

Raziskovalna naloga
s področja ekologije z varstvom okolja

»Domača« BIOplastika iz krompirja



Mentor:

mag. Stanko ČERPNIJAK

Avtor:

Jaka BENKO

Somentorica:

Sabina KRIVEC

Murska Sobota, maj 2021

ZAHVALA

Zahvaljujem se učitelju in mentorju mag. Stanku Čerpnjaku ter somentorici, gospe Sabini Krivec, ki sta mi pomagala doseči zastavljeni cilj, me ves čas usmerjala in spodbujala.

Najlepša hvala ravnateljici, gospe Suzani Fartelj, ki mi je omogočila izdelavo raziskovalne naloge.

Največja zahvala pa gre mojima staršema, ki sta mi nudila veliko pomoč in podporo pri izdelavi raziskovalne naloge.

Prav tako bi se zahvalil gospe Brigiti Lovenjak za lektoriranje moje raziskovalne naloge in gospe Silvi Hočevar za prevod povzetka v angleški jezik.

POVZETEK

Večina živega sveta temelji na polimerih. Najdemo jih tako v živalih, rastlinah kot tudi v nižjih organizmih. Za naravo pa velja, da kar ustvari, lahko tudi razgradi.

Bioplastika velja za alternativo zelenim materialom in je pod določenimi pogoji lahko pridobljena iz obnovljivih virov, kot so koruza, krompir ali iz mikroorganizmov. Biorazgradljivi polimeri imajo zaradi svojih lastnosti velik potencial na različnih področjih uporabe in ravno zaradi tega sem se odločil, da se preizkusim v izdelavi doma narejene bioplastike.

Cilj te raziskovalne naloge je bil predvsem raziskovanje bioplastike, pridobljene iz različnih sort krompirja ter pridobivanje strokovnega znanja o osnovnih kemijskih in mehanskih lastnostih različnih vrst doma pridelanih biopolimerov. Za izdelavo bioplastike sem uporabil polimer (škrob iz različnih sort krompirja), mehčalo (glicerol), topilo (voda) in alkoholni kis, s katerimi sem pridobil raznolike vzorce bioplastike z različnimi kemijskimi in mehanskimi lastnostmi. Vzrok za razlikovanje med lastnostmi so bila tudi različna razmerja uporabljenih snovi.

Rezultat moje raziskave so prilagodljivi, gosti polimeri, ki jih lahko uporabimo za več vrst izdelkov. Čeprav ni primeren za širok spekter uporabe (v vsakdanjem življenju), bi na podlagi različnih dodatkov in primesi lahko nastali uporabni, ekološko prijazni in cenovno ugodni izdelki.

Ključne besede: bioplastika, škrob, glicerol, alkoholni kis, kemijske in mehanske lastnosti bioplastike, krompir

ABSTRACT

Most of the living world is based on polymers. They are found in animals, plants as well as in lower organisms. It is true for nature that what it creates, it can also decompose.

Bioplastics are considered an alternative to green materials and can, under certain conditions, be obtained from renewable sources such as maize, potatoes or microorganisms. Due to their properties, biodegradable polymers have great potential in various areas of application, which is why I decided to try my hand at making home-made bioplastics.

The aim of this research task was primarily to research bioplastics obtained from different varieties of potatoes and to gain expertise on the basic chemical and mechanical properties of different types of home-grown biopolymers. For the production of bioplastics, I used polymer (starch from different varieties of potatoes), plasticizer (glycerol), solvent (water) and alcohol vinegar, with which I obtained various samples of bioplastics with different chemical and mechanical properties. The difference in properties was also due to the different ratios of the substances used.

The result of my research are flexible, dense polymers that can be used for several types of products. Although not suitable for a wide range of uses (in everyday life), various additives and admixtures could be used to create useful, environmentally friendly and affordable products.

Key words: bioplastics, starch, glycerol, alcoholic vinegar, chemical and mechanical properties of bioplastics, potatoes

KAZALO VSEBINE

1 UVOD.....	1
1.1 Namen raziskovalne naloge	1
1.2 Hipoteze	2
2 TEORETSKE OSNOVE.....	3
2.1 Plastika.....	3
2.2 Bioplastika	4
2.2.1 Proces izdelave bioplastike	6
2.2.2 Kemijske lastnosti bioplastike.....	10
2.2.3 Mehanske lastnosti bioplastike.....	11
3 METODE DELA IN LABORATORIJSKO DELO.....	12
3.1 Metode dela.....	12
3.2 Laboratorijsko delo	12
3.2.1 Pripomočki in kemikalije	12
3.2.2 Sorte uporabljenega krompirja	14
3.2.3 Dokaz škroba v krompirju.....	17
3.2.4 Ekstrakcija škroba iz različnih vrst krompirja.....	17
3.2.5 Proces pridobivanja bioplastike	18
3.2.6 Merjenje kemijskih lastnosti bioplastike.....	19
3.2.7 Merjenje mehanskih lastnosti bioplastike	20
3.2.8 Razgradljivost bioplastike	21
4 REZULTATI IN UGOTOVITVE	22
4.1 Dokaz prisotnosti škroba	22
4.2 Količina nastale usedline škroba.....	23
4.2.1 Meritve dobljenega škroba in izračun	25
4.3 Količina nastale bioplastike	26
4.3.1 Količina nastale bioplastike ob dodatku 2 žlic glicerola (poskus 1).....	26
4.3.2 Količina nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola (poskus 2)	28
4.3.3 Kemijske lastnosti nastale bioplastike	30
4.3.4 Mehanske lastnosti nastale bioplastike	33
4.3.5 Rezultati opazovanja razgradljivosti bioplastike.....	36
4.3.6 Izdelava bioplastike Á la Jaka.....	37
5 POTRDITEV HIPOTEZ	39

6 ZAKLJUČEK	41
7 LITERATURA	42

KAZALO SLIK

Slika 1: Skeletna formula molekule škroba	8
Slika 2: Strukturna formula glicerola	9
Slika 3: Racionalna formula etanojske (ocetne) kisline	10
Slika 4: Strukturna formula molekule vode.....	10
Slika 5: Pripomočki in kemikalije	13
Slika 6: Semenski krompir Belmonda	14
Slika 7: Semenski krompir La strada.....	14
Slika 8: Semenski krompir Arrow	15
Slika 9: Semenski krompir Kresnik.....	15
Slika 10: Semenski krompir Masai.....	16
Slika 11: Sladki krompir.....	16
Slika 12: Dokaz škroba v krompirju.....	17
Slika 13: Izolacija škroba iz različnih vrst krompirja.....	18
Slika 14: Proces pridobivanja bioplastike	19
Slika 15: Merjenje kemijskih lastnosti bioplastike.....	20
Slika 16: Merjenje mehanskih lastnosti bioplastike	21
Slika 17: Razgradljivost bioplastike - priprava vzorcev.....	21
Slika 18: Dokaz prisotnosti škroba.....	22
Slika 19: Ekstrakcija škroba	24
Slika 20: Proces pridobivanja bioplastike	30
Slika 21: Določanje kemijskih lastnosti nastale bioplastike.....	32
Slika 22: Določanje mehanskih lastnosti nastale bioplastike	35
Slika 23: Priprava bioplastike Á la Jaka.....	37
Slika 24: Velikost in barva dobljene bioplastike Á la Jaka	38
Slika 25: Upogljivost bioplastike Á la Jaka.....	38

KAZALO TABEL

Tabela 1: Dokaz prisotnosti škroba	22
Tabela 2: Količina nastale usedline škroba	23
Tabela 3: Količina nastale bioplastike ob dodatku 2 žlic glicerola	26
Tabela 4: Količina nastale BIOplastike ob dodatku 2 žlic glicerola	27
Tabela 5: Količina nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola	28
Tabela 6: Količina nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola	29
Tabela 7: Kriteriji za določanje topnosti, reakcije z jodovico in gorljivosti	30
Tabela 8: Kemijske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 2 žlic glicerola	31
Tabela 9: Kemijske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola	31
Tabela 10: Kriteriji za določanje trdote, barve, zadrževanja vode in stopnjo skrčenosti	33
Tabela 11: Mehanske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 2 žlic glicerola	34
Tabela 12: Mehanske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola	34
Tabela 13: Kriteriji za določanje izgleda razgradljivosti bioplastike	36
Tabela 14: Rezultati opazovanja razgradljivosti bioplastike	36

1 UVOD

Zgodovina plastike iz obnovljivih virov je precej daljša od zgodovine plastike iz fosilnih virov. Prvi umetni termoplast – celuloid je bil odkrit v drugi polovici 19. stoletja. Od takrat je bilo odkritih veliko spojin iz obnovljivih virov, vendar pa so mnoga odkritja ostala komercialno neraziskana. Glavni razlog za to so vedno bile predvsem zelo nizke cene sintetičnih polimerov, pridobljenih s pomočjo petrokemične industrije. Ponovni preporod bioplastike se dogaja v zadnjih desetletjih. [1]

V današnjem času približno 80 % vseh polimernih materialov proizvede petrokemijska industrija. Ti materiali so tako proizvedeni iz fosilnih (neobnovljivih) virov. Ker je plastika zelo uporaben material in jo na svetu uporablja vedno več ljudi, se s tem veča tudi breme na okolje. Vedno večje je tako breme odpadkov, ki nastanejo potem, ko plastičnih izdelkov ljudje ne potrebujemo več in jih zavržemo. Takšni odpadki pa že sedaj predstavljajo velik problem, saj s kratko življenjsko dobo (enkratna uporaba) hitro narašča tudi količina odpadkov. [2]

Zaradi procesa proizvodnje in načina odstranjevanja je z vidika okolja zelo pomembno, da poskušamo kar največ njenih vrst ohranjati, reciklirati ter znova uporabljati. [3]

Razvitih je bilo mnogo polimerov na osnovi obnovljivih virov, počasi pa se razvija tudi proizvodnja bio-polietilena (iz etilena) in epoksi smol iz obnovljivih virov (iz epiklorohidrina). V idealnih primerih je plastika pridobljena 100 % iz obnovljivih virov, kot je na primer bio-polietilen, kjer je petrokemična plastika zamenjana s kemično identično plastiko iz obnovljivih virov. Drugi primeri plastike iz obnovljivih virov so plastika iz celuloze, polilaktidi, plastika na osnovi škroba in plastika iz soje. Pozornost zaslužijo tudi polimeri, sintetizirani s pomočjo mikroorganizmov – polihidroksialkanoati (PHA). [1]

1.1 Namen raziskovalne naloge

Namen izdelave raziskovalne naloge je bil ugotoviti, ali lahko v domači kuhinji izdelam bioplastiko iz surovin, ki jih lahko kupim v trgovini ali lekarni.

S pripomočki, ki so prosto dostopni, sem želel ugotoviti enostavnost oziroma težavnost procesa nastajanja bioplastike.

Z ekološkega vidika pa sem se dotaknil kemijskih in mehanskih lastnosti nastale bioplastike ter ugotavljal razlike in s tem uporabnost le-te ob čim manjši obremenitvi za okolje.

1.2 Hipoteze

Postavil sem naslednje raziskovalne hipoteze:

- H1) Bioplastiko lahko izdelamo v domači kuhinji brez posebnih surovin, kemikalij in pripomočkov.
- H2) Različne sorte krompirja vsebujejo različne količine škroba.
- H3) Krompir za kuhanje vsebuje manjši delež škroba kot krompir za peko.
- H4) Različna količina dodanega glicerola vpliva na kemijske in posledično na mehanske lastnosti nastale bioplastike.
- H5) »Domača« bioplastika iz krompirja ima enake lastnosti in spekter uporabe kot plastika, pridobljena iz drugih virov (obnovljivih, fosilnih ali mešanice obnovljivih in fosilnih virov).
- H6) Koščki »Domače« bioplastike bodo v prsti ob prisotnosti vode v času opazovanja v celoti razpadli v več kot polovici vzorcev.

2 TEORETSKE OSNOVE

2.1 Plastika

Plastika je bistveni del sodobnega življenja. Plastika je široko ime za različne polimere z visoko molekulsko maso. Izraz "plastika" se pogosto uporablja za sintetično (sintetične ali polysintetične) ustvarjene materiale, ki jih nenehno uporabljamo v vsakdanjem življenju. Plastika ima še naprej odločilno vlogo pri iskanju inovativnih in v prihodnost usmerjenih rešitev za naš način življenja. Plastika je povsod: v ohišjih, oblačilih, avtomobilih, embalaži, elektroniki, letalih, tablah, okrasnih predmetih in medicinskih vsadkih ...[4]

Zato ima plastika vse pogosteje tudi slab prizvok, prepogosto se uporablja kot ceneni nadomestek za druge materiale vse več pa je vprašanj s področja ekologije: kako jo reciklirati, kam z odpadki? Evropski parlament najhitrejšo rešitev vidi v ukrepih kot sta:

Prepoved plastičnih izdelkov za enkratno uporabo in

zmanjšanje in omejitev ponudbe ter uvedba obveznega plačila plastičnih nosilnih vrečk. [14]

Preprostost pridobivanja sintetične plastike in njena praktičnost pa ne odtehtata temnejših plati plastike. V zadnjih desetletjih se je proizvodnja plastike močno povečala. Leta 1950 smo je na svetu proizvedli 1,5 milijona ton, leta 2015 pa že kar 322 milijonov ton. [13]

Glede na razširjenost plastike v okolju je biorazgradnja na osnovi mikroorganizmov in encimov najučinkovitejši postopek. Biorazgradnja oziroma razkroj snovi pod vplivom biološke aktivnosti mora vsebovati med procesom razkroja delovanje živih organizmov, lahko pa je kombinirana z abiotičnimi procesi. Biorazgradnja poteka pod vplivom encimov ki so ali del prebavnega sistema živih organizmov in/ali izolirani ali izločeni encimi. Poteka na substratih, ki jih mikroorganizmi prepoznajo kot hrano in služijo kot vir hranil. Končni produkti biorazgradnje so običajni presnovni produkti, kot ogljikov dioksid, voda, biomasa ali metan. Ta zadnji korak je poznan kot dokončna biorazgradljivost (ultimate biodegradability) ali biološka mineralizacija. Plastika danes predstavlja ekološko in ekonomsko katastrofo. Ključno alternativo predstavljajo tako biorazgradljivi polimeri, ki se v naravi popolnoma razgradijo in pri tem ne puščajo negativnih okoljskih posledic. Bioplastika se dan danes uvaja kot material za proizvodnjo nosilnih vrečk, kot embalažni material pa je še v razvoju, saj temu sledijo tudi nove tehnike pakiranja. Na tem področju se odpirajo nove tehnološke rešitve, ki naj bi prispevale k podaljšanju trajnosti izdelkov, izboljšanju varnosti in celo kakovosti izdelkov. [15]

2.2 Bioplastika

Je plastični material, proizveden iz obnovljivih virov biomase, kot so rastlinske maščobe in olja, koruzni škrob, slama, sekanci, žagovina, reciklirani živilski odpadki itd. Bioplastiko lahko izdelujemo iz stranskih kmetijskih proizvodov in tudi iz rabljene plastike (npr. druge posode) z uporabo mikroorganizmov. Običajno je pridobljena iz derivatov sladkorja, vključno s škrobom, celulozo in mlečno kislino. Običajna plastika, kot je plastika s fosilnimi gorivi (imenovana tudi polimeri na osnovi nafte), se pridobiva iz nafte ali zemeljskega plina. Definicija, ki je največ v uporabi, označuje bioplastiko kot biorazgradljivo plastiko in/ali plastiko iz obnovljivih virov. Ta definicija je v uporabi v industriji in pove, da ni nujno, da je bioplastika tudi biorazgradljiva. Po tej definiciji med bioplastiko prištevamo tudi plastiko, ki ni biorazgradljiva, je pa narejena iz obnovljivega vira. Vedno bolj se na globalnem nivoju zavedamo pomembnosti naravnih surovin, ki jih nudijo ekosistemi. Bioekonomija razvija inovativne izdelke na osnovi bioloških sestavin in spodbuja trajnostni razvoj v zgodnji fazi. Opisuje industrijsko uporabo obnovljivih bioloških virov. To pomeni nadomeščanje fosilnih virov in zmanjšanje emisij. Eden od gradnikov takšnega gospodarstva temelji na razvoju plastike iz obnovljivih virov. Plastika ima s svojo široko uporabo v družbi pomembno vlogo. Skoraj vsa področja našega vsakdanjega življenja, od embalaže do hrane, medicinske in komunikacijske tehnologije do tehničnih aplikacij, kot so npr. avtomobili. Vendar večina običajnih plastičnih materialov, kot so polietilen tereftalat (PET), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil klorid (PVC) in polietilen (PE), ni biorazgradljiva, zato njihovo naraščajoče kopičenje v okolju predstavlja grožnjo planetu. Bioplastika postaja vedno bolj priljubljena zamenjava za običajno plastiko iz fosilnih virov. Glede na vir jo delimo na bioplastiko iz obnovljivih virov in bioplastiko iz neobnovljivih virov:

- bioplastiko iz obnovljivih virov, ki je biorazgradljiva, (škrob, celuloza, PLA, PHA)
- bioplastiko iz obnovljivih virov, ki ni biorazgradljiva, (bio PE, bio PET, bio PA)
- bioplastiko iz fosilnih virov (nafta), samo tista, ki je biorazgradljiva (PCL) in
- bioplastiko iz mešanice obnovljivih in fosilnih virov. [2]

Glede na sposobnost razgradnje poznamo biorazgradljivo in tisto ki ni biorazgradljiva. Predvsem je pomembno zavedanje dejstva, da plastika narejena iz obnovljivega vira ni nujno biorazgradljiva. Značilnost in hkrati prednost produktov razgradnje je ta, da le-ti niso toksični ter so povsem običajno prisotni tako v naravi kot tudi v živih organizmih. S povečanjem uporabe plastike iz obnovljivih virov težimo k zmanjšanju porabe fosilnih virov

in s tem posledično manjši emisiji izpustov CO₂, kar predstavlja trenutno najpomembnejšo prednost plastike iz obnovljivih virov. [2]

V zasledovanju ciljev trajnostnega razvoja in manjšanja vplivov na okolje biorazgradljiva plastika iz obnovljivega vira razumljivo predstavlja najboljšo možnost, storiti pa moramo vse, kar je v naši moči, da kar najbolj optimiziramo rabo ne biorazgradljive plastike iz neobnovljivih virov.

Na biorazgradljivost prav tako ne vpliva, kakšna je proizvodna pot plastike. Postopki so lahko sintezni (kemijski) ali biotehnološki (pod vplivom encimov ali mikroorganizmov), najbolj pogosti pa so:

- priprava plastike na osnovi naravnega polimera, ki je mehansko ali kemijsko obdelan (npr. plastika na osnovi destrukuiranega škroba);
- kemijska sinteza polimera na osnovi monomera, ki ga pridobimo z biotehnološko pretvorbo obnovljivega vira (npr. uporaba mlečne kisline iz fermentacije sladkorjev za proizvodnjo polimlečne kisline (polylactide, PLA)). V tem primeru je polimer narejen kemijsko na osnovi obnovljivega vira;
- polimer, ki nastane v biotehnološkem postopku na osnovi obnovljivega vira (primer: fermentacija sladkorjev, pri kateri naravni mikroorganizmi sintetizirajo termoplastične alifatske poliestre npr. polihidroksibutirat);
- kemijska sinteza polimera na osnovi gradnikov, pridobljenih po (petro)kemijskem postopku iz neobnovljivih virov.

Glavne prednosti plastike iz obnovljivih virov so:

- Zmanjšuje porabo fosilnih virov in ogljični odtis – manjše emisije CO₂.
- Biorazgradljiva plastika, še dodatno zmanjša količino odpadkov, ki jih je potrebno odložiti na odlagališčih ali sežgati v sežigalnicah, s čimer se še dodatno zmanjša breme za okolje.
- Je stroškovno konkurenčna in ima enak spekter lastnosti in uporabnost kot plastika, pridobljena iz fosilnih virov. [5]

Naraščajoče svetovno povpraševanje po biološki in biorazgradljivih polimerih je spodbudilo naložbe v raziskave za spodbujanje in vzpostavitev obsežne proizvodnje bioplastike. Konzorcij bioindustrijskih industrij (BBI) v sodelovanju z Evropsko unijo (EU) investira približno 3,7 milijarde v velike vodilne projekte za spodbujanje novih tehnologij za

proizvodnjo monomerov in polimerov iz biomase iz obnovljivih virov energije. Ker je eden od posebnih učinkov programa BBI nadomestitev vsaj 30% fosilnih surovin z biološko in biološko razgradljivimi do leta 2030, je v prihodnjem desetletju predviden potencialni obseg za proizvodnjo bioplastike. Proizvodnja bioplastike z uporabo toplogrednih plinov, kot je ogljikov dioksid, je eden od trajnostnih pristopov za recikliranje ogljika, ki dobiva veliko pozornosti. Nedavno poročilo Instituta Nova je poudarilo predvideno oceno neposredne pretvorbe 70% CO₂ za proizvodnjo bioplastike. Prebojne raziskave na področjih selektivne kopolimerizacije so povzročile komercialno proizvodnjo polikarbonatov, ki predstavljajo približno 30–50 masovnih % odpadnega CO₂. Prizadevanja za obvladovanje CO₂ se nenehno razvijajo za izpolnitev predvidenega povpraševanja po proizvodnji do 450 milijonov ton plastike do leta 2050, ki je v celoti narejena iz obnovljivega ogljika. Ta pristop za recikliranje CO₂ koristi, ker ga je mogoče enostavno vgraditi v infrastrukturo za proizvodnjo polimerov na osnovi fosilnih goriv, kar prinaša gospodarske in okoljske koristi. Dejansko je manjša odvisnost kmetijskih surovin, ekstrakcija/transformacija monomerov in kompleksna predobdelava ocenjeni kot zelo ugodne od polimerov, ki izvirajo iz bioloških virov [16].

2.2.1 Proces izdelave bioplastike

Za izdelavo bioplastike potrebujemo različne surovine: škrob (pridobljen iz živil ali industrijsko proizveden), glicerol, etanojsko (ocetno) kislino ter vodo (iz pipe ali destilirano).

Plastika poleg polimerov vsebuje še druge materiale in snovi oz. dodatke, ki nato skupaj določajo možnosti predelave in končne lastnosti izdelka. To so lahko dodatki za stabilizacijo, lubrikanti, pigmenti (barvila), različna polnila in drugo. Čeprav ti dodatki predstavljajo majhen odstotni delež vseh materialov v plastiki, je za biorazgradljive plastike izjemno pomembno, da so tudi vse dodane komponente biorazgradljive. [6]

2.2.1.1 Krompir

Krompir (*znanstveno ime Solanum tuberosum*) je trajnica iz družine razhudnikovk, znana predvsem po gomoljih, ki se uporabljajo tudi kot živilo iz skupine povrtnin v prehrani ljudi. Beseda »krompir« se nanaša tako na uporabne gomolje, kot na celo rastlino.

Danes je četrta najpomembnejša kulturna rastlina po količini pridelane hrane na svetu in bistven del kuhinje številnih kultur. Procentualno krompir vsebuje veliko količino vode – skoraj 80 %, 17,5 % ogljikovih hidratov, 2 % beljakovin in 0,1 % lipidov. Večino vsebnosti ogljikovih hidratov predstavlja škrob. Od mineralnih snovi vsebuje največ kalija (421 mg na

100 g) in fosforja (57 mg na 100 g), od vitaminov pa vitamin C (19,7 mg na 100 g). Ne vsebuje vitamina A. [7]

Krompirjev škrob je škrob, pridobljen na običajen način. Kot surovina za njegovo proizvodnjo se uporablja le krompir, za katerega je značilna precej visoka vsebnost škroba. Prav tako ima praškast videz bele ali rahlo kremne barve, ne vonja in ko se drgne, se delci rahlo zdrobijo.

Škrob iz gomoljev krompirja ima najvišji odstotek lepljivosti med vsemi drugimi vrstami (koruza, riž, fižol). Je kompleksen, a dobro prebavljen ogljikov hidrat.

2.2.1.2 Škrob

Škrobna živila so bila vedno pomemben del človeške prehrane. Tako ni presenetljivo, da so se že zgodaj v človeški zgodovini razvile tudi druge aplikacije tega, v izobilju prisotnega naravnega materiala. Med drugim obstajajo dokazi, da so že 4000 let pred našim štetjem škrob uporabljali za premaze papirusa.

Škrob je ogljikov hidrat, rastlinski rezervni polisaharid; večina višjih rastlin ga proizvaja in uporablja kot obliko shranjevanja (zalogo) energije. Shranjujejo ga znotraj celic, v obliki sferičnih granul, tako imenovanih škrobnih zrn. Glikozidna vez povezuje monomerne glukozne enote, ki gradijo amilozo in amilopektin, dve različni molekuli škroba. Amilopektina je v škrobnem zrnju več, in sicer od 70 do 90 %, amiloze pa od 10 do 30 %. Amiloza ni razvejana, medtem ko je amilopektin razvejan na vsakih 12–30 glukoznih ostankov. Prisotnost škroba dokažemo z jodovico; jod se veže v heliks, kar se odraža v modrem obarvanju. Največ komercialno dostopnega škroba je pridobljenega iz koruze (79 %), krompirja (9 %), pšenice (7 %), riža in ječmena. Te rastline vsebujejo velike količine škroba, navadno od 60 do 90 % suhe mase.

Škrob se v procesu kompostiranja hitro biološko razgradi v mnogih okoljih. Žilavost in vodoodpornost škroba sta sicer slabši od večine polimerov, pridobljenih iz nafte, zato se iščejo številne poti, kako to premostiti. Boljše karakteristike dosežemo, če se škrob meša z bolj vodoodpornimi polimeri ali če se ga kemično modificira.

Glavna sestavina škrobne plastike je škrob, katerega struktura je rahlo spremenjena (destruktuiran škrob). Škrob lahko destruktuiramo z energijo in toploto in tako popolnoma razbijemo kristalno strukturo. Šele destruktuirani škrob se obnaša kot termoplast (termoplasti so linearni in/ali malo razvejani polimeri, sposobni (večkratnega) zmečanja in preoblikovanja pri povišani temperaturi) in ga lahko obdelujemo kot tradicionalno plastiko; če ga uporabljamo v naravni obliki, je preobčutljiv na vlago.

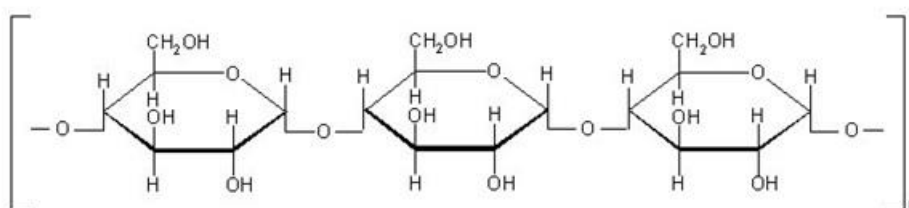
Termoplastični polimeri na osnovi škroba predstavljajo enega izmed razredov biorazgradljivih materialov, ki imajo največji kratkoročni potencial, ter omogočajo razvoj popolnoma razgradljivih izdelkov za specifične pogoje uporabe. Termoplastični škrobni kompoziti lahko dosežejo vsebnost škroba do 50 %.

Filmi na osnovi škroba, ki jih najdemo na tržišču, so v glavnem narejeni iz škroba, pomešanega s termoplastičnimi poliestri, z namenom pridobitve biorazgradljivega in kompostirnega proizvoda. Kadar se ti filmi uporabijo za proizvodnjo vrečk za recikliranje organskih odpadkov, embalažo in ovojnino, higienske proizvode in kmetijstvo, so lastnosti teh filmov podobne lastnostim LDPE. Destrukirani škrob, združen z drugimi sintetičnimi polimeri lahko zadovolji široke tržne potrebe. Trenutno je komercialno dostopnih kar nekaj proizvodov na osnovi škroba.

PROIZVODI NA OSNOVI ŠKROBA:

- Vodotopne penice kot distančniki pri zaščiti vsebine paketov in ostalih ekspanziranih materialov kot zamenjava za polistiren (stiropor);
- nakupovalne vrečke;
- vrečke za shranjevanje bioloških odpadkov;
- embalaža za hrano in ovojnine (na primer vrečke za sadje, zelenjavo, kruh – njihova pomembna prednost pred drugimi materiali je zračnost, kar izboljšuje pogoje shranjevanja teh živil);
- higienski proizvodi in kozmetika (plenice, vložki, zobotrepci, vatirane palčke ...).

[6]



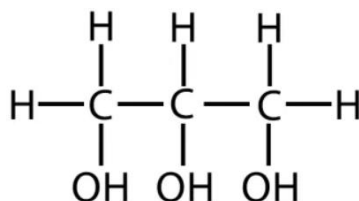
Slika 1: Skeletna formula molekule škroba

(Vir: <http://www2.arnes.si/~sspzkola/ogp.htm> (10. 2. 2021))

2.2.1.3 Glicerol

Glicerol, 1,2,3-propantriol ali propan-1,2,3-triol je kemijska spojina s formulo HOCH₂CH(OH)CH₂OH. Drugo ime zanj je glicerin. Uporabljajo ga v kozmetični industriji pri pripravi krem in mil, saj veže vodo, zato take izdelke označujejo kot hidratantne. V kemijski industriji je glicerol med drugim surovina za pripravo razstreliv. Glicerol ima gostoto 1,26 g/ml in je torej težji od vode. Pri sobni temperaturi je precej viskozna brezbarvna tekočina. Je sladkast in so ga v nekaterih primerih v preteklosti dodajali vinu, da bi dobilo bolj »žlahten« okus; to seveda ni dovoljeno.

Glicerol, na katerega se vežejo tri molekule maščobnih kislin – zaradi katerih je topen v vodi, je osnova spojin, ki so sestavine bioloških membran, trigliceridi (glicerol z vezanimi tremi molekulami maščobnih kislin) pa so olja in masti. [8]



Slika 2: Strukturna formula glicerola

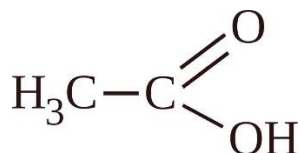
(Vir: <https://sensorweb.com.br/o-uso-do-glicerol-no-monitoramento-de-temperatura/> (10. 2. 2021))

2.2.1.4 Etanojska (ocetna) kislina

Etanojska (ocetna) kislina je tekočina ostrega vonja, z vodo se meša v vseh razmerjih ter spada med šibke kisline. Je najstarejša znana organska kislina, ki so jo odkrili pri kisanju vina. V naravi je zelo razširjena, nekaj je v obliki estrov, nekaj pa proste.

Kot kis jo je človek uporabljal že v davni preteklosti, kot brezvodno etanojsko kislino pa jo je leta 1700 prvi pripravil Stahl. Ker se strdi v ledu podobno maso že pri 16,7 °C, je dobila ime ledocet.

Pridobivajo jo z oksidacijo razredčenih raztopin etanola (vino, mošt) s pomočjo oecetnokislinskih bakterij (ocetnega kisanja), suho destilacijo lesa in sintetično iz etina ali acetilena. [9]



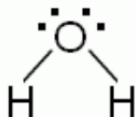
Slika 3: Racionalna formula etanojske (ocetne) kisline

(Vir: <https://sl.radiopachone.org/kis-in-ocetna-kislina-podobnosti-in-razlike-1088> (10. 2. 2021))

Kis, 9 % volumska raztopina ocetne kisline sprošča acetatne in vodikove ione v raztopini, kar je pomembno, ker ioni reagirajo s škrobnimi polimeri in jih lažje razgradijo. Ta motnja, ki je posledica motenj vode in ionizacije ocetne kisline, naredi nastalo snov bolj homogeno.

2.2.1.5 Voda

Voda je kemijska spojina in polarna molekula pri standardnih pogojih tekočina s kemijsko empirično formulo H₂O. Formula pove, da je ena molekula vode sestavljena iz dveh vodikovih in iz enega kisikovega atoma. Vodo najdemo skoraj povsod na Zemlji in je potrebna za vse znane oblike življenja. Okoli 70 % zemeljske površine je prekrito z vodo. [10]



Slika 4: Strukturna formula molekule vode

(Vir: <https://eucbeniki.sio.si/kemija8/941/index4.html> (10. 2. 2021))

2.2.2 Kemijske lastnosti bioplastike

Bioplastika je na videz lahko enaka in ima podobne lastnosti kot plastika, pridobljena iz fosilnih ali obnovljivih virov. Mnoge plastike pa so tudi biorazgradljive in jih je možno kompostirati.

Kemično je plastika sestavljena iz ogljikovih, vodikovih ter kisikovih atomov. Surova plastika je zelo nestabilna, krhka in hitro razpade, posebej takrat, če je izpostavljena delovanju bakterij in UV žarkom. Glavna težava je v kemikalijah, ki določajo fizične in kemične lastnosti plastik – ftalati. Toksini tega tipa med razgradnjo plastičnega materiala prehajajo v okolje, pri rastlinah se skladiščijo v celulozi, pri živalih pa v maščobnih celicah. Na ta način kemikalije prehajajo neposredno v prehranjevalno verigo. [11]

2.2.3 Mehanske lastnosti bioplastike

Plastika na osnovi škroba se lahko tvori po enakih postopkih kot komercialna plastika in daje podobno mehansko trdnost nekaterim poliolefinskim plastikam. Pokazalo se je, da pogoji obdelave bistveno vplivajo na strukturo polimera, ki sočasno vpliva na mehanske in fizikalne lastnosti nastale plastike. Uporaba modifikatorja na osnovi glicerola povzroči popolnoma trajnosten in biološko razgradljiv material, ki ga lahko tvorimo z ekstrahiranjem, stiskanjem, vakuumskim oblikovanjem in brizganjem. Najpomembneje je, da je dokazano, da je ta umetna masa okolju združljiva, da jo je mogoče reciklirati, biološko razgraditi in kompostirati.

Na mehanske lastnosti proizvedene bioplastike vplivajo različna razmerja uporabljenih surovin. Na proces izdelave pa vplivajo tudi različni fizikalni procesi, kot so količina dovedene toplotne energije (višina temperature) in intenziteta mešanja. [12]

3 METODE DELA IN LABORATORIJSKO DELO

3.1 Metode dela

Pri raziskovalnem delu sem si pomagal z naslednjimi metodami:

a) delo z literaturo

Študij strokovne literature. Iz različnih virov sem poiskal podatke, ki so mi koristili pri nadaljnjem praktičnem delu.

b) laboratorijsko delo

Vse poskuse sem opravil doma v kuhinji; dobljeni rezultati so mi pomagali potrditi ali ovreči že vnaprej zastavljene hipoteze. Vse meritve sem izvajal pri sobni temperaturi.

c) analiza rezultatov

Analiziral in preučil sem rezultate, pridobljene z laboratorijskim delom. Rezultate sem tudi analitično obdelal s programskim orodjem MS Excel in Word.

3.2 Laboratorijsko delo

Moje eksperimentalno delo je potekalo v več fazah.

V prvi fazi sem izvedel poskus z jodovico, saj sem hotel ugotoviti, ali imajo moje uporabljene surovine (krompir) res prisoten škrob.

Nato sem se lotil izolacije škroba iz različnih sort krompirja – uporabil sem 5 sort semenskega krompirja in za primerjavo še sladek krompir.

V naslednji fazi sem se lotil pridelave bioplastike iz vsake sorte krompirja posebej, s tem, da sem opravil po dva različna poskusa - kot spremenljivko sem vzel količino glicerola, kot konstanto pa količino vode, količino alkoholnega kisa ter količino usedline škroba.

V zaključni fazi sem še ugotavljal mehanske in kemične lastnosti pridobljene bioplastike.

3.2.1 Pripomočki in kemikalije

Za izvedbo laboratorijskega dela sem potreboval naslednje pripomočke:

- steklene čaše,
- merilne valje,
- urna stekelca,

- steklene ploščice,
- steklene kadičke,
- steklene palčke,
- epruvete,
- puhalko,
- stojalo za epruvete,
- nož za lupljenje krompirja,
- strgalo/ribež,
- cedilo,
- desko za rezanje,
- ročni sekljalnik,
- kovinsko posodo,
- metlico za mešanje,
- kovinsko žlico,
- plastične rokavice,
- tehtnico,
- kalkulator,
- pisalo,
- štoparico,
- kljunasto merilo,
- električni grelnik in
- prenosni računalnik.



Slika 5: Pripomočki in kemikalije

(Foto: Jaka Benko)

Za izvedbo laboratorijskega dela sem potreboval naslednje kemikalije:

- glicerol,
- etanojsko (ocetno) kislino – alkoholni kis,
- jodovico,
- tetraklorometan,
- etanol (96 %) in
- vodo.

3.2.2 Sorte uporabljenega krompirja

3.2.2.1 Semenski krompir Belmonda

Je zgodnja sorta, barva kože je svetlo rumena, barva mesa je rumena. Gomolji so okroglo ovalni, izenačeni. Sorta je primerna za kuhanje, pakiranje, solate in svežo uporabo. Vsebnost škroba je med 14–16 %.



Slika 6: Semenski krompir Belmonda

(Foto: Jaka Benko)

3.2.2.2 Semenski krompir La strada

Je srednje zgodnja sorta krompirja, z debelimi in gladkimi gomolji. Tudi v stresnih klimatskih razmerah daje zelo velik pridelek. Krompir je primeren za kuhanje, pečenje in prodajo na tržnici. Vsebnost škroba se giblje med 13,2 – 15,9 %.



Slika 7: Semenski krompir La strada

(Foto: Jaka Benko)

3.2.2.3 Semenski krompir Arrow

Je zelo zgodnja sorta, namenjena za pridelavo kvalitetnega krompirja z belim mesom, primerne za kuhanje in pečenje. Veliki, svetli, izenačeni gomolji podolgovato ovalne oblike, s plitvimi očesi in krem belim mesom. Vsebnost škroba je okoli 18 %.



Slika 8: Semenski krompir Arrow

(Foto: Jaka Benko)

3.2.2.4 Semenski krompir Kresnik

Je zelo zgodnja sorta krompirja z rumeno barvo kože in belo barvo mesa. Gomolji so številni, majhni, zaviti ter izrazito podolgovate oblike. Primeren je za svežo porabo – pečenje in solate; tradicionalna uporabna kot mlad pečen krompir, ki je zelo cenjen v Sloveniji. Vsebnost škroba je okoli 22 %.



Slika 9: Semenski krompir Kresnik

(Foto: Jaka Benko)

3.2.2.5 Semenski krompir Masai

Je srednje zgodnja do srednje pozna sorta, barva kožice je rdeča, barva mesa je rumena. Gomolji so ovalni, z lepo gladko kožico, pridelek je visok. Je kuharskega tipa, za kuhanje in pečenje. Vsebnost škroba je okoli 16 %.



Slika 10: Semenski krompir Masai

(Foto: Jaka Benko)

3.2.2.6 Sladki krompir

Ni krompir, spada v družino slakovk, zato je njegova vzgoja, od sadik do pravilnega spravila pridelkov, povsem drugačna kot pri navadnem krompirju. Odličen je v kulinariki. Skoraj vse vrste sladkega krompirja v primerjavi z navadnim krompirjem vsebujejo več ogljikovih hidratov, kalcija, železa in vlaknin. Imajo do 30 % škroba, 6 % sladkorja.



Slika 11: Sladki krompir

(Foto: Jaka Benko)

3.2.3 Dokaz škroba v krompirju

Da bi sintetiziral bioplastiko iz krompirja, sem najprej izvedel poskus, s katerim sem sploh ugotovil prisotnost škroba v posamezni sorti.

Vzel sem krompir, ga razpolovil ter na njega kanil kapljico jodovice. Tako sem naredil z vsako sorto posebej. Jodovica je raztopina joda in kalijevega jodida ter se uporablja za dokazovanje škroba v živilih. Škrob je ogljikov hidrat, ki se ob stiku z jodovico obarva temno modro.



Slika 12: Dokaz škroba v krompirju

(Foto: Sabina Krivec)

3.2.4 Ekstrakcija škroba iz različnih vrst krompirja

Za izolacijo škroba sem natehtal 300 g olupljenega krompirja posamezne sorte in uporabil 250 mL hladne vode.

Vsak krompir sem olupil in ga naribal na ribežu ter ga dal v večjo čašo, dodal 150 mL vode in dobro premešal. Ker sem želel dobiti kar največ izločenega škroba, sem zmes prelil v ročni sekljalnik ter dodal 100 mL vode. Dobljeno zmes sem natančno precedil skozi cedilo v čašo – stisnil, kar se da, da je bil izkoristek čim večji. Čašo z dobljeno raztopino sem pustil stati pol ure, da se je iz raztopine izločilo na dno čim več škroba.

Po 30 minutah sem z metodo dekantiranja odstranil odvečno vodo, na dnu pa je ostala usedlina škroba. Le-to sem stehal ter dobljene rezultate sprotno zapisoval v tabele.



Slika 13: Izolacija škroba iz različnih vrst krompirja

(Foto: Sabina Krivec)

3.2.5 Proces pridobivanja bioplastike

Priprave sem se lotil tako, da sem vzela kovinsko posodo, metlico za mešanje in kovinsko žlico. Od kemikalij pa sem uporabil glicerol, alkoholni kis in vodo.

Poskus sem izvajal 2-krat za vsako sorto krompirja posebej.

V kovinsko posodo sem dala 2 veliki žlici dobljene usedline škroba. V prvem poskusu sem uporabila 2 veliki žlici glicerola, v drugem poskusu pa samo 1. Količina vode je bila v obeh poskusih enaka – 7 velikih žlic, količina alkoholnega kisa pa v obeh poskusih 2 veliki žlici. Zmes sem mešal 2 minuti na najvišji stopnji indukcijskega kuhališča.

Izjemo sem naredil samo pri sladkem krompirju, saj sem dobil zelo malo usedline škroba (1 velika žlica), zato sem tu količine prilagodil.

Po končanem segrevanju sem dobljeno zmes prelil na steklena urna stekelca ali steklene ploščice. Pustil sem stati 48 ur, da se je nastala zmes strdila.



Slika 14: Proces pridobivanja bioplastike
(Foto: Sabina Krivec)

3.2.6 Merjenje kemijskih lastnosti bioplastike

Za ugotavljanje kemijskih lastnosti nastale bioplastike sem uporabil naslednje parametre:

- **topnost v vodi** [12]

Od vsake vrste nastale bioplastike sem odtrgal košček, ga dal v epruveto z vodo ter opazoval spremembe.

- **topnost v etanolu** [12]

Od vsake vrste nastale bioplastike sem odtrgal košček, ga dal v epruveto z etanolom ter opazoval spremembe.

- **topnost v tetraklorometanu** [12]

Od vsake vrste nastale bioplastike sem odtrgal košček, ga dal v epruveto s tetraklorometanom ter opazoval spremembe.

- **reakcija z jodovico** [12]

Vzel sem košček bioplastike posamezne sorte krompirja ter na vsakega kanil kapljico jodovice in opazoval spremembe.

- **gorljivost** [12]

Vzel sem košček bioplastike posamezne sorte krompirja, ga prižgal in opazoval spremembe.

- **barva plamena** [12]

Vzel sem košček bioplastike posamezne sorte krompirja, ga prižgal in opazoval barvo plamena.



Slika 15: Merjenje kemijskih lastnosti bioplastike

(Foto: Sabina Krivec)

3.2.7 Merjenje mehanskih lastnosti bioplastike

Za ugotavljanje mehanskih lastnosti nastale bioplastike sem uporabil naslednje parametre:

- **trdota** [12]

V roke sem vzel košček po košček nastale bioplastike, jo pričel upogibati, gnesti, opazovati...

- **barva** [12]

V roke sem vzel košček po košček nastale bioplastike in ugotavljal barvo nastale zmesi.

- **zadrževanje vode** [12]

Na nastalo bioplastiko sem kanil kapljico vode in ugotavljal, ali pronica v plastiko ali ostaja na njej.

- **stopnja skrčljivosti** [12]

Opazoval sem, ali se je nastala bioplastika med sušenjem spreminjala ...



Slika 16: Merjenje mehanskih lastnosti bioplastike

(Foto: Jaka Benko)

3.2.8 Razgradljivost bioplastike

Pridobljeno bioplastiko sem natrgal na približno enake koščke; pripravil sem si 6 enako velikih posodic ter dodal prst . V le – te sem vstavil koščke pridobljene bioplastike, pokril s prstjo in zalil z vodo ter postavil na notranjo okensko polico, kjer je bil omogočen dostop sonca. V mesecu februarju, marcu in aprilu 2021 sem opazoval spremembe na vzorcih vsakih 7 dni. Rezultate opazovanj sem sprotno zapisoval v tabelo.



Slika 17: Razgradljivost bioplastike - priprava vzorcev

(Foto: Sabina Krivec)

4 REZULTATI IN UGOTOVITVE

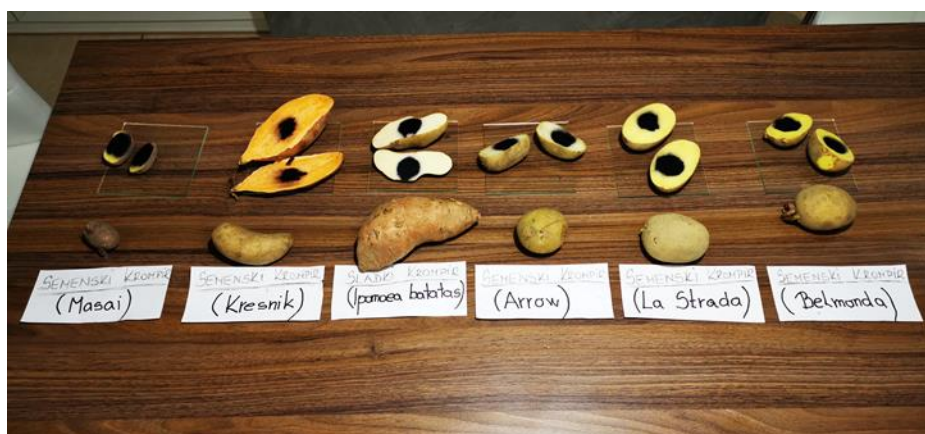
Vse dobljene rezultate in ugotovitve sem sprotno zapisoval v za to namenjene tabele.

4.1 Dokaz prisotnosti škroba

Sorta krompirja / Prisotnost škroba	Semenski krompir Belmonda	Semenski krompir La strada	Semenski krompir Arrow	Semenski krompir Kresnik	Semenski krompir Masai	Sladki krompir
Prisotnost škroba	DA	DA	DA	DA	DA	DA

Tabela 1: Dokaz prisotnosti škroba

Vse sorte krompirja in tudi sladki krompir so ob prisotnosti jodovice dali pozitiven rezultat. Izvedel sem test z jodovico, pri katerem sem kolobarje krompirjevega gomolja pokopal z jodovico. Temneje kot se je kolobar obarval, več škroba je bilo prisotnega. Razlik v vsebnosti škroba ni bilo moč opaziti, saj so bili vsi kolobarji enako močno temno modro obarvani.



Slika 18: Dokaz prisotnosti škroba

(Foto: Jaka Benko)

4.2 Količina nastale usedline škroba

Sorta krompirja	Teža nalupljenega krompirja	Količina dodane vode	Teža čaše	Teža čaše + nastale usedline	Teža nastale usedline - škroba	Izkoristek
Semenski krompir Belmonda	300,0 g	250 mL	285,4 g	314,2 g	28,8 g	9,6 %
Semenski krompir La strada	300,0 g	250 mL	289,2 g	303,6 g	14,4 g	4,8 %
Semenski krompir Arrow	300,0 g	250 mL	289,2 g	327,4 g	38,2 g	12,7 %
Semenski krompir Kresnik	300,0 g	250 mL	285,4 g	326,8 g	41,4 g	13,8 %
Semenski krompir Masai	300,0 g	250 mL	285,4 g	315,9 g	30,5 g	10,2 %
Sladki krompir	300,0 g	250 mL	289,2 g	296,4 g	7,2 g	2,4 %

Tabela 2: Količina nastale usedline škroba

Iz poskusa ugotavljam, da je pri istih pogojih (ista teža krompirja in ista količina vode) nastala različna količina škroba. Razlika je nastala verjetno zaradi tega, ker imajo različne sorte krompirja različne količine prisotnega škroba.

Najbolj izstopa zelo majhna količina usedline nastalega škroba pri sladkem krompirju, glede na to, da pa ima njegov gomolj najvišjo vrednost prisotnega škroba (glede na podatke iz literature nekje med 14,2 in 34 %). Po prebiranju literature sem ugotovil, da je za večje izločanje škroba iz gomolja sladkega krompirja potrebna višja temperatura – termična

obdelava. Sklepam, da je moj rezultat nizek v primerjavi z ostalimi zaradi uporabe hladne vode. Literatura navaja tudi to, da je količina škroba v sladkem krompirju odvisna od tega, ali je bil izdelek pobran v sušni ali deževni dobi, za kar pa sam nisem imel podatka.

Pri ostali sortah krompirja sem primerjal količino nastalega škroba in ugotovil, da se je največ škroba izločilo pri semenskemu krompirju sorte Kresnik, najmanj pa pri semenskemu krompirju sorte La strada. Primerjal sem rezultate vseh sort z njihovo dejansko vsebnostjo škroba in ugotovil, da se moji rezultati glede na odstotno zaporedje ujemajo z rezultati iz literature, čeprav je bil izločen delež škroba daleč od dejanskih vrednosti. Vsebnost škroba v odstotkih se je v mojih gomoljih krompirja gibala med 2,4 % in 13,8 %.

V literaturi sem zasledil, da krompir, namenjen kuhanju, vsebuje manjšo količino škroba (sorta La strada, sorta Belmonda in sorta Masai), krompir, namenjen peki, pa večjo vsebnost škroba (sorta Kresnik, sorta Arrow), kar se odraža tudi v mojih dobljenih rezultatih.

Tudi temperatura vpliva na hitrost polimerizacije; bolj sem segreval oziroma dovajal energijo v obliki toplote, hitreje so potekali fizikalni in kemijski procesi.



Slika 19: Ekstrakcija škroba

(Foto: Jaka Benko)

4.2.1 Meritve dobljenega škroba in izračun

Količino nastalega škroba sem ugotovil tako, da sem najprej stehal čašo, v katero sem kasneje prelijal nastalo raztopino ter po enačbi izračunal dejansko maso usedline, nato pa še izkoristek po enačbi za izračun izkoristka.

Enačba za izračun:

$$m(\text{nastala usedlina}) = m(\text{čaha} + \text{nastala usedlina}) - m(\text{čaha})$$

Enačba za izračun izkoristka:

$$\eta = m(\text{nastale usedline}) / m(\text{uporabljenega krompirja}) \times 100$$

Pri izolaciji sem ugotovil, da je izkoristek škroba precej majhen, saj je na postopek priprave vzorcev vplivalo veliko dejavnikov:

- pri lupljenju krompirja je nekaj krompirja bilo odrezanega,
- škrob se je izločal že med samim lupljenjem, strganjem in prenašanjem,
- količina izločenega škroba je povezana s časom namakanja v vodi; če bi namakanje trajalo dlje časa, bi se lahko izločila večja količina škroba,
- itn.

4.3 Količina nastale bioplastike

Pri nastanku usedline škroba ne moremo govoriti o dejanskih številkah, saj je bil škrob v obliki suspenzije in ni bil posušen. Odstopanja so nastala tudi zaradi prenašanja nastale bioplastike iz posode na stekelca.

Pri vzorcu *sladki krompir* sem moral uporabiti polovične vrednosti (količine kemikalij in čas segrevanja), saj je bila usedlina škroba premajhna za 2 veliki žlici, zato sem za izvedbo meritev uporabil le 1 veliko žlico.

4.3.1 Količina nastale bioplastike ob dodatku 2 žlic glicerola (poskus 1)

Sorta krompirja	Količina dodanega glicerola	Količina dodanega alkoholnega kisa	Količina dodane vode	Čas segrevanja
Semenski krompir Belmonda	2 veliki žlici	2 veliki žlici	7 velikih žlic	120 s
Semenski krompir La strada	2 veliki žlici	2 veliki žlici	7 velikih žlic	120 s
Semenski krompir Arrow	2 veliki žlici	2 veliki žlici	7 velikih žlic	120 s
Semenski krompir Kresnik	2 veliki žlici	2 veliki žlici	7 velikih žlic	120 s
Semenski krompir Masai	2 veliki žlici	2 veliki žlici	7 velikih žlic	120 s
Sladki krompir	1 velika žlica	1 velika žlica	3,5 velikih žlic vode	60 s

Tabela 3: Količina nastale bioplastike ob dodatku 2 žlic glicerola

Sorta krompirja	Teža stekelca	Teža stekelca + nastale bioplastike	Teža nastale bioplastike (mokre – takoj)	Teža nastale bioplastike (suhe – po 48 urah)
Semenski krompir Belmonda	229,1 g	268,4 g	38,1 g	35,4 g
Semenski krompir La strada	258,1 g	298,2 g	40,1 g	37,2 g
Semenski krompir Arrow	261,1 g	302,4 g	41,4 g	38,1 g
Semenski krompir Kresnik	255,3 g	295,0 g	39,7 g	36,7 g
Semenski krompir Masai	207,1 g	248,3 g	41,2 g	38,4 g
Sladki krompir	220,2 g	239,8 g	19,6 g	18,1 g

Tabela 4: Količina nastale BIOplastike ob dodatku 2 žlic glicerola

4.3.2 Količina nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola (poskus 2)

Sorta krompirja	Količina dodanega glicerola	Količina dodanega alkoholnega kisa	Količina dodane vode	Čas segrevanja
Semenski krompir Belmonda	1 velika žlica	2 veliki žlici	7 velikih žlic	120 s
Semenski krompir La strada	1 velika žlica	2 veliki žlici	7 velikih žlic	120 s
Semenski krompir Arrow	1 velika žlica	2 veliki žlici	7 velikih žlic	120 s
Semenski krompir Kresnik	1 velika žlica	2 veliki žlici	7 velikih žlic	120 s
Semenski krompir Masai	1 velika žlica	2 veliki žlici	7 velikih žlic	120 s
Sladki krompir	0,5 velike žlica	1 velika žlica	3,5 velikih žlic vode	60 s

Tabela 5: Količina nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola

Sorta krompirja	Teža stekelca	Teža stekelca + nastale bioplastike	Teža nastale bioplastike (mokre – takoj)	Teža nastale bioplastike (suhe – po 36 urah)
Semenski krompir Belmonda	107,3 g	142,7 g	35,4 g	33,7 g
Semenski krompir La strada	106,1 g	143,0 g	36,9 g	34,5 g
Semenski krompir Arrow	106,9 g	144,2 g	37,3 g	35,7 g
Semenski krompir Kresnik	106,3 g	142,7 g	36,4 g	34,1 g
Semenski krompir Masai	106,5 g	144,6 g	38,1 g	37,5 g
Sladki krompir	106,4 g	121,3 g	14,9 g	13,9 g

Tabela 6: Količina nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola

Količino nastale bioplastike iz različnih sort krompirja sem spremljal ob naslednji spremenljivki – za nastanek bioplastike sem uporabil različno količino glicerola in prišel do naslednjih ugotovitev:

- različna količina glicerola pri poskusu ni vplivala na količino nastale bioplastike, saj je glicerol samo »mehčalo« ter
- količina glicerola je imela vpliv na hitrost sušenja; vzorci iz poskusa z dodano 1 žlico glicerola so se hitreje posušili kot vzorci pri poskusu z dodanima 2 žlicama glicerola.



Slika 20: Proces pridobivanja bioplastike
(Foto: Jaka Benko)

4.3.3 Kemijske lastnosti nastale bioplastike

Pri ugotavljanju kemijskih lastnosti nastale bioplastike sem na vseh vzorcih ugotavljal topnost v vodi, topnost v etanolu, topnost v tetraklorometanu, reakcijo z jodovico, gorljivost ter opazoval barvo plamena.

Za določanje topnosti, reakcije z jodovico in gorljivosti sem uporabil kriterije iz tabele 7.

TOPNOST:	1 = topno	2 = delno topno	3 = netopno
REAKCIJA Z JODOVICO:	1 = da	2 = ne	
GORLJIVOST :	1 = gori	2 = kaplja	3 = ne gori

Tabela 7: Kriteriji za določanje topnosti, reakcije z jodovico in gorljivosti

4.3.3.1 Kemijske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 2 žlic glicerola (poskus 1)

Sorta krompirja / Kemijske lastnosti	Semenski krompir Belmonda	Semenski krompir La strada	Semenski krompir Arrow	Semenski krompir Kresnik	Semenski krompir Masai	Sladki krompir
Topnost v vodi	3	2	3	3	3	3
Topnost v etanolu	2	3	2	2	2	1
Topnost v triklorometanu	2	3	2	3	3	1
Reakcija z jodovico	1	1	1	1	1	1
Gorljivost	1	1	1	1	1	3
Barva plamena	Oranžno-moder	Oranžno-moder	Oranžno-moder	Oranžno-moder	Oranžno-moder	/

Tabela 8: Kemijske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 2 žlic glicerola

4.3.3.2 Ob dodatku 1 žlice glicerola (poskus 2)

Sorta krompirja / Kemijske lastnosti	Semenski krompir Belmonda	Semenski krompir La strada	Semenski krompir Arrow	Semenski krompir Kresnik	Semenski krompir Masai	Sladki krompir
Topnost v vodi	3	3	3	3	3	3
Topnost v etanolu	2	2	2	2	2	1
Topnost v triklorometanu	2	3	3	3	2	1
Reakcija z jodovico	1	1	1	1	1	1
Gorljivost	1	1	1	1	1	3
Barva plamena	Oranžen plamen	Oranžen plamen	Oranžen plamen	Oranžen plamen	Oranžen plamen	/

Tabela 9: Kemijske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola

Kemijske lastnosti nastale bioplastike iz različnih sort krompirja sem spremljal ob naslednji spremenljivki – za poskus sem uporabil nastalo bioplastiko z različno količino glicerola in ugotavljam, da različna količina glicerola pri poskusu v večji meri ni vplivala na kemijske lastnosti nastale bioplastike.

Na rezultat topnosti vplivajo komponente, iz katerih je bioplastika sintetizirana, saj se je v vsakem topilu obnašala drugače; iz poskusa ugotavljam, da je bila nastala bioplastika netopna v vodi. Po kratkem mešanju je pričela plastika nabrekati in delno razpadati. Sklepam, da če bi poskus pustil stati dlje časa, bi se vsa bioplastika razgradila - razpadla. Kar se tiče uporabnosti take bioplastike sklepam, da bi bila neuporabna, z okoljskega vidika pa zelo uporabna.

Pri poskusih topnosti bioplastike v etanolu sem ugotovil, da je bilo samo v primeru nastale bioplastike iz sladkega krompirja popolna topnost, pri ostalih pa delna topnost oziroma v primeru semenskega krompirja La strada topnosti ni bilo.

Etanol in škrob vsebujeta hidroksilno skupino. Vzrok, zakaj etanol počasi raztaplja škrob in posledično tudi sintetizirano bioplastiko, ki vsebuje krompirjev škrob, lahko sklepamo na podlagi podobnosti v sestavi oziroma zgradbi etanola in škroba – oba vsebujeta hidroksilno skupino.

Pri izvedbi poskusa bioplastike z jodovico, je reakcija dala v vseh primerih pozitivne rezultate – temno modro obarvanje.

Pri sežiganju plastike sem ugotovil, da je plastika gorela, razen v primeru sladkega krompirja, kjer ni prišlo do gorenja. Plamen, ki je nastal, je dajal oranžno-modro obarvanje.



Slika 21: Določanje kemijskih lastnosti nastale bioplastike

(Foto: Jaka Benko)

4.3.4 Mehanske lastnosti nastale bioplastike

Pri ugotavljanju mehanskih lastnosti nastale bioplastike sem na vseh vzorcih ugotavljal trdoto, barvo, zadrževanje vode, stopnjo in skrčenosti.

Za določanje trdote, barve, zadrževanja vode in stopnjo skrčenosti sem uporabil kriterije iz tabele 10.

TRDOTA:	1 = mazivno	2 = zelo mehko, upogljivo	3 = srednje trdo, drobljivo	4 = trdo, lomljivo	5 = zelo trdo, nelomljivo	
BARVA:	1 = brezbarvno	2 = rahlo bela obarvanost	3 = rahlo rumena obarvanost			
ZADRŽEVANJE VODE:	1 = zadrži vodo	2 = ne zadrži vode	3 = ne moremo določiti			
STOPNJA SKRČENOSTI:	0 = ni skrčenosti	1 = rahlo skrčena ob robovih	2 = rahlo skrčena v celoti	3 = skrčeno, izsušeno, vidno zmanjšanje volumna	4 = zelo skrčeno, zelo zmanjšan volumen, izsušenost, povečana trdota	5 = bioplastika je skrčena na zelo majhen volumen, je izsušena, trda

Tabela 10: Kriteriji za določanje trdote, barve, zadrževanja vode in stopnjo skrčenosti

4.3.4.1 Mehanske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 2 žlic glicerola (poskus 1)

Sorta krompirja/ Kemijske lastnosti	Semenski krompir Belmonda	Semenski krompir La strada	Semenski krompir Arrow	Semenski krompir Kresnik	Semenski krompir Masai	Sladki krompir
Trdota	2	2	3	3	2	1
Barva	2	2	2	2	2	1
Zadrževanje vode	1	1	1	1	1	3
Stopnja skrčenosti	2	2	3	3	3	0

Tabela 11: Mehanske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 2 žlic glicerola

4.3.4.2 Mehanske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola (poskus 2)

Sorta krompirja/ Kemijske lastnosti	Semenski krompir Belmonda	Semenski krompir La strada	Semenski krompir Arrow	Semenski krompir Kresnik	Semenski krompir Masai	Sladki krompir
Trdota	3	3	4	4	3	1
Barva	2	2	2	2	2	1
Zadrževanje vode	1	1	1	1	1	3
Stopnja skrčenosti	3	3	3	4	5	0

Tabela 12: Mehanske lastnosti nastale bioplastike ob dodatku 1 žlice glicerola

Mehanske lastnosti nastale bioplastike iz različnih sort krompirja sem spremljal ob naslednji spremenljivki – za poskus sem uporabil nastalo bioplastiko z različno količino glicerola in ugotavljam, da je različna količina glicerola pri poskusu vplivala na mehanske lastnosti nastale bioplastike.

Iz tabele ugotavljam, da je trdota nastale bioplastike odvisna od količine dodanega glicerola, saj je njegova naloga, da naredi nastali produkt bolj elastičen – manjša količina dodanega glicerola poveča trdnost nastali bioplastiki, večja količina pa omogoči boljšo gibljivost in upogljivost. Izjema je bil vzorec iz sladkega krompirja, saj je nastala bioplastika bila mazljiva. V primerjavi trdote nastalih vzorcev bioplastike med različnimi sortami krompirja ugotavljam, da so sorte z večjo količino škroba trše.

Kar se tiče obarvanosti nastale zmesi ugotavljam, da je večina nastale bioplastike rahlo belo obarvane, saj je škrob polisaharid bele barve. Izjema je spet vzorec iz sladkega krompirja, ki je že v osnovi izločil premalo škroba – zato je njegov produkt brezbarven. Obarvanost je odvisna tudi od stopnje mešanja med samim segrevanjem, saj stremimo k čimbolj homogeni strukturi celotne mešanice oziroma enakomernejši razporeditvi komponent v snovi.

Rezultat zadrževanje vode pri nastali bioplastiki je pričakovan, saj vse nastale bioplastike nekaj časa vodo zadržijo. Na rezultate v daljšem časovnem obdobju pa bi lahko predvidel glede na Tabelo 8 in Tabelo 9 – topnost v vodi.

Stopnjo skrčenosti sem ugotavljal preko 5 različnih parametrov in ugotavljam, da je nastala bioplastika z večjim dodatkom glicerola manj skrčena in izsušena, bioplastika z manjšo količino glicerola pa bolj izsušena, trda in ob robovih skrčena.



Slika 22: Določanje mehanskih lastnosti nastale bioplastike

(Foto: Jaka Benko)

4.3.5 Rezultati opazovanja razgradljivosti bioplastike

	0	1	2	3	4
IZGLED:	brez sprememb	mazivna	delno razpadla	razpadla v celoti	brez sledu

Tabela 13: Kriteriji za določanje izgleda razgradljivosti bioplastike

Sorta krompirja/ datum opazovanja	Semenski krompir Belmonda	Semenski krompir La strada	Semenski krompir Arrow	Semenski krompir Kresnik	Semenski krompir Masai	Sladki krompir
3. 2. 2021	0	0	0	0	0	0
10. 2. 2021	0	0	0	0	0	0
17. 2. 2021	0	0	0	0	0	0
24. 2. 2021	0	0	0	0	0	0
3. 3. 2021	0	0	0	0	0	0
10. 3. 2021	0	0	0	0	0	0
17. 3. 2021	0	0	0	0	0	0
24. 3. 2021	0	0	0	0	0	0
31. 3. 2021	0	0	0	0	0	1
6. 4. 2021	0	0	0	0	0	1
13. 4. 2021	1	0	0	0	0	1
20. 4. 2021	1	1	0	0	0	2
27. 4. 2021	1	1	0	0	0	2

Tabela 14: Rezultati opazovanja razgradljivosti bioplastike

Kose bioplastike sem vstavil v lončke s prstjo, katere sem vsak teden zalil z vodo zaradi stalne prisotnosti vlage. Tedensko sem opazoval spremembe in jih zapisoval v tabelo. Ugotovil sem, da so se spremembe v izgledu začele kazati najprej v primeru sladkega krompirja (po približno 2 mesecih) ter v primerih semenskega krompirja Belmonda in La strade v zadnjih dveh tednih. V ostalih primerih spremembe niso bile vidne.

4.3.6 Izdelava bioplastike Á la Jaka

Glede na primerjavo rezultatov dobljenih vzorcev bioplastike sem naredil še plastiko, ki sem jo poimenoval Á la Jaka; narejena je iz večje količine – 1 kg semenskega krompirja Kresnik. Krompir sem izbral na podlagi že dobljenih rezultatov, saj sem pri ekstrakciji iz te sorte dobil največjo količino škroba ter da je imela plastika, pridobljena iz njega, precej dobre uporabne lastnosti.

Iz 1 kg semenskega krompirja Kresnik sem po enakem postopku (kot pri vseh ostalih poskusih) ekstrahiral 74,3 gramov škroba. Razmerja količin dodanih surovin so drugačna kot pri prejšnjih poskusih, saj sem glede na ugotovitve prilagodil količine in posredno vplival na uporabne (mehanske) lastnosti.



Slika 23: Priprava bioplastike Á la Jaka

(Foto: Sabina Krivec)

Recept bioplastike Á la Jaka:

- 74,3 g škroba,
- 4 žlice glicerola in
- 4 žlice alkoholnega kisa.

Teža nastale bioplastike Á la Jaka iz 74,3 g škroba je bila 85,2 g in po mehanskih lastnostih mehka, upogljiva in raztegljiva. Obarvanost je bila bela oziroma rahlo rumenkasta ter na otip nelepljiva, debelina pa od 0,5 mm do slabih 3 mm.

Nosilne vrečke imajo debelino materiala v primeru nizekotlačnega polietilena (LDPE) od 0,030 do 0,060 mm ter pri visokotlačnem polietilenu (HDPE), ki je trši in precej močnejši in omogoča izdelavo tudi bistveno tanjših folij, celo do 0,006 mm. [17] V primeru uporabe modela ali stiskalnice bi jo lahko stanjšal in oblikoval v izdelek (npr. nosilno vrečko) in jo uporabljali vsakodnevno.

Iz tega lahko sklepam, da iz 1 kg semenskega krompirja Kresnik lahko proizvedem 85,2 g bioplastike Á la Jaka, in izdelam približno 29 nosilnih vrečk po 3 g oziroma 17 nosilnih vrečk po 5 g.



Slika 24: Velikost in barva dobljene bioplastike Á la Jaka

(Foto: Jaka Benko)



Slika 25: Upogljivost bioplastike Á la Jaka

(Foto: Sabina Krivec)

5 POTRDITEV HIPOTEZ

H1) Bioplastiko lahko izdelamo v domači kuhinji brez posebnih surovin, kemikalij in pripomočkov.

Bioplastiko lahko izdelamo v domači kuhinji s pomočjo krompirja, glicerola, alkoholnega kisa ter posode in pripomočkov, ki jo uporabljamo pri vsakdanji kuhi. To hipotezo lahko v celoti potrdim.

H2) Različne sorte krompirja vsebujejo različne količine škroba.

Pri izvedbi poskusov in ekstrakcije škroba iz gomoljev krompirja različnih sort sem ugotovil, da različne sorte vsebujejo različne količine škroba. Vsebnost ekstrahiranega škroba (v odstotkih) se je v mojih vzorcih gibala med 2,4 % in 13,8 %; največ škroba se je izločilo pri semenskemu krompirju sorte Kresnik, najmanj pa pri semenskemu krompirju sorte La strada. Na podlagi dobljenih rezultatov lahko to hipotezo potrdim.

H3) Krompir za kuhanje vsebuje manjši delež škroba kot krompir za peko.

V literaturi sem zasledil, da krompir, namenjen kuhanju, vsebuje manjšo količino škroba (sorta La strada, sorta Belmonda in sorta Masai), krompir, namenjen peki, pa večjo vsebnost škroba (sorta Kresnik, sorta Arrow); podobne rezultate sem dobil tudi pri laboratorijskem delu, zato lahko to hipotezo v celoti potrdim.

H4) Različna količina dodanega glicerola vpliva na kemijske in posledično na mehanske lastnosti nastale bioplastike.

Kemijske in mehanske lastnosti nastale bioplastike iz različnih sort krompirja sem spremljal ob naslednji spremenljivki – za poskus sem uporabil nastalo bioplastiko z različno količino glicerola. Ugotovil sem, da različna količina glicerola pri poskusu v večji meri ni vplivala na kemijske lastnosti nastale bioplastike, vpliv pa se je kazal pri mehanskih lastnostih: v trdoti in skrčenosti. Bioplastika z dodano večjo količino glicerola je bolj gibljiva in upogljiva ter manj skrčena in izsušena, bioplastika z manjšo količino glicerola pa trša, bolj izsušena ter ob robovih skrčena. Na podlagi dobljenih rezultatov lahko hipotezo v celoti potrdim.

H5) »Domača« bioplastika iz krompirja ima enake lastnosti in spekter uporabe kot plastika, pridobljena iz drugih virov (obnovljivih, fosilnih in mešanice obnovljivih ali fosilnih virov).

Na podlagi dobljenih rezultatov lahko trdim, da bioplastika, proizvedena ob dodatku večje količine glicerola, ni uporabna za izdelke širokega spektra uporabe, saj je mazljiva oziroma mehka in upogljiva. Bioplastika, proizvedena z manjšo količino glicerola, pa je delno uporabna, saj je v večji meri srednje trda oziroma v primeru sladkega krompirja še vedno mazljiva, zato lahko to hipotezo v celoti ovržem.

H6) Koščki »Domače« bioplastike bodo v prsti ob prisotnosti vode v času opazovanja v celoti razpadli v vsaj polovici vzorcev.

Glede na rezultate opazovanja vzorcev sem ugotovil, da so se spremembe v izgledu pokazale v 3 primerih; najprej v primeru sladkega krompirja (po približno 8-ih tednih), v primeru semenskega krompirja Belmonda po 10-ih tednih in semenskega krompirja La strade po 11-ih tednih. V nobenem primeru ni prišlo do popolnega razpada bioplastike, zato lahko to hipotezo v celoti ovržem.

6 ZAKLJUČEK

Že sama priprava na moje raziskovalno delo je predstavljala težavo, saj v knjižni, kot tudi internetni literaturi, ni natančno definiranih receptur, ki bi vodile do priprave »domače« bioplastike iz krompirja. Pri izvedbi eksperimentalnega dela sem se glede vrste uporabljenih sestavin ter količin le-teh odločil po lastni presoji, in rezultati, ki so pri tem nastali, so primerljivi z ostalimi rezultati, najdenimi na spletu.

Ugotavljam, da je moja, v kuhinji pridelana bioplastika iz krompirja, bistveno bolj prijazna okolju na račun njene topnosti v vodi.

Za izboljšanje kemijskih in mehanskih lastnosti tako pridobljene plastike bi bilo potrebno preučiti, katere komponente bi lahko še dodali; s spremembo razmerja dodanih komponent sem izdelal bioplastiko Á la Jaka, ki je imela še bolj uporabne lastnosti.

S pomočjo lončkov, prsti in vode sem skušal poustvariti pogoje, ki se pojavljajo v naravi ter vzorce 3 mesece opazoval ter popisoval spremembe; začetek razgradnje »domače« bioplastike iz krompirja je bil viden v polovici vzorcev.

Za natančnejše rezultate bi bilo potrebno podrobneje proučiti čas (daljše časovno obdobje) in pogoje za razgradnjo, kakor tudi medsebojne vplive na druge materiale ter obstojnost v kislinah, bazah, oljih in podobno, kar pa bo mogoče tema moje naslednje raziskovalne naloge.

7 LITERATURA

Knjižni viri:

- [2] Šprajcar M., Horvat. in Kržan A. (2012). Biopolimeri in bioplastika. Informacijsko-izobraževalno gradivo za profesorje in laborante kemije na osnovnih in srednjih šolah, str. 2.
- [3] Parker, S., Gradiva – plastika. Murska Sobota: Pomurska založba, 2004.
- [13] E. parlament, „Plastični odpadki in reciklaža v EU: dejstva in številke,“ Ljubljana, 2018.
- [14] E. parlament, „Parlament potrdil prepoved plastike za enkratno uporabo do leta 2021,“ Ljubljana, 2019.
- [15] Gao, W., Hundertmark, T., Simons, J. T., Wallach, J. in Witte, C.. „Plastics recycling: Using,“ *McKinsey & Company*, pp. 1-5, 2020.
- [16] Rameshkumar, S., Shaiju, P., O'Connor, K. in Babu P., R.. „Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, Challenges and Emerging Trends,“ *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, pp. 2-15, 2019.

Internetni viri:

- [1] <https://www.mojprihranek.si/izpostavljeno/zanimivosti/bioplastika-2del-definicija-in-pridobivanje/?cn-reloaded=1> (6. 11. 2020)
- [4] <https://www.ijert.org/research/bioplastics-from-organic-wasteIJERTCONV3IS23024.pdf> (članek , 2015) (7. 11. 2020)
- [5] <https://www.mojprihranek.si/izpostavljeno/zanimivosti/bioplastika-2del-definicija-in-pridobivanje/?cn-reloaded=1> (6. 11. 2020)
- [6] https://www.konopko.si/files/file/Bioplastika-skladna-z-naravo_gradivo-za-sole.pdf a (6. 11. 2020, 11.2. 2021)
- [7] <https://sl.wikipedia.org/wiki/Krompir> (10. 2. 2021)

- [8] <https://sl.wikipedia.org/wiki/Glicerol> (10. 2. 2021)
- [9] <http://www2.arnes.si/~morel/gradivabtc/etan.htm> (10. 2. 2021)
- [10] <https://www.mb-vodovod.si/oskrba-z-vodo/o-pitni-vodi/kaj-je-voda/> (10. 2. 2021)
- [11] <https://www.alfa-in-betta.com/443632725> (1. 4. 2021)
- [12] https://leicester.figshare.com/articles/thesis/Physical_and_Chemical_Investigations_of_Starch_Based_Bio-Plastics/10153928 (10. 2. 2021)
- [17] <https://www.proemba.si/pe-vrecke> (1. 4. 2021)