



MISKOLCI
EGYETEM
UNIVERSITY OF MISKOLC



MISKOLCI EGYETEM
ANYAG- ÉS VEGYÉSZMÉRNÖKI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI TANÁCS



TPS biodegradábilis kompozit degradációjának analízise

Készítette: Tóth Marcell János
I. évf. anyagmérnök BSc hallgató

Konzulens: Polyákné Kovács Annamária
tudományos segédmunkatárs, PhD hallgató
Miskolci Egyetem Anyag-és Vegyészmérnöki Kar

Miskolc
2024.

Konzulensi hozzájárulás

TDK dolgozat címe: TPS biodegradábilis kompozit degradációjának analízise

Szerző(k) neve: Tóth Marcell János

Első konzulens neve: Polyákné Kovács Annamária

Első konzulens beosztása: tudományos segédmunkatárs, PhD hallgató

Aláírással igazolom, hogy a fenti adatokkal megadott TDK dolgozatot/alkotást én vezetem. A szerző(k) által benyújtott tartalmi kivonatot átolvastam és jóváhagytam. Vállalom, hogy az elkészült dolgozatot a beadás előtt ugyanilyen alaposan átolvasom, és ha úgy ítélem meg, hogy az nem teljesíti a követelményeit, akkor a beadását nem támogatom.

Dátum: 2024.11.12.

konzulens aláírása:

Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet és tiszteletemet kifejezni mindazoknak, akik hozzájárultak ahhoz, hogy a dolgozatom elkészüljön.

A dolgozat elkészülésében elsősorban Polyákné Kovács Annamária, tudományos segédmunkatárs, PhD hallgató, Miskolci Egyetem Anyag- és Vegyészmérnöki Kar Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet segített, aki sok energiával és figyelemmel járult hozzá jelen dolgozatom létrejöttéhez.

Szeretném továbbá megköszönni a Miskolci Egyetem Anyag- és Vegyészmérnöki Kar Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézetnek, hogy a méréshez használt eszközöket biztosította.

„A KULTURÁLIS ÉS INNOVÁCIÓS MINISZTERIUM EGYETEMI KUTATÓI ÖSZTÖNDÍJ PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.”



Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	7
2. Biopolimerek bemutatása	9
2.1. Definíciók.....	9
2.2. A biopolimerek környezetvédelmi jelentősége	10
2.3. Biopolimerek alkalmazása napjainkban	13
2.4. Biopolimerek vizsgálata	13
2.5. Keményítő.....	14
3. Keményítő alapú biopolimerek vizsgálata természetes töltőanyagokkal	16
3.1. Felhasznált alapanyagok.....	16
3.2. Mintaelőkészítés folyamata	18
3.3. Mérési eredmények bemutatása.....	20
3.3.1. A minták tömeg- és alakváltozása	20
3.3.2. Fourier-transzformációs infravörös spektrométerrel történt mérések	26
4. Konklúzió, eredmények értékelése.....	35
5. Felhasznált jegyzékek	37
5.1 Ábrajegyzék	37
5.2 Táblázatjegyzék.....	38
5.3 Irodalomjegyzék	39

Absztrakt

Környezetvédelmi és hulladékgazdálkodási szempontból a biopolimerek kiemelt figyelmet kaptak az elmúlt években. A biopolimerek vagy megújuló forrásból származnak vagy pedig biológiai úton degradálnak vagy ezen mindkét tulajdonsággal rendelkeznek. Egyik legnagyobb előnyük a komposztálhatóság, a megújuló nyersanyagok használata és a lehetséges biokompatibilitás mellett. A biopolimerekkel kapcsolatos kutatások száma egyre nő, egyre több területen vizsgálják az alkalmazhatóságukat és a használatuk feltételeit. Növekvő tendencia figyelhető meg K+F területen környezetvédelmi szempontok és jogszabályi előírások miatt is. A biopolimerek jelentősége az iparban is elkezdett növekedni az új K+F eredményeknek köszönhetően.

A 2023. őszén készült, „Keményítő alapú biopolimerek alkalmazásának vizsgálata természetes töltőanyagokkal” című TDK-dolgozatomban keményítő alapú TPS polimerek, kávézacc és szalmarost keverékének előállítása, mechanikai tulajdonságainak vizsgálata (szakítószilárdsági vizsgálat, keménységmérés, UV fény hatása utáni keménységmérés) történt meg.

A vizsgált biopolimert mezőgazdasági területen, palánta cserepek alapanyagaként tervezzük a felhasználni, így csökkenthető a további hulladék keletkezése és kártevők ellen is védelmet biztosíthatnak az alkalmazott töltőanyagok. A biodegradábilis polimereknél az egyik fő szempont, hogy minél hamarabb lebomoljanak.

Jelen TDK dolgozatban bemutatott kísérleti program célja, tehát ezen témájú kutatás folytatása. A lebomló polimerkompozitok egyik fő mutatóját a bomlási folyamatot kezdem el vizsgálni különböző pH-jú közegekben (4 különböző vizes és 3 különböző földes közegekben) való reagálás révén 0-2 hónapos időtartam alatt. A degradációs folyamatot tömeg- és alakváltozás követésével és FT-IR méréssel elemeztük. Igazoltuk a biopolimer kompozit alkalmazhatóságát, mivel vizes közegekben 72h-nál bizonyított a bomlási folyamat. Sikeres kimutatnunk néhány kémiai kötés átalakulását karbonil és CH₂ csoportok, CH₃ esernyőrezgés abszorbancia változása révén.

Abstract

In terms of environmental protection and waste management, biopolymers have received special attention in recent years. Biopolymers either come from a renewable source or degrade biologically, or have both of these properties. One of its biggest advantages is compostability, the use of renewable raw materials and possible biocompatibility. The number of researches related to biopolymers is increasing, their applicability and conditions of use are being investigated in more and more areas. A growing trend can be observed in the R&D area due to environmental aspects and legal requirements. The importance of biopolymers also started to increase in industry thanks to new R&D results.

In my TDK thesis entitled "Investigation of the applicability of starch-based biopolymers with natural fillers" (prepared in the fall of 2023) production of mixture of starch-based TPS polymers, coffee grounds and straw fiber, and the examination of their mechanical properties (tensile strength testing, hardness measurement before and after UV) were carried out.

The investigated biopolymer is planned to be used in agricultural areas as a raw material for seedling pots, so the generation of additional waste can be reduced and the fillers used can also provide protection against pests. One of the main aspects of biodegradable polymers is that they degrade as quickly as possible.

The purpose of the experimental program presented in this TDK thesis is therefore to continue research on this topic. One of the main indicators of degradable polymer composites, I started to investigate the degradation process by reacting in different pH matrixes (4 different water and 3 different soil-based matrixes) during a period of 0-2 months. The degradation process was analyzed by following mass and shape changes and FT-IR measurements. We verified the applicability of the biopolymer composite, as the decomposition process was proven in an aqueous medium at 72h. We were able to detect the conversion of some chemical bonds through the change of absorbance of carbonyl and CH₂ groups, CH₃ umbrella vibration.

1. Bevezetés

Műanyagok használata a mindennapi életben nélkülözhetetlen, mert nagyon széles körben használják fel ezeket az anyagokat, pl. ipari és mezőgazdasági felhasználás, élelmiszerek csomagolása, háztartási eszközök stb. Az országok gazdasági fejlettségi szintjét a felhasznált műanyag mennyisége is jellemzi, mivel ez a két adat egyenesen arányos. Habár a műanyagok használata sok előnnyel jár, azonban a modern társadalomban egyre fontosabb a környezettudatos szemlélet és emiatt a műanyagok hátrányos tulajdonságai is napirendre kerültek. Egyrészt kőolajszármazékok, amely véges erőforrás, másrészt rövid a csomagolóanyagok életciklusa. Az újrafeldolgozás során egyre romló minőség miatt a többszöri újrahasznosítás is problémát jelent.

Biopolimerek alkalmazásával a fenti két hátrányos tulajdonság kiküszöbölhető, mivel a biopolimerek hatékonyan helyettesítik az egyszer használatos kőolaj alapú csomagolótermékeket, amelyeknél környezetvédelmi és gazdasági szempontokból az újrahasznosítás nehézkes vagy nem kivitelezhető.

A világ éves műanyagtermelése becslések szerint meghaladja a 480 millió tonnát, ebből a teljes termelés 40%-át a csomagolási ágazat teszi ki. A csomagolóanyagok nagy részét kőolajszármazékokból állítják elő, különösen a csomagolási szektor több, mint 50%-át kitevő egyszer használatos műanyagokat. Az egyszer használatos műanyagok élettartama nagyon rövid, néhány órától hetekig tart, így jelentős mennyiségű környezeti hulladékot okoznak. Becslések szerint évente 5 billió műanyag zacskót használnak fel világszerte, és a közelmúltban a COVID-19 világjárvány nagymértékben befolyásolta az egyszer használatos műanyagok gyártásának növekedését, különösen az éttermekből elvihető csomagolások terén.

A polietilén, a polipropilén, a polivinil-klorid, a poliészterek, a polisztirol és a poliamidok az egyszer használatos csomagolóiparban használt fő alapanyagok, mivel olcsóak és jó mechanikai, záró- és termikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezek többsége azonban nem lebomló és nem újrahasznosítható, valamint veszélyt jelentenek a környezetre, mivel használat után felhalmozódnak a szárazföldön és az óceánokban, továbbá aprózódás révén mikroműanyagok keletkeznek. Ez nagy fenyegetést jelent a globális ökoszisztémára, mivel megzavarja a tengeri és szárazföldi élőlények életét [1].

A környezet védelmének érdekében világszerte több szabályozás született.

Az ENSZ 70. közgyűlésén (New York, 2015. szeptember 25.) a 193 tagállam vezetői egyhangú döntéssel Agenda 2030 néven elfogadták az új fenntartható fejlődési keretrendszert (The 2030 Agenda for Sustainable Development). A globális programban 17 fenntartható fejlődési célt (Sustainable Development Goals, SDG) és 169 alcélt (eszközcélt) határoztak meg a hatékonyabb gazdasági, társadalmi és környezeti fejlődési és fejlesztési együttműködés érdekében. A 12. cél: „Fenntartható fogyasztási és termelési módok kialakítása” kifejti a hulladékképződés jelentős csökkentésére vonatkozó ajánlásokat [2].

Az Európai Unió szintén több jogszabályt fogadott el a környezet védelmének érdekében. Az Európai Unió célja, hogy Európa legyen a világ első klímasemleges kontinense. Az Európai Bizottság szakpolitikai keretet fogadott el a bioalapú műanyagok beszerzésére, címkézésére és használatára, valamint a biológiailag lebomló és komposztálható műanyagok használatára vonatkozóan. Ezt az Európai Zöld megállapodás (European Green Deal), a körforgásos gazdaságra vonatkozó cselekvési terv és a műanyagokra vonatkozó stratégia jelentette be 2019-ben [3].

A biológiailag lebomló műanyagok iránti kereslet várhatóan évente átlagosan kilenc százalékkal növekszik 2018 és 2023 között, ami 2023-ban közel 550000 tonna globális keresletet eredményez. Bár a piac növekedése ígéretes, a biológiailag lebomló polimerek piacának növekedése lassabb volt azokban a régiókban, ahol nem írták elő a használatukat, mint azokban a régiókban, amelyekben jogszabály szabályozta [4].

A körforgásos gazdaság később részletezett elvei is arra inspiráltak, hogy a csomagolások területén kezdjem el a kutatómunkát. Jelen dolgozatomban a biopolimerek egyre növekvő területéből szeretnék egy újszerű témát bemutatni, a tavalyi „Keményítő alapú biopolimerek alkalmazásának vizsgálata természetes töltőanyagokkal” című TDK-dolgozat és ezen témájú kutatásomat folytatva [5].

2. Biopolimerek bemutatása

2.1. Definíciók

Dolgozatomban a következő definíciókat fogjuk használni:

Polimerek: A polimerek olyan hosszúlancú vegyületek, amelyekben sok ezer elemi építőegység: monomer kötődik egymáshoz elsődleges kémiai kötéssel [6]. Olyan hosszúlancú vegyület (makromolekula) amelyben sok száz-ezer építőegység kapcsolódik össze egymással. Lehet természetes (pl. a keményítő, cellulóz, fehérje) vagy mesterséges (pl. a polietilén (PE), polipropilén (PP), poli(etilén-tereftalát) (PET), polivinil-klorid (PVC) vagy a poliamid (PA)).

Műanyagok: Mesterséges polimer (kőolajszármazékból, emberi közreműködéssel előállított), sok esetben adalékanyagokkal társítva. A műanyagok kiváló mérnöki alapanyagok, nélkülük elképzelhetetlen a modern kor emberének élete.

Biopolimerek: Olyan polimer, amely megújuló erőforrásból előállítható és/vagy biológiai úton lebontható, azaz komposztálva, vagy biotikus környezetbe helyezve a gombák, baktériumok vagy algák enzimatis bontó képességének hatására hónapok, esetleg néhány év alatt szemmel nem látható részekre (humusz, víz, szén-dioxid) bomlik és ezek a bomlástermékek nem szennyezik a környezetet vagy a komposztot [7].

Bioalapú műanyagok: az anyag vagy termék részben vagy teljes mértékben biomasszából készült, nem pedig fosszilis nyersanyagokból. Ez a biomassa lehet kukorica, cukornád vagy fa. Nem feltétlenül biológiailag lebomló vagy komposztálható.

Biológiailag lebontható műanyagok: A biológiai lebomlás olyan biokémiai folyamat, amely során az adott környezetben jelenlévő mikroorganizmusok átalakítják az anyagot vízzé, szén-dioxiddá, illetve biomasszává. A biológiai lebomlás folyamat az adott környezetben uralkodó körülményektől (pl. hőmérséklet, oltóanyag, páratartalom) az anyagminőségtől és annak alkalmazásától függ.

Komposztálható műanyagok: A biológiailag lebomló műanyagok egy része. A komposztálhatóság azt a tulajdonságot írja le, hogy ipari vagy otthoni komposztálási körülmények között biológiailag lebontható [8].

Bár mind a bioalapú, mind a biológiailag lebomló polimerek a biopolimer gyűjtőfogalomba tartoznak, van néhány alapvető különbség. A bioalapú polimereket részben vagy egészben megújuló biomassa-forrásokból állítják elő. A biológiailag lebomló polimerek olyan polimerek, amelyek az élő szervezetek hatására vízzé, szén-dioxiddá és biomasszává bomlanak [9].

2.2. A biopolimerek környezetvédelmi jelentősége

A Global Footprint Network adatai szerint az emberiség fogyasztása 2024. augusztus 1-jén lépte át azt a szintet, amit a Föld egy év alatt képes újratermelni, illetve elnyelni. 1970-ben még december 23-án értük el a túlfogyasztás határát. A világ átlagához képest a magyarországi adat még rosszabb, a fogyasztásunk ugyanis olyan mértékű, hogy ha mindenki úgy élne, mint mi, akkor kevesebb, mint 5 hónap alatt éltük volna fel a Föld egész éves erőforrásait, nálunk 2024. május 25-én jött el a túlfogyasztás napja (Overshoot Day). A túlfogyasztás számolásának egyik összetevője a hulladékok kezelése [10].

Az Európai Bizottság rendszeresen új uniós szintű szabályokat javasol a csomagolásokra vonatkozóan, hogy kezelje ezt a folyamatosan növekvő hulladékforrást és a fogyasztók frusztrációját. Természetesen a környezetvédelemre vonatkozó fenntarthatósági célok nem változtak, de az irányok és a megközelítési módok lényegesen módosultak az elmúlt egy évben, ahogyan azt az alábbi rövid összefoglaló is mutatja.

2023. december: A csomagolásról és a csomagolási hulladékról szóló irányelv

A jelenlegi uniós irányelvet (94/62/EK) először 1994-ben fogadták el, majd többször felülvizsgálták. 2025. december 31-ig az összes csomagolási hulladék legalább 65%-át kell újrahasznosítani, ami 2030. december 31-ig 70%-ra növekszik. Műanyagok esetén 50 %, majd 55 % az elérendő újrafeldolgozási célkitűzés. Emellett a csomagoláshoz nagy mennyiségű primer anyagot használnak fel (az Unióban felhasznált műanyagok 40 %-a és a felhasznált papír 50 %-a csomagolás céljából kerül felhasználásra), és az a települési szilárd hulladék 36 %-át teszi ki. A Tanács a 2023. december 18-i ülésén jóváhagyott egy újabb módosítási javaslatot.

„Az európai lakosság körében 2021-ben egy főre vetítve 190 kilogrammnyi csomagolási hulladék keletkezett. Ez a számadat pedig 2030-ra akár 20%-kal is nőhet, ha a helyzet változatlan marad. Ezt meg kell akadályoznunk. A mai általános megközelítés erős jelzésértékkel bír: az EU elkötelezett a csomagolási hulladék mennyiségének csökkentése és keletkezésének megelőzése mellett, bármi legyen is a hulladékforrás. Ez a rendelet döntő jelentőségű a körforgásos gazdaság és a klímasemleges Európa felé vezető utunkon.” mondta Teresa Ribera Rodríguez, Spanyolország harmadik miniszterelnök-helyettese, az ökológiai átállásért és a demográfiai kihívások kezeléséért felelős minisztere.

A javaslat a csomagolás teljes életciklusára kiterjed. Követelményeket állapít meg annak biztosítására, hogy a csomagolás biztonságos és fenntartható legyen, előírva, hogy minden csomagolást újrafeldolgozhatónak kell lennie [11].

2024. február: Antwerpeni Nyilatkozat

Az Európai Ipari megállapodásra vonatkozó Antwerpeni Nyilatkozatot (The Antwerp Declaration for a European Industrial Deal) 2024. február 20-án írták alá az antwerpeni Európai Ipari Csúcstalálkozón (European Industry Summit) résztvevő nagyvállalatok és szakmai szövetségek vezetői.

Az Unió Ipari megállapodásnak (EU Industrial Deal) a tágabb európai stratégiai menetrendbe való integrálása, a Zöld megállapodás kiegészítése, a jogszabályok ésszerűsítése és az állami támogatási keretrendszer egyszerűsítése az elérendő cél. Egy versenyképes és rugalmas EU kulcsfontosságú a folyamatosan változó geopolitikai környezetben. Az európai Ipari megállapodáson alapuló versenyképes európai ipar elengedhetetlen feltétele az EU Zöld megállapodás sikeres megvalósításának. A Nyilatkozat egyik pontja a körkörös gazdaság termékei iránti kereslet növelését is kéri az EU Bizottságtól és a tagállamok kormányaitól [12].

2024. április: Letta jelentés

Enrico Letta korábbi olasz kormányfő 2024. április 17-én tette közzé „Több, mint piac” (Much more than a market) című jelentését az egységes piac jövőjéről. A dokumentum betekintést nyújt az Európai Unió gazdaságpolitikai és stratégiai jövőbeli elképzeléseibe, valamint átfogó menetrendet nyújt az egységes piac jövőjéről.

Az EU belső piac megerősítéséhez figyelembe kell venni a zöld és digitális átállást, a fenntarthatóságot és a kohéziós politikát. Jövőképet kell adni az egységes piac számára, garantálni az EU nyílt stratégiai autonómiáját. Jövőálló szabályozási keretrendszerre van szükség. A leglényegesebb témákban teljes harmonizációra van szükség. Csökkenteni kell az adminisztratív és jelentéstételi kötelezettségeket. Javítani kell a termelékenységet és innovációt. Versenyképes iparra van szükség, erős gyártóbázissal.

A körkörös gazdaságban a magas termék- és anyagérték fenntartás meghosszabbított élettartammal lehetséges és ki kell küszöbölni a szükségtelen anyaghasználatot. Az anyagok felhasználása során a hatékonyságot és innovációt hangsúlyozza mind a gyártási, mind a szolgáltatási szektorban. EU szabályozási szinten kell előmozdítani a hulladékok másodlagos nyersanyagként való használatát [13].

2024. szeptember: Draghi jelentés

Mario Draghi volt olasz miniszterelnök és az Európai Központi Bank (EKB) korábbi elnöke az EU versenyképesség jövőjéről az EU Parlament 2024. szeptember 17-i ülésén számolt be Strasbourgban.

A Draghi jelentés részletesen tárgyalja az EU versenyképességi kihívásait, és számos ajánlást fogalmaz meg. Az uniós termelékenység lassabban növekszik, mint a versenytársaké, ezért a jelenlegi szabályozásokat újra kell gondolni. Az Európai Zöld Megállapodás, mint kezdeményezés politikai értelme megkérdőjeleződik, ha a dekarbonizáció Európa iparosodásának visszaeséséhez vezet, valójában az ilyen munkahelyeket más, EU-n kívüli országokba helyezzzük át. A zöld átállás miatt nem csökkenhet versenyképesség. Az ipari szereplőket az ellátási lánc és a körforgás hatékonysága érdekében jobban össze kell kötni, pl. más iparágak melléktermékeinek felhasználása termékek előállításához.

Mivel a gumi és a műanyagok szénalapú termékek, az iparág zöld átállási célja nem a dekarbonizáció, hanem csökkenteni kell a fosszilis tüzelőanyagoktól való függőséget. 2022-ben az európai műanyaggyártás 80%-a még mindig fosszilis alapú volt, míg csak 20% volt bioalapú vagy újrahasznosított anyag [14].

Az élelmiszer- és mezőgazdasági csomagolóipar jelentős mértékben hozzájárul a műanyag hulladék keletkezéséhez. A fosszilis tüzelőanyagból származó műanyagok életciklusuk végén gyakran káros hatással vannak a természeti környezetre, beleértve a mikroműanyag-szennyezés kialakulását és az üvegházhatású gázok kibocsátásának növekedését. A mikroműanyag expozíció hosszú távú egészségügyi hatásait már folyamatosan kutatják, és a közelmúltban mikroműanyagokat mutattak ki emberi vérmintákban, az emberi méhlepényben, ami egészségügyi aggályokat vet fel.

Ezért alternatív csomagolóanyagokra van szükség ezen negatív hatások leküzdésére és a műanyagok nem fenntartható használatának csökkentésére. A hagyományos fosszilis tüzelőanyag-alapú műanyagok gyakran ideális tulajdonságokkal rendelkeznek ahhoz, hogy megvédjék az élelmiszereket azon környezeti körülményektől, amelyek elősegítik az élelmiszer lebomlását. Ezért a bioműanyagoknak ugyanolyan vagy jobb mechanikai és zárótulajdonságokkal kell rendelkezniük, hogy helyettesítsék és felülmúlják a hagyományos műanyagokat [15].

A körkörös gazdaság koncepciója folyamatosan fejlődik. A körforgásos gazdaság minimalizálja az erőforrások, hulladékok, kibocsátások és az energia elszívargását. A bioanyagok népszerű csomagolóanyagok a csomagolástervezők számára a körkörös gazdaság érdekében. Az élelmiszer-hulladékból származó nyersanyagot csomagolásra alkalmas formává dolgozzák fel, majd újra feldolgozzák, hogy visszakerülhessen a természetbe, és a fogyasztói felhasználás után újra alapanyag legyen [16].

2.3. Biopolimerek alkalmazása napjainkban

A biopolimerek széleskörű alkalmazását két jellemző példán keresztül szeretném bemutatni.

Biopolimer kompozitok fejlesztése mezőgazdasági biomassza hulladékból

Évről évre óriási mennyiségű mezőgazdasági hulladék keletkezik, ami gazdasági és környezetvédelmi szempontból is jelentős kérdés. Ezek a hulladékok a körforgásos gazdaság elveinek megfelelően másodnyersanyagként hasznosíthatók értéknövelt termékek előállítására.

A mezőgazdasági maradványok és hulladékok, mint például a fapor, cukornádszár és cirokszár, rizshéj és a gyümölcsök és zöldségek egyéb nem ehető részei fenntartható módon felhasználhatók biopolimerek (cellulóz és keményítő) előállítására. Biokompozitok alkalmazása az építőiparban és a háztartásokban: híd lencsázal szerkezeti tömbből len biokompozit kapaszkodóval, biokompozit alapú konyhai eszközök, épületelemek (tetőpanel és falpanel), biokompozitból készült szék, stb [17].

Biopolimerek élelmiszer-csomagolásokban

A cellulóz, a keményítő, a kitozán, a politejsav és a polihidroxialkanoátok ígéretes alternatívák a hagyományos műanyagokkal szemben az élelmiszer-csomagolásban. Azonban ezeknek a biopolimereknek az élelmiszer-csomagolóiparban való kereskedelmi méretű alkalmazása korlátozott az alacsony teljesítményük és feldolgozási jellemzőik, valamint a magas előállítási költségük miatt. A nanotöltőanyagok polimer mátrixba való bejuttatása javíthatja a biopolimerek termikus, mechanikai és záró tulajdonságait. A biopolimerek blendelése újabb, hasznos tulajdonságú anyagok előállításának lehetőségét is kínálja [18].

2.4. Biopolimerek vizsgálata

A hagyományos műanyagok bioműanyagokkal történő sikeres helyettesítése megköveteli a bioalapú anyagok alapos vizsgálatát, hogy meghatározzák fizikai, optikai és mechanikai tulajdonságaikat. A bioműanyagok jó vízzoldhatósága problémát okozhat egyes vízzáró csomagolásoknál. A vízben való oldhatóság viszont megkönnyíti az anyag ártalmatlanítását. Továbbá, a bioműanyagok biológiai lebonthatóságát is meg kell vizsgálni, hogy mérhető környezeti előnyt jelentsenek a hagyományos műanyagokhoz képest.

A biológiai lebonthatóság meghatározása nem egyértelmű az irodalomban. A REACH Rendelet (1907/2006/EK) szerint a lebonthatóság az anyag vagy a keverékben lévő megfelelő anyagok azon képessége, hogy a környezetben biológiai úton vagy más módon, például oxidáció vagy hidrolízis útján lebomoljanak [19].

A CLP Rendelet (1272/2008/EK) szerint a gyorsan lebomló anyagok gyorsan eltávolíthatók a környezetből. A gyors lebomlás demonstrálásának egyik módszere, ha a lebomlást valóság-hű környezeti feltételek mellett demonstrálják [20].

A biológiai lebonthatóságnak nincs egyetlen elismert definíciója, és sok olyan műanyag, amelyet biológiailag lebonthatónak neveznek, évekbe telik, mire teljesen lebomlik, vagy akár mikroműanyag szennyezéssé szétesik. A biológiai lebonthatóság egy folyamatot határoz meg, és nem egy meghatározott időkeretet vagy körülményeket. A biológiai lebomlási teszteknek vannak ismert szabványai; azonban ezek viszonylag általánosak, mint például a minimális és maximális inkubálási idő meghatározása. A polimerek biológiai lebonthatósága több tényezőtől függ: a polimer láncossza vagy molekulatömege, a kémiai képlet összetettsége és a polimer kristályossága. Egy anyag biológiai lebonthatósága attól is függ, hogy milyen környezeti feltételek mellett megy végbe a lebomlás az adott környezetben elérhető mikroorganizmusok hatásának köszönhetően. Emiatt a bioműanyag környezeti sorsának vizsgálata során figyelembe kell venni azokat a sajátos körülményeket, amelyeknek ki lesz téve [15].

2.5. Keményítő

A bioalapú műanyagokat megújuló erőforrásokból állítják elő, és biológiailag lebonthatók. A bioalapú műanyagok előállításának egyik megközelítése a természetes bioalapú műanyagok (cellulóz és keményítő) közvetlen felhasználása részleges módosításokkal. A növényekből szintetizált biológiailag lebomló polimer a keményítő, amely szemcsékként halmozódik fel a növényi sejtekben, és ezek a szemcsék kristályos és amorf régiókkal is rendelkeznek, amilózból és amilopektinből állnak. A keményítő biopolimereket nagyrészt csomagolási alkalmazásokban használják, és bőségesen rendelkezésre állnak, évente megújuló növényi forrásokból, pl. burgonya, kukorica, rizs, búza, tápióka, stb.

A keményítő alapú polimerek hatékonyan használhatók, mivel könnyen keverhetők és kompozit anyagok gyárthatóak belőle. A keményítő esetében zselatinizálást végeznek, a kristályszerkezetet roncsolják a feldolgozhatóság javítása érdekében, és ezt a típusú keményítőt termopolimer keményítőnek (TPS) nevezik.

A keményítő alapú kompozit olcsó a többi biológiailag lebomló polimerhez képest. Jelenleg a TPS foglalja el a legnagyobb részesedést a globális biopolimerek piacán, mivel széles körben alkalmas különféle területeken, mint például a csomagolóipar és a mezőgazdaság [21].

A keményítő monomer egysége a szőlőcukor. A szőlőcukor molekulák glikozidos kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A keményítő alapegységei az amilopektin és az amilóz poliglükánjai, amelyek elágazó láncú α -1,6 kötésekből és egyenes láncú α -1,4-glükózid kötésekből áll.

A keményítőláncokon található -OH funkciós csoportok magas fokú hidrofilitást és könnyű módosítást tesznek lehetővé észterezési és éterezési eljárásokkal, hogy javítsák tulajdonságait, valamint növeljék a különböző területeken való alkalmazását. Továbbá hő hatására zselatinizálódik, a nagyfokú kristályosság, a mérsékelt duzzadási arány jellemzi.

Az adalék a polimer kompozit készítésben egy általános kifejezés, amelyet a biopolimer mátrixhoz adott anyagokat jelent. A szerves adalékanyagok többnyire természetes rostoknak nevezett növényekből származnak (len, kender, juta, kókuszrost stb.) A természetes szálak kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, ha biokompozitokban erősítőként használják [22].

A nanoanyagok felhasználása jelentős a keményítőmátrix megerősítése során. A keményítő és a töltőanyagok közötti jó tapadás elengedhetetlen a tulajdonságok javításához. Míg a keményítő bőségesen hozzáférhető és sokoldalúan felhasználható, jó vízzoldhatósága és törékenysége negatívan befolyásolja filmképző képességét. A keményítő termikus és mechanikai tulajdonságai természetes töltőanyagok beépítésével javíthatók, így a biokompozitokban kiemelkedő tulajdonságok érhetők el. A különböző mezőgazdasági forrásokból nyert rostok alkalmasak különböző biológiai eredetű kompozitok előállítására, és viszonylag alacsony költségük miatt egyre nő az ipari igény is [23].

3. Keményítő alapú biopolimerek vizsgálata természetes töltőanyagokkal

3.1. Felhasznált alapanyagok

Termoplasztikus keményítő:

PT Intera Lestari Polimer indonéz cég ENVIPLAST® WS márkájú TPS terméke [24].

Biológiai alapú, biológiailag lebomló polimer vegyület, maniókából készült.

Főbb tulajdonságai:

- Sűrűség: 1,27-1,32 g/cm³
- Szakítószilárdság: 12-18 MPa
- Szakadási nyúlás: 225-300 %
- Felületi ellenállás: $3 \times 10^7 - 10^{10}$ Ohm²
- Feldolgozási hőmérséklet: 150-170 °C
- Nem tartalmaz PE / PP / PET / PS-t.
- Film minőségű, fóliák és zacskók céljára tervezték.
- Érzékeny a nedvességre.
- Újra felhasználható.
- Biológiailag lebomlik a természetben.
- Használat után komposztálható.

Kávézacc: Kiskereskedelmi forgalomban kapható kávé főzése után maradt kávézacc. A kávézacc kiváló hatással van a savas közeget kedvelő növényekre, hiszen remek nitrogénforrás, javítja a talajban lévő hasznos mikroorganizmusok szaporodását.

Szalma: Mezőgazdasági területről származó gabona szalmája. A szalmarost egyfajta erősítőként funkcionál a kompozitban javítva a feldolgozás során a szerkezetet.

Közegek: Három különböző föld típust és négy különböző vizes közeget (ebből három tápoldattal kezelve) használtunk vizsgálati közegként. A közegek főbb jellemzőit az alábbi táblázatokban foglaltuk össze, felhasználva a kereskedelmi forgalomban kapható termékek (tápoldatok és virágföldek) biztonsági adatlapjain vagy termékismertetőin és címkéin levő információkat [25], [26], [27] és [28].

1. táblázat Vizes közegek alapanyagainak jellemzői

(Forrás: A szerző saját táblázata)

Megnevezés	Csapvíz	Fito Orchidea önadagolós tápoldat	Fito önadagolós tápoldat minden növényhez	Sandis citrus tápoldat mediterrán növényekhez
Gyártó/forgalmazó	MIVÍZ Miskolci Vízmű Kft.	Brands and More Hungary Kft.	Brands and More Hungary Kft.	Terra-Tőzeg Tőzefeldolgozó Kft.
Összetétel	ivóvíz	műtrágyák, EDTA kelátképző, víz	műtrágyák, EDTA kelátképző, víz	műtrágyák, mikroelemek, víz

2. táblázat Vizes közegek jellemzői

(Forrás: A szerző saját táblázata)

Közeg jelölése	W	BW	AW	AWC
Összetétel	Csapvíz	32 ml Fito Orchidea 100 ml csapvíz	32 ml Fito minden növényhez 100 ml csapvíz	32 ml Sandis citrus 100 ml csapvíz
pH	7,2	8	6	5
Szín	színtelen	kék	zöld	sárga

3. táblázat Földes közegek jellemzői

(Forrás: A szerző saját táblázata)

Közeg jelölése	S	AS	BS
Márkanév	föld	Sandis orchideaföld	Garri virágföld gyógy- és fűszernövényekhez
Gyártó/forgalmazó	Miskolci Egyetem park	Terra-Tőzeg Tőzefeldolgozó Kft.	Garri Kft
Összetétel	föld	natúr tőzeg, fenyőkéreg apríték, adalékanyagok keveréke	virágföld
pH	5,5	5,5	7,2

4. táblázat Minták jelölése

(Forrás: A szerző saját táblázata)

Jelölés	Minta	Jelölés	Közeg
TPS	TPS	W	víz
TPSK	TPS+ 10% kávé	S	föld
TPSS	TPS+ 10% szalma	A	savas
R	referencia TPS (kezeletlen)	B	bázikus
M	minta	C	citrus oldat

5. táblázat Kezelési időtartam jelölése

(Forrás: A szerző saját táblázata)

Jelölés	1	2	3	4	5
Kezelési időtartam	72 h	1 hét	2 hét	1 hónap	2 hónap

3.2. Mintaelőkészítés folyamata

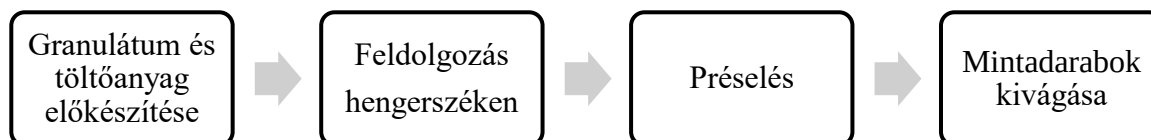
A TPS granulátumot az ME-AVK Polimertechnológiai Intézetében található kemencében 3 napig 60 °C-on szárítottuk, mivel a granulátum víztartalma nagymértékben negatívan befolyásolja a megmunkálhatóságot a lehető legkisebb nedvességtartalmat szeretnénk volna elérni. Ezt követően megőröltük a töltőanyagokat és a szemcseméretet 160 µm alattira állítottuk be frakcionálással. A kávézaccot szárítószekrényben 55 °C-on 1 napig, a szalmát 60 °C-on két óráig szárítottuk felhasználás előtt.

Három mintát készítettünk: 100% TPS, 90% TPS és 10 % kávézacc, 90% TPS és 10 % szalma.



1. ábra TPS, kávézacc (előkészítés előtt és után) és szalma (előkészítés előtt és után)

(Forrás: A szerző saját képe)



2. ábra Mintaelőkészítés lépései

(Forrás: A szerző saját ábrája)

Hengerezéken hengereltük a mintákat 90 °C-on, majd 2,7 mm vastagságúra préseltük.

A szabványnak megfelelően, CEAST típusú mintakivágóval vágtuk ki a mintadarabokat.



3. ábra Minták hengerlése

(Forrás: A szerző saját képe)

Körülmények: A kísérleteket szobahőmérsékleten végeztük el.

A föld mintákat 2 naponta kb. 15-20 ml csapvízzel öntöztük, és az ablak közelében helyeztük el, hogy kapjon természetes fényt.



4. ábra Minták a vizes és földes közegekben

(Forrás: A szerző saját képe)

3.3. Mérési eredmények bemutatása

A tavalyi TDK-dolgozatomban a minták előkészítése után szakítószilárdsági vizsgálatot és Shore D keménységmérést végeztem el. A feldolgozás laboratóriumi körülmények között problémamentes volt, mivel a komponensek összeférhetőek voltak egymással, ami az egyik legfontosabb feltétele azon túl, hogy a felhasználás során kitett mechanikai és kémiai hatásoknak ellen álljon az előállított kompozit. A minták keménységét UV-fény hatása után is megmértem, mivel szabadtéri alkalmazást tervezünk. Az éghajlati tényezők közül jelentős befolyásoló tényező a napsugárzás UV spektruma. Ez okozza a legnagyobb károsodást a polimerek esetében degradáció lejátszódása miatt [29].

Megállapíthatjuk, hogy az eredetileg keménység javítása céljából hozzáadott töltőanyagok közül csak a kávézacc esetén tapasztaltunk pozitív változást, míg a szalmatörök esetén a várakozással ellentétben a keménység jelentősen csökkent UV hatására. Minden töltet esetében ultrabolya fény után felkeményedtek a minták. A szakítószilárdsági értékekből megfigyelhető, hogy csak a kávézaccal töltött minta esetében értük el a referencia értékeket.

3.3.1. A minták tömeg- és alakváltozása

A minták tömegváltozását Ohaus Adventurer Pro típusú analitikai mérleggel, az alakváltozást, az átmérő változását pedig WORKZONE ANS-16-039 típusú digitális tolómérővel mértem. Minden mintáról fotókat készítettünk.

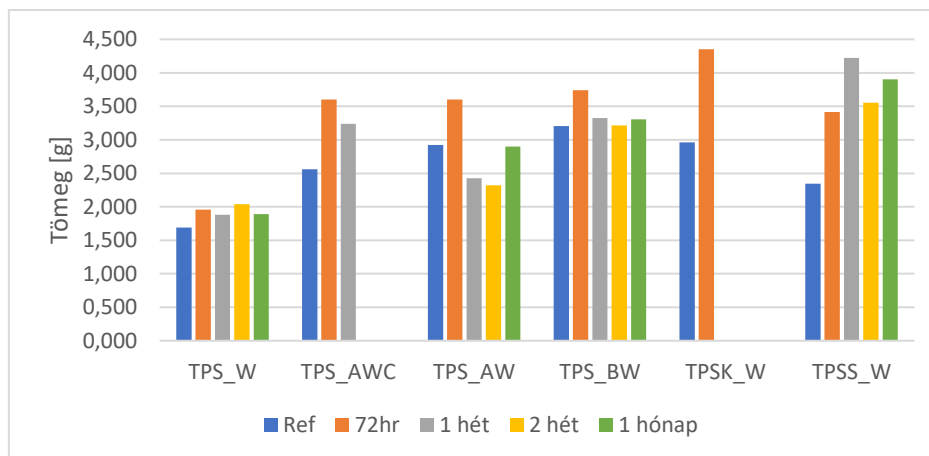
6. táblázat A vizes minták tömegmérései

(Forrás: A szerző saját táblázata)

Típus	m(ref) [g]	m(72hr) [g]	m(1hét) [g]	m(2hét) [g]	m(1hó) [g]
TPS W	1,690	1,959	1,881	2,041	1,893
TPS AWC	2,560	3,600	3,237	X	X
TPS AW	2,921	3,600	2,424	2,323	2,901
TPS BW	3,206	3,740	3,323	3,214	3,305
TPSK W	2,959	4,350	X	X	X
TPSS W	2,343	3,417	4,224	3,552	3,902

72 óra elteltével a referencia minta tömegéhez képest minden esetben jelentős növekedést figyelhetünk meg a vízfelvétel miatt. TPS mintáknál 23-40 % közötti tömegnövekedés volt savas közegben, vizes és bázikus közegben 15-16%, míg töltött mintáknál pedig 45-47%.

A minták duzzadása miatt a vastagság hasonlóan növekedett, töltött mintáknál mértük a legnagyobb (33-57 %) változást. A tápoldatok megszínezték a mintákat.



5. ábra A vizes minták tömegváltozása

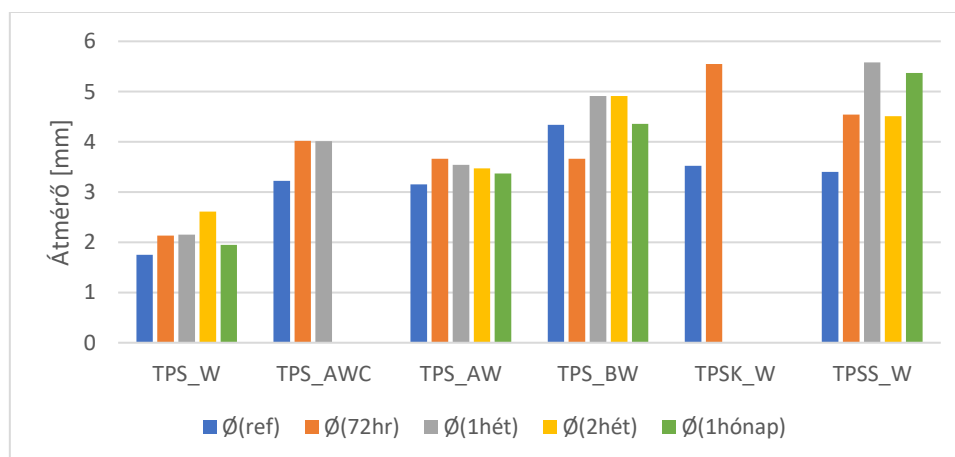
(Forrás: A szerző saját ábrája)

A mérések 1 hónapig folytattuk, mivel a nagymértékű bomlás miatt nem lehetett folytatni. A TPS_AWC minták 1 hét után megpenészedtek, míg a TPSK_W minták 1 hét után intenzív, kellemetlen szag kíséretében elbomlottak, ezért tovább nem lehetett mérni.

7. táblázat A vizes minták vastagság mérései

(Forrás: A szerző saját táblázata)

Típus	Ø(ref) [mm]	Ø(72hr) [mm]	Ø(1hét) [mm]	Ø(2hét) [mm]	Ø(1hó) [mm]
TPS W	1,75	2,13	2,15	2,61	1,95
TPS AWC	3,22	4,02	4,01	X	X
TPS AW	3,15	3,66	3,54	3,47	3,37
TPS BW	4,34	3,66	4,91	4,91	4,36
TPSK W	3,52	5,55	X	X	X
TPSS W	3,4	4,54	5,58	4,51	5,37



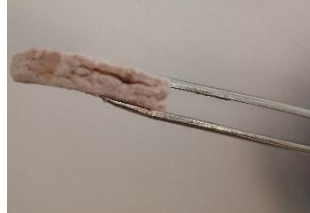
6. ábra A vizes minták vastagság változása

(Forrás: A szerző saját ábrája)

A minták alakváltozását szemlélteti az alábbi táblázat és ábra. Jól látható a duzzadás és bomlás.

8. táblázat TPS és töltött TPS minták alakváltozása az idő függvényében

(Forrás: A szerző saját táblázata, fotói)

Kezelési időtartam	TPS_W	TPSK_W	TPSS_W
72 h			
1 hét			
2 hét			
1 hónap			



7. ábra TPS minták különböző vizes közegekben 72 h után

(TPS_W, TPS_BW, TPS_AW, TPS_AWC)

(Forrás: A szerző saját képe)

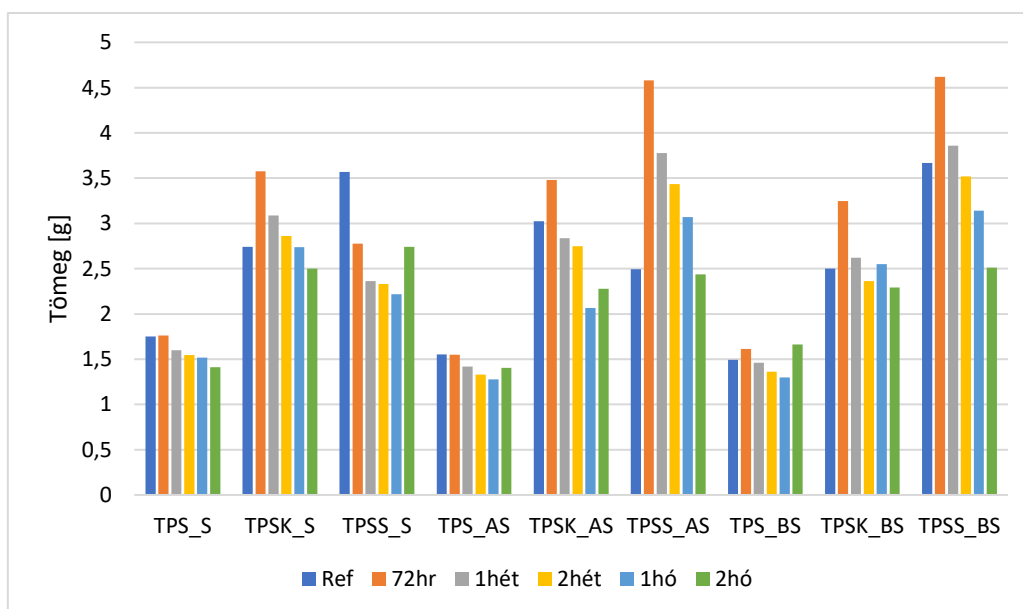
Földes minták esetén is tömeget és vastagságot mértünk 0-2 hónap időtartam között.

9. táblázat A földes minták tömegmérései

(Forrás: A szerző saját táblázata)

Típus	m(ref) [g]	m(72hr) [g]	m(1hét) [g]	m(2hét) [g]	m(1hó) [g]	m(2hó) [g]
TPS_S	1,750	1,763	1,597	1,546	1,516	1,412
TPSK_S	2,741	3,576	3,088	2,860	2,739	2,502
TPSS_S	3,569	2,776	2,364	2,329	2,218	2,741
TPS_AS	1,553	1,550	1,420	1,330	1,278	1,406
TPSK_AS	3,024	3,480	2,838	2,749	2,066	2,278
TPSS_AS	2,492	4,580	3,778	3,434	3,069	2,437
TPS_BS	1,491	1,614	1,462	1,363	1,297	1,661
TPSK_BS	2,501	3,245	2,620	2,361	2,550	2,292
TPSS_BS	3,667	4,618	3,860	3,519	3,139	2,510

72 óra elteltével a referencia minta tömegéhez képest növekedést figyelhetünk meg. TPS mintáknál nincs jelentős változás, a kávézaccal töltött mintáknál 15-30 % közötti tömegnövekedés volt, a szalmával töltött mintáknál pedig a földnél (S) 72h-nál csökkenés volt, a másik két esetben pedig 25-83 % növekedés.



8. ábra A földes minták tömegváltozása

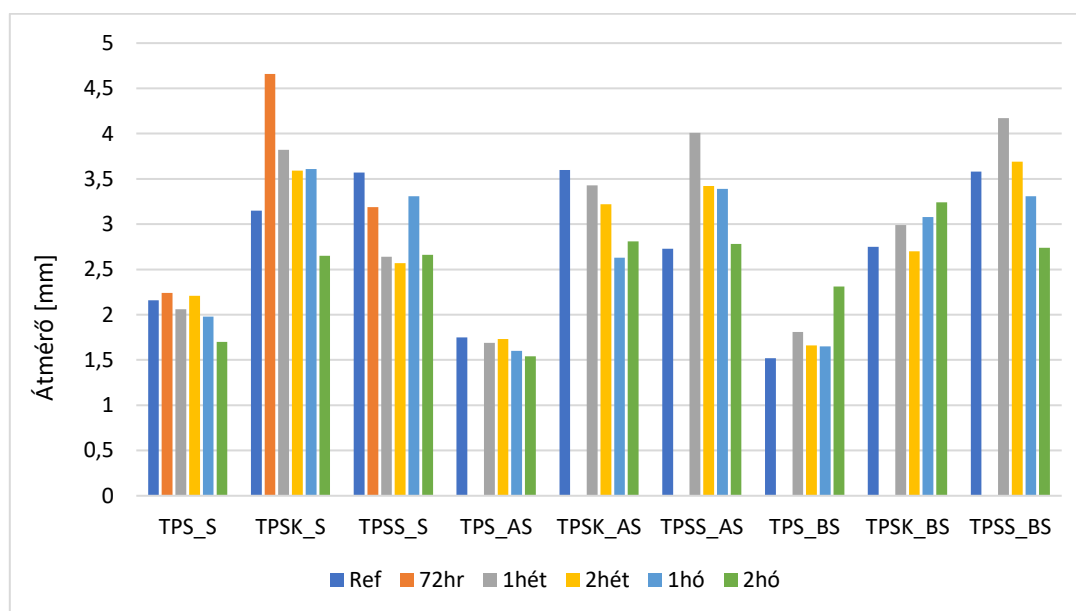
(Forrás: A szerző saját ábrája)

A minták duzzadása miatt a vastagság hasonlóan növekedett 1-2 hétig, majd elkezdett csökken 1-2 hónapnál. A szalmával töltött mintáknál mind a kezdeti növekedés mind az utána következő csökkenés a legnagyobb mértékű. A szalma jobban megköti a vizet. Az azonos összetételű minták különböző földtípusok esetén hasonlóan viselkedtek. A kávészemek kioldódása minden föld típusnál megfigyelhető 2 hét után.

10. táblázat A földes minták vastagság mérései

(Forrás: A szerző saját táblázata)

Típus	Ø(ref) [mm]	Ø(72hr) [mm]	Ø(1hét) [mm]	Ø(2hét) [mm]	Ø(1hó) [mm]	Ø(2hó) [mm]
TPS_S	2,16	2,24	2,06	2,21	1,98	1,70
TPSK_S	3,15	4,66	3,82	3,59	3,61	2,65
TPSS_S	3,57	3,19	2,64	2,57	3,31	2,66
TPS_AS	1,75	-	1,69	1,73	1,60	1,54
TPSK_AS	3,60	-	3,43	3,22	2,63	2,81
TPSS_AS	2,73	-	4,01	3,42	3,39	2,78
TPS_BS	1,52	-	1,81	1,66	1,65	2,31
TPSK_BS	2,75	-	2,99	2,70	3,08	3,24
TPSS_BS	3,58	-	4,17	3,69	3,31	2,74

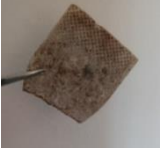


9. ábra A földes minták vastagság változása

(Forrás: A szerző saját ábrája)

A földes minták alakváltozását szemlélteti az alábbi táblázat. A vizes mintákhoz képest kisebb változás figyelhető meg.

*11. táblázat TPS és töltött TPS minták alakváltozása az idő függvényében
(Forrás: A szerző saját táblázata, fotói)*

Típus	2 hét		2 hónap	
TPS_S				
TPSK_S				
TPSS_S				
TPS_AS				
TPSK_AS				
TPSS_AS				
TPS_BS				
TPSK_BS				
TPSS_BS				

3.3.2. Fourier-transzformációs infravörös spektrométerrel történt mérések

Az infravörös spektroszkópia (IR) az abszorpciós spektroszkópiai módszerek közé tartozik. Az infravörös spektroszkópia az egyik leggyakrabban használt analitikai módszer egy adott vegyület szerkezetének azonosítására, részfolyamatok nyomon követésére, termékek tisztaságának ellenőrzésére. Alkalmas molekulák szerkezetével kapcsolatos problémák megoldására, molekuláris paraméterek meghatározására, ismeretlen anyagok, keverékek azonosítására stb. Az IR spektrum az anyag ujjlenyomata. Az egyszerű fizikai állandók (pl. olvadáspont, forráspont) mellett kezelik az IR spektrum adatait. Fourier-transzformációs infravörös spektrométert akkor használunk, ha kis mennyiségű vagy alacsony koncentrációjú minta áll rendelkezésre, vagy ha gyors mérésre van szükség. FTIR előnye a nagy fényenergia és a nagy hullámszám pontosság, melyet az interferométer vezérlő lézer monokromatikus fénye biztosít [30].

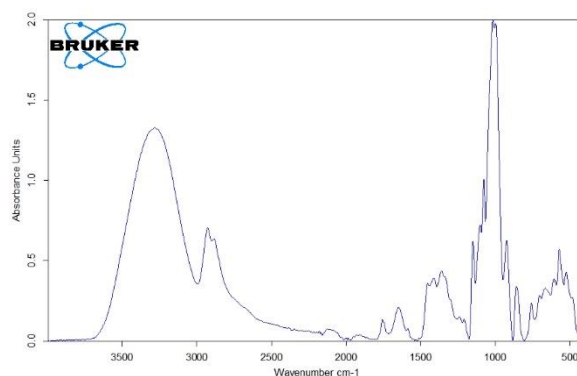
A készülék fontosabb paraméterei:

Típus: Bruker Tensor 27

Fényforrás: globár izzó

Detektor: DLatgs

Beamsplitter (féligáteresztő tükör): Ge based coating on KBr



10. ábra TPS_R referencia minta spektruma

(Forrás: A szerző saját ábrája)

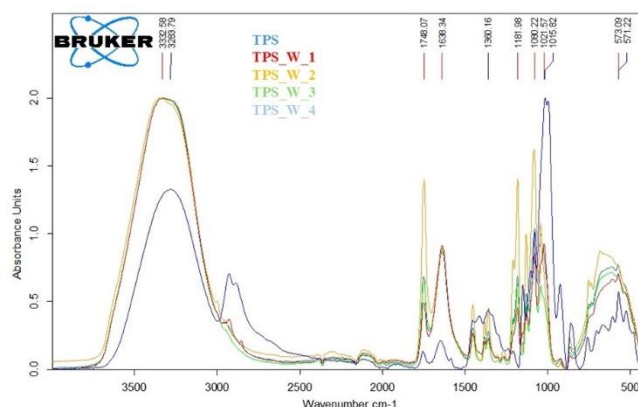
A referencia TPS az alapanyagunk, ennek a spektrumán $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ OH vegyértékrezgés figyelhető meg, ami a légkörből felvett vízből és a keményítőből származik. 2850 cm^{-1} CH_2 csoport jelenik meg. $1385\text{--}1365\text{ cm}^{-1}$ CH_3 esernyőrezgés jelenik meg. $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ CH_2 aszimmetrikus rezgés figyelhető meg.

Ez a TPS spektrum lesz a viszonyítási alap a degradációs folyamatok vizsgálata során. Ehhez képest figyeljük meg az átalakulásokat az eltelt idő függvényében.

A minták spektrumait közvetlenül a kezelési időtartam lejárta után vettem fel.

Az alábbiakban láthatóak a minták spektrumai közös hullámhossz tengelyt használva a jobb összehasonlíthatóság érdekében.

Vizes közegben kezelt minták spektrumai



11. ábra TPS_W minták spektruma

(Forrás: A szerző saját ábrája)

TPS vizes közegben való kezelése után a spektrumokon megfigyelhetők az alábbiak:

3300-3200 cm^{-1} OH vegyértékrezgés figyelhető meg, ami a vízből származik. A referencia mintához képest az OH csoport abszorbanciája 72 h kezelési időtartam után jelentősen növekszik.

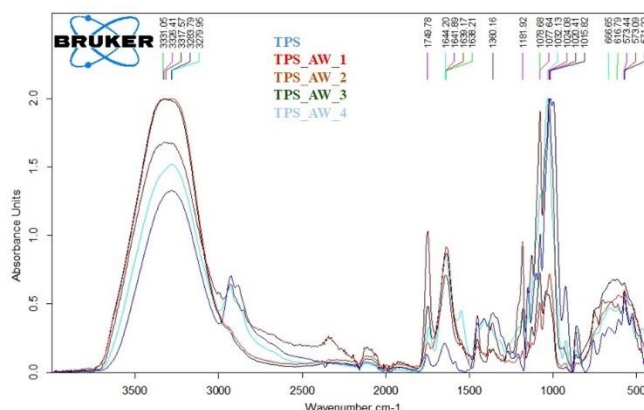
3100-2850 cm^{-1} CH_2 csoport jelenik meg, de a nagy mennyiségű víz miatt, a vízre jellemző OH csoport elfedi.

1748-1638 cm^{-1} C=O karbonil csoport figyelhető meg. A keményítő bomlását jelenti, a csúcshintenzitás növekedése a bomlás mértékével arányos.

1360 cm^{-1} CH_3 esernyőrezgés jelenik meg.

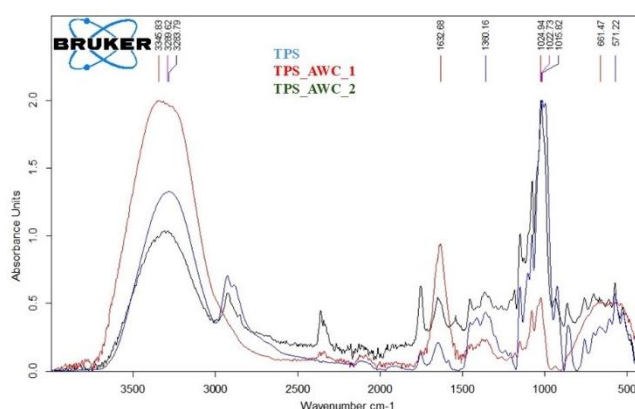
1181-1015 cm^{-1} CH_2 aszimmetrikus rezgés figyelhető meg. A CH_3 kötések számának növekedése a degradáció során bekövetkezett átalakulásokról ad visszajelzést.

A mintákat különböző PH-jú vizes közegekben is vizsgáltuk. Az alábbiakban a két savas (AW és AWC) közegben való viselkedést követjük FT-IR méréssel.



12. ábra TPS_AW minták spektruma

(Forrás: A szerző saját ábrája)



13. ábra TPS_AWC minták spektruma

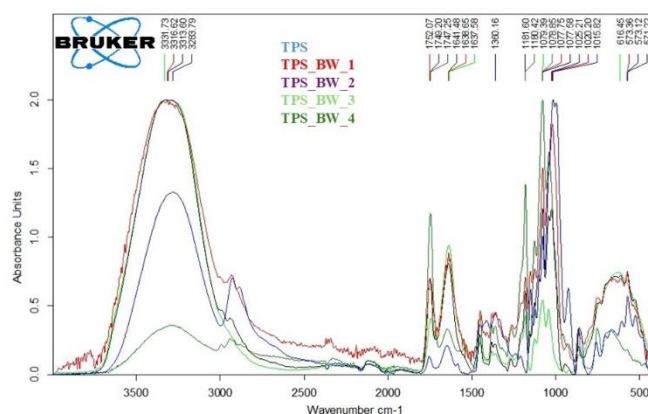
(Forrás: A szerző saját ábrája)

3300-3200 cm^{-1} OH vegyértékrezgés figyelhető meg, ami a vízből származik. A referencia mintához képest az OH csoport abszorbanciája 72 h kezelési időtartam után jelentősen növekszik, 1 hónap után pedig lecsökken a referencia TPS értékére.

1749-1632 cm^{-1} C=O karbonil csoport figyelhető meg. A keményítő bomlását jelenti, a csúcsintenzitás növekedése a bomlás mértékével arányos. 1360 cm^{-1} CH_3 esernyőrezgés jelenik meg. AW közegben a karbonil csoport intenzitása nagyobb, mint AWC közegben.

1181-1015 cm^{-1} CH_2 aszimmetrikus rezgés figyelhető meg.

Bázikus közegben az TPS minták degradációját az alábbi spektrum mutatja be.



14. ábra TPS_BW minták spektruma

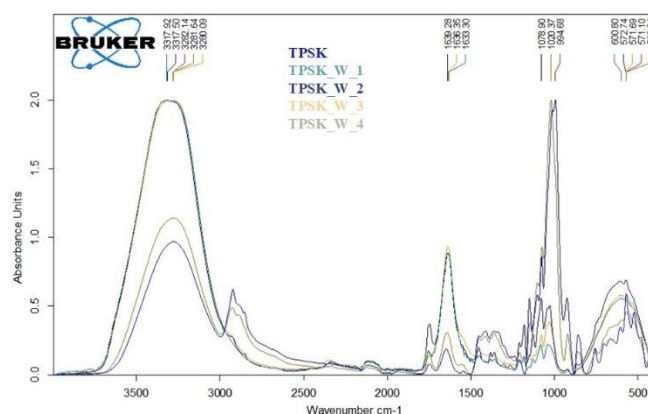
(Forrás: A szerző saját ábrája)

3300-3200 cm^{-1} OH vegyértékrezgés figyelhető meg, ami a vízből származik. A referencia mintához képest az OH csoport abszorbanciája 72 h kezelési időtartam után nagymértékben nő, 1 hónap után pedig lecsökken a referencia TPS érték alá. Bázikus közegben a legkisebb OH csoport abszorbancia volt detektálható.

1752-1637 cm^{-1} C=O karbonil csoport figyelhető meg. A keményítő bomlását jelenti, a csúcshintenzitás növekedése a bomlás mértékével arányos. 1360 cm^{-1} CH₃ esernyőrezgés jelenik meg. A karbonil csoport intenzitása kicsivel nagyobb, mint savas közegben.

1181-1015 cm^{-1} CH₂ aszimmetrikus rezgés figyelhető meg.

Töltött minták esetén is felvettük a spektrumokat.

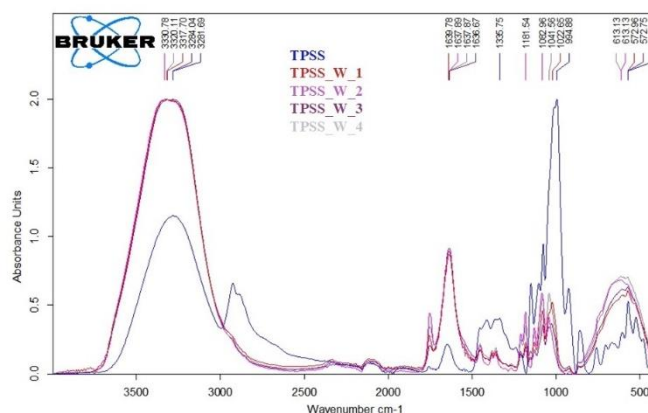


15. ábra TPSK_W minták spektruma

(Forrás: A szerző saját ábrája)

Kávéval töltött mintáknál az OH csoport intenzitása 72h után szignifikánsan nő a referenciához képest, majd 1 hónap után kb. a referencia értékre csökken. CH₃ esernyőrezgés kevésbé látható.

Szalmával töltött mintáknál az OH csoport változása hasonló, a CH₃ és CH₂ csoportok abszorbanciája kevesebb, mint a referencia TPS érték.



16. ábra TPSS_W minták spektruma
(Forrás: A szerző saját ábrája)

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy különböző vizes közegekben kezelt töltetlen minták (TPS_W, TPS_AW, TPS_AWC és TPS_BW) spektrumai esetén megfigyelhetők az alábbiak:

A referencia mintához képest az OH csoport abszorbanciája 72 h kezelési időtartam után jelentősen (néhány esetben duplájára) növekszik. A C=O karbonil csoport a keményítő bomlását jelenti, a csúcshintenzitás növekedése a bomlás mértékével arányos. A CH₃ kötések számának növekedése a degradáció során bekövetkezett átalakulásokról ad visszajelzést.

Hasonló folyamatok játszódtak le mind savas, mind lúgos közegben.

A töltött minták (TPSK_W és TPSS_W) vízben való viselkedését is elemeztük, ezen spektrumok esetén megfigyelhetők az alábbiak:

A vízre jellemző OH vegyértékrezgés hasonló intenzitású, mint a töltetlen (TPS_W) referencia esetén, a karbonil és CH₃ esernyőrezgés kisebb intenzitású.

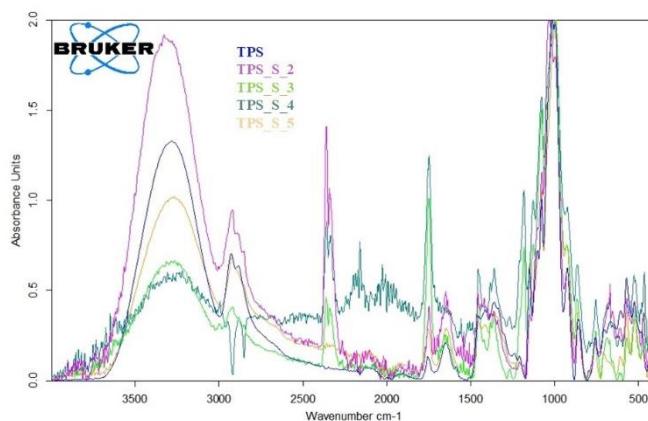
Töltőanyagok használata nem volt negatív hatással az eredményekre.

Mind a töltetlen, mind a töltött minták esetén megállapítható, hogy a 72 h kezelési időtartamnál jelentkező OH vegyértékrezgés intenzitás növekedés után, az 1-2 hetes mintáknál a víz intenzitása csökken, mert a degradáció és bomlás nem teszi lehetővé a további vízfelvételt.

Földes közegben kezelt minták spektrumai

A mintákat különböző összetételű és PH-jú földes közegekben is megvizsgáltuk.

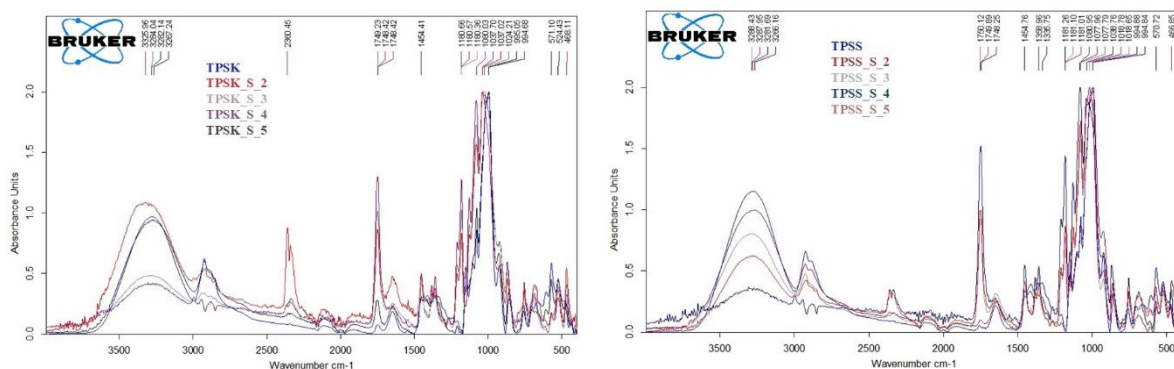
A miskolci föld (S) esetén a TPS spektrumán látható, hogy az OH csoport intenzitása 1 hétnél nő duzzadás miatt, majd bomlási folyamatok miatt csökken. 2300 cm^{-1} CO_2 jelenik meg.



17. ábra TPS_S minták spektruma

(Forrás: A szerző saját ábrája)

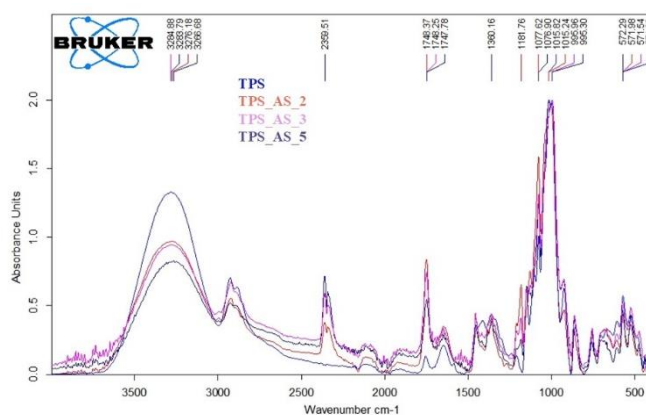
Töltött minták spektrumain látható, hogy 1 hét után ugyancsak nő a víz, majd referencia érték alá csökken. A kávé mintánál a karbonil csoport intenzitása kisebb, mind a referencia, mind a szalmával töltött mintához képest.



18. ábra TPSK_S és TPSS_S minták spektrumai

(Forrás: A szerző saját ábrája)

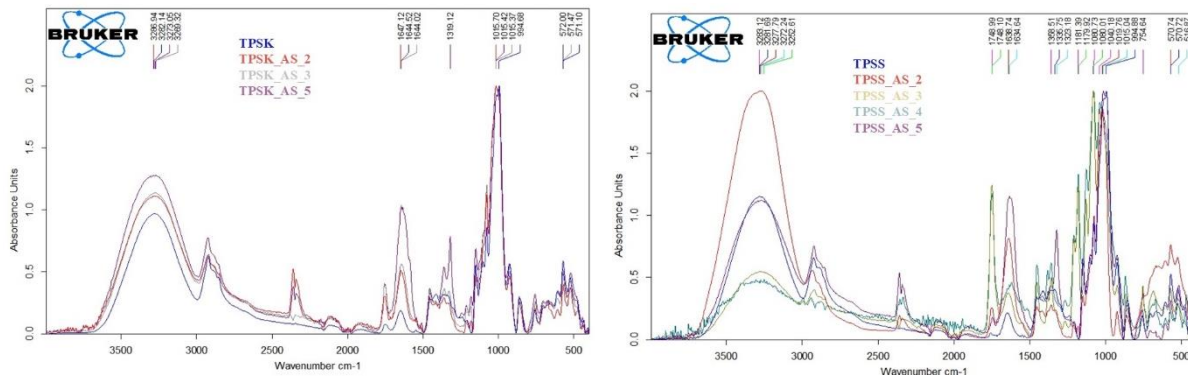
Savas föld esetén a TPS spektrumán az OH csoport intenzitása az idő előrehaladtával bomlási folyamatok miatt csökken. A karbonil csoport kevesebb intenzitást mutat ebben közegben.



19. ábra TPS_AS minták spektruma

(Forrás: A szerző saját ábrája)

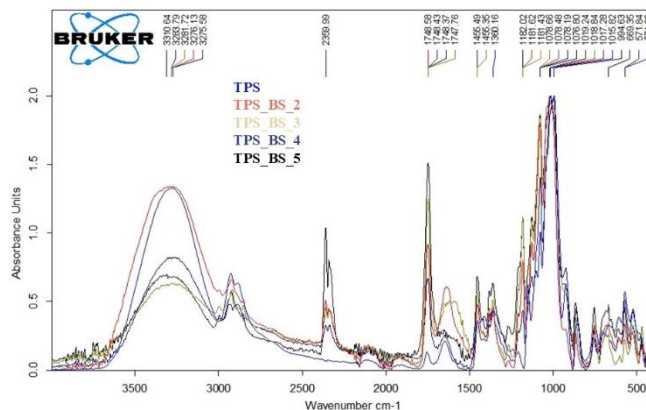
A kávé mintáknál a karbonil és CH₃ csoportok intenzitása kisebb, mint a szalmával töltött mintáknál.



20. ábra TPSK_AS és TPSS_AS minták spektrumai

(Forrás: A szerző saját ábrája)

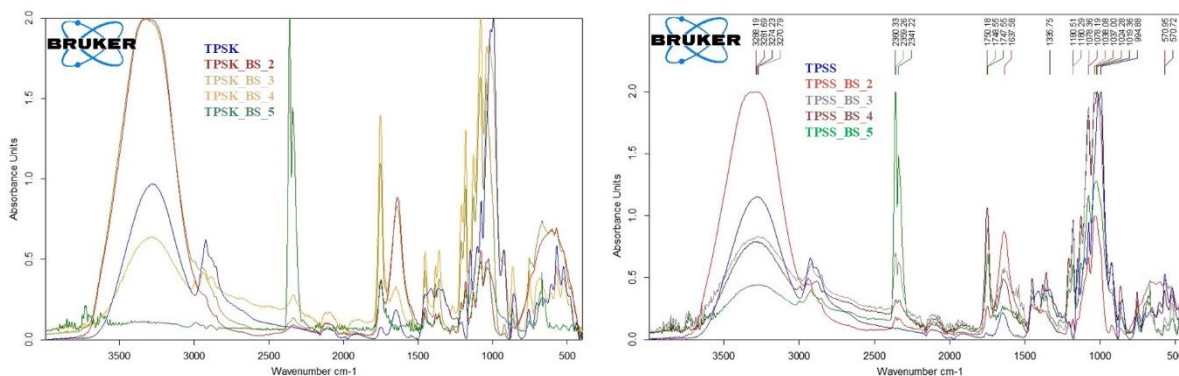
Bázikus föld esetén a TPS spektrumán az OH csoport intenzitása 1 hét után szélesedik, majd az idő előrehaladtával bomlási folyamatok miatt csökken. A karbonil és a CH₃ csoport nagyobb intenzitást mutat ebben közegben.



21. ábra TPS_BS minták spektruma

(Forrás: A szerző saját ábrája)

A szalmával töltött mintáknál 1 hét után kétszeresére nő a víz intenzitása, majd felére csökken a referenciához viszonyítva.



22. ábra TPSK_BS és TPSS_B minták spektrumai

(Forrás: A szerző saját ábrája)

Összefoglalva a különböző földes közegekben kezelt töltetlen (TPS_S, TPS_AS és TPS_BS) és töltött minták (TPSK_S, TPSK_AS, TPSK_BS, TPSS_S, TPSS_AS és TPSS_BS) spektrumai esetén megfigyelhetőek az alábbiak:

3600-3200 cm^{-1} OH vegyértékrezgés figyelhető meg, ami a vízből származik. A referencia mintához képest az OH csoport abszorbanciája 72 h kezelési időtartam után jelentősen (néhány esetben duplájára) növekszik.

3100-2850 cm^{-1} CH_2 csoport jelenik meg, amit a vízre jellemző OH csoport elfed.

2300 cm^{-1} CO_2 jelenik meg. A vizes mintáknál ezt nem tapasztaltuk.

1850-1630 cm^{-1} C=O karbonil csoport figyelhető meg. A keményítő bomlását jelenti, a csúcsintenzitás növekedése a bomlás mértékével arányos.

1385-1365 cm^{-1} CH_3 esernyőrezgés jelenik meg.

1200-900 cm^{-1} CH_2 aszimmetrikus rezgés figyelhető meg. A CH_3 kötések számának növekedése a degradáció során bekövetkezett átalakulásokról ad visszajelzést.

Mindhárom földes közegben, mind a TPS, mind a töltött TPS mintáknál végbement a bomlás. Különbség a karbonil és CH_3 esernyőrezgés intenzitásában figyelhető meg.

Töltőanyagok használata nem volt negatív hatással az eredményekre.

Mind a töltetlen, mind a töltött minták esetén megállapítható, hogy a 72 h kezelési időtartamnál jelentkező OH vegyértékrezgés intenzitás növekedés után, az 1-2 hetes mintáknál a víz intenzitása csökken, mert a degradáció és bomlás nem teszi lehetővé a további vízfelvételt. A vizes mintákkal összehasonlítva a földes mintáknál intenzívebbek a sávok [31].

4. Konklúzió, eredmények értékelése

Két háztartásban is előforduló hulladékot használtunk töltőanyagként és megvizsgáltuk, hogyan módosulnak a tulajdonságai, felhasználhatóak-e, hogyan változnak különböző pH-jú és különböző összetételű közegekben, hogyan változnak az idő függvényében.

A biodegradábilis polimereknél az egyik fő szempont, hogy minél hamarabb lebomoljanak, és ezen bomlás során ne keletkezzen az ökoszisztémát károsító anyag. A kísérletünkben megállapítható, hogy vizes közegben a bomlás már 72 h-nál elkezdődik. Felhasználás szempontjából azért lényeges, mert a növényt ezzel a biopolimer cseréppel együtt fogják elültetni és már az ültetéskor is meglocsolják. Ezáltal létrejön a vizes közeg, ami indukálja a bomlási folyamatokat, elkezd a biopolimer kompozit szerkezete degradálódni. 72 h kezelési idő után a fotókból látható, hogy a lamellák közé a nedvesség folyamatosan migrál. Különböző gombásodási folyamatok is elindulnak a keményítő miatt mind savas, mind lúgos vizes közegben. A nedvesség hatására szemmel látható a szerkezet átalakulása, szétválása, gyengülése, mivel a TPS elkezdett feloldódni és a szemcsék közötti adhézió lecsökkent, folyamatos a bomlás. Az FT-IR spektrumokon ez a bomlás a CH_2 és CH_3 esernyőrezgés változásával is jól követhető. Eleinte ezen csúcsok kiemelkednek, mivel nincs jelen a nedvesség a mintában, majd CH_2 és CH_3 csökkenésével igazolható a polimer rész távozása a kompozitból, valószínűleg az oldószerbe. A keményítő tartalom miatt egyéb kémiai átalakulások is lejátszódnak. Ezen a 2 hónapos kutatási időtartam alatt a rendelkezésre álló eszközökkel a fenti következtetéseket tudtuk levonni.

Különböző közegekben való degradáció összehasonlítása volt a kísérlet egyik célja. A bomlási folyamat tulajdonságait semleges, savas és bázikus közegekben megvizsgálva lényeges különbség nem tapasztalható, ugyanazon folyamatok játszódnak le. A minták 72 h után azonos állapotba kerültek. A termék tervezésénél lényeges, hogy igazoltuk a biopolimer kompozit alkalmazhatóságát, mivel 72h-nál bizonyított a bomlási folyamat. A másik cél pedig a töltőanyagok alkalmazhatóságának vizsgálata volt. Az általunk használt kávézacc és szalmatörök megfelelő töltőanyagnak bizonyult.

A továbbiakban ezen kutatási eredmények alapján szeretném megvizsgálni, hogyan befolyásolja a szemcseméret a kompozit tulajdonságait. A töltőanyagokat jelen esetben 10%-os mennyiségben alkalmaztuk, de szeretném megvizsgálni a töltőanyag mennyiségének növelése hatását és meghatározni a legnagyobb töltőanyag mennyiséget, ami még alkalmazható.

Természetesen további háztartási hulladék alkalmazásának lehetőségei is adóttak, mint pl. burgonyahéj, tojáshéj, dióhéj, egyéb csonthéjúak és szőlőmag alkalmazása. A megfelelően kiválasztott töltőanyagok típusa lehetőséget biztosíthat a különböző kártevők elleni védelemben is, specifikusan a talaj típusának figyelembevétele mellett. A szerkezeti anyagok lökésszerű mechanikai igénybevétellel szembeni viselkedésére kizárólag a statikus mechanikai vizsgálatokból nem lehet következtetni, ezért további terveimben szerepel Charpy-féle ütőmunka vizsgálat elvégzése

A dinamikus mechanikai analízis (DMA) vizsgálatokat is szeretnék végezni, hogy pontosabb képet kapjunk az átmeneti hőmérséklet tartományokról és a változások részleteiről, meghatározzuk a biopolimer kompozitok jellemző hőmérséklet (ridegedési, üvegesedési, folyási, bomlási) értékeit és tartományait.

A dolgozatban bemutatott kísérleteket szobahőmérsékleten végeztük el, azonban a tervezett kültéri alkalmazás miatt, a különböző környezeti körülményeknek megfelelően magasabb és alacsonyabb hőmérsékleten is lefolytatnánk a vizsgálatokat.

.

5. Felhasznált jegyzékek

5.1 Ábrajegyzék

1. ábra TPS, kávézacc (előkészítés előtt és után) és szalma (előkészítés előtt és után)	18
2. ábra Mintaelőkészítés lépései	19
3. ábra Minták hengerlése	19
4. ábra Minták a vizes és földes közegekben	19
5. ábra A vizes minták tömegváltozása	21
6. ábra A vizes minták vastagság változása	21
7. ábra TPS minták különböző vizes közegekben 72 h után	22
8. ábra A földes minták tömegváltozása	23
9. ábra A földes minták vastagság változása	24
10. ábra TPS_R referencia minta spektruma	26
11. ábra TPS_W minták spektruma	27
12. ábra TPS_AW minták spektruma	28
13. ábra TPS_AWC minták spektruma	28
14. ábra TPS_BW minták spektruma	29
15. ábra TPSK_W minták spektruma	29
16. ábra TPSS_W minták spektruma	30
17. ábra TPS_S minták spektruma	31
18. ábra TPSK_S és TPSS_S minták spektrumai	31
19. ábra TPS_AS minták spektruma	32
20. ábra TPSK_AS és TPSS_AS minták spektrumai	32
21. ábra TPS_BS minták spektruma	33
22. ábra TPSK_BS és TPSS_B minták spektrumai	33

5.2 Táblázatjegyzék

1. táblázat Vizes közegek alapanyagainak jellemzői.....	17
2. táblázat Vizes közegek jellemzői	17
3. táblázat Földes közegek jellemzői.....	17
4. táblázat Minták jelölése.....	18
5. táblázat Kezelési időtartam jelölése	18
6. táblázat A vizes minták tömegmérései	20
7. táblázat A vizes minták vastagság mérései.....	21
8. táblázat TPS és töltött TPS minták alakváltozása az idő függvényében	22
9. táblázat A földes minták tömegmérései.....	23
10. táblázat A földes minták vastagság mérései	24
11. táblázat TPS és töltött TPS minták alakváltozása az idő függvényében	25

5.3 Irodalomjegyzék

- [1] A. Surendren, A. K. Mohanty, Q. Liu, and M. Misra, “A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives,” *Green Chemistry*, vol. 24, no. 22, pp. 8606–8636, Jan. 2022, doi: 10.1039/D2GC02169B.
- [2] “Világunk átalakítása Fenntartható Fejlődési Keretrendszer 2030,” New York, Sep. 2015. Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: <https://ensz.kormany.hu/download/7/06/22000/Vil%C3%A1gunk%20%C3%A1talak%C3%ADt%C3%A1sa%20Fenntarthat%C3%B3%20Fejl%C5%91d%C3%A9si%20Keretrendszer%202030.pdf>
- [3] “Európai zöld megállapodás,” Brussels, Dec. 2019. Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_hu
- [4] “Demand for biodegradable plastics worldwide in 2018 and 2023 (in metric tons),” New York, Jun. 2024. Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/1130192/global-biodegradable-plastics-demand/>
- [5] A. Polyákné Kovács, M. J. Tóth, T. J. Szabó, and Y. F. Minale, “Examination of the applicability of biodegradable polymer composites,” Konya, Nov. 2023. [Online]. Available: <https://www.iceans.org/>
- [6] Czvikovszky T., Nagy P., and Gaál J, *A polimertechnika alapjai*. Budapest: Műegyetemi Kiadó, 2000.
- [7] T. Tabi, “Tények és tévhitek a biopolimerekkel kapcsolatban,” *Biohulladék Magazin*, vol. 2, pp. 21–26, 2020, Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: <http://polimerek.hu/2021/11/22/tenyek-es-tevhitek-a-biopolimerekkel-kapcsolatban-i-resz/>
- [8] “Bioplastics facts and figures, Relevant standards and labels for bioplastics,” Berlin, Oct. 2022. Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
- [9] M. Zhang *et al.*, “Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging,” *Materials Today*, vol. 53, pp. 134–161, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.MATTOD.2022.01.022.
- [10] “Earth Overshoot Day 2024,” Global Footprint Network ., Accessed: Nov. 03, 2024. [Online]. Available: <https://overshoot.footprintnetwork.org/newsroom/press-release-2024-english/>
- [11] “Csomagolás és csomagolási hulladék: a Tanács elfogadta tárgyalási álláspontját az EU-ban a fenntarthatóbb csomagolást célzó új szabályokról,” *EU Press*, pp. 1–2, Dec. 2023, Accessed: Nov. 03, 2024. [Online]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/hu/press/press-releases/2023/12/18/packaging-and-packaging-waste-council-adopts-its-negotiating-position-on-new-rules-for-more-sustainable-packaging-in-the-eu/>

- [12] “The Antwerp Declaration for a European Industrial Deal,” European Industry Summit. Accessed: Nov. 03, 2024. [Online]. Available: <https://antwerp-declaration.eu/>
- [13] E. Letta, “Report on the Future of the Single Market,” Brussels, Apr. 2024. Accessed: Nov. 03, 2024. [Online]. Available: https://single-market-economy.ec.europa.eu/news/enrico-lettas-report-future-single-market-2024-04-10_en
- [14] M. Draghi, “The future of European competitiveness,” Brussels, Sep. 2024. Accessed: Nov. 03, 2024. [Online]. Available: https://commission.europa.eu/topics/strengthening-european-competitiveness/eu-competitiveness-looking-ahead_en
- [15] J. R. Westlake, M. W. Tran, Y. Jiang, X. Zhang, A. D. Burrows, and M. Xie, “Biodegradable biopolymers for active packaging: demand, development and directions,” *Sustainable Food Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 50–72, Jan. 2023, doi: 10.1039/D2FB00004K.
- [16] Z. Zhu, W. Liu, S. Ye, and L. Batista, “Packaging design for the circular economy: A systematic review,” *Sustain Prod Consum*, vol. 32, pp. 817–832, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.SPC.2022.06.005.
- [17] R. Phiri, S. Mavinkere Rangappa, S. Siengchin, O. P. Oladijo, and H. N. Dhakal, “Development of sustainable biopolymer-based composites for lightweight applications from agricultural waste biomass: A review,” *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 6, no. 4, pp. 436–450, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.AIEPR.2023.04.004.
- [18] S. V. G. Kumari, K. Pakshirajan, and G. Pugazhenth, “Recent advances and future prospects of cellulose, starch, chitosan, polylactic acid and polyhydroxyalkanoates for sustainable food packaging applications,” *Int J Biol Macromol*, vol. 221, pp. 163–182, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2022.08.203.
- [19] “AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS 1907/2006/EK RENDELETE a vegyi anyagok regisztrálásáról, értékeléséről, engedélyezéséről és korlátozásáról (REACH).” Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/?uri=CELEX%3A32006R1907&qid=1730729378114>
- [20] “AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS 1272/2008/EK RENDELETE az anyagok és keverékek osztályozásáról, címkézéséről és csomagolásáról (CLP).” Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/?uri=CELEX%3A32008R1272&qid=1730729459183>
- [21] K. Amulya, R. Katakajwala, S. Ramakrishna, and S. Venkata Mohan, “Low carbon biodegradable polymer matrices for sustainable future,” *Composites Part C: Open Access*, vol. 4, p. 100111, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.JCOMC.2021.100111.
- [22] L. P. Amenorfe, E. S. Agorku, F. Sarpong, and R. B. Voegborlo, “Innovative exploration of additive incorporated biopolymer-based composites,” *Sci Afr*, vol. 17, p. e01359, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.SCIAF.2022.E01359.

- [23] S. K. Mary, R. R. Koshy, R. Arunima, S. Thomas, and L. A. Pothan, "A review of recent advances in starch-based materials: Bionanocomposites, pH sensitive films, aerogels and carbon dots," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 3, p. 100190, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.CARPTA.2022.100190.
- [24] "ENVIPLAST-WS TPS termék adatlapja," 2022. Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.enviplast.com/wp-content/uploads/2021/09/BROSUR-ENVIPLAST-WS-ENG-FA.pdf>
- [25] "FITO önadagolás tápoldat minden növényhez," Budaörs, Feb. 2023. Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: <https://brands-more.hu/wp-content/uploads/2023/10/Fito-csepegteto-tapoldat-univerzalis.pdf>
- [26] "FITO önadagolás tápoldat orchideákhoz," Budaörs, Feb. 2023. Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: <https://brands-more.hu/wp-content/uploads/2023/10/Fito-csepegteto-tapoldat-orchidea.pdf>
- [27] "Sandis tápoldat mediterrán növényekhez," Budapest, Dec. 2019. Accessed: Nov. 04, 2024. [Online]. Available: <https://bevasarlas.tesco.hu/groceries/hu-HU/products/2004120454887>
- [28] "Miskolc város ivóvíz-hálózat 2023. október," Miskolc, Oct. 2023. Accessed: Nov. 02, 2024. [Online]. Available: <https://www.miviz.hu/sites/default/files/inline-files/10.%20Szolg%C3%A1ltatott%20v%C3%ADzmin%C5%91s%C3%A9g%202023%20okt%C3%B3ber.pdf>
- [29] M. J. Tóth and A. Polyákné Kovács, "CHEMITAGE," Graz, Sep. 2024.
- [30] "Műszeres analitika gyakorlatok: Infravörös spektroszkópia," Pécs, Jan. 2011. [Online]. Available: https://tamop412a.ttk.pte.hu/files/kemia7/www/ch04s02.html?fbclid=IwY2xjawGGCjNleHRuA2FlbQIxMAABHRvDqqG8LAls2j_tDbFG668va6qGer8tRcle3eIIeyOWDWxG5kQa7Z9mVg_aem_6ENi2cbxl69gFewz4dNw
- [31] M. J. Tóth and A. Polyákné Kovács, "Analysis of degradation processes of the TPS–Natural filler composites," Konya, Sep. 2024. [Online]. Available: <https://www.icaens.org/>