

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Lea TRIPLAT

**POSTOPKI KEMIJSKEGA RECIKLIRANJA BIO-
OSNOVANIH POLISAHARIDNIH FOLIJ**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, marec 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

POSTOPKI KEMIJSKEGA RECIKLIRANJA BIO- OSNOVANIH POLISAHARIDNIH FOLIJ

Diplomsko delo

Študent(ka):	Lea TRIPLAT
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	izr. prof. dr. Blaž LIKOZAR
Somentor:	znan. sod. dr. Uroš NOVAK

Slovenj Gradec, marec 2022

IZJAVA

Podpisana Lea Triplat izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, 3.3.2022

Podpis:

POVZETEK

Postopki kemijskega recikliranja bio-osnovanih polisaharidnih folij

Naravni polisaharidni polimerni materiali imajo zaradi svojih lastnosti velik potencial na različnih področjih uporabe. V diplomskem delu smo ovrednotili lastnosti polisaharidov, postopke njihovega kemijskega recikliranja in lastnosti recikliranih polisaharidnih folij. Za vse izdelane folije smo določili fizikalne, mehanske in optične lastnosti, katere smo primerjali med folijami, ki so vsebovale različne koncentracije recikliranih polisaharidnih folij ter različne koncentracije alginske kisline in glicerola. Vse lastnosti pa smo primerjali tudi z reciklatom sveže alginatne folije, ki smo ga predhodno sami pripravili. Reciklirane polisaharidne folije so obdržale dobre mehanske lastnosti, zato smo reciklirane folije na koncu raziskave uporabili kot embalažo za pakiranje hrane.

Ključne besede:

Polisaharidne folije, recikliranje, alginat, bio-osnovan polimer, bioplastična embalaža.

SUMMARY

Chemical recycling processes of bio-based polysaccharide films

Natural polysaccharide polymeric materials have great potential in various fields of application. In the graduate thesis we evaluated the properties of polysaccharides, the processes of their chemical recycling and the properties of recycled polysaccharide foils. Physical, mechanical and optical properties were determined for all manufactured foils. The properties were compared between foils containing different concentrations of recycled polysaccharide foils and different concentrations of alginic acid and glycerol. All properties were also compared with recycled fresh alginate foil, which we had previously prepared. Recycled polysaccharide foils retained good mechanical properties, so recycled foils were used as packaging for food packaging at the end of the study.

Keywords:

Polysaccharide-based foils, recycling, alginate, bio-based polymer, bioplastic packaging.

KAZALO

1 UVOD	1
2 TEORETIČNI DEL	2
2.1 Polisaharidi	2
2.1.1 Celuloza	2
2.1.2 Hitin in hitozan	3
2.1.3 Alginat	4
2.1.4 Škrob	4
2.2 Mediji za recikliranje	5
2.2.1 Mlečna kislina	5
2.2.2 Citronska kislina	5
2.2.3 Evtaktična topila	6
2.2.4 Klorovodikova kislina	6
2.2.5 Ocetna kislina	6
2.2.6 Natrijev hidroksid	6
2.3 Razgradnja polisaharidnih folij	6
2.3.1 Razgradnja v vodnem sistemu	7
2.3.2 Razgradnja v kislem in bazičnem okolju	7
2.3.3 Razgradnja v kopenskem okolju	7
3 EKSPERIMENTALNI DEL	8
3.1 Kemijsko recikliranje v kislem in bazičnem mediju	8
3.1.1 Materiali	8
3.1.2 Priprava topil	9
3.1.3 Priprava vzorcev	10
3.2 Kemijsko recikliranje v vodnem okolju	11
3.2.1 Materiali	11
3.2.2 Priprava vzorcev	11
3.3 Metode določevanja lastnosti	15
3.3.1 Določanje fizikalnih lastnosti	15
3.3.2 Določanje mehanskih lastnosti	17
3.3.3 Določanje optičnih lastnosti	18
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	19
4.1 Fizikalne lastnosti	19
4.1.1 Ph vrednosti topil in raztopin	19
4.1.2 Debelina in gostota folij	20
4.1.3 Vsebnost vlage	21
4.2 Mehanske lastnosti	21
4.2.1 Raztezek	21
4.2.2 Natezna trdnost	22
4.3 Optične lastnosti	23
5 SKLEP	26

SEZNAM LITERATURE IN VIROV _____	27
SEZNAM SLIK _____	29
SEZNAM TABEL _____	30
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV _____	31
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC _____	32

1 UVOD

Poraba plastične embalaže in ostalih plastičnih izdelkov je že nekaj časa na vrhuncu, s tem pa nam ti odpadki povzročajo velik ekološki problem. Velika poraba plastičnih mas, pridobljenih iz neobnovljivih virov nas je posledično pripeljala do velikih posegov v naravo. Težnja znanstvenikov in znanstvenih organizacij je razvoj in uporaba naravnih oz. biosnovanih polimernih materialov iz obnovljivih virov. Cilj organizacij je sintetizirati materiale, ki bodo odporni, mehansko vzdržljivi in seveda razgradljivi.

Velik potencial kažejo polimerni materiali iz polisaharidov (celuloza, hitozan, alginat). Proizvodnja le-teh je draga, vendar pa se materiali pridobivajo iz obnovljivih virov, katere najdemo po celotnem svetu. S spoznavanjem polisaharidnih polimernih materialov smo prišli do točke, da se ti polimeri že uporabljajo v nekaterih aplikacijah (medicina, farmacija). Velik napredek pa polisaharidi kažejo v izdelavi in uporabi embalažnih folij. Z določenimi sredstvi, ki se dodajajo polimerom, kot so razni stabilizatorji in ojačevalci, omogočijo embalažnim folijam boljše mehanske lastnosti in posledično uporabo v raznih aplikacijah [1].

Pomembna lastnost nekaterih polisaharidnih embalažnih folij je biorazgradnja, ki je enostavna in cenovno ugodna, s tem pa pridobimo možnost ponovne uporabe materiala. Bio-osnovane polimere, med katere spadajo tudi polisaharidi, lahko kemijsko recikliramo v vodnem okolju ali pa v kislem oz. bazičnem mediju. Slednja postopka kemijskega recikliranja smo v našem diplomskem delu preizkusili.

Polisaharidne embalažne folije smo v nadaljevanju še večkrat reciklirali in ponovno pridobili folijo. Na podlagi pridobljenih recikliranih filmov smo opravili meritve fizikalnih, mehanskih in optičnih lastnosti.

2 TEORETIČNI DEL

Naravni polimeri, zlasti polisaharidi, so pritegnili pozornost znanstvenikov zaradi naravnega vira in lažje razgradnje. So najpogostejše makromolekule v biosferi in so razvrščene glede na njihov vir. S tem namenom so raziskave polisaharidov usmerjene za uporabo v različnih aplikacijah (živilska, medicinska, farmacevtska industrija). Za proizvodnjo biorazgradljivih filmov in membran se uporablja veliko polisaharidov in njihovih derivatov.

Polisaharidne membrane so na splošno privlačne zaradi dobre odpornosti pred kisikom in ogljikovim dioksidom (pri nizki ali zmerni vlažnosti), imajo pa tudi dobre mehanske lastnosti. Vendar pa je njihova glavna pomanjkljivost odpornost proti vodni pari, to je zaradi njihove hidrofilne narave [1, 2].

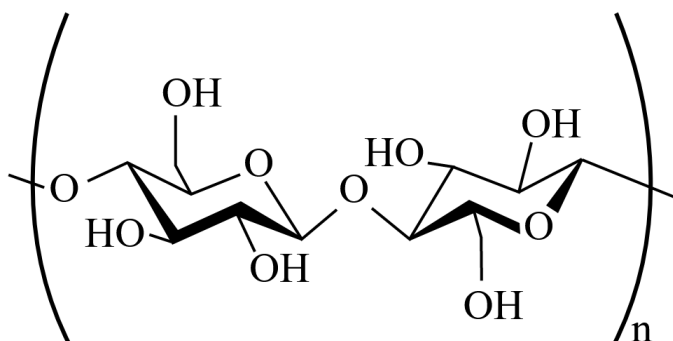
2.1 Polisaharidi

Polisaharidi predstavljajo veliko skupino kompleksnih ogljikovih hidratov, ki so produkti kondenzacije nedoločenega števila molekul sladkorja. Večina polisaharidov je netopnih v vodi. Po hidrolizi s kislinami ali encimi sčasoma razpadejo na monosaharide [3].

2.1.1 Celuloza

Celuloza je najbolj razširjen naravni polimer na zemlji. Je biopolimer, ki sestavlja celično steno vseh rastlin ter nekaterih gliv in alg. Najdemo ga tudi v nekaterih morskih organizmih, nevretenčarjih in celo v bakterijah. Komercialno najbolj izkoriščena vira celuloze sta les in bombaž [2].

Celuloza je linearni homopolisaharid, sestavljen iz glukoznih enot, povezanih z $\beta(1-4)$ vezmi. Strukturna formula celuloze je prikazana na sliki 1. Vsebnost celuloze se razlikuje glede na njen vir. Posušena konoplja vsebuje 57 % celuloze, v lesu je najdemo 40–50 %, v bombažnih vlaknih pa je vsebnost celuloze tudi do 90 % [4].



Slika 1: Kemijska struktura celuloze [5]

Naravna celuloza je cenovno ugodna in ima vrsto dobrih lastnosti, kot so [5]:

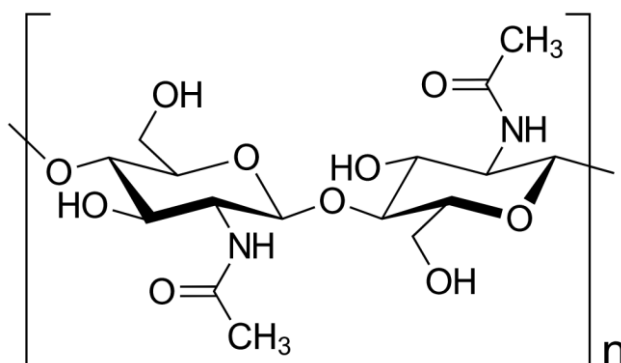
- obnovljivost,
- netoksičnost,
- vzdržljivost,
- biorazgradljivost,
- biokompatibilnost,
- sposobnost tvorjenja filmov,
- nizka gostota,
- dobre mehanske lastnosti,
- kemijska stabilnost.

Številne hidroksilne skupine v celulozi tvorijo močne vodikove vezi, zaradi katerih se celuloza v vodi in nekaterih drugih organskih topilih ne raztaplja. Stopnja esterifikacije, vrsta nadomestkov in dolžina verige vpliva na prepustnost filma, mehanske lastnosti in na topnost [2].

2.1.2 Hitin in hitozan

Hitin je v naravi zelo razširjen biopolimer in je za celulozo drugi najpogostejši polisaharid. V naravi se hitin pojavlja v urejenih makrofibrilah in je glavna komponenta v eksoskeletih rakov, kozic, členonožcev in v celičnih stenah gliv in kvasovk. Komercialno se hitin proizvaja s kemijskim postopkom ekstrakcije odpadnih delov kozic in rakov [2].

Hitin, prikazan na sliki 2 je acetiliran polisaharid, zgrajen iz enot N-acetilglukozamina, natančneje N-acetil-D-glukoza-2-amina, ki so med seboj povezane z $\beta(1-4)$ vezmi. Hitin se lahko proizvaja tudi z encimsko hidrolizo ali fermentacijo, vendar ti postopki še niso ekonomsko izvedljivi v industrijskem obsegu [6].



Slika 2: Kemijska struktura molekule hitina, zgrajene iz dveh N-acetilglukozaminov povezanih z $\beta(1-4)$ vezmi [6]

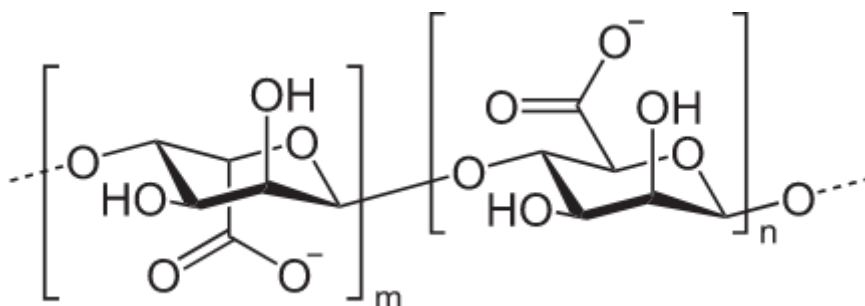
Z encimsko ali kemijsko reakcijo lahko iz hitina pridobimo hitozan. Dejavniki, kot so koncentracija, inkubacijski čas, razmerje hitina in alkalij, temperatura in vir hitina lahko vplivajo na lastnosti hitozana.

Hitozan je običajno netopen v vodi, vendar se zlahka raztopi v kislih raztopinah. Njegove posebne lastnosti so, da je odporen proti glivam, kvasovkam in bakterijam. Membrane hitozana so biološko razgradljive, biokompatibilne, netoksične, obnovljive in komercialno dostopne. Poleg tega so membrane hitozana polprepustne za pline, kar je bistvenega pomena za ohranjanje nekaterih živilskih proizvodov [7].

2.1.3 Alginat

Alginat je linearni polisaharid, ki ga je v naravi zelo veliko. Sintetiziramo ga iz rjavih morskih alg in nekaterih bakterij s pomočjo alkalne ekstrakcije. Alginat ima anionski značaj, zato je topen v vodi [2].

Polimer je sestavljen iz dveh monomernih enot, in sicer iz β -L-guluronske kisline, katera predstavlja G-blok, ter iz α -D-manuronske kisline, katera predstavlja M-blok. Monomerni enoti, ki sta prikazani na sliki 3, sta med seboj povezani z 1-4 glukozidno vezjo. V linearno verigo so torej vključeni segmenti M in G, ki so različno razporejeni po celotni verigi. Fizikalne lastnosti alginatov so odvisne od relativnega deleža teh blokov, ki so neposredno povezani tudi z virom ekstrakcije [4].



Slika 3: Kemijski strukturi L-guluronske kisline in D-manuronske kisline [8]

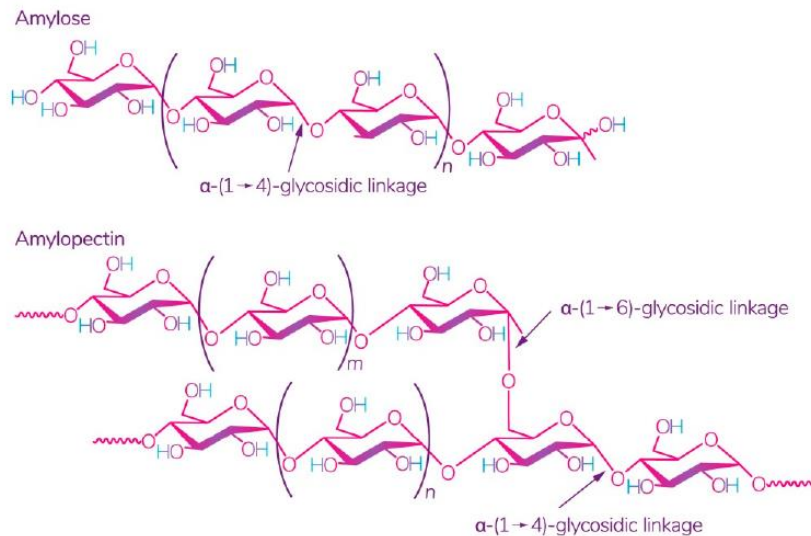
Alginat je privlačna spojina, saj lahko iz te spojine tvorimo filme, ki so netoksični, biorazgradljivi in biokompatibilni, poleg tega pa ima alginat še druge pozitivne funkcionalne lastnosti (zgoščevanje, stabilizacija, suspendiranje in proizvodnja gela). Zaradi linearne strukture so filmi alginata zelo obstojni [7].

2.1.4 Škrob

Škrob velja za enega izmed najbolj dostopnih polisaharidov na svetu, saj rastline, iz katerih ga pridobivamo, rastejo na večini podnebnih pasov. Škrob se lahko pridobiva iz žit (koruze, pšenice, riža), iz gomoljev (tapioka, manioka, krompir) ali celo iz oreščkov (indijski oreščki), toda komercialno so glavni viri škroba koruza, krompir in tapioka [2].

Škrob je sestavljen iz dveh vrst glukoze, to sta amilopektin, ki je razvejani polimer, in amiloza, ki je linearni polimer (strukturni formuli prikazani na sliki 4). Razmerje amiloze in amilopektina se močno razlikuje glede na vir kulture, rastlinski organ (steblo, listi) in

rastlinske vrste. Samo razmerje amilopektina in amiloze v škrobu vpliva na mehanske, fizikalne in kemijske lastnosti [4].



Slika 4: Strukturni formuli amiloze in amilopektina [4]

Škrob je polisaharid, ki je obnovljiv, biorazgradljiv, netoksičen in biokompatibilen. Lastnosti škroba pa so odvisne od vira rastline, velikosti škrobnih zrn, morfologije, genotipa, razmerja amiloze in amilopektina, sestave in pH [6].

2.2 Mediji za recikliranje

Mediji, ki smo jih uporabljali za raztapljanje polisaharidnih folij, so predstavljeni v naslednjih odstavkih.

2.2.1 Mlečna kislina

Mlečna kislina ali 2-hidroksipropanojska kislina je najenostavnejša hidrokarboksilna kislina in je šibka kislina. Je naravna organska kislina, ki jo lahko proizvajamo z fermentacijo ali kemijsko sintezo. Prisotna je v številnih živilih (jogurt, kislo zelje, kruh iz kislega testa), poleg tega pa je tudi glavni presnovni intermediat v večini živih organizmov. Mlečna kislina je pri sobni temperaturi tekoča brezbarvna ali rumena snov, ki je brez vonja [9].

2.2.2 Citronska kislina

Citronska kislina ali 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilna kislina je organska šibka kislina. To kislino vsebuje večina sadja, citrusi, kot so limone, limete in pomaranče pa proizvajajo kislino v večjih količinah. Citronska kislina je glavni presnovni intermediat skoraj v vseh živih organizmih. Pri sobni temperaturi je citronska kislina v obliki belega kristalnega prahu in ima rahel vonj po limoni [10].

2.2.3 Evtetična topila

Evtetična topila (DES) so nova vrsta ionskih tekočin, ki predstavljajo alternativo konvencionalnim organskim topilom. DES je na splošno sestavljen iz dveh ali treh poceni in varnih komponent, ki se lahko povežejo med seboj preko interakcij vodikove vezi in tako tvorijo evtetično zmes. Evtetična topila so mešanice vsaj enega sprejemnika vodikovih vezi (HBA) in enega darovalca vodikovih vezi (HBD), vključno s karboksilnimi kislinami in drugimi spojinami iz obnovljivih virov [11].

2.2.4 Klorovodikova kislina

Klorovodikova ali solna kislina je vodna raztopina vodikovega klorida. Je zelo močna in korozivna kislina. Solno kislino v naravi najdemo kot komponento v želodčni kislini. Kislina se masovno uporablja v različnih industrijskih obratih (kemična, prehrabena, kmetijska industrija ter industrija jekla). Klorovodikova kislina je jedka in toksična brezbarvna tekočina in ima oster dražeč vonj [12].

2.2.5 Ocetna kislina

Ocetna oziroma etanojska kislina je korozivna organska kislina in je druga najpogostejša karboksilna kislina. S fermentacijo sadja in zelenjave pridobimo razredčeno kislino. Vsak sok, ki vsebuje sladkor, lahko s pomočjo bakterij in gliv spremenimo v razredčeno očetno kislino. Etanojska kislina je brezbarva tekočina, ki ima oster vonj ter izrazit kisel okus [13].

2.2.6 Natrijev hidroksid

Natrijev hidroksid, ki je znan tudi kot kavstična soda, je v obliki belih kristalov. Natrijev hidroksid je najenostavnejši hidroksid in je zelo bazičen. Spojina je topna v vodi in netopna v nepolarnih topilih. V naravi se natrijev hidroksid ne pojavlja, ga je pa mogoče enostavno industrijsko pripraviti iz surovin, ki so cenovno ugodne. Natrijev hidroksid nima vonja, kot raztopina pa je zelo jedka snov [14].

2.3 Razgradnja polisaharidnih folij

Polisaharidi so trenutno zanimanja vredni polimerni materiali, saj so biološko razgradljivi in kažejo potencial v številnih aplikacijah. Dejavniki, ki vplivajo na razgradnjo polisaharidnih folij, so: kemijska zgradba, polimerna veriga, kristaliničnost in kompleksnost polimerne verige. Bolj dovzetni za razgradnjo polisaharidnih embalažnih folij so polimeri s krajšo verigo, enostavno kemijsko formulo in bolj amorfnost strukturo [15].

Razgradnja je odvisna tudi od okolja, v katerem je bil material izpostavljen v času uporabe, in od okolja, v katerem se je material pojavil po uporabi. Razgradnja polimera je torej v veliki večini odvisna od okolja, v katerem se nahaja. Vsako okolje ima različne

pogoje razgradnje, na katere se materiali različno odzovejo. V nekaterih okoljih je degradacija polimera mogoča, v nekaterih okoljih pa razgradnje polimera ne moremo izvesti. Vsako okolje ima lastnosti, ki lahko spodbudijo degradacijo materiala. Ti pomembni dejavniki so [16]:

- kemikalije,
- prisotnost plinov,
- prisotnost vlage,
- prisotnost mikroorganizmov,
- svetloba,
- temperatura,
- tlak,
- mehanska obdelava.

2.3.1 Razgradnja v vodnem sistemu

Študije so pokazale, da je mogoče bio-osnovane materiale razgraditi v vodnem okolju. Vendar pa je razgradnja samega polimernega materiala odvisna od vodnega sistema, v katerem se nahaja. Za razgradnjo materiala je lahko bistvenega pomena temperatura in pa tudi oblika in površina materiala. Pri višji temperaturi se bio-osnovani filmi lažje razgradijo. Raztapljanje oz. razgradnjo polimerov v vodnem okolju pa lahko pospešimo tudi z mešanjem [15, 16].

2.3.2 Razgradnja v kislem in bazičnem okolju

Bio-osnovane materiale je mogoče razgraditi tudi v kislinah in bazah. Razgradnja bio-osnovanega materiala pa je odvisna od koncentracije topila (kisline, baze) in posledično od pH-vrednosti samega topila. Razgradnja je odvisna tudi od površine materiala ter ostalih parametrov, kateri so: temperatura, pri kateri poteka razgradnja in mehanska obdelava zmesi (mešanje) [15, 16].

2.3.3 Razgradnja v kopenskem okolju

Razgradnja bio-osnovanih polimerov je mogoča tudi v zemljskem okolju. Seveda pa je biorazgradnja odvisna od različnih fizikalnih dejavnikov okolja. Dejavniki, ki so pomembni za razgradnjo bio-osnovanega polimera, so: temperatura, pH, vlaga in pa prisotnost plina, kot je kisik. Prisotnost teh dejavnikov v kopenskem okolju omogoča razgradnjo polimera v določenem času in obsegu. Sama razgradnja polimera je lahko učinkovitejša ob prisotnosti več dejavnikov. Razgradnja biopolimerov je povezana tudi z velikim številom hidrofilnih polarnih funkcionalnih skupin, ki omogočijo razgradnjo bio-osnovanega polimera [17].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Pri eksperimentalnem delu diplomskega dela smo poizkušali kemijsko reciklirati različne polisaharidne embalažne folije. Uporabili smo bio-osnovane polisaharidne folije hitozana, alginata in celuloze, z dodanimi aktivnimi komponentami. Uporabili smo odpadne folije oz. ostanke folij, ki jih pripravijo na Kemijskem inštitutu. Preizkusili smo dva postopka kemijskega recikliranja, prvi preizkus je bil kemijsko reciklirati mlete mešane polisaharidne folije, pri drugem preizkusu pa smo reciklirali samo embalažne folije alginatov.

3.1 Kemijsko recikliranje v kislem in bazičnem mediju

Pri prvem postopku smo želeli raztopiti mešanico polisaharidnih folij v različnih topilih. Za raztapljanje embalažnih folij smo poleg vode uporabili tudi kisline (klorovodikova kislina, očetna kislina, citronska kislina, mlečna kislina) in baze (natrijev hidroksid). Topila, ki smo jih uporabljali, smo z vodo razredčili na različne koncentracije. Pri kemijskih postopkih recikliranja smo uporabili raztopine z volumskim deležem 1 %, 5 % in 10 % medija.

Pri prvem postopku recikliranja smo uporabili tudi DES, kjer smo pripravili mešanico HBD in HBA. V našem primeru smo uporabili sečnino kot HBD in holin kot HBA. Tako kot pri ostalih medijih smo tudi pri DES pripravili raztopine z volumskimi deleži 1 %, 5 % in 10 % medija.

3.1.1 Materiali

Za prvi preizkus smo uporabili mešanico embalažnih polisaharidnih folij, kot so:

- hitozanske folije,
- alginatne folije,
- (nano)celulozne folije.

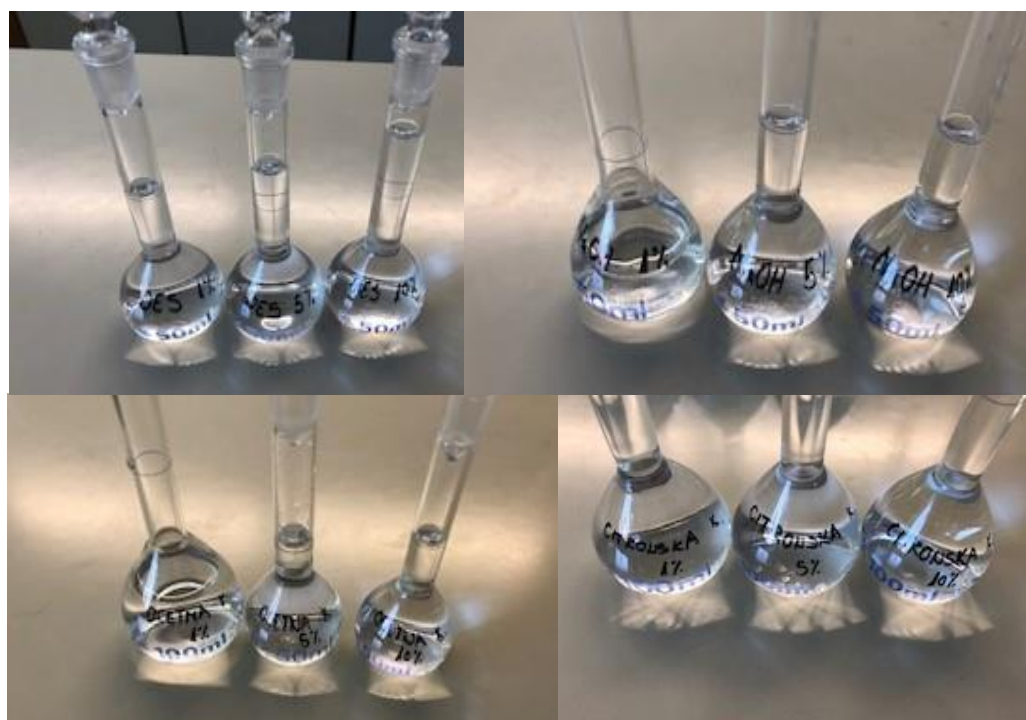
Ostanki polisaharidnih folij so vsebovali različne aktivne komponente, ki so bile dodane za določene raziskave na Kemijskem inštitutu. Material smo pripravili tako, da smo folije fino zmleli s kavnim mlinčkom, kot je prikazano na sliki 5.



Slika 5: Mletje polisahardnih folij (levo) in zmleta mešanica polisaharidnih embalažnih folij (desno)

3.1.2 Priprava topil

Uporabili smo topila, kot so mlečna, citronska, očetna, klorovodikova kislina, DES, natrijev hidroksid in voda. Topila smo razredčili z vodo in pripravili raztopine z volumskimi deleži 1 %, 5 % in 10 % določenega topila. Pripravili smo torej 19 različnih topil, nekatera so prikazana na sliki 6.



Slika 6: Različno koncentrirana topila kislin in baz

3.1.3 Priprava vzorcev

Fino zmlete polisaharidne folije smo s tehtnico natančno zatehtali po 0,25 g v 19 vial; pripravljene vzorce za eksperiment so prikazani na sliki 7.



Slika 7: Tehtanje vzorcev v vial

Nato smo z elektronsko pipeto natančno dozirali po 10 ml vsakega topila v posamezno vialo. Polne viale smo nato zložili v orbitalni stresalnik in nastavili čas, temperaturo in število obratov. Viale smo mešali pri temperaturi 30 °C na 100 obratov.

Po konstantnem mešanju pri teh pogojih smo vzorce po 18 urah vzeli iz stresalnika in jih ohladili na sobno temperaturo. Nato smo ocenili topnost v vzorcih in ponovno izmerili pH-vrednosti. Prišli smo do ugotovitve, da so se polisaharidne folije v topilih raztopile le delno, kar je prikazano na sliki 8, kjer je razvidno, da so se v določenih topilih raztopile le nekatere vrste polisaharidnih folij.



Slika 8: Vzorce po 18-urnem mešanju pri temperaturi 30 °C na 100 obratov

Ker so se folije raztopile le delno, smo preizkus opravili še enkrat. Pripravili smo novih 19 vial po 0,25 g mlete polisaharidne folije ter 10 ml topila. Ponovno smo viale postavili v orbitalni stresalnik ter vzorce mešali 18 ur pri temperaturi 80 °C na 100 obratov. Vzorce smo po pretečenem času vzeli iz stresalnika ter pustili na sobni temperaturi.

Ko so se vzorci, ki so prikazani na naslednji sliki, ohladili, smo ponovno izmerili pH-vrednosti v vseh vialah in ocenili topnost mešanice polisaharidnih folij.



Slika 9: Vzorci po 18-urnem mešanju pri temperaturi 80 °C na 100 obratov

Folije so se po 18 urah pri temperaturi 80 °C na 100 obratov zopet le delno raztopile v topilih, kar je mogoče opaziti tudi na sliki 9. Vidno pa je, da je bila razgradnja pri višji temperaturi učinkovitejša kot pri nižji.

Mešanica polisaharidnih folij je snov kompleksna za razgradnjo, saj vsaka folija vsebuje določene dodatke (plastifikator, ekstrakt), zaradi katerih se določene folije v izbranih topilih pri določenih parametrih mešanja ne raztopijo enako. Prišli smo do ugotovitve, da se polisaharidne folije v nobenem topilu niso popolnoma raztopile, kar je bil naš cilj, zato smo se odločili za preizkus drugega postopka.

3.2 Kemijsko recikliranje v vodnem okolju

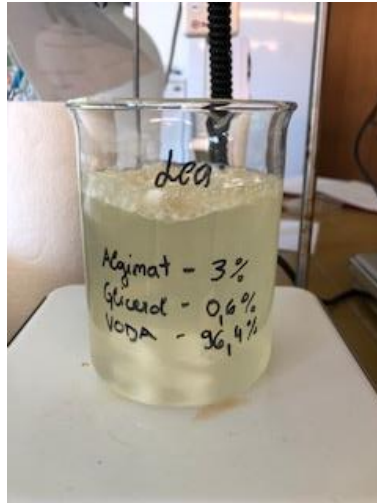
Pri drugem postopku kemijskega recikliranja bio-osnovanih folij smo uporabili alginatne embalažne folije, katere smo želeli raztopiti v vodnem mediju. Z dodajanjem glicerola in alginske kisline v določenih vzorcih smo želeli podrobno raziskati lastnosti nastalih filmov.

3.2.1 Materiali

Pri preizkusu smo uporabili tako odpadne embalažne folije alginatov, kot sintetizirali svežo alginatno folijo. Uporabili smo tudi vzorec mešanih polisaharidnih folij in ga želeli reciklirati po tem kemijskem postopku.

3.2.2 Priprava vzorcev

Najprej smo pripravili raztopino za pripravo sveže alginatne folije, ki je prikazana na sliki 10. Pripravili smo raztopino, ki je vsebovala 3 ut % alginske kisline, 0,6 ut % glicerola ter vode. Raztopino smo postavili na magnetno mešalo in mešali pri 40 °C in 50 obratov na minuto, dokler raztopina ni postala homogena.



Slika 10: Raztopina za pripravo sveže alginatne folije

V drugo čašo smo pripravili raztopino z odpadno folijo alginatov. Zatehtali smo 23,4 g odpadne alginske folije in dodali toliko vode, da smo dobili 500 ml raztopine. Čašo smo postavili na magnetno mešalo, kot je prikazano na sliki 11, in pri enakih parametrih, kot pri prejšnjem postopku, mešali raztopino, dokler ni postala homogena.



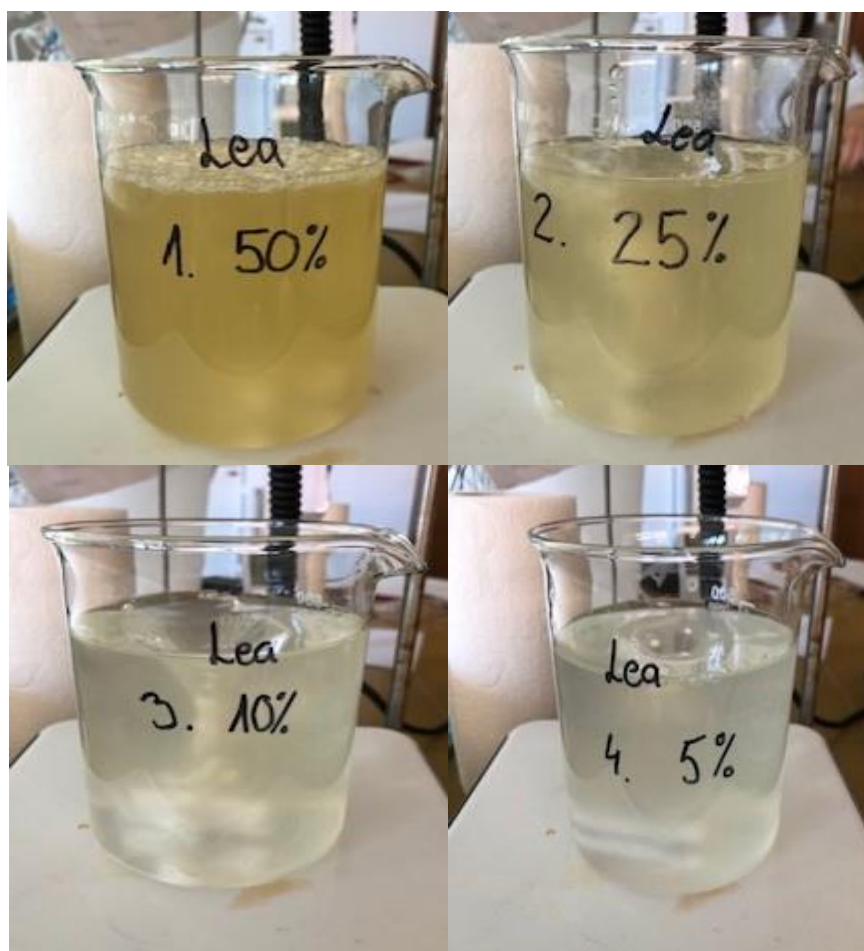
Slika 11: Raztopina odpadne alginske folije in vode

V naslednje štiri čaše smo pripravili raztopine po recepturah, ki so prikazane v tabeli 1. V vsako naslednjo čašo smo zatehtali manjšo koncentracijo polisaharidnih folij. V čašo tri smo zatehtali 11,7 g, v čašo štiri 5,85 g, v čašo pet 2,34 g ter v čašo šest 1,17 g odpadnih filmov. V raztopino smo dodali tudi glicerol in alginsko kislino v količinah, kot so prikazane v tabeli.

Tabela 1: Vsebnost komponent v čašah od tri do šest

Čaša	Odpadne folije alginata (g)	Glicerol (g)	Alginska kislina (g)
3	11,7	1,5	7,5
4	5,85	0,75	3,75
5	2,34	0,38	1,88
6	1,17	0,19	0,94

V vsako čašo smo zatehtali vse komponente in dodali toliko vode, da smo dobili 500 ml raztopine. Količino dodane odpadne folije smo v čašah zmanjševali. Raztopina v čaši tri je vsebovala polovično količino odpadne folije kot raztopina iz čaše dva. V četrto čašo smo zatehtali četrtno količine odpadne folije kot v čašo dva. V čaši pet smo raztopili 10 %, v čaši šest pa le 5 % količine odpadne folije kot iz čaše dva. Vse čaše smo postavili na magnetno mešalo in raztopine pustili mešati pri temperaturi 40 °C in 50 obratov na minuto. Zmesi odpadne folije, glicerola, alginske kisline in vode v različnih koncentracijah so prikazane na sliki 12.



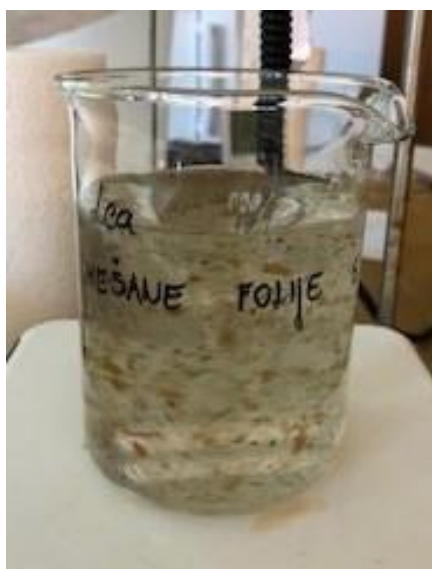
Slika 12: Raztopine z različnimi koncentracijami odpadne folije alginata, glicerola in alginske kisline

Ker smo želeli preizkusiti še razgradnjo mešanih folij iz prejšnjega postopka, smo pripravili še sedmo čašo, v katero smo zatehtali komponente iz tabele 2 ter dodali toliko vode, da smo dobili 500 ml raztopine.

Tabela 2: Vsebnost komponent v čaši sedem

Film iz čaše	Masa odpadne polisaharidne folije (g)	Masa glicerola (g)	Masa alginske kisline (g)
7 (mešani filmi)	1,46	0,19	0,94

V čašo smo dodali magnet in postavili na magnetno mešalo in pri podobnih parametrih, kot v prejšnjih postopkih, mešali raztopino, dokler se večina folij ni raztopila. V raztopini so ostali nekateri polisaharidni filmi neraztopljeni, kot prikazuje slika 13.



Slika 13: Raztopina mešanih polisaharidnih folij, glicerola in alginske kisline

Ko so bile komponente v vodi dobro raztopljene, smo homogene raztopine vseh sedmih čaš zlili v petrijevke (10 x 10 cm), tako da smo jih napolnili skoraj do vrha in jih postavili v sušilnik, v katerem smo petrijevke pustili na temperaturi 57,5 °C približno 24 ur, dokler ni izhlapela vsa odvečna količina vode. Posušene reciklirane filme in svež alginski film smo previdno vzeli iz petrijevk ter jim določili fizikalne, mehanske in optične lastnosti.

Vse pridobljene folije smo po določanju lastnosti želeli še enkrat reciklirati, zato smo pripravili nove raztopine v enako oštevilčenih čašah. Ker je bila masa folij, pridobljenih po prvem recikliranju različna od čaše do čaše, smo glede na količino reciklirane folije dodali določeno količino vode in tako dobili raztopine z vsebnostjo 3 ut % alginatnih folij. Pripravili smo torej čaše z raztopinami od ena do sedem, v katere smo zatehtali določeno količino reciklirane folije in dodali količino vode, kot je predstavljeno v tabeli 3.

Tabela 3: Receptura za pripravo vzorcev za drugo recikliranje

Film iz čaše	Masa reciklirane folije (g)	Količina zmesi (ml)
1	15	500
2	12	400
3	15	500
4	9	300
5	3	100
6	1,5	50
7	1,5	50

Vse čaše smo postavili na magnetno mešalo na temperaturo 40 °C in 50 obratov na minuto. Konstantno mešanje je povzročilo, da je bila raztopina homogena in pripravljena na sušenje. Folije smo v sušilniku sušili 24 ur, ko so bile posušene, smo jih ohladili in previdno dobili iz petrijevk. Folijam iz drugega recikliranja smo določili fizikalne, mehanske in optične lastnosti.

Odločili smo se, da recikliranje ponovimo še tretjič za folijo iz čaše tri in štiri. Glede na pridobljeno količino folije smo dodali količino vode, kot je prikazano v tabeli 4. V oba vzorca smo dodali še barvilo in s tem želeli prikriti nečistoče v foliji.

Tabela 4: Receptura za tretje recikliranje folij

Čaša	Masa reciklirane folije (g)	Voda (ml)	Barva
3	12	400	modra
4	8	270	rdeča

Raztopine smo postavili na magnetno mešalo in mešali pri enakih parametrih kot pri prejšnjih postopkih. Ko je bila raztopina homogena, smo jo vlili v petrijevke in postavili v sušilnik, kjer smo folije pustili en dan. Ko so bile folije posušene in ohlajene, smo jih vzeli iz petrijevk in jih uporabili kot embalažo za praškast napitek in suho hrano za pse, kot je prikazano na naslednji sliki.

3.3 Metode določevanja lastnosti

Recikliranim filmom alginata smo določali fizikalne, mehanske in optične lastnosti. Primerjali smo lastnosti prvič in drugič recikliranega filma.

3.3.1 Določanje fizikalnih lastnosti

Filmom smo najprej izmerili debelino z mikrometrom, ki je prikazan na sliki 14. Vse meritve debeline smo zapisali in jih primerjali. Naredili smo tudi primerjavo med prvim in drugim reciklatom.



Slika 14: Mikrometer

Vsem recikliranim filmom smo želeli določiti gostoto, tega smo se lotili, tako da smo iz filma izrezali pet kvadratkov velikosti 4 cm^2 in tako dobili volumen materiala. Izrezanim kvadratom smo izmerili še maso materiala in gostoto izračunali po naslednji formuli:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1),$$

pri čemer je:

- ρ - gostota (g/m^3),
- m - masa (g),
- V - volumen (m^3).

Izračunane gostote smo zbrali in vrednosti primerjali med folijami z različnimi koncentracijami alginata oz. odpadne folije. Želeli smo narediti tudi primerjavo med prvič in drugič recikliranim materialom.

Recikliranim filmom smo določili tudi vsebnost vlage. Uporabili smo merilnik vlage, ki je na sliki 15, in vsakemu posameznemu filmu izmerili vlago, ki jo je zadrževal. Vzorec, ki je bil težji od 0,5 g posamezne reciklirane folije, smo postavili na pladenj v merilnik vlage. Ko se je tehtnica v merilniku umirila, smo zaprli pokrov in pričeli z meritvijo, po nekaj minutah je merilnik izpisal vsebnost vlage v % za določeno folijo alginata.



Slika 15: Merilnik vlage

3.3.2 Določanje mehanskih lastnosti

Mehanske lastnosti filmov smo določili s pomočjo nateznega stroja. S strojem, ki je prikazan na sliki 16, smo filmom po prvem in drugem recikliranju izmerili natezno trdnost in raztezek. Pripravili smo tri enake vzorce iz posamezne folije v velikosti 2 x 10 cm. Tri meritve smo izvedli zato, da so rezultati bolj optimalni.



Slika 16: Trgalni stroj

Relativni raztezek je količina, ki jo določamo pri raztezanju ali stiskanju materiala, kot razmerje med deformacijo, ki se kaže kot skrček ali raztezek nekega telesa, in dolžino tega istega telesa pred deformacijo [18].

Natezna trdnost je mehanska lastnost materiala in je definirana kot maksimalna napetost, ki jo preizkušan material še prenese, preden pride do deformacije. Natezna sila deluje pravokotno na prerez materiala in je po površini prereza enakomerno razporejena [18].

3.3.3 Določanje optičnih lastnosti

Določali smo tudi optične lastnosti recikliranih filmov in ocenili transparentnost nastalih recikliranih folij s prostim očesom na optimalni svetlobi. Folije smo postavili na bel papir z logotipom in opazovali transparentnost recikliranih folij. Optične lastnosti smo primerjali med filmi, ki so vsebovali različne koncentracije odpadne alginske folije, ter med prvim in drugim reciklatom enakega filma.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Fizikalne lastnosti

4.1.1 Ph-vrednosti topil in raztopin

Pri prvem postopku kemijskega recikliranja polisaharidnih folij smo s Ph-metrom izmerili kislost oz. bazičnost vseh koncentriranih topil. Meritve pH-ja smo izvedli tudi po raztapljanju folij v topilih pri temperaturi 30 °C ter po raztapljanju folij v topilih pri temperaturi 80 °C. Vse vrednosti so prikazane v tabeli 5.

Tabela 5: pH-vrednosti topil in raztopin

Številka epruvete	Topilo	Raztopina (%)	pH topila	pH raztopine (30 °C)	pH raztopine (80 °C)
1	Voda		6,35	4,39	4,10
2	Mlečna kislina	1	2,26	3,10	3,15
3		5	1,85	2,30	2,47
4		10	1,72	2,03	2,23
5	Citronska kislina	1	2,14	2,89	3,05
6		5	1,83	2,18	2,37
7		10	1,64	1,86	2,09
8	Ocetna kislina	1	2,37	3,39	3,46
9		5	2,36	3,13	3,20
10		10	2,30	2,95	3,07
11	Klorovodikova kislina	1	1,09	1,37	1,56
12		5	0,80	0,82	0,92
13		10	0,60	0,59	0,73
14	NaOH	1	12,54	12,39	12,49
15		5	12,35	12,12	12,25
16		10	12,24	12,04	12,15
17	DES	1	6,66	4,23	6,95
18		5	6,27	3,90	8,31
19		10	6,04	3,85	8,69

Iz tabele je razvidno, da so vrednosti pH pri kislinah naraščale, pH-vrednosti raztopin po kemijskem recikliranju pri 30 °C so višje kot pri samem kislem topilu. PH-vrednosti po recikliranju pri 80 °C pa so nekoliko višje kot po recikliranju pri temperaturi 30 °C. Prišli smo do ugotovitve, da je višja temperatura razlog za povišanje vrednosti pH. Vrednost pH vode je bila prvotno višja in se je po kemijskem recikliranju pri temperaturi 30 °C zelo znižala, pri recikliranju folij pri temperaturi 80 °C pa je Ph-vrednost še nekoliko padla. Pri bazičnem topilu (natrijev hidroksid) smo opazili, da se je pH-vrednost po kemijskem recikliranju pri 30 °C malo znižala od vrednosti samega topila. Po kemijskem recikliranju pri 80 °C pa se je vrednost pH zopet zvišala, vendar ne do vrednosti samega topila. Podobno so variirale vrednosti pH tudi pri DES, vendar pa so bile razlike v vrednostih večje.

4.1.2 Debelina in gostota folij

Meritve debeline filmov smo izvedli, tako da smo za vsak film izmerili po tri meritve na različnih koncih filma. Iz dobljenih meritev smo izračunali povprečje in določili standardno deviacijo (σ). Po enačbi (1) smo izračunali tudi gostoto vseh filmov ter vse pridobljene vrednosti predstavili v tabeli 6.

Tabela 6: Debelina in gostota recikliranih filmov

Film iz čaše	Prvo recikliranje			Drugo recikliranje		
	Povprečna debelina folij (mm)	Standardna deviacija debeline (mm)	Gostota (g/cm ³)	Povprečna debelina folij (mm)	Standardna deviacija debeline (mm)	Gostota (g/cm ³)
1	0,186	0,010	311,5	0,105	0,015	214,5
2	0,161	0,029	193,5	0,111	0,019	155,5
3	0,152	0,016	299,0	0,109	0,015	135,5
4	0,055	0,007	115,5	0,079	0,011	102,5
5	0,028	0,003	39,5	0,125	0,012	86,5
6	0,021	0,004	29,5	0,079	0,003	74,0
7	0,097	0,020	20,5	0,189	0,086	117,5

Po prvem recikliranju sta najdebelejša filma iz čaše ena (svež film alginata) in dva (vsebnost 11,7 g odpadne folije), najtanjši pa je film iz čaše šest, ki je vseboval najmanjšo količino odpadne folije. Raztopina v čaši šest je vsebovala 1,17 g odpadne folije.

Po drugem recikliranju smo opazili, da je film iz čaše ena (svež film alginata) najdebelejši, najtanjši film je nastal iz čaše šest, ki je vseboval najmanj odpadne folije. Meritve debelin filma iz sedme čaše najbolj nihajo, kar je posledica vsebnosti velikih nerazgrajenih polisaharidnih delcev v foliji. Ugotovili smo, da so filmi po prvem recikliranju nekoliko debelejši kot filmi po drugem recikliranju, razlog za to so manjše koncentracije alginata.

Izračunane vrednosti gostote za vse filme so zapisane v tabeli 6. Po prvem recikliranju smo opazili, da ima najvišjo gostoto film iz čaše ena (svež alginski film). Visoko gostoto ima tudi film iz čaše tri, kjer je bilo v raztopini prisotne 5,85 g odpadne folije. Najnižjo gostoto smo izračunali pri filmu iz čaše sedem, kjer je raztopina vsebovala mešane polisaharidne folije. Iz tabele 6 je vidno, da gostote filmov po prvem recikliranju padajo glede na koncentracijo odpadne folije.

Po drugem recikliranju je imel vzorec iz čaše ena (svež film alginata) najvišjo gostoto. Najnižjo gostoto je imel vzorec šest, saj smo v raztopino vmešali najmanjšo količino odpadne folije. Visoko gostoto ima tudi film iz čaše sedem, v katerem smo reciklirali mešane polisaharidne folije, ki se niso popolnoma razgradile, zato je gostota tudi nekoliko višja. Opazili smo, da so gostote filmov po drugem recikliranju nižje kot gostote filmov po prvem recikliranju.

4.1.3 Vsebnost vlage

Naslednja lastnost, ki smo jo določali recikliranim filmom, je bila vsebnost vlage. V tabeli 7 je vidno, da po prvem recikliranju največ vlage vsebuje vzorec iz čaše sedem (mešane polisaharidne folije), in sicer 15,42 %, najnižjo vsebnost vlage pa ima film iz čaše ena (sveža alginska folija). Iz podatkov je razvidno, da vsebnost vlage v filmih narašča z nižanjem koncentracije odpadnih folij v zmesih.

Tabela 7: Vsebnost vlage v folijah

Film iz čaše	Vsebnost vlage po prvem recikliranju (%)	Vsebnost vlage po drugem recikliranju (%)
1	10,99	6,55
2	11,31	6,15
3	12,52	6,78
4	13,49	13,25
5	14,29	11,76
6	12,60	13,71
7	15,42	15,24

V tabeli je prikazana tudi vsebnost vlage filmov po drugem recikliranju. Razvidno je, da ima folija iz čaše sedem (mešane polisaharidne folije) najvišjo vsebnost vode, to je 15,24 %, folija iz čaše dva pa ima najnižjo vsebnost vode, kar je 6,15 %. Na sliki 17 je vidno, da tako kot po prvem recikliranju, tudi po drugem recikliranju vsebnost vlage v materialu narašča z nižanjem koncentracije odpadnih folij v raztopinah.

4.2 Mehanske lastnosti

Mehanske lastnosti nastalih filmov po prvem in drugem recikliranju smo pridobili s pomočjo nateznega stroja. Vsem recikliranim filmom smo določili raztezek in natezno trdnost. Vsako verzijo filma smo testirali trikrat, saj so tako rezultati bolj zanesljivi.

4.2.1 Raztezek

V tabeli 8 je mogoče opaziti največji raztezek pri filmu iz čaše dve (11,7 g odpadne folija alginata) in sedem (mešani polisaharidni filmi). Najmanjši raztezek je imel film iz čaše šest, kateri je vseboval najmanjši delež folije, vsebnost alginata v zmesi pa je bila najnižja. Film iz čaše ena (svež alginski filmi) se na nateznem stroju ni pretrgal, ker je material najbolj žilav in bi ga morali testirati na stroju, ki omogoči sile večje od 100 N.

Pri filmih drugega recikliranja smo opazili največji raztezek pri filmu iz čaše sedem (mešani polisaharidni filmi). Najmanjši raztezek smo izmerili pri filmu iz čaše ena, kjer je bila reciklirana sveža folija alginata.

Tabela 8: Raztezek in standardni odklon raztezka

Film iz čaše	Prvo recikliranje		Drugo recikliranje	
	Povprečni raztezek (%)	Standardni odklon raztezka (%)	Povprečni raztezek (%)	Standardni odklon raztezka (%)
1			2,00	0,98
2	14,28	6,06	2,16	0,71
3	8,44	2,44	6,55	1,19
4	5,55	0,21	3,50	0,13
5	9,77	2,15	6,94	0,80
6	5,66	2,19	7,00	0,54
7	13,44	4,11	8,11	0,42

Najvišji standardni odklon smo opazili pri vzorcu prvega recikliranja, in sicer pri filmu iz čaše dva, kar pomeni, da pridobljeni rezultati najbolj variirajo, tudi ostali rezultati imajo visoke standardne odklone. Rezultati iz drugega recikliranja so bolj konstantni, kar je vidno po nizkih standardnih odklonih.

4.2.2 Natezna trdnost

Podatki o natezni trdnosti in standardnem odklonu vseh recikliranih folij so prikazani v tabeli 9. Natezna trdnost je bila po prvem recikliranju največja v filmu iz čaše šest (1,17 g odpadne folije), visoka natezna trdnost pa je bila opažena tudi pri filmu iz čaše tri (5,85 g odpadne folije) in pet (2,34 g odpadne folije). Najnižja natezna trdnost se je pojavila pri vzorcu sedem, kjer so bile reciklirane mešane polisaharidne folije.

Po drugem recikliranju smo opazili, da je najvišja natezna trdnost prisotna pri filmu iz čaše šest, kjer je bilo v raztopini prisotne 1,17 g odpadne folije, najnižja natezna trdnost pa je bila izmerjena pri filmu iz čaše sedem (mešane polisaharidne embalažne folije). Prišli smo do ugotovitve, da imajo filmi po drugem recikliranju večjo natezno trdnost.

Tabela 9: Natezna trdnost in standardni odklon natezne trdnosti

Film iz čaše	Prvo recikliranje		Drugo recikliranje	
	Natezna trdnost (MPa)	Standardni odklon natezne trdnosti (MPa)	Natezna trdnost (MPa)	Standardni odklon natezne trdnosti (MPa)
1			18,58	12,72
2	17,24	3,48	20,14	2,97
3	24,29	2,30	30,41	6,08
4	15,39	4,27	23,00	4,92
5	27,81	6,44	19,73	3,56
6	26,9	13,30	35,28	3,46
7	4,16	4,69	2,36	0,70

Najvišja standardna odklona smo zaznali pri filmu iz čaše šest prvega recikliranja in pri filmu ena iz drugega recikliranja, kar pomeni, da so vrednosti najbolj variirale. Najbolj konstantne so bile vrednosti filma iz čaše sedem pri drugem recikliranju.

4.3 Optične lastnosti

Pri optičnih lastnostih smo ocenjevali transparentnost filmov. Opazovali smo barvo in prisotnost nečistoč v recikliranih folijah.



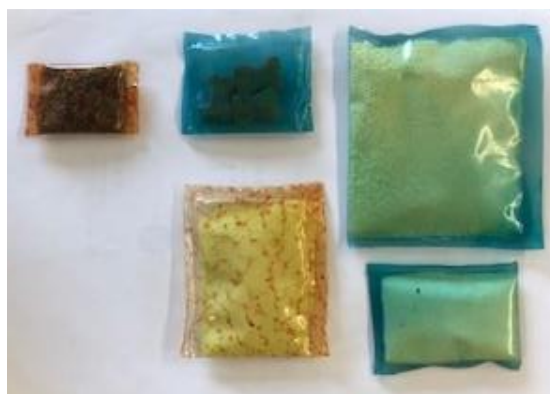
Slika 17: Levo so filmi po prvem recikliranju, na desni pa film po drugem recikliranju svežega alginskega filma

Foliji prvič (levo) in drugič (desno) reciklirani iz sveže pripravljene folije (alginska kislina, glicerol in voda) sta enako dobro transparentni, v folijah ni zaznati nečistoč. Naslednji foliji sta recyklata odpadne alginske folije in vsebujeta največji delež le-te. Vidimo, da je barva same folije obarvana rahlo rjavo in vsebuje nečistoče, tudi transparentnost je nekoliko slabša, razlog je vsebnost večje količine odpadne folije. Drugič reciklirana folija vsebuje precej več nečistoč in je slabše transparentna kot prvič reciklirana folija. Naslednji dve foliji (50 % odpadne folije) sta recyklata odpadne alginske folije s polovično koncentracijo alginata, kot pri prejšnjem primeru. Barva folij je obarvana rahlo rumeno, nečistoč v reciklatu ni videti. Transparentnost folij prvega in drugega recikliranja je dobra.

Naslednji sliki prikazujeta reciklirani foliji iz čaše štiri (25 % odpadne folije), v katero smo prvotno zatehtali 5,85 g odpadne folije. Foliji sta po prvem in drugem recikliranju rahlo obarvani, vendar je transparentnost pri obeh enako dobra. Na nekaterih delih obeh folij so vidne manjše nečistoče v obliki meglice. Foliji iz čaše pet (10 % odpadne folije), ki sta prvotno vsebovali 2,34 g odpadne folije alginata, sta rahlo obarvani, zaznati pa je mogoče nečistoče pri obeh reciklatih, zaradi katerih je transparentnost folij slabša. Naslednji sliki prikazujeta recyklata iz čaše šest (5 % odpadnih folij), kjer je raztopina prvega recyklata vsebovala le 1,17 g odpadne foilje. Foliji sta brezbarvni, zato je transparentnost dobra. Vidne so nečistoče v majhnih količinah; predvsem v foliji po drugem recikliranju (desno). Na zadnjih dveh slikah sta foliji, reciklirani iz mešanih polisaharidnih folij. Prvotno je folija vsebovala 1,17 g odpadne mešane folije oz. 5 % glede na drugo čašo. Foliji sta brezbarvni, vendar vsebujeta neraztopljene delce nekaterih polisaharidnih embalažnih folij, zaradi katerih foliji prvega (levo) in drugega recikliranja (desno) nista transparentni.

Najmanj transparentne so folije z največjim deležem odpadne folije ter folije reciklirane iz mešanih polisaharidnih folij. Najbolj transparentni so recyklati iz sveže pridobljene folije. Opazimo lahko, da drugič in večkrat reciklirane folije (desno) vsebujejo nečistoče, za katere je razlog večkratno recikliranje.

Tretjič smo reciklirali še foliji iz čaše tri (modra) in štiri (rdeča) in jih uporabili kot embalažo, ki je prikazana na sliki 18.



Slika 18: Tretjič reciklirane folije uporabljene kot embalaža za živila

Pri tretjem recikliranju smo raztopinam za pripravo folij dodali barvilo in tako želeli zakriti vse nečistoče v foliji, kar pa nam pri foliji iz čaše štiri ni uspelo. Barvila najverjetneje nismo dobro umešali v zmes ali pa je razlog večkrat reciklirana folija.

5 SKLEP

V sklopu diplomskega dela smo uspešno reciklirali odpadne polisaharidne folije. Z raztapljanjem v topilih smo najprej želeli raztopiti mešane polisaharidne folije alginata, hitozana in celuloze. Nobeno od preizkušenih topil (tabela 1) ni bilo dovolj učinkovito, da bi raztopilo mlete mešane folije, zato smo z drugim postopkom raztapljali samo alginatne folije v vodnem okolju, kar se je izkazalo za učinkovito. Raztapljali smo različne koncentracije odpadnih folij ter iz nastalih raztopin pripravili reciklirane folije, katerim smo določili fizikalne, mehanske in optične lastnosti. Reciklirane folije smo reciklirali še drugič in reciklate primerjali med sabo. Za dva vzorca smo izvedli še tretje recikliranje ter folije med raztapljanjem obarvali, pridobljen film smo uporabili kot embalažo za živila.

Po določanju lastnosti smo ugotovili, da je recikliranje najbolje prenesel sveže zasnovan alginatni film ter reciklata iz čaše 2 in 3. Lastnosti teh filmov so bile optimalne za uporabo kot embalažo. Lastnosti so se krepko slabšale glede na nižanje koncentracije odpadnih folij v 500 ml raztopljene zmesi. Manjša je bila koncentracija odpadne folije v čaši, tanjši je bil recikliran film, nižjo je imel gostoto, vseboval pa je tudi več vlage. Mehanske lastnosti so bile prav tako slabše pri manjših koncentracijah odpadnih folij v raztopini. Pri nižjih koncentracijah odpadnih folij v raztopini pa so bile optične lastnosti boljše. Transparentnost teh filmov je bila zelo dobra. Lastnosti so se po drugem recikliranju vseh filmov bistveno poslabšale, kar smo tudi pričakovali.

Pridobljeni reciklirani filmi so se pri diplomskem delu odlično obnesli kot embalaža za živila. Prepričani smo, da se bo uporaba polisaharidnih embalažnih folij v kratkem uporabljala v veliki meri, saj lahko z dodajanjem aktivnih komponent sintetiziramo materiale, ki imajo odlične lastnosti za to vrsto proizvodnje. Seveda je potrebno zagotoviti, da sama folija nima nobenega vpliva na hrano, ko pride v stik z le-te. To pa je tudi edini problem, da se ta vrsta embalažnih folij še ne uporablja v večini primerov. Ko bo mogoča uporaba takšne embalaže, bomo na zemlji rešili velik okoljski problem, ki ga predstavlja kopičenje odpadne plastične embalaže za enkratno uporabo.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] K.K. Kuorwel, M.J. Cran, K Sonneveld, J. Miltz, A.W. Bigger, Antimicrobial activity of biodegradable polysaccharide and protein-based films containing active agents, *Food Science*. 3 (2011) 90–102. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02102.x>.
- [2] A.R.V. Ferreira, V.D. Alves, I.M. Coelho, Polysaccharide-based membranes in food packaging applications, *Membranes*. 22 (2016) 1–17. <https://doi.org/10.3390/membranes6020022>.
- [3] Organization of the United Nations, United Nations Development Programme Food and Agriculture, first ed., FAO, Rome, 1980.
- [4] A. Lisitsyn, A. Semenova, V. Nasonova, E. Polishchuk, N. Revutskaya, I. Kozyrev, E. Kotenkova, Approaches in animal proteins and natural polysaccharides application for food packaging: Edible film production and quality estimation, *Polimers*. 13 (2021) 1–57. <https://doi.org/10.3390/polym13101592>.
- [5] A. Nešić, G. Cabrera Barjas, S. Dimitrijević Branković, S. Davidović, N. Radovanović, C. Delattre, Prospect of polysaccharide-based materials as advanced food packaging, *Molecules*. 25 (2020) 1–35. <https://doi.org/10.3390/molecules25010135>.
- [6] D. Elieh Ali Komi, M. Hamblin, Chitin and chitosan: Production and application of versatile biomedical nanomaterials, *International Journal of Advanced Research*. 4 (2016) 411–427. <http://www.journalijar.com>.
- [7] A.R. Vasques Ferreira, Design of microbial polysaccharide films for food packaging, first ed., FCT, Lisbona, 2016.
- [8] D.R. Sahoo, T. Biswal, Alginate and its application to tissue engineering, *SN Applied Science*. 3 (2021) 1–19. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-04096-w>.
- [9] R. Datta, S.P. Tsai, P. Bonsignore, S.H. Moon, J.R. Frank, Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives, *FEMS Microbiology Reviews*. 16 (1995) 221–231. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1995.tb00168.x>.
- [10] S. Anastassiadis, I.G. Morgunov, S.V. Kamzolova, T.V. Finogenova, Citric Acid Production Patent Review, *Recent Patents on Biotechnology*. 2 (2008) 107–123. <https://doi.org/10.2174/187220808784619757>.
- [11] J.A. Sirviö, M. Visanko, H. Liimatainen, Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose, *Green Chemistry*. 17 (2015) 3401–3406. <https://doi.org/10.1039/c5gc00398a>.
- [12] M. Kač, Leksikon kemije, prva izd., Mladinska knjiga, Ljubljana, 2004.
- [13] F.S. Wagner, Acetic acid, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 3 (2014) 1–21. 10.1002/0471238961.0103052023010714.a01.pub3.

-
- [14] C. Kurt, J. Bittner, Sodium Hydroxide, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 33 (2006) 371-382. https://doi.org/10.1002/14356007.a24_345.pub2
- [15] T.G. Volova, A.N. Boyadin, A.D. Vasiliev, V.A. Karpov, S.V. Prudnikova, O.V. Mishukova, U.A. Boyarskikh, M.L. Filipenko, V.P. Rudnev, B.B. Xuân, V.V. Dũng, I.I. Gitelson, Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria, *Polimer Degradation and Stability*. 95 (2010) 2350-2359. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.023>.
- [16] S.M. Emadian, T.T. Onay, B. Demirel, Biodegradation of bioplastics in natural environments, *Waste Management*. 59 (2017) 526-536. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>.
- [17] J. Bonilla, T. Poloni, R.V. Lourenço: Antioxidant Potential of Eugenol and Ginger Essential Oils with Gelatin/Chitosan Films. 23 (2018) 107-114. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2018.03.007>.
- [18] B. Kraut, *Krautov strojniški priručnik, štirinajsta izd.*, Littera picta, Ljubljana, 2003.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Kemijska struktura celuloze [5]	2
Slika 2: Kemijska struktura molekule hitina, zgrajene iz dveh N-acetilglukozaminov povezanih z $\beta(1-4)$ vezmi [6]	3
Slika 3: Kemijski strukturi L-guluronske kisline in D-manuronske kisline [8]	4
Slika 4: Strukturni formuli amiloze in amilopektina [4]	5
Slika 5: Mletje polisahardnih folij (levo) in zmleta mešanica polisaharidnih embalažnih folij (desno)	9
Slika 6: Različno koncentrirana topila kislin in baz	9
Slika 7: Tehtanje vzorcev v vialo	10
Slika 8: Vzorci po 18-urnem mešanju pri temperaturi 30 °C na 100 obratov	10
Slika 9: Vzorci po 18-urnem mešanju pri temperaturi 80 °C na 100 obratov	11
Slika 10: Rastopina za pripravo sveže alginatne folije	12
Slika 11: Rastopina odpadne alginske folije in vode	12
Slika 12: Rastopine z različnimi koncentracijami odpadne folije alginata, glicerola in alginske kisline	13
Slika 13: Rastopina mešanih polisaharidnih folij, glicerola in alginske kisline	14
Slika 14: Mikrometer	16
Slika 15: Merilnik vlage	17
Slika 16: Trgalni stroj	17
Slika 17: Levo so filmi po prvem recikliranju, na desni pa film po drugem recikliranju svežega alginskega filma	23
Slika 18: Tretjič reciklirane folije uporabljene kot embalaža za živila	24

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Vsebnost komponent v čašah od tri do šest	13
Tabela 2: Vsebnost komponent v čaši sedem	14
Tabela 3: Receptura za pripravo vzorcev za drugo recikliranje	15
Tabela 4: Receptura za tretje recikliranje folij	15
Tabela 5: pH-vrednosti topil in raztopin.....	19
Tabela 6: Debelina in gostota recikliranih filmov	20
Tabela 7: Vsebnost vlage v folijah	21
Tabela 8: Raztezek in standardni odklon raztezka	22
Tabela 9: Natezna trdnost in standardni odklon natezne trdnosti	22

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

V - volumen

m - masa

ρ - gostota

σ - standardni odklon

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

DES - globoka evteksična topila

HBA - akceptor vodikove vezi

HBD - donor vodikove vezi

DES - evteksična topila