plastiku su oživile nove tehnologije koje su razvile velike tvrtke kao što su Bayer, DuPont i Dow Cargill . Glavni izazov za znanstvenike je pronalazak primjene biorazgradljivih materijala koja će omogućiti potrošnju velikih količina takvih materijala kako bi to dovelo do smanjenja cijene i omogućilo biorazgradljivim polimerima ekonomsku prednost na tržištu. Izazov u zamjeni konvencionalne plastike biorazgradljivim materijalima leži u dizajniranju materijala koji pokazuju strukturnu i funkcionalnu stabilnost tijekom skladištenja i uporabe, a podložni su mikrobnj i razgradnji u okolišu. Dizajniranje prihvatljivih biomaterijala zahtijeva jasno razumijevanje čimbenika koji utječu na svojstva materijala, njegove karakteristike i biorazgradljivost.

2.2. Biorazgradnja

Albertsson i Karlsson [15] biorazgradnju definiraju kao proces koji se odvija kroz djelovanje enzima i/ili kemijsku razgradnju povezanu sa živim organizmima (bakterijama, gljivicama, itd.) i njihovim produktima. Potrebno je također razmotriti abiotičke reakcije poput fotorazgradnje, oksidacije i hidrolize koje mogu promijeniti polimer prije ili tijekom biorazgradnje te umjesto biorazgradnje uvjetovane čimbenicima iz okoliša. Međunarodne organizacije kao što su Američko društvo za testiranje i mjerenje (ASTM) u suradnji s Institutom za istraživanje standarda (ISR), Europskim odborom za standardizaciju (CEN), Međunarodnom organizacijom za standardizaciju (ISO), Njemačkim institutom za standardizaciju (DIN), Talijanskom agencijom za standardizaciju (UNI), Udruženjem za organska poboljšanja i kompostiranje (ORCA) bile su aktivno uključene u razvoj definicija i normi vezanih za biorazgradljivost [16,17]. Standardna definicija biorazgradljivih polimera još nije određena, ali sve trenutne definicije vezuju razgradljivost materijala za određenu okolinu u kojoj se odlažu i određenu metodu testiranja koja simulira tu okolinu u određenom vremenskom periodu [18]. Osnovni zahtjevi koji određuju materijal kao kompostabilan baziraju se na potpunoj biorazgradljivosti materijala, odsutnosti nepovoljnih utjecaja na kvalitetu komposta i posebno odsutnost toksičnih utjecaja komposta i eluata za morske i kopnene organizme, raspadanju materijala u fazi fermentacije, kontroli laboratorijskih rezultata na pilot skali postrojenja. Biološka razgradnja ili biorazgradnja (Slika 2) je proces razgradnje polimernog materijala pod utjecajem bioloških čimbenika. Najvažniji organizmi u biorazgradnji su gljive, bakterije i alge. Prirodni polimeri npr. proteini, polisaharidi, nukleinske kiseline razgrađuju se u biološkim sustavima oksidacijom i hidrolizom. Biorazgradljivi materijali razlažu se na biomasu, ugljikov dioksid, metan i vodu. Temperatura je jedan od važnih čimbenika koji utječu na rast mikroorganizama. Proces biorazgradnje može se podijeliti na aerobnu razgradnju i anaerobnu razgradnju. Aerobna razgradnja (kompostiranje) je proces razgradnje polimernog otpada pomoću mikroorganizama u okruženju zraka (kisika). Konačni produkt je kompost koji se sastoji iz minerala i humusa (kompleksnih organskih spojeva). Anaerobna razgradnja (digestija) je proces razgradnje polimernog otpada pomoću anaerobnih mikroorganizama bez prisutnosti kisika, uz djelovanje vlage. Uz kompost, koristan nusprodukt je metan (CH_4) koji se može koristiti kao energent.



Slika 2. Proces biorazgradnje

Svojstva plastike, kao što su kemijska i fizikalna svojstva, utječu na sam mehanizam biorazgradnje. Uvjeti na površini (područje površine, hidrofilna, hidrofobna svojstva), molekulska struktura i nadmolekulska struktura polimera igraju važnu ulogu u procesu biorazgradnje. Molekulska masa je također bitna za biorazgradnju jer određuje mnoga fizikalna svojstva polimera. Naime, povećavanjem molekulske mase polimera smanjuje se njegova razgradnja. Stupanj kristalnosti je ključan čimbenik za biorazgradnju, pošto enzimi uglavnom napadaju amorfna područja polimera. Kristalna faza polimera je otpornija od amorfne faze zbog toga što su molekule u amorfnom području labavo pakirane i to ih čini podložnim razgradnji.

2.3. Biovlakna

U biokompozitima biovlakna služe kao ojačavala koja povećavaju njihovu čvrstoću i krutost. Konvencionalna vlakna kao što su staklena, ugljikova, aramidna i sl. mogu se proizvesti s određenim rasponom svojstava, dok svojstva prirodnih vlakana značajno variraju [19]. To ovisi o tome: odakle su vlakna dobivena (iz stabljike ili lista) [20], kvaliteti lokacije biljaka [21] te starosti biljke [22]. Prirodna vlakna mogu potjecati iz lista (agava, ananas), floema (lan, ramija, kenaf, konoplja, juta), sjemenke (pamuk) i ploda (kokosove ljuske) te se tako i klasificiraju. Prirodna vlakna su po sastavu lignocelulozna. Materijali od lignoceluloze su najobilniji obnovljivi biomaterijali fotosinteze.

2.3.1. Kemijski sastav biovlakana

Glavni sastav biovlakana (lignoceluloza) su celuloza, hemiceluloza i lignin. Količina celuloze u lignocelulozi može varirati ovisno o vrsti i starosti biljke. Celuloza je hidrofilni glukanski polimer koji se sastoji od linearnog lanca od 1,4- β -vezanih anhidroglukoznih jedinica [23] i koji sadrži alkoholne hidrosilne skupine. Te hidrosilne skupine formiraju intramolekularne vodikove veze u samoj makromolekuli i između drugih makromolekula celuloze kao i sa hidrosilnim skupinama iz zraka. Stoga su sva prirodna vlakna po svojoj prirodi hidrofilna, a sadržaj vlage doseže 8-12,6 % [23]. Iako je kemijska struktura celuloze iz različitih prirodnih vlakana ista, stupanj polimerizacije (DP) varira. Mehanička svojstva vlakna su uvelike vezana za DP [24].

2.3.1.1. Lignin

Lignin je fenolni spoj otporan na mikrobnu razgradnju, ali ga predtretman vlakana čini podložnim djelovanju celuloznih enzima [25,26]. Točan kemijski sastav glavnog sastojka biovlakana, lignina, još je nepoznata jer se dosada nije uspjela razviti niti jedna metoda kojom bi bilo moguće izolirati lignin iz vlakna u njegovom izvornom stanju [27,28]. Iako točna strukturalna formula lignina u prirodnom vlaknu nije određena, većina funkcionalnih skupina i jedinica koje sačinjavaju molekulu je visoki sadržaj ugljika i niski sadržaj vodika što upućuje na nezasićenu ili aromatsku prirodu lignina. Lignin se karakterizira po njegovim pridruženim hidrosilnim i metoksi skupinama. Pronađene su i etilenske skupine koje sadrže sumpor [29-31]. Lignin je biokemijski polimer koji služi kao materijal koji daje strukturu potporu biljkama. Tijekom sinteze staničnih stijenki biljke, polisaharidi kao što su celuloza i hemiceluloza se slažu prvi, dok lignin ispunjava prostor između polisaharidnih vlakana, vezujući ih skupa. Ovaj proces lignifikacije uzrokuje skrutnjavanje staničnih stijenki i zaštitu ugljikohidrata od kemijskih i fizikalnih oštećenja. Topologija lignina iz različitih izvora može se razlikovati, ali osnovni sastav je isti. Premda točan način povezivanja biovlakana [27] nije poznat, za lignin se smatra da se sa dijelom ugljikohidrata veže na dva načina, jedan alkalno osjetljivi i drugi alkalno otporni. Alkalno osjetljivo vezivanje formira estersku vezu između hidrosilnih ligninskih skupina i hemiceluloznih karboksilnih skupina iz uronske kiseline. Eterska veza se formira kad se hidrosilne skupine lignina vežu sa hidrosilnim skupinama

celuloze. Lignin, budući je polifunkcionalan, postoji u kombinaciji s više od jedne susjedne lančane molekule celuloze i/ili hemiceluloze stvarajući umreženu strukturu. Lignocelulozni materijali imaju puno aktivnih funkcionalnih skupina [29] kao što su primarne i sekundarne hidroksilne skupine, karbonilne, karboksilne (esterske), ugljik-ugljik, eterske i acetalna umreženja. Kemijski sastav i strukturni parametri nekih važnih biovlakana prikazani su u tablici 2. Kao što se iz tablice 2 vidi kemijski sastav određenog prirodnog vlakna značajno varira. Razlog tome može biti porijeklo, starost, način izolacije vlakna iz izvora itd. Među svim navedenim prirodnim vlaknima kokosovo vlakno ima najmanji sadržaj celuloze, a najveći lignina.

Tablica 2. Kemijski sastav i strukturni parametri nekih prirodnih vlakana

2.3.2. Svojstva biovlakana

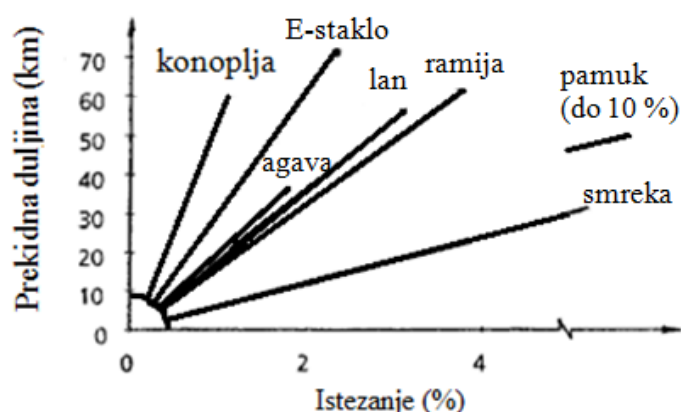
Vrsta vlakna	Celuloza mas %	Lignin mas %	Hemiceluloza mas %	Pektin mas %	Vosak mas %	Mikrofibrilarni /spiralni kut, stupnjevi	Udio vlage mas %
Floem	61-71,5	12-13	13,6-20,4	0,2	0,5	8,0	12,6
Juta							
Lan	71	2,2	18,6-20,6	2,3	1,7	10,0	10,0
Konoplja	70,2-74,4	3,7-5,7	17,9-22,4	0,9	0,8	6,2	10,8
Ramija	68,6-76,2	0,6-0,7	13,1-16,7	1,9	0,3	7,5	8,0
Kenaf	31-39	15-19	21,5	-	-	-	-
List	67-78	8,0-	10,0-14,2	10,0	2,0	20,0	11,0
Agava		11,0					
Listovi ananasa	70-82	5-12	-	-	-	14,0	11,8
Sjeme	82,7	-	5,7	-	0,6	-	-
Pamuk							
Kokosove ljuskice	36-43	41-45	0,15-0,25	3-4	-	41-45	8,0

Prirodna vlakna pokazuju značajne razlike u promjeru i duljini pojedinih niti. Kvaliteta kao i većina svojstava ovisi o čimbenicima kao što su veličina, zrelost i odabrane metode obrade za ekstrakciju vlakana. Svojstva kao što su gustoća, električna otpornost, prekidna čvrstoća, itd. povezana su sa unutrašnjom strukturom i kemijskim sastavom vlakana. Usporedba svojstava nekih prirodnih vlakana sa svojstvima sintetskih vlakana može se vidjeti u tablici 3. Čvrstoća i krutost su u korelaciji s kutom između osi i fibrila vlakna, tj. što je manji kut bolja su mehanička svojstva. Kemijski sastav i kompleksna kemijska struktura prirodnih vlakana također značajno utječu na svojstva. Kokosove ljuske pokazuju najmanju čvrstoću od svih vlakana navedenih u tablici 3 što se pripisuje niskom sadržaju celuloze i jako visokom mikrofibrilarnom kutu (tablica 2). Prekidna čvrstoća lana se pripisuje visokom sadržaju celuloze i niskom mikrofibrilarnom kutu. Međutim, nije moguće staviti u korelaciju čvrstoću vlakana i mikrofibrilarni kut zbog vrlo kompleksne strukture prirodnih vlakana. Svojstva niti i pojedinačnih vlakana mogu uvelike varirati ovisno o izvoru, starosti, tehnici odvajanja vlakana, udjelu vlage, brzini ispitivanja, povijesti vlakana, itd.

Tablica 3. Usporedba svojstava nekih prirodnih sa konvencionalnim sintetskim vlaknima

Vlakno	Gustoća g/cm ³	Promjer μm	Prekidna čvrstoća MPa	Youngov modul GPa	Prekidno istezanje %
Pamuk	1,5-1,6	-	287-800	5,5-12,6	7,0-8,0
Juta	1,3-1,45	25-200	393-773	13-26,5	1,16-1,5
Lan	1,50	-	345-1100	27,6	2,7-3,2
Konoplja	-	-	690	-	1,6
Ramija	1,50	-	400-938	61,6-128	1,2-3,8
Agava	1,45	50-200	468-640	9,4-22,0	3-7
PALF	-	20-80	413-1627	34,5-82,51	1,6
Kokosove ljuske	1,15	100-450	131-175	4-6	15-40
E-staklo	2,5	-	2000-3500	70	2,5
S-stalko	2,5	-	4570	86	2,8
Aramid	1,4	-	3000-3150	63-67	3,3-3,7
Ugljik	1,7	-	4000	230-240	1,4-1,8

Sadržaj lignina u vlaknima utječe na strukturu [24], svojstva [24,33-35] i morfologiju [36]. Voskovi prirodnih vlakana općenito utječu na sklonost kvašenja vlakna i adhezijske karakteristike [37]. Gledajući specifičnu čvrstoću, prirodna vlakna se mogu usporediti s dobro poznatim staklenim vlaknima. Prekidna duljina u ovisnosti o istezanju prikazana je na slici 3.



Slika 3. Ovisnost prekidne duljine o istezanju prirodnih vlakana (nakon reference [38])

2.3.3. Utjecaj razgradnje na svojstva biovlakana

Lignocelulozna prirodna vlakna se biološki razgrađuju jer organizmi prepoznaju ugljikovodični polimer, uglavnom hemicelulozu u staničnoj stijenci i imaju specifične enzime sposobne da ju pretvore u probavljive jedinice [33]. Na slici 4 prikazani su različiti tipovi razgradnje lignoceluloze. Biorazgradnja celuloze visoke molekulske mase oslabljuje lignoceluloznu staničnu stijencu jer je kristalna celuloza primarno odgovorna za čvrstoću lignoceluloze [39]. Zbog razgradnje celuloze gubi se čvrstoća. Fotokemijska razgradnja sa ultraljubičastim svjetlom događa se kada se lignoceluloza podvrgne djelovanju vanjskog svjetla. Razgradnja se prvenstveno događa u komponenti lignina koja je odgovorna za karakterističnu promjenu boje [40]. Površina postaje bogatija celulozom kako se lignin razgrađuje. U usporedbi s ligninom celuloza je manje podložna UV razgradnji. Nakon što se lignin razgradio, slabo vezana vlakna bogata ugljikovodikom se lako uklanjaju s površine te nadalje dolazi razgradnje vlakna lignina. Važno je napomenuti da se hemiceluloza i celuloza lignoceluloznih vlakana toplinski razgrađuje puno prije lignina [40]. Ligninska komponenta doprinosi formiranju ugljika, a ugljikovi slojevi pomažu izoliranju lignoceluloze od daljnje toplinske razgradnje.

BIOLOŠKA RAZGRADNJA

Hemiceluloza >>> Dostupna kristalna celuloza > Nekristalna celuloza >>>> kristalna celuloza >>>>> Lignin

SORPCIJA VLAGE

Hemiceluloza >> Dostupna celuloza >>> Nekristalna celuloza > Lignin >>> kristalna celuloza

ULTRALJUBIČASTA RAZGRADNJA

Lignin >>>>> Hemiceluloza > Dostupna celuloza > Nekristalna celuloza >>> Kristalna celuloza

TOPLINSKA RAZGRADNJA

Hemiceluloza > Celuloza >>>>> Lignin

ČVRSTOĆA

Kristalna celuloza >> Nekristalna celuloza + Hemiceluloza + Lignin > Lignin

Slika 4. Polimeri stanične stijenke odgovorni za lignocelulozna svojstva [33]

Važno je napomenuti da se hemiceluloza i celuloza lignoceluloznih vlakana toplinski razgrađuje puno prije lignina [40]. Ligninska komponenta doprinosi formiranju ugljika, a ugljikovi slojevi pomažu izoliranju lignoceluloze od daljnje toplinske razgradnje. Biovlakna mijenjaju dimenzije ovisno o sadržaju vlage jer polimeri stanične stijenke sadrže hidroksilne i druge skupine koje sadrže kisik koji privlači vlagu kroz vezanje vodika [41]. Hemiceluloza je uglavnom odgovorna za apsorpciju vlage, sadržaj lignoceluloze smanjuje se gubitkom vlage.

2.4. Biokompoziti

Biokompoziti su materijali sastavljeni od dvije ili više komponenti od kojih je jedna biološkog podrijetla i karakterizira ih jasno izražena granica faza. Proizvode se s ciljem poboljšanja postojećeg svojstva, dobivanja novog svojstva ili se želi postići ciljane promjene svojstva (npr. dobivanje određenog svojstva identično kao kod drugog materijala). Biopolimeri se mogu podijeliti na četiri osnovne skupine ovisno o podrijetlu biopolimera: prirodni biopolimeri dobiveni iz biomase (tj. poljoprivrednih izvora: celuloza, škrob, pektin), sintetski biopolimeri dobiveni djelovanjem mikroorganizama ili fermentacijom (poliesteri, npr. poli(hidroksi-alkanoati: poli(hidroksi-butirat) (PHB)), sintetski biopolimeri koji su kemijski sintetizirani iz biomase (npr. poli(laktidna kiselina) (PLA)) i sintetski biopolimeri koji su kemijski sintetizirani iz fosilnih goriva (npr. polikaprolakton (PCL)).

2.5. Rižine ljuskice (RLJ)

Riža je najveći poljoprivredni usjev na svijetu, a rižine ljuskice (slika) su važan poljoprivredni otpad čija se velike količina dobiva kao nusprodukti kod prerade i čišćenja rižina zrna nakon žetve. Na ljuskice otpada 20% od 500 milijuna tona riže proizvedene u svijetu [42], koje se zbrinjavaju najčešće spaljivanjem. Kontrolirano spaljivanje rižinih ljuskica uz prisutnost zraka rezultira nastankom tzv. bijelog pepela, koji je gotovo u potpunosti (> 95 %) silicijev dioksid, donekle sličan silika-gelu, visoke poroznosti i reaktivnosti. Bijeli pepeo po svojstvima je sličan mineralnim punilima za plastomerne matice i sve se više koristi kao punilo za plastične materijale. Pepeo rižinih ljuskica kao punilo pridonosi toplinskoj stabilnosti i mehaničkim svojstvima polimernih materijala te se može iskoristiti kao izvrsna osnovna sirovina za sintezu naprednih materijala poput silikon-tetraklorida, magnezijeva silicida, natrijeva silikata, zeolita i dr. Pepeo rižinih ljuskica također izuzetno dobar izvor silicija za proizvodnju solarnih ćelija za fotonaponske strujne generatore i poluvodiče [43]. Osnovni nedostatak kompozita sa rižinim ljuskicama je njihova neotpornost na cikličke promjene temperature i vlage zraka.

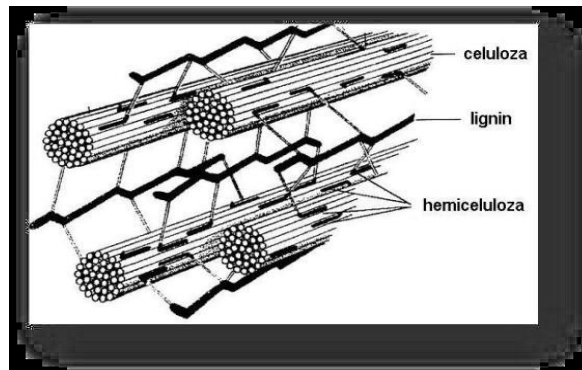
Povišena temperatura ubrzava upijanje vode i povećava ravnotežno stanje vlage, zbog čega mogu nastati reverzibilne i ireverzibilne deformacije, osobito u smjeru duljine kompozita [44,45].



Slika 5. Prikaz rižina zrna.

Svojstva rižinih ljuskica po mnogočemu su posebna, no ponajprije valja istaknuti njihov kemijski sastav, koji izravno uvjetuje ostala svojstva.

Kemijski sastav ljuskica riže (tablica 4) donekle je sličan drvu, točnije, ljuskice se sastoje od 28 – 48 % celuloze, 12 – 16 % lignina, 23 – 28 % hemiceluloze i otprilike 19 % silicija, odnosno silicijeva dioksida, SiO₂. (slika 6) [46].



Slika 6. Kemijski sastav ljuskica riže. [46]

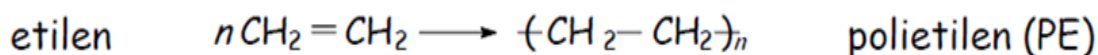
Rižine ljuskice imaju malu gustoću (manju od 150 kg/m^3), nisku permeabilnost za vodu i vlagu, niski iznos ravnotežnog stanja vlage (niži od 10 % pri relativnoj vlazi zraka od 65 %), nisku vrijednost vodljivosti topline (nižu od $0,036 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), veliku otpornost na djelovanje štetnih gljivica i dobra antikorozivna svojstva prema čeliku, aluminiju i bakru. Glavni razlozi za niža fizikalna i mehanička svojstva daske od RLJ su niski omjer širine i duljine i voštani/silika sloj čestica RLJ [47]. U usporedbi sa kompozitima na bazi drva, polimerni kompoziti punjeni RLJ imaju veću otpornost na termite i i biološke napade i bolju dimenzijsku stabilnost pri izloženosti vlazi. Stoga se ovi kompoziti sve više koriste u građevini za okvire, prozore i vrata, klizala, krovove, unutrašnje ploče i u automobilskoj industriji za interijerne dijelove kao što su ploče za vrata i ukrasnu drvenariju [48].

Tablica 4. (a) Komponente i (b) fizikalna svojstva RLJ [49].

Svojstva rižinih ljuskica	
(a) Komponente (%)	
Celuloza	25-35
Hemiceluloza	18-21
Lignin	26-31
SiO₂ (silika)	15-17
Topive tvari	2-5
Udio vlage	5-10
(b) Fizikalna svojstva	
Veličina čestica (μm)	26,64
Specifična površina (m²/g)	0,92
Gustoća (g/cm³)	1,00

2.6. Polietilen (PE)

Polietilen je vinilni polimer koji se dobiva iz monomera etilena (slika 7). Otkriven je slučajno 1889. godine, a industrijski se proizvodi od 1939. Obzirom na molekulsku strukturu i svojstava, polietilen se dijeli na polietilen niske gustoće (engl. low density polyethylene, PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (engl. linear low density polyethylene, PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (engl. high density polyethylene, PE-HD). Industrijski se proizvodi polimerizacijom etena, CH₂=CH₂, a laboratorijski se može dobiti i od diazometana, CH₂N₂:



Slika 7. Shematski prikaz polimerizacije etilena.

Polietilen je žilav materijal, velikog modula elastičnosti, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti. Budući da je otporan na brojne kemikalije, postojan prema utjecaju otapala i nepropustan za plinove, niske apsorpcije vlage, neotrovan te lako preradljiv, primjenu nalazi u različitim područjima, od ambalaže, poljoprivrede, građevinarstva, preko automobilske, farmaceutske, kozmetičke te sanitarne industrije. Ovisno o kristalnosti mijenjaju se svojstva PE kao što su krutost, čvrstoća, tvrdoća, kemijska otpornost, temperatura mekšanja i granica

popuštanja, a povećavaju se povišenjem gustoće odnosno smanjenjem broja kratkolančanog grananja u polimeru, dok se propusnost na tekućine i plinove, žilavost i svojstva čvrstoća smanjuju.

Polietilen se može prerađivati svim glavnim postupcima prerade plastomera. Najviše se primjenjuje ekstrudiranje, puhanje, injekcijsko prešanje i rotacijsko lijevanje. Temperatura prerade polietilena obično je u rasponu od 180 do 280 °C. Kad je izložen ultraljubičastom zračenju, polietilen je podložan procesima razgradnje, kemijskoj ili toplinskoj oksidaciji, posebice pri povišenim temperaturama. Postojanost prema ultraljubičastom zračenju postiže se dodatkom UV-stabilizatora, derivata hidroksibenzotriazola ili posebne vrste čađe u količini od 2 %. Toplinska razgradnja se gotovo potpuno sprječava dodavanjem do 1 % antioksidansa kao što su supstituirani fenoli i aromatski amini. PE se oblikuje u proizvode koji variraju od ambalažnih filmova do boca i automobilskih rezervoara. PE se svrstaje u razne kategorije s obzirom na gustoću i razgranatost. Vrijedno je spomenuti da su mu mehanička svojstva i barijerna svojstva uvelike određena stupnjem i vrstom grananja. Duge lančane molekule u kojima su vodikovi atomi vezani za kralježnicu od ugljika se mogu pripremiti u linearnom ili razgranatom obliku. Razgranati oblici su poznati kao polietilen niske gustoće ili linearni polietilen niske gustoće dok su linearni oblici poznati kao polietilen visoke gustoće i polietilen ultravisokih molekulskih masa.

2.7. Kompoziti s rižinim ljuskicama

Mnoge studije su napisane s ciljem otkrivanja kako dodatak rižinih ljuskica utječe na fizikalna, mehanička i toplinska svojstva kompozita te kako ugradnja rižinih ljuskica utječe na razne termosete, termoplaste i elastomere [50-54]. Svojstva kompozita uvelike ovise o svojstvima same matrice te se odabir matrice bazira na budućim željenim svojstvima kompozita.

2.7.1. Kompoziti polietilen/rižine ljuskice (PE/RLJ)

Polietilen (PE) je sintetski termoplastični polimer koji se sastoji od monomera etilena, te spada u grupu poliolefinских smola. Najkorišteniji polimer u području ambalaže u svijetu, zbog: visokog prekidnog istezanja, dobre kemijske otpornosti, izvrsne nepropusnosti vode i dobrih barijernih svojstva za kisik, niske mase i niske cijene.

PE se oblikuje u proizvode koji variraju od ambalažnih filmova do boca te automobilskih rezervoara. Svrstava se u razne kategorije s obzirom na njegovu gustoću i razgranatost.

Vrijedno je spomenuti da su mu mehanička i barijerna svojstva uvelike određena stupnjem i vrstom grananja. Duge lančane molekule u kojima su vodikovi atomi vezani za ugljikov lanac mogu se formirati u linearnom ili razgranatom obliku. Razgranati oblici su poznati kao polietilen niske gustoće ili linearni polietilen niske gustoće, dok su linearni oblici poznati kao polietilen visoke gustoće i polietilen ultravisokih molekulskih masa.

2.8. Kompostiranje

Aerobna razgradnja čvrstog otpada, odnosno kompostiranje, kontrolirani je biokemijski proces pretvorbe organske tvari u stabilan produkt, kompost, koji se može koristiti kao organsko gnojivo ili za oplemenjivanje tla [16]. Proces razgradnje provodi mikrobna zajednica različitih vrsta mezofilnih i termofilnih mikroorganizama (bakterije i fungi) pri aerobnim uvjetima. Bakterije dominiraju tijekom čitavog procesa kompostiranja, dok se broj fungi postepeno smanjuje tijekom procesa. Bakterije i fungi koji razgrađuju organsku tvar prisutni su u supstratima za kompostiranje, kao i u vodi, zraku i tlu. Proces kompostiranja može se prikazati općom jednačbom (1):



Općenito, svaki otpad koji sadrži neku organsku komponentu može se obraditi procesom kompostiranja koji se odvija u četiri faze [17]:

- (1) *Mezofilna faza* (25 – 45 °C) – u toj fazi mezofilni mikroorganizmi razgrađuju lako razgradive tvari:
- (2) *Termofilna faza* (45 – 65 °C) – termofilni mikroorganizmi zamjenjuju mezofilne mikroorganizme, većina patogenih mikroorganizama biva uništena i dolazi do sanitacije sirovog komposta [18].:
- (3) *Faza hlađenja* (druga mezofilna faza) – temperatura kompostne mase počinje opadati te se iz preživjelih spora aktiviraju mezofilni mikroorganizmi koji razgrađuju škrob i celulozu:
- (4) *Faza zrenja* – dolazi do izmjene mikrobne zajednice, smanjuje se broj bakterija, a raste broj fungi.

Trajanje pojedine faze ovisi o sastavu supstrata i sustavu u kojem se provodi kompostiranje.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperimentalni dio rada uključuje pripravu biokompozita na osnovi polietilena niske gustoće (LDPE) i rižinih ljuskica (RLJ), karakterizaciju priređenih biokompozita i na kraju je provedeno kompostiranje folija LDPE/RLJ biokompozita u cilju biološkog zbrinjavanja folija kao otpada nakon primjene.

3.1. Materijali korišteni u radu

Priređeni su biokompoziti na osnovi polietilena niske gustoće (LDPE) DOW™ LDPE 150 E, proizvođač Dow Europe, MFR=0,25 g/10 min na 190°C (ISO 1133), gustoće 0,921 g/cm³ (ASTM D 792).

Kao punilo korištene su rižine ljuskice porijeklom iz Kočana u Makedoniji, tip riže: SANT ANDREA, Italija. Ljuska je biološki otpad dobiven nakon čišćenja riže specijalnim strojem. Na slici 8 prikazane su rižine ljuskice prije i nakon usitnjavanja

U procesu kompostiranja kao supstrati koristili su se duhanski otpad i komina masline. Duhanski otpad dopreman je iz Tvornice duhana Rovinj, Hrvatska (slika 8a). Za potrebe pokusa, svježi duhanski otpada je osušen na zraku i skladišten. Komina masline, nastala kao otpad od proizvodnje maslinova ulja, porijeklom je iz uljara sjevernog priobalja Republike Hrvatske. Pohranjena je u plastičnim spremnicima u zamrzivaču na temperaturi od -18 °C (slika 8b).



Slika 8. Fotografski snimci supstrata za kompostiranje: (a) duhanski otpad i (b) komina masline.

3.2.1. Priprava LDPE/RLJ biokompozita

Biokompoziti LDPE/RLJ pripremljeni su umješavanjem čistog LDPE s RLJ u udjelu od 10; 20; 30; 40 i 50 mas%. Rižine ljuskice su prije umješavanja u LDPE usitnjene u

mikseru IKA-WERKE M20 i sušene 24h u sušioniku na 90 °C kako bi se uklonila eventualno prisutna vlaga. Na slici 9 prikazane su rižine ljuskice prije (slika 9a) i nakon mljevenja (usitnjavanja) (slika 9b).

a)

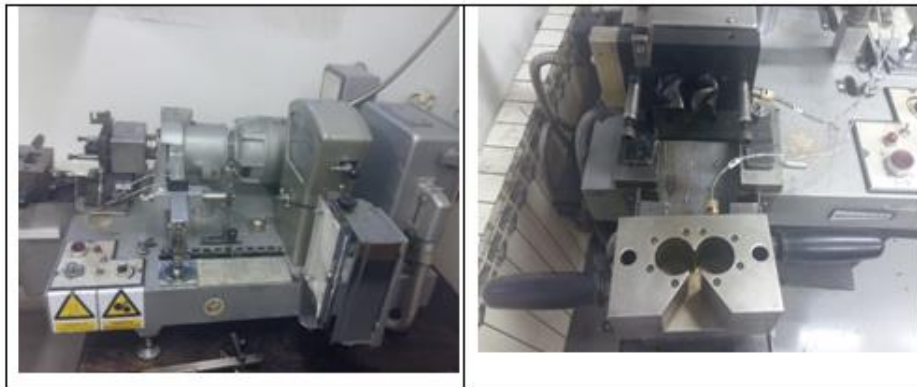


b)



Slika 9. Rižine ljuskice a) prije i b) nakon usitnjavanja

Umiješavanje je provedeno u laboratorijskoj Brabender gnjetilici (slika 10) pri temperaturi od 170 °C u vremenu od 5 min .



Slika 10. Brabender gnjetilica

3.2.2. Priprava filmova

Filmovi LDPE/RLJ biokompozita (Slika 11) pripremljeni su prešanjem hidrauličkom preši Fontune, Holland (SRB 140, EC 320x320NB) (slika 12) pri temperaturi od 140 °C i tlaku od 162,5 kp/m².

Za prešanje filmova uzeta je masa od 6 g biokompozita koja je stavljena između dvije teflonske tanke folije i prešana pri temperaturi od 140°C tlakom od 162,5 kp/m² u vremenu od 5 min.



Slika 11. Filmovi čistog LDPE-a i LDPE/RLJ biokompozita s različitim udjelom rižinih ljuskica



Slika 12. Hidraulička preša Fontune, Holland

3.3. Karakterizacija biokompozita

3.3.1. Raspodjela veličina čestica rižinih ljuskica

Karakterizacija rižinih ljuskica u ovom istraživanju podrazumijeva određivanje njezinog stanja disperznosti odnosno mjerenje pripadajuće raspodjele veličina čestica (RVČ) analizom sitima (ASTM E11-95) te njezino iskazivanje diferencijalnom funkcijom raspodjele, $dQ_3(x)$ kroz 11 veličinskih razreda i karakterističnim promjerom populacije jedinki, Sauterovim srednjim promjerom. Primijenjena sita i razmatrani veličinski intervali prikazani su u tablici 5:

Tablica 5. Razmatrani veličinski intervali i

x (mm)	$x_{sr.,i}$ (mm)	Interval, i
1,7000	-	-
1,4000	1,5500	11
1,1800	1,2900	10
0,8500	1,0150	9
0,7100	0,7800	8
0,3550	0,5325	7
0,1800	0,2675	6
0,1250	0,1525	5
0,0900	0,1075	4
0,0710	0,0805	3
0,0630	0,0670	2
0,0000	0,0315	1

3.3.2. Određivanje debljine filmova

Debljina filmova LDPE/RLJ mjerena je mikrometrom Digi Micrometer Mitutoyo, broj 393-340-30 (slika 13), debljina mjerenja: 0-25 mm, točnost: 0,001 mm. Debljina je izražena kao srednja vrijednost na temelju tri mjerenja s nasumičnih mjesta na svakom uzorku.



Slika 13. Debljinomjer – mikrometar

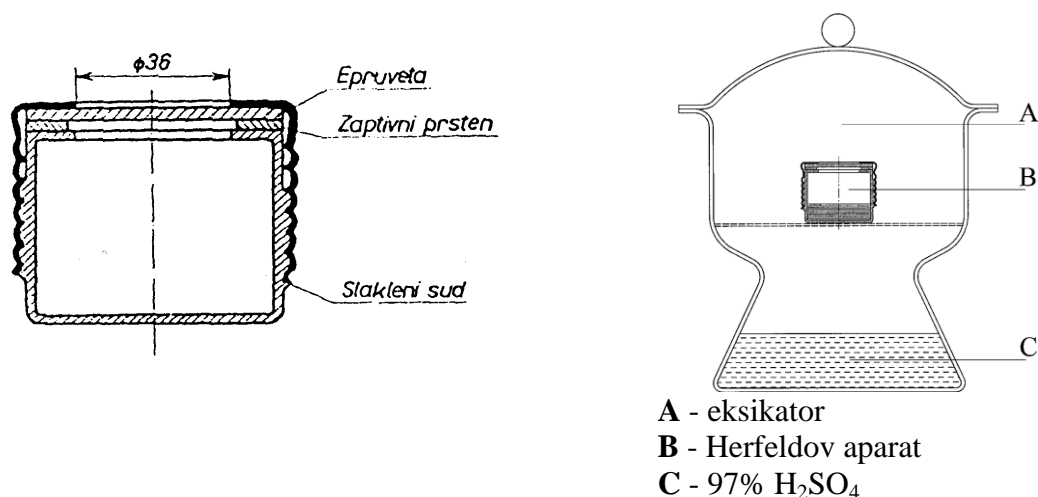
3.3.3. Određivanje propusnosti vodene pare

Za određivanje propusnosti vodene pare korišten je aparat po Herfeldu, prema normi DIN 5333 za određivanje propusnosti vodene pare i apsorpcije vodene pare, slika 14.

Herfeldov aparat sastoji se od staklene posude s metalnim poklopcem, na kojem se nalazi kružni otvor promjera 36 mm. U staklenu posudu se ulije 50 cm³ vode. U poklopac uređaja postavlja se epruveta kružnog oblika promjera 55 mm (licem prema gore) i poklopac se zatvori. Aparat se postavlja u eksikator s 97% sulfatnom kiselinom. Masa aparata s epruvetom i vodom određuje se na početku ispitivanja i nakon određenih vremenskih intervala od 24 h i 48 h. Propusnost vodene pare određuje se prema izrazu:

$$\text{Propusnost vodene pare (PVP)} = m_0 - [(m_2 + m_3)/2] \quad (2)$$

m_0 - masa aparata s vodom i epruvetom na početku; m_2 - masa aparata s vodom i epruvetom nakon 24 sata; m_3 - masa aparata s vodom i epruvetom nakon 48 sati



Slika 14. Herfeld-ova aparatura za ispitivanje propusnosti vodene pare

3.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Ispitivanje toplinske stabilnosti LDPE i LDPE/RLJ biokompozita provedeno je simultanom tehnikom toplinske analize diferencijalnom termičkom analizom i termogravimetrijom, DTA/TG, na uređaju STA NETZSCH Jupiter 449 (slika 15). Ispitivanja su provedena u temperaturnom području od 25 do 600 °C, brzinom od 20 K/min, u inertnoj atmosferi argona.



Slika 15. Termogravimetar STA NETZSCH Jupiter 449

3.3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Fazni prijelazi (talište T_m i kristalište T_c) i entalpija te stupanj kristalnosti χ_c čistog LDPE i LDPE/RLJ biokompozita određena su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822^e (slika 16). Uzorci biokompozita od približno 10 mg zagrijani su od 25°C do 150°C brzinom zagrijavanja od 10°C/min i držani su na toj temperaturi 10 min. da se „zaboravi“ toplinska povijest uzorka u postupku priprave. Uzorci su nakon toga ohlađeni na -100°C brzinom hlađenja od 10°C/min, nakon čega slijedi ciklus zagrijavanja od -100°C do 150°C i ciklus hlađenja od 150°C do -100°C. Iz drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpija prodiskutiranih u radu. Hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom. Kroz cijeli eksperiment kao inertni plin korišten je dušik (40ml/min).



Slika 16. Mettler Toledo DSC 822e

3.3.6. Proces kompostiranja

Za provedbu procesa kompostiranja korišten je reaktor radnog volumena $V_r = 1\text{ dm}^3$ (Slika 17). Na izlazu iz reaktora postavila se tikvica za sakupljanje nastalog kondenzata i 1 M NaOH za apsorpciju CO_2 . CO_2 se određivao titrimetrijski s 1 mol dm^{-3} HCl (dodatak fenoftaleina kao indikatora) te je izračunata masa. Svakodnevno se mjerila temperatura u reaktoru.



Slika 17. Aparatura za kompostiranje.

3.3.6.1. Postupci provedenih ispitivanja

Proces kompostiranja provodio se u tri adijabatska reaktora (P1, P2 i P3) radnog volumena 1 dm^3 tijekom 21 dana. U sva tri pokusa duhanski otpad i komina maslina bili su pomiješani u istom omjeru, ali su dodani različiti polimeri odnosno polietilen niske gustoće (LDPE) s različitim udjelima rižinih ljuskica čija se razgradnja pratila. U pokusu P1 dodan je čisti LDPE i LDPE + 30 % riže, u pokus P2 dodan je LDPE + 10 % riže i LDPE + 40 % riže, a u pokus P3 dodan je LDPE + 20 % riže i LDPE + 50 % riže. U tablici 6 dani su početni uvjeti za provedbu procesa kompostiranja.

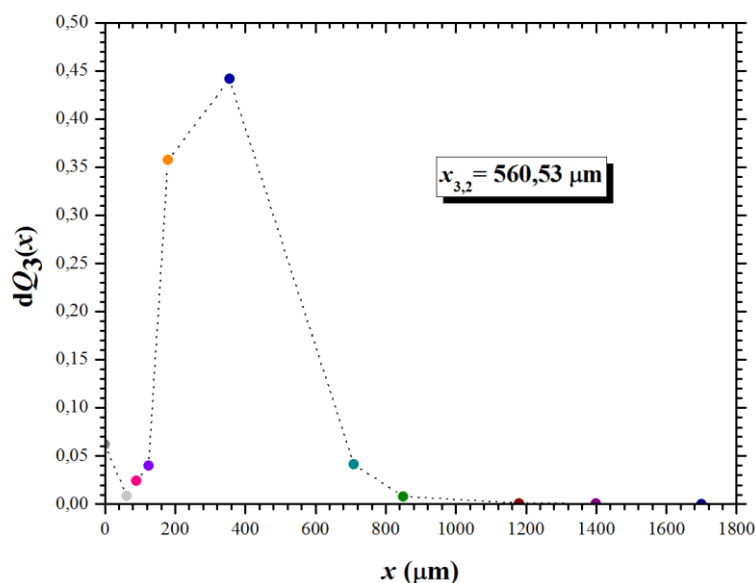
Tablica 6. Početni uvjeti provedbe procesa kompostiranja u pokusima P1, P2 i P3.

Supstrat	Duhanski otpad i komina masline
V (reaktora) / L	1
m (supstrata) / g	450
w (vlage) / %	60
w (suhe tvari) / %	40
w (hlapive tvari) / %	88
Omjer C/N / -	30/1
pH / -	6,1
q (zraka) / L min ⁻¹	0,08

4. REZULTATI MJERENJA I RASPRAVA

4.1. Rezultati raspodjele veličina čestica rižinih ljuskica

Iz danog grafičkog prikaza (slika 18) vidljivo je da su čestice u kolektivu rižinih ljuskica veličina 0-1700 μm te da je većina čestica u području veličina 180-710 μm . Prikazana raspodjela veličina čestica dodatno je iskazana srednjim Sauterovim promjerom koji se učestalo koristi u usporedbi raspodjele temeljem jednog parametra disperznosti.



Slika 18. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica rižinih ljuskica dobivene analizom sitima (ASTM E11-95)

4.2. Rezultati debljine filmova LDPE/RLJ biokompozita

Barijerna svojstva polimernih materijala koji se koriste kao ambalažni materijali za pakiranje hrane i drugih proizvoda vrlo su bitna jer su direktno vezana za upakirani proizvod i štite ga od utjecaja kisika, vlage, ugljičnog dioksida te svjetla iz okoline. Za određivanje barijernih svojstava ambalažnih polimernih materijala između ostalih i propusnosti na vodenu paru uz temperaturu i vlažnost okoline bitna je i debljina polimernog filma.

Debljina filmova LDPE/RLJ biokompozita izmjerena je na tri različita mjesta na filmu i kao rezultat mjerenja uzeta je srednja vrijednost. Rezultati mjerenja debljine prikazani su u tablici 7 iz koje je vidljivo da debljina filma raste povećanjem udjela RLJ.

Tablica 7. Rezultati debljine filmova LDPE/RLJ biokompozita

Uzorak	d1/mm	d2/mm	d3/mm	d/mm
LDPE	0,25	0,25	0,26	0,25
LDPE+10%RLJ	0,31	0,40	0,30	0,33
LDPE+20%RLJ	0,45	0,34	0,41	0,40
LDPE+30%RLJ	0,37	0,40	0,42	0,40
LDPE+40%RLJ	0,40	0,42	0,41	0,41
LDPE+50%RLJ	0,53	0,46	0,43	0,47

4.3. Rezultati propusnosti vodene pare (PVP)

Jedan od nedostataka polimernih ambalažnih materijala je njihova propusnost na plinove i vodenu paru i njihov utjecaj na trajnost upakiranog proizvoda. Vodena para može prodirati kroz polimerni ambalažni materijal do upakiranog sadržaja što onda ima loš utjecaj

na njegovu kvalitetu. Uslijed prisustva vodene pare u namirnicama može doći do rasta mikroorganizama i promjene njezine teksture. Zbog svega navedenog propusnost na vodenu paru predstavlja važan parametar kod pakiranja hrane u polimerne ambalažne materijale.

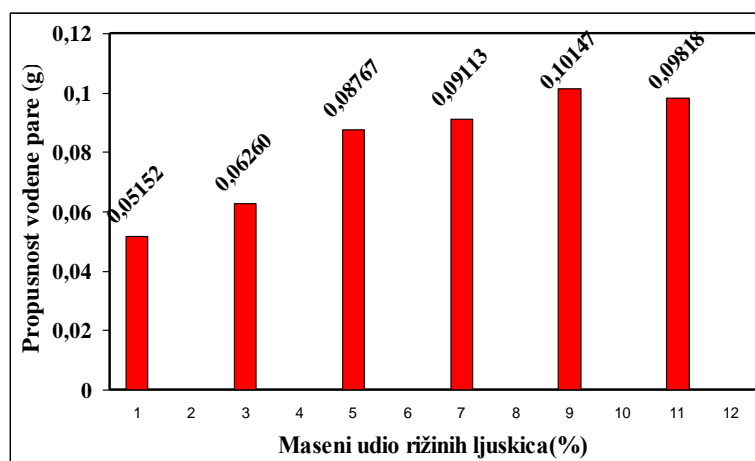
Mjerenja propusnosti vodene pare (PVP) provedena su za sve pripremljene filmove biopolimera, vremenski period propuštanja vodene pare bio je 24 i 48h, nakon čega su napravljena mjerenja.

Rezultati propusnosti vodene pare filmova LDPE/RLJ biopolimera dani su u tablici 8 i prikazani na slici 19.

Dobiveni rezultati za vrijednosti PVP rastu dodatkom i povećanjem masenog udjela RLJ u biopolimeru. Raste udio hidrofilnog materijala (RLJ), a smanjuje se udio hidrofobnog materijala (LDPE). Do ovakvog ponašanja dolazi zbog slobodnih OH skupina koje se nalaze u RLJ i na taj način doprinose hidrofilnom karakteru RLJ uslijed kojeg dolazi do vezanja molekula vode na RLJ preko vodikovih veza a kao posljedica dolazi do porasta PVP u biopolimerima.

Tablica 8. Rezultati mjerenja propusnosti vodene pare za sve biokompozite

Uzorak	Broj uzorka	Početa masa /g	Masa nakon 24 h /g	Masa nakon 48 h /g	PVP/g	PVP/g
LDPE	1	188,8362	188,7940	188,7630	0,0577	0,05152
	2	179,3576	179,3245	179,3000	0,0453	
LDPE+10%RLJ	1	188,3994	188,3581	188,3094	0,0657	0,0626
	2	178,9853	178,9477	178,9038	0,0596	
LDPE+20%RLJ	1	188,6991	188,6535	188,6032	0,0707	0,08767
	2	179,3855	179,3184	179,2434	0,1046	
LDPE+30%RLJ	1	189,1465	189,0822	189,0110	0,0999	0,09113
	2	179,1891	179,1358	179,0777	0,0824	
LDPE+40%RLJ	1	189,5493	189,4819	189,4087	0,1040	0,10147
	2	179,8576	179,7934	179,7239	0,0990	
LDPE+50%RLJ	1	189,1626	189,1006	189,0323	0,0962	0,09818
	2	179,2403	179,1753	179,1049	0,1002	

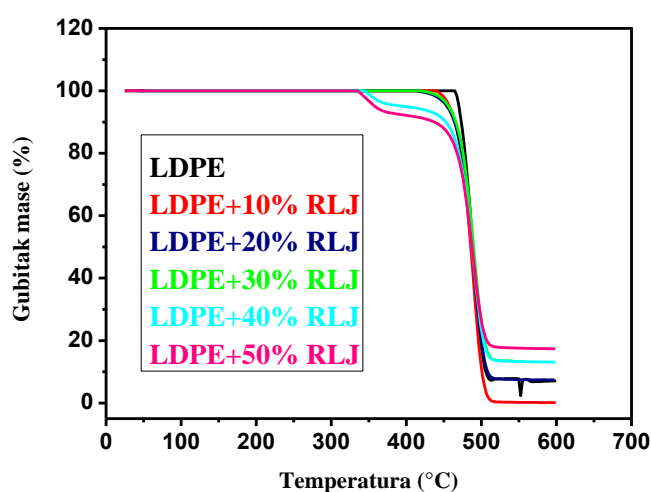


Slika 19. Utjecaj udjela RLJ na PVP

4.4. Određivanje toplinske stabilnosti biopolimera

Termogravimetrijska analiza je tehnika kojom se određuje toplinska stabilnost materijala na osnovi početka gubitka mase. Toplinska stabilnost vrlo je važna za biokompozite ojačane prirodnim vlaknima obzirom da se ovi materijali razgrađuju ranije što utječe na smanjenje maksimalne temperature kod njihove prerade i primjene.

TG krivulje za čisti LDPE i LDPE/RLJ biokompozite dobivene u atmosferi dušika prikazane su na slici 20, a vrijednosti dobivene iz krivulja prikazane su u tablici 9.

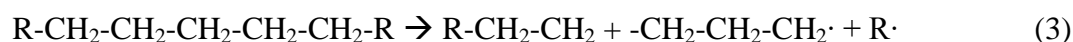


Slika 20. TG krivulje čistog LDPE-a i LDPE/RLJ biokompozita

Pojava jednog prijelaza na TG krivulji čistog LDPE ukazuje da se razgradnja LDPE odvija u jednom stupnju razgradnje u relativno kratkom temperaturnom području, početak razgradnje je na 458,8 °C , temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) na 489,7 °C i kraj razgradnje na 504,8 °C.

Općenito u inertnoj atmosferi kao što je dušik razgradnja PE primarno je vezana za cijepanje osnovnog lanca i umreživanje polimera [55].

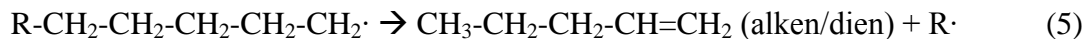
Mehanizam toplinske razgradnje PE spada u radikalski mehanizam kod kojeg u reakciji inicijacije (3) dolazi do nasumičnog cijepanja lanca te toplinska razgradnja i dekompozicija nastaju na bočnim skupinama polimernog lanca.:



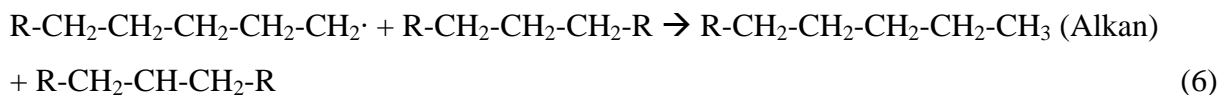
β cijepanjem radikala u reakciji (4) i (5) dolazi do nastajanja plina i tekućeg olefina.



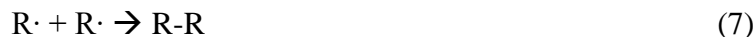
cijepanjem radikala u reakciji (5) nastaju alkeni i dieni



intramolekularnim prijenosom vodika u reakciji (6) nastaju alkani u obliku primarnih radikala i stabilnijih sekundarnih radikala:



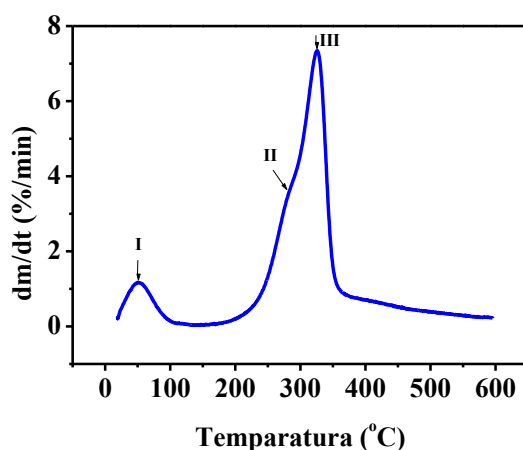
i na kraju slijedi reakcija terminacije (7):



Iznad 480 °C količina čistog LDPE-a je vrlo mala zbog daljnjeg pucanja lanca i nastajanja plinovitih produkata te na višim temperaturama dolazi do potpune razgradnje LDPE-a (ostatak na 600°C iznosi 0,0%).

Rižine ljuskice sadrže celulozu, lignin, hemicelulozu i pepeo (uglavnom siliku). U cilju dobivanja %-tka kemijskog sastava korištenih rižinih ljuskica provedena je TG analiza samljevenih rižinih ljuskica. Dobivena DTG krivulja prikazana je na slici 21. Kao što je ranije pokazano toplinska razgradnja LDPE dešava se nasumičnim pucanjem lanca i radikalskim mehanizmom, dok je toplinska razgradnja kod RLJ vezana uglavnom za razgradnju hemiceluloze i lignina.

Na krivulji toplinske razgradnje RLJ javljaju se tri stupnja razgradnje, prvi stupanj razgradnje ispod 100°C (I) vezan je za udio vlage (6,17%), u temperaturnom području 180,1 - 299,7 °C javlja se pik kao rame na glavnom piku (III) gdje dolazi do toplinske razgradnje hemiceluloze (19,44%). Treći proces dekompozicije vidljiv je u temperaturnom području 299,7 - 388,8 °C u kojem dolazi do dekompozicije celuloze (38,70%). Udio pepela na 600°C iznosi 35,63% i vezan je za udio silike [56].



Slika 21. DTG krivulja rižinih ljuskica

Na slici 20 dat je prikaz TG krivulja u ovisnosti o temperaturi i za biokompozite s različitim udjelima rižinih ljuskica (RLJ). Kao što je vidljivo iz TG krivulja na slici 20 i iz tablice 9 početak razgradnje čistog LDPE je na temperaturi od 458,8 °C, dok je RLJ je na temperaturi od 229,2°C. Toplinska razgradnja odvija se u dva stupnja prvi stupanj vezan je za razgradnju RLJ dok drugi stupanj odgovara razgradnji LDPE. Dodatkom i povećanjem udjela RLJ temperatura razgradnje se pomiče na niže temperature što se ukazuje na smanjenje toplinske stabilnosti LDPE dodatkom RLJ.

Zagrijavanjem LDPE/RLJ biokompozita iznad temperature od 250°C dolazi do početka razgradnje RLJ i stvaranja razgradbenih nusprodukata uključujući i siliku. Ostatak nakon 600°C koji je vezan za nastajanje silike uglavnom se povećava porastom udjela RLJ, također dolazi i do povećanja udjela hemiceluloze i celuloze (Δm_1) povećanjem udjela RLJ.

Tablica 9. Prikaz rezultata dobivenih TG analizom

Uzorak	T _i (°C)	T _{kon} (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Δm ₁ (%)	Δm ₂ (%)	Ostatak nakon 600°C (%)
LDPE	458,8	504,8	-	489,7	-	100,00	0,00
LDPE + 10% RLJ	288,6	503,6	352,7	489,1	5,78	93,46	0,00
LDPE + 20% RLJ	283,6	502,4	353,2	489,4	8,83	93,09	7,42
LDPE + 30% RLJ	278,1	503,6	352,7	490,9	9,23	87,86	13,27
LDPE + 40% RLJ	272,7	503,9	349,0	488,2	13,18	82,37	13,10
LDPE + 50% RLJ	259,3	505,5	346,3	490,7	14,98	75,13	17,35

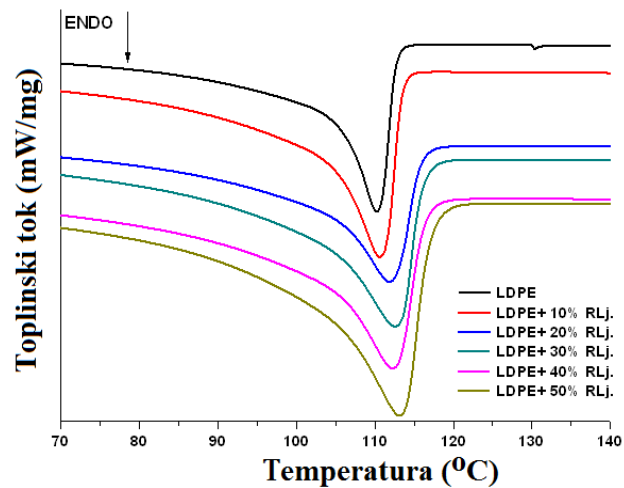
4.5. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

U cilju određivanja utjecaja dodatka RLJ i njihovog udjela na taljenje i kristalizaciju LDPE-a provedena su DSC mjerenja. Karakteristične vrijednosti (temperatura taljenja T_m, temperatura kristalizacije T_c i entalpija taljenja ΔH_m) očitane iz DSC krivulja dobivenih nakon drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja za čisti LDPE i LDPE/RLJ biokompozite dane su u tablici 10. Krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja prikazane su na slici 22. Za čisti LDPE i LDPE/RLJ biopolimere dobiven je jedan endotermni pik koji odgovara taljenju kristalne faze LDPE. Iz krivulja za LDPE/RLJ biopolimere na slici 22 i vrijednosti temperatura taljenja T_m u tablici 10 može se vidjeti da se temperatura taljenja LDPE neznatno pomiče na više temperature dodatkom RLJ i porastom njihovog udjela, što znači da ne dolazi značajnih promjena unutar kristalne strukture LDPE vezano za veličinu kristala i njihovu uređenost (savršenost).

Na osnovi entalpija taljenja očitanih iz površine endoterma taljenja i entalpija taljenja potpuno kristalnog polimera koja za LDPE iznosi 290,0 J/g [57,58] izračunat je stupanj kristalnosti (χ_c) za čisti LDPE i LDPE/RLJ biopolimere prema izrazu (8), izračunate vrijednosti prikazane su u tablici 10.

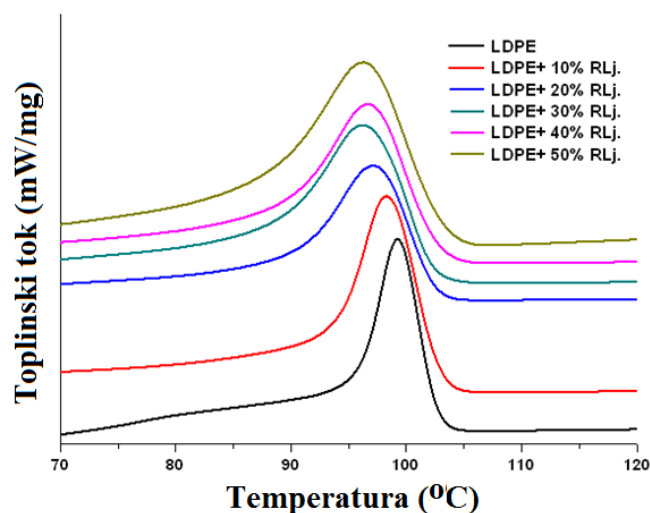
$$\chi = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H^0_m \times \left(1 - \frac{\%W_{rižine\ ljuskice}}{100}\right)} \right) \times 100 \quad (8)$$

Iz vrijednosti za stupanj kristalnosti (χ_c) u tablici 10 vidljivo je da je χ_c čistog LDPE 37,9 %, dodatak RLJ utječe na porast stupnja kristalnosti zbog njegovog nukleacijskog učinka ili uslijed povećanja udjela kristalne faze koja potječe od kristalne strukture celuloze prisutne u RLJ.



Slika 22. DSC krivulje zagrijavanja čistog LDPE-a i LDPE/RLJ biokompozita

Na slici 23 prikazane su krivulje za čisti LDPE i biopolimere dobivene nakon drugog ciklusa hlađenja kod kojih je vidljiva pojava jednog egzotermnog pika vezanog za kristalizaciju rastaljenih kristala u ciklusu taljenja. Temperatura u maksimumu egzotermnog pika predstavlja temperaturu kristalizacije T_c . T_c za čisti LDPE dobivena je na 99,3 °C, a za biopolimere na neznatno nižim temperaturama. Ovo ponašanje vezano je za kasniji početak kristalizacije dodatkom RLJ.



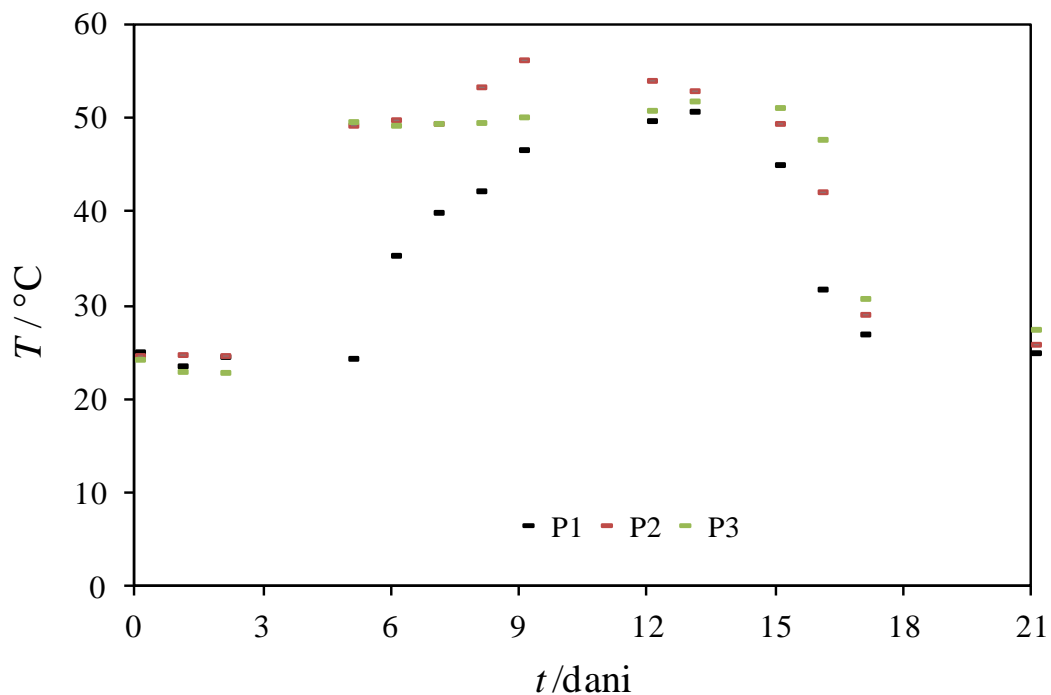
Slika 23. DSC krivulje hlađenja čistog LDPE-a i LDPE/RLJ biokompozita

Tablica 10. Prikaz rezultata dobivenih DSC mjerenjem

Uzorak	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
LDPE	110,3	99,3	110,1	37,9
LDPE + 10% RLJ	110,6	98,3	106,5	35,8
LDPE + 20% RLJ	111,8	97,1	82,9	40,8
LDPE + 30% RLJ	112,6	96,3	92,8	45,7
LDPE + 40% RLJ	112,3	96,7	84,9	48,8
LDPE + 50% RLJ	113,1	96,3	78,0	53,8

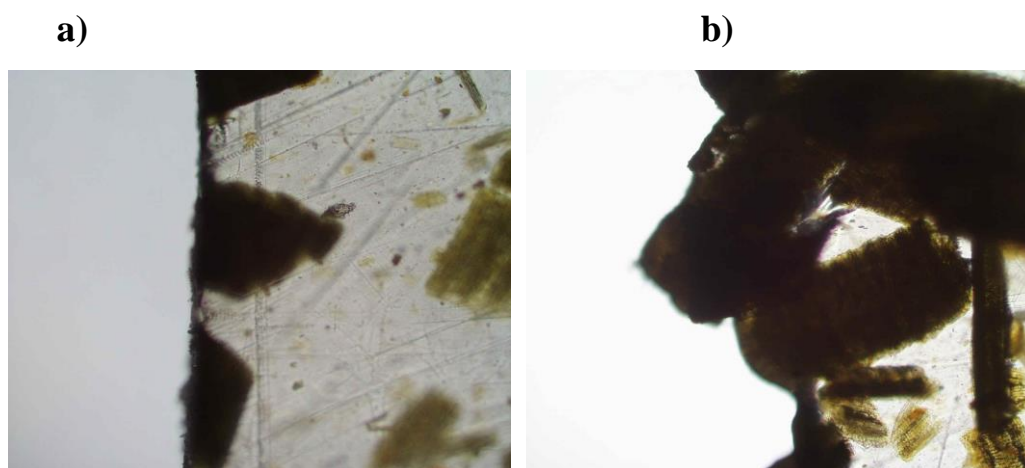
4.6. Rezultati dobiveni nakon kompostiranja

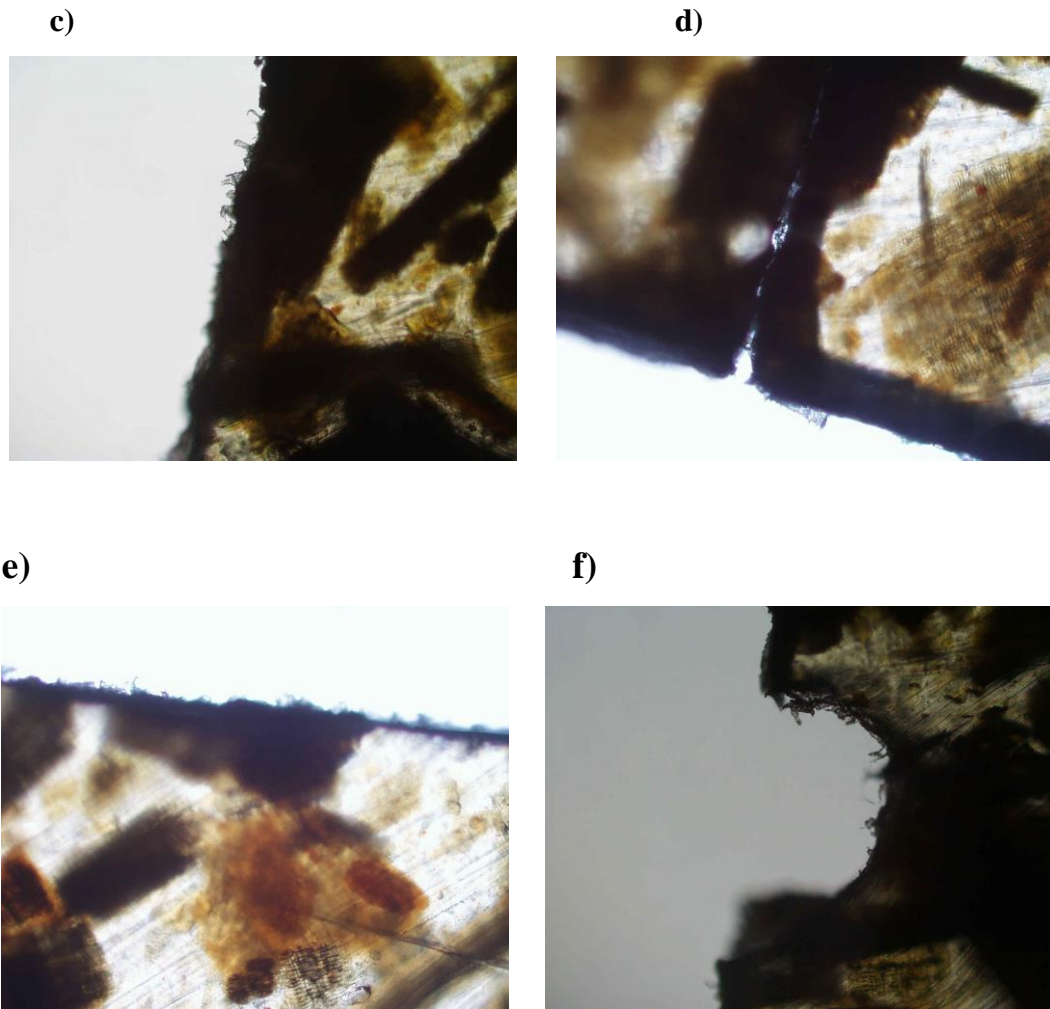
Na slici 24 dan je prikaz promjene temperature tijekom 21 dana u pokusima P1, P2 i P3 te se može vidjeti da je došlo do uspješnog procesa kompostiranja u sva tri pokusa. U četvrtom danu temperatura kompostne mase je naglo porasla do nekih 50 °C i punih deset dana je prevladavala termofilna faza što ukazuje na intenzivnu razgradnju supstrata kao i samog materijala LDPE s dodatkom RLJ u pokusima P1, P2 i P3 (slika 24). Nakon osamnaest dana temperatura je počela opadati što ukazuje na kraj procesa kompostiranja.



Slika 24. Promjena temperature u kompostnoj masi u pokusima P1, P2 i P3 tijekom 21 dana.

Na slici 25 prikazani su filmovi LDPE/RLJ s udjelom RLJ od 10 mas % (a,b), 40 mas % (c,d) i 50 mas % (e,f) koji su bili stavljeni u kompostnu masu 21 dan. Ako se usporede slike s pravilnim rubom (lijeva strana) prije izlaganja u kompostnoj masi sa slikama na desnoj strani gdje su filmovi držani u kompostnoj masi 21 dan vidi se da je došlo do razgradnje filmova. Najveća razgradnja dobivena je kod filma s najvećim udjelom RLJ.





Slika 25. Razgradnja biopolimera u kompostnoj masi nakon 21 dan :LDPE +10% RLJ a) pravilan rub i b) razgrađeni („pojedeni“ rub); LDPE +40% RLJ c) pravilan rub i d) razgrađeni („pojedeni rub); LDPE +50% RLJ e) pravilan rub i f) razgrađeni („pojedeni rub);

U tablici 11 dana je fizikalno - kemijska analiza supstrata na kraju pokusa P1, P2 i P3. Iz tablice se može vidjeti da je pH vrijednost supstrata u sva tri pokusa porasla, da se vlaga nezatno smanjila zbog isušivanja materijala tijekom aeracije, te omjer C/N se smanjio kao i udio hlapive tvari što ukazuje na razgradnju organske tvari, te je na kraju procesa postignuta konverzija u pokusima P1, P2 i P3 39, 42 odnosno 40 %.

Tablica 11. Fizikalno - kemijska svojstva supstrata u pokusima P1, P2 i P3 nakon 21 dana kompostiranja.

Pokus	P1	P2	P3
w (vlage) / %	56	54	55
w (suhe tvari) / %	44	46	45
w (hlapive tvari) / %	84	82	82
Omjer C/N / -	24	22	22
pH / -	7,7	7,9	7,8
m (CO ₂) / g	68	75	72
X (konverzija) / %	39	42	40
V (kondenzata) / mL	120	124	128

6. ZAKLJUČCI

- Čestice su u kolektivu rižinih ljuskica veličina 0-1700 μm te je većina čestica u području veličina 180-710 μm .
- Dobiveni rezultati za vrijednosti PVP rastu dodatkom i povećanjem masenog udjela RLJ u biopolimeru.
- Dodatkom i povećanjem udjela RLJ temperatura razgradnje se pomiče na niže temperature što se ukazuje na smanjenje toplinske stabilnosti LDPE dodatkom RLJ.
- Temperatura taljenja LDPE se neznatno pomiče na više temperature dodatkom RLJ i porastom njihovog udjela, što znači da ne dolazi do značajnih promjena unutar kristalne strukture LDPE vezano za veličinu kristala i njihovu uređenost (savršenost).
- Dodatak RLJ utječe na porast stupnja kristalnosti zbog njegovog nukleacijskog učinka ili uslijed povećanja udjela kristalne faze koja potječe od kristalne strukture celuloze prisutne u RLJ.
- U četvrtom danu temperatura kompostne mase je naglo porasla do nekih 50 °C i punih deset dana je prevladavala termofilna faza što ukazuje na intenzivnu razgradnju supstrata kao i samog materijala LDPE s dodatkom RLJ u pokusima P1, P2 i P3.
- pH vrijednost supstrata u sva tri pokusa je porasla, vlaga se neznatno smanjila zbog isušivanja materijala tijekom aeracije, te se omjer C/N se smanjio kao i udio hlapive tvari što ukazuje na razgradnju organske tvari.
- Najveća razgradnja dobivena je kod filma s najvećim udjelom RLJ.

7. POPIS SIMBOLA

$\% w_{\text{rižine ljuskice}}$ – maseni udio rižinih ljuskica u biokompozitu (%)

d – srednja vrijednost debljine filma

d_1 – debljina filma mjerena prvi put) (m)

d_2 – debljina filma mjerena drugi put) (m)

d_3 – debljina filma mjerena treći put) (m)

dm/dt – brzina gubitka mase pri termogravimetriji ($\%s^{-1}$)

$dQ_3(x)$ – maseni udjel čestica u promatranom veličinskom intervalu (-)

i – promatrani veličinski interval ($i=1\dots 15$)

$m(\text{supstrat})$ - masa supstrata (kg)

m_0 - masa aparata s vodom i epruvetom na početku

m_2 - masa aparata s vodom i epruvetom nakon 24 sata

m_3 - masa aparata s vodom i epruvetom nakon 48 sati

MFR - brzina tečenja taline ($kg s^{-1}$)

PVP – propusnost vodene pare (kg)

$q(\text{zraka})$ – volumni protok zraka ($m^3 s^{-1}$)

t – vrijeme (s)

T_c – kristalište ($^{\circ}C$)

T_i – temperatura početka razgradnje ($^{\circ}C$)

T_{kon} – temperatura završetka razgradnje ($^{\circ}C$)

T_m – talište ($^{\circ}C$)

T_{max} – temperatura maksimalne brzine razgradnje ($^{\circ}C$)

T_{max1} – temperatura maksimalne brzine razgradnje prvog segmenta ($^{\circ}C$)

T_{max2} – temperatura maksimalne brzine razgradnje drugog segmenta ($^{\circ}C$)

V_r – radni volumen reaktora (m^3)

$w(\text{hlapive tvari})$ – maseni udio hlapive tvari (%)

$w(\text{suhe tvari})$ – maseni udio suhe tvari (%)

$w(\text{vlage})$ - maseni udio vlage (%)

x – veličina čestice (iskazana promjerom) (m)

$x_{3,2}$ – karakteristični promjer populacije čestica, Sauterov srednji promjer (m)

X_c – stupanj kristalnosti (%)

$x_{sr,i}$ – srednji promjer veličinskog intervala i (m)

ΔH_m° – entalpija taljenja potpuno kristalnog polimera ($Jmol^{-1}$)

ΔH_m – entalpija taljenja dobivena eksperimentalnim mjerenjem (Jmol^{-1})

$-\Delta H_r$ – entalpija egzotermne reakcije kompostiranja (Jmol^{-1})

Δm_1 – gubitak mase prvog segmenta (%)

Δm_2 – gubitak mase drugog segmenta (%)

8. LITERATURA

- [1] M.Avella, J.J.D.Vlieger, M.E.Errico, S.Fischer, P.Vacca, M.G.Volpe, Biodegradable Starch/Clay Nanocomposite Films for food Packaging Applications, *Food Chemistry* 93 (2005) 467-474.
- [2] P.A.Fowler, J.M.Hughes, R.M.Elias, "Biocomposites: technology. environmental credentials and market forces", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol.86, br.12, (2006) 1781-1789.
- [3] K.P.Kumar, A.S.J. Sekaran, "Some natural fibers used in polymer composites and their extraction processes: a review", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol.33, br. 20, (2014) 1879-1892.
- [4] N.S.Egute, P.L.Forster, D.F.Parra, D.M.Fermino, S.Santana, A.B.Lugao, "Mechanical and thermal properties of polypropylene composites with curaua fibre irradiated with gamma radiation", in *Proceedings of the International Nuclear Atlantic Conference*, 2009.
- [5] Narayan, in: "Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass", R. M. Rowell, T. P. Schultz, R. Narayan, Eds., *ACS Symp. Ser. 1* (1992) 476
- [6] R. Karnani, M. Krishnan, R. Narayan, *Polym. Eng. Sci.* 37, (1997) 476
- [7] A. R. Sanadi, R. M. Rowell, D. F. Caulfield, *Polym. News* 20, (1996) 7
- [8] S.L.Lim, T.Y.Wu, E.Y.S.Sim, P.N.Lim, C.Clarke, "Biotransformation of rice husk into organic fertilizer through vermicomposting", *Ecological Engineering*, vol.41, (2012) 60-64.
- [9] B. D. Wilde, J. Boelens, *Polym. Degrad. Stab.* 59, (1998) 7
- [10] A. Steinbüchel, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* A32(4), (1995) 653
- [11] "Biopolymers from Renewable Resources; Macromolecular Systems – Materials Approach", D. L. Kaplan, Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1998
- [12] J. Lörcks, *Polym. Degrad. Stab.* 59, (1998) 245
- [13] G. Swift, *Polym. News* 19, (1994) 102
- [14] J. Saimon, H. Müller, R. Koch, V. Müller, *Polym. Degrad. Stab.* 59, (1998) 107
- [15] A.C. Albertsson, S. Karlsson, in: "Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers", Blackie, Glasgow, (1994) 48
- [16] "ASTM standards on environmentally degradable plastics", 1993 ASTM publication code number (DCN): 03-420093-19
- [17] CEN TC 261 SC4 W62 draft "Requirements for packaging

recoverable in the form of composting and biodegradation, test scheme for the final acceptance of packaging”, 11. ožujak, 1996

- [18] C. Bastioli, *Polym. Degrad. Stab.* 59, (1998) 263
- [19] A. K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gassan, *J. Appl. Polym. Sci.* 59, (1996) 1329
- [20] E. T. N. Bisanda, M. P. Ansell, *J. Mater. Sci.* 27, (1992) 1690
- [21] B. C. Barkakaty, *J. Appl. Polym. Sci.* 20,(1976) 2921
- [22] N. Chand, S. A. R. Hashmi, *Met. Mater. Proc.* 5(1), (1993) 51
- [23] H. Li, P. Zadorecki, P. Flodin, *Polym. Composites* 8, (1987) 199
- Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview 21
- [24] L. M. Lewin, E. M. Pearce, “*Handbook of Fiber Science and Technology*”, Vol.4 Fiber Chemistry, Marcel Dekker, New York 1985
- [25] C. David, R. Fornasier, *Macromolecules* 19, (1986) 552
- [26] M. Paillet, A. Peguy, *J. Appl. Polym. Sci.* 40,(1990) 427
- [27] A. K. Mohanty, M. Misra, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 34, (1995) 729
- [28] A. K. Mohanty, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem Phys.* 27 (3&4), (1987–88) 593
- [29] D. N.-S. Hon, *Polym. News* 17(4), (1992) 102
- [30] R. L. Crawford, “*Lignin Biodegradation and Transformation*”, Wiley, New York, 1998
- [31] T. K. Kirk, T. Higuchi, H. M. Chang, “*Lignin Biodegradation: Microbiology, Chemistry and Potential Applications*”, CRS Press, Orlando, FL, 1980
- [32] S. C. O. Ugbolue, *Text. Inst.* 20(4), (1990) 1
- [33] R. M. Rowell, in: “*Emerging Technologies for Materials and Chemicals*”, R. M. Rowell, T. P. Schultz, R. Narayan, Eds., vol.476 (1992) 12
- [34] N. Chand, P. K. Rohatgi, in: “*Natural Fibres and Composites*”, Periodical Experts Agency, Delhi, India, (1994) 55
- [35] A. K. Bledzki, J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.* 24, (1999) 221
- [36] E. T. N. Bisanda, M. P. Ansell, *Compos. Sci. Technol.* 41, (1991)165
- [37] S. H. Zeronian, H. Kawabata, K. W. Alger, *Text. Res. Inst.* 60 (3),(1990) 179
- [38] A.S.Herrmann, J.Nickel, U.Riedel, *Polym. Degrad. Stab.* vol.59, (1998) 251
- [39] R. M. Rowell, G. R. Esenther, J. A. Youngquist, D. D. Nicholas, T. Nilsson, Y. Imamura, W. Kerner-Gang, L. Trong, G. Deon, in: “*Proc. IUFRO wood protection subject group*”, Honey Harbor, Ontario, Canada; Canadian Forestry Service, (1988) 238–266
- [40] R. M. Rowell, Ed.: “*The Chemistry of Solid Wood*”, *Adv. Chem. Ser.* 207; American Chemical Society, Washington, DC, 1985

- [41] R. M. Rowell, W. B. Banks, Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-50; USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI, (1985) 24
- [42] N.Bhammathidas, P.K.Mehta, Concrete mixtures made with ternary blended cements containing fly ash and rice husk ash, In: Malhotra, V.M. (Ed.), International Conference Proceeding Seventh, 199-22. CANMET-Chennai, India (2004) 379-391.
- [43] S. D.Ganieva, S. Ch.Turmanova, A. S.Dimitrova, L. T.Vlaev, Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 93 (2008) 387-396.
- [44] W. H.Wang, Q. W.Wang, H.Xiao, J. J.Morell, Effects of moisture and freeze-thaw cycling on the quality of rice-hull-PE composite. Pigment & Resin Technology, 36 (2007) 344-349.
- [45] W.Wang, M.Sain, P. A.Cooper, Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme, climatic conditions. Polymer Degradation and Stability, 90 (2005) 540-545.
- [46] Z. K.Saipov, E. V.Borodina, Kh. A.Abduezimov, A study of rice lignin. Institute of Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of the Uzbek SSR, Tashkent. Prevedeno iz: Khimiya Prirodnykh Soedinenii, 3 (1983) 375-378.
- [47] J.H.Kwon, N.Ayrilmis, T.H.Han, "Combined effect of thermoplastic and thermosetting adhesives on properties of particleboard with rice husk core", Materials Research, vol.17, br.5, (2014) 1309-1315.
- [48] H.-S.Kim, B.-H.Lee, S.-W.Choi, S.Kim, H.-J.Kim, "The effect of types of maleic anhydride- grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites", Composites Part A: Applied Science and Manufacturins, vol.38, br.6, (2007) 1473-1482.
- [49] H.G.B.Premalal, H.Ismail, A.Baharin, "Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites", Polymer Testing, vol.21, br.7, (2002) 833-839.
- [50] J.H.Kwon, N.Ayrilmis, T.H.Han, "Combined effect of thermoplastic and thermosetting adhesives on properties of particleboard with rice husk core", Materials Research, vol.17, br.5, (2014) 1309-1315.
- [51] M.R.Y.Hamid, M.H.Ab Ghani, S.Ahmad, "Effect of antioxidants and fire retardants as mineral fillers on the physical and mechanical properties of high loading hybrid biocomposites reinforced with rice husks and sawdust", Industrial Crops and Products, vol.40, br.1, (2012) 96-102.

- [52] D.Battegazzore, S.Bocchini, J.Alongi, A.Frache, F.Marino, "Cellulose extracted from rice husk as filler for poly(lactic acid): preparation and characterization", *Cellulose*, vol.21, br.3 (2014) 1813-1821.
- [53] T.Duy Tran, M.Dang Nguyen, C.N.H.Thuc, H.H.Thuc, T.Dang Tan, "Study of mechanical properties of composite material based on polypropylene and Vietnamese rice husk filler", *Journal of Chemistry*, vol.2013, Article ID 752924, (2013) 6 stranica
- [54] M.Ahmad, A.R.Rahmat, A.Hassan, "Mechanical properties of unplasticised PVC (PVC-U) containing rice husk and an impact modifier", *Polymers and Polymer Composites*, vol.18, br.9, (2010) 527-536.
- [55] H.Hinsken, S.Moss, J-R.Pauquet, H.Zweifel: Degradation of polymers during melt processing. *Polym. Degrad. Stab.* , 34 (1991) 279–293.
- [56] Z. K.Saipov, E. V.Borodina, Kh. A.Abdouazimov, A study of rice lignin. Institute of Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of the Uzbek SSR, Tashkent. Prevedeno iz: *Khimiya Prirodnikh Soedinenii*, 3 (1983) 375-378.
- [57] J.Brandrup, E.J.Immergut, *Polymer Handbook*; Wiley-Interscience; New York, 1975.
- [58] H.E.Bair, P.K.Gallagher, M.Jaffe, Y.P.Khana, J.J.Maurer, E.M.Pearce, R.B.Prime, D.Raucher, S.W.Shalaby, W.W.Wendlandt, B.Wunderlich, In: *Thermal characterization of Polymeric Materials*; E.A .Turi, Ed. Academic Press:Orlando, FL,1981.

9. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnu školu sam završio u Tučepima. Nakon osnovne škole završavam opću gimnaziju u Makarskoj. Zatim upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala u Zagrebu. Potom završavam preddiplomski studij na istom fakultetu, te trenutno pohađam diplomski studij.