

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Mario Kovač

**PRIMJENA RAZLIČITIH VRSTA TERMOPLASTIČNOG
KRUMPIROVOG ŠKROBA U RAZVOJU BIORAZGRADIVIH
POLIMERNIH MJEŠAVINA NA BAZI POLILAKTIDA**

DOKTORSKI RAD

Osijek, mjesec, godina.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DOKTORSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Doktorski studij Prehrambena tehnologija i nutricionizam
Smjer: Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska
UDK: 664.22 : 678.744(043.3)
678.744-026.85(043.3)

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Znanstvena grana: Inženjerstvo
Tema rada: prihvaćena je na IV. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 30. siječnja 2024.
Mentor: izv. prof. dr. sc. Antun Jozinović
Komentor: izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

PRIMJENA RAZLIČITIH VRSTA TERMOPLASTIČNOG KRUMPIROVOG ŠKROBA U RAZVOJU BIORAZGRADIVIH POLIMERNIH MJEŠAVINA NA BAZI POLILAKTIDA Mario Kovač, 0113145911

Sažetak:

U ovom istraživanju analiziran je škrob iz osam sorti krumpira uzgojenih u Osječko-baranjskoj županiji te su ispitana svojstva biorazgradivih polimernih mješavina termoplastičnog krumpirovog škroba (TPS) i polilaktida (PLA). Izolirani škrobovi su podvrgnuti kemijskim i fizikalnim analizama, uključujući određivanje suhe tvari, viskoznosti, kapaciteta bubrenja, indeksa topljivosti, bistroće škrobnih pasti, teksture škrobnih gelova i termofizikalnih svojstava. Rezultati su pokazali varijacije u svojstvima škroba među sortama, pri čemu je najmanji udio suhe tvari imao škrob iz sorte SL 13-25, dok je sorta Scala imala najveću viskoznost paste. U drugom dijelu istraživanja analizirane su TPS/PLA mješavine sa i bez dodatka limunske kiseline (LK). Pripremljene mješavine podvrgnute su sveobuhvatnoj fizikalno-kemijskoj karakterizaciji, koja je uključivala: infracrvenu spektrometriju s Fourierovim transformacijama (FTIR-ATR), morfološku analizu pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), određivanje toplinskih svojstava diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijsku analizu (TGA), mehanička svojstava, propusnost vodene pare (PVP), asporpciju vode te ispitivanje biorazgradnje u tlu. Dobiveni rezultati ukazuju na poboljšanu adheziju između TPS i PLA faza zbog dodatka limunske kiseline, bolju homogenost strukture i veću kompatibilnost polimernih mješavina, što dovodi do boljih toplinskih, mehaničkih i barijernih svojstava ispitivanih biorazgradivih TPS/PLA polimernih mješavina. Iako su dobiveni rezultati pokazali značajan potencijal i ukazuju na primjenjivost TPS/PLA polimernih mješavina, daljnja istraživanja treba usmjeriti na optimizaciju formulacije i obradnih parametara kako bi se postigla ravnoteža između toplinskih, barijernih i mehaničkih svojstava kao i biorazgradivosti TPS/PLA polimernih mješavina.

Ključne riječi: krumpirov škrob, polilaktid, limunska kiselina, polimerne mješavine, biorazgradnja

Rad sadrži: 182 stranice
127 slika
28 tablica
1 prilog
152 literaturne reference

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu:

1.	prof. dr. sc.	predsjednik
2.	prof. dr. sc.	član
3.	prof. dr. sc.	član
4.	prof. dr. sc.	zamjena člana

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Rektoratu Sveučilišta u Osijeku, Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu te u Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku

BASIC DOCUMENTATION CARD**DOCTORAL THESIS**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Doctoral Study Food Technology and Nutrition
Major: Food Technology

Department of Food Technologies
Subdepartment of Carbohydrates Technology
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia
UDC: 664.22 : 678.744(043.3)
678.744-026.85(043.3)

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. IV held on 30 January 2024.

Mentor: Antun Jozinović, PhD, associate professor

Co-mentor: Vesna Ocelić Bulatović, PhD, associate professor

**APPLICATION OF DIFFERENT TYPES OF THERMOPLASTIC POTATO STARCH IN THE
DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE POLYMER MIXTURES BASED ON POLYLACTIDE**
Mario Kovač, 0113145911

Summary:

In this research, starch from eight potato varieties grown in the Osijek-Baranja County was analyzed, and the properties of biodegradable polymer blends of thermoplastic potato starch (TPS) and polylactic acid (PLA) were examined. The isolated starches were subjected to chemical and physical analyses, including the determination of dry matter, viscosity, swelling capacity, solubility index, clarity of starch pastes, texture of starch gels, and thermophysical properties. The results showed variations in starch properties among the varieties, with the starch from variety SL 13-25 having the lowest dry matter content, while the variety Scala had the highest paste viscosity.

In the second part of the research, TPS/PLA blends with and without the addition of citric acid (CA) were analyzed. The prepared blends were subjected to comprehensive physico-chemical characterization, which included: infrared spectrometry with Fourier transformations (FTIR-ATR), morphological analysis using a scanning electron microscope (SEM), determination of thermal properties by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), mechanical properties, water vapor permeability (WVP), water absorption, and biodegradability testing in soil. The obtained results indicate improved adhesion between the TPS and PLA phases due to the addition of citric acid, better structural homogeneity and greater compatibility of the polymer blends, which leads to improved thermal, mechanical, and barrier properties of the examined biodegradable TPS/PLA polymer blends. Although the obtained results showed significant potential and indicated the applicability of TPS/PLA polymer blends, further research should be conducted to optimize the formulation and processing parameters in order to achieve a balance between thermal, barrier and mechanical properties as well as biodegradability of TPS/PLA polymer blends.

Key words: potato starch, polylactide, citric acid, polymer blends, biodegradation

Thesis contains: 182 pages
127 figures
28 tables
1 supplement
152 references

Original in: Croatian

Review (Evaluation) committee:

1.	PhD, prof./associate prof./assistant prof.	chair person
2.	PhD, prof./associate prof./assistant prof.	member
3.	PhD, prof./associate prof./assistant prof.	member
4.	PhD, prof./associate prof./assistant prof.	stand-in

Defense date: date

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, University of Osijek; Rector's office, University of Osijek; University Library in Zagreb and in University Library in Osijek

DOKTORSKI RAD JAVNO JE OBRANJEN DANA

Pred Povjerenstvom za obranu doktorskog rada:

1. **titula, Ime Prezime**

Predsjednik

(potpis)

2. **titula, Ime Prezime**

Član

(potpis)

3. **titula, Ime Prezime**

Član

(potpis)

Veliko hvala mom mentoru izv. prof. dr. sc. Antunu Jozinoviću za sve savjete i neizmjernu podršku kao i strpljivost prilikom izrade mog doktorskog rada. Zahvaljujem se i svojoj komentorici izv. prof. dr. sc. Vesni Očelić Bulatović na svim savjetima. Također, veliko hvala i mom prof. dr. sc. Dragi Šubariću koji me je pratio kroz moje školovanje sve od prediplomskog pa do poslijediplomskog studija.

Hvala svim mojim dragim prijateljima i kolegama, koji su mi bili neizmijerna podrška tijekom cijelog mog studiranja.

I na kraju, najveće hvala cijeloj mojoj obitelji koji su mi također bili podrška kroz cijelo moje školovanje. Hvala i mojim roditeljima, a posebno hvala mom ocu Branku koji je uvijek ustrajao i vjerovao da ja to mogu i da ću uspjeti, što sam evo i dokazao te mu na ovaj način i posvećujem svoj doktorski rad!

Ovaj doktorski rad djelomično je izrađen u okviru projekta „Proizvodnja i razvoj kompostabilne ambalaže iz otpadne biomase za pakiranje industrijski prerađenih prehrambenih proizvoda” (NPOO.C3.2.R3-II.04.0059) financiranog iz Nacionalnog plana oporavka i otpornosti (financiranog od strane Europske unije, NextGenerationEU).



Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	5
2.1. ŠKROB	6
2.1.1. Amiloza	7
2.1.2. Amilopektin	8
2.1.3. Svojstva škroba	9
2.2. KRUMPIR	12
2.2.1. Povijest uzgoja i prerade krumpira	12
2.2.2. Formiranje i morfologija gomolja.....	14
2.2.3. Anatomija gomolja	14
2.2.4. Kemijski sastav	16
2.3. PRERADA KRUMPIROVOG ŠKROBA	18
2.3.1. Postupak proizvodnje škroba iz krumpira.....	19
2.4. PRIMJENA KRUMPIROVOG ŠKROBA	29
2.5. BIORAZGRADNJA	30
2.5.1. Termoplastični škrob	33
2.5.2. Polilaktid.....	34
2.5.3. Isplativost biorazgradivih polimera	35
2.5.4. Polimerne mješavine.....	36
2.5.5. Kompatibilizacija polimernih mješavina TPS/PLA.....	37
3. EKSPERIMENTALNI DIO	39
3.1. ZADATAK	40
3.2. MATERIJALI	40
3.3. METODE.....	41
3.3.1. Metoda izolacije škroba iz krumpira.....	41
3.3.2. Određivanje osnovnog kemijskog sastava	42
3.3.3. Određivanje boje škroba kromametrom.....	46
3.3.4. Određivanje svojstva paste Brabderovim mikro visko-amilografom.....	47
3.3.5. Određivanje kapaciteta bubrenja (KB) i indeksa topljivosti (IT) škrobova	48
3.3.6. Određivanje bistroće škrobnih pasti.....	49
3.3.7. Određivanje teksture škrobnih gelova	49
3.3.8. Određivanje toplinskih svojstava škrobova	50
3.3.9. Određivanje reoloških svojstava škrobnih pasti.....	52
3.3.10. Priprema škrobnih citrata.....	52
3.3.11. Određivanje stupnja supstitucije (DS) pripremljenih modificiranih škrobova.....	53
3.3.12. Priprema termoplastičnog škroba	54
3.3.13. Priprema TPS/PLA mješavina	55
3.3.14. Indeks tečenja taline.....	57

3.3.15. FTIR-ATR spektroskopija	58
3.3.16. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	58
3.3.17. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	59
3.3.18. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	60
3.3.19. Mehaničkih svojstava prema standardu ISO 527	60
3.3.20. Propusnost vodene pare (PVP) po Herfeld-u	61
3.3.21. Apsorpcija vode	62
3.3.22. Biorazgradnja polimernih mješavina u tlu	63
4. REZULTATI	66
4.1. OSNOVNI KEMIJSKI SASTAV ISPITIVANIH SORTI KRUMPIRA	67
4.2. OSNOVNI KEMIJSKI SASTAV IZOLIRANIH KRUMPIROVIH ŠKROBOVA	68
4.3. STUPANJ SUPSTITUCIJE (DS) PRIPRAVLJENIH ŠKROBNIH CITRATA.....	69
4.4. BOJA KRUMPIROVIH ŠKROBOVA.....	69
4.5. SVOJSTVA ŠKROBNIH PASTI IZOLIRANIH KRUMPIROVIH ŠKROBOVA.....	71
4.6. KAPACITET BUBRENJA (KB) I INDEKS TOPLJIVOSTI (IT)	73
4.7. BISTROĆA ŠKROBNIH PASTI.....	76
4.8. TEKSTURA ŠKROBNIH GELOVA	77
4.9. SVOJSTVA ŽELATINIZACIJE	78
4.10. SVOJSTVA RETROGRADACIJE.....	80
4.11. REOLOŠKA SVOJSTVA ŠKROBNIH PASTI	83
4.12. INDEKS TEČENJA TALINA	87
4.13. FTIR – ATR SPEKTROSKOPIJA	88
4.14. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)	93
4.15. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC).....	95
4.16. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)	101
4.17. MEHANIČKA SVOJSTAVA PREMA STANDARDU ISO 527	112
4.18. PROPUSNOSTI VODENE PARE (PVP) PO HERFELD-U	115
4.19. APSORPCIJA VODE.....	116
4.20. BIORAZGRADIVOST MATERIJALA	120
5. RASPRAVA	132
5.1. OSNOVNI KEMIJSKI SASTAV ISPITIVANIH SORTI KRUMPIRA	133
5.2. OSNOVNI KEMIJSKI SASTAV IZOLIRANIH KRUMPIROVIH ŠKROBOVA	133
5.3. STUPANJ SUPSTITUCIJE (DS) PRIPRAVLJENIH ŠKROBNIH CITRATA.....	134
5.4. BOJA KRUMPIROVIH ŠKROBOVA.....	134
5.5. ODREĐIVANJE SVOJSTVA PASTE BRABENDEROVIM MIKRO VISKO-AMILOGRAFOM.....	135
5.6. KAPACITET BUBRENJA (KB) I INDEKS TOPLJIVOSTI (IT)	136
5.7. BISTROĆA ŠKROBNIH PASTI.....	137
5.8. TEKSTURA ŠKROBNIH GELOVA	138
5.9. TERMOFIZIKALNA SVOJSTA ŠKROBOVA.....	138
5.11. INDEKS TEČENJA TALINE	141

5.12. FTIR – ATR SPEKTROSKOPIJA	142
5.13. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)	145
5.14. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC).....	147
5.15. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA).....	149
5.16. MEHANIČKA SVOJSTVA PREMA STANDARDU ISO 527	153
5.17. PROPUSNOST VODENE PARE (PVP) PO HERFELD-U.....	154
5.18. APSORPCIJA VODE	155
5.19. BIORAZGRADIVOST MATERIJALA	157
6. ZAKLJUČCI	161
7. LITERATURA	165
8. ŽIVOTOPIS PRISTUPNIKA.....	176
9. PRILOZI	178

Popis oznaka, kratica i simbola

TPS – termoplastični škrob

PLA – polilaktid

BU – Brabenderova jedinica

AVEBE – *Aardappelzetmeel Verkoop Bureau* – Ured za prodaju krumpirovog škroba

PBS – polibutilen sukcinat

PBAT – polibutilen adipat tereftalat

PVA – polivinil alkohol

PCL – polikaprolakton

PGA – poliglikolna kiselina

LK – limunska kiselina

GRAS – siguran za upotrebu

PHA – polihidroksialkanoat

FTIR-ATR – infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama

$W_{s.tv}$ – udio suhe tvari [%]

W_a – udio pepela [% s.tv.]

W_M – udio masti [%]

W_N – udio dušika [%]

BD – kidanje

SB – „*setback*“

KB – kapacitet bubrenja

IT – indeks topljivosti u vodi

ΔH – promjena entalpije

DS – stupanj supstitucije

MFI – indeks tečenja taline

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

DSC – diferencijalno pretražna kalorimetrija

TGA – termogravimetrijska analiza

PVP – propusnost vodene pare

1. UVOD

Sve značajnija svijest i briga prema okolišu dovodi do promišljanja o novim materijalima koji nemaju negativan utjecaj na okoliš pa i na čovjeka. Stalna su istraživanja u smjeru novih materijala koji su važna alternativa svakodnevnoj sintetskoj plastici koja nas okružuje. Međutim, uz potencijalni prelazak na materijale „budućnosti“ potrebna je snažna promjena ekonomske i socijalne paradigme, odnosno promjena odnosa pojedinca i industrije prema gospodarenju otpadom, a naročito zamjena koncepta linearnog gospodarstva kružnim. Nužnost je u ideji zamjene koncepta linearnog gospodarstva kružnim. Europska komisija je 2021. godine usvojila strategiju prema kojoj se u EU zabranjuje korištenje plastičnih predmeta za jednokratnu upotrebu, kao što su tanjuri, pribor za jelo, slamke za piće itd. Prema podacima Europske komisije, 70 % od ukupnog otpada završi u moru, a više od 80 % tog otpada upravo zauzima sintetska plastika (Naser i sur., 2021; Kiessling i sur., 2023).

Sve veća primjena biorazgradivih polimernih materijala postala je ključna u različitim industrijskim i poljoprivrednim sektorima. Pretjerana potrošnja naftnih materijala, koja dovodi do iscrpljivanja prirodnih resursa, potaknula je znanstvena istraživanja usmjerena na razvoj novih biorazgradivih materijala prilagođenih industrijskim potrebama. Posebna pažnja posvećena je održivim alternativama za ambalažu, uključujući biorazgradive materijale (Martinez Villadiego i sur., 2021; Velenturf i sur., 2019; Geyer i sur., 2017; Leja i sur., 2010). Ovi materijali imaju sposobnost razgradnje u okolišu pod utjecajem mikroorganizama, vode, kisika i sunčeve svjetlosti. Osim ekoloških prednosti, neki biorazgradivi materijali, poput termoplastičnog škroba (TPS), pokazali su se i ekonomski isplativima, zbog svoje pristupačnosti, široke dostupnosti i mogućnosti smanjenja ovisnosti tržišta o cijenama plastike koje određuje naftna industrija (Palai i sur., 2021; Ocelić Bulatović i sur., 2018; Mandić i sur., 2018).

Posljednjih godina provode se brojna istraživanja s ciljem pronalaska cjenovno prihvatljivih alternativa za različite biorazgradive polimere. Kao jedan od potencijalnih materijala jest škrob. Škrob je glavni rezervni polisaharid u biljkama i drugi najzastupljeniji ugljikohidrat u prirodi, odmah nakon celuloze. Zbog svoje široke rasprostranjenosti i relativno niske cijene, našao je primjenu u prehrambenoj, papirnoj, tekstilnoj i farmaceutskoj industriji. Također, može se koristiti kao zamjenska sirovina za plastiku na bazi fosilnih goriva ili kao aditiv u različitim proizvodnim procesima. Kao potpuno biorazgradivi polisaharid, koji nastaje biosintezom, škrob predstavlja jedan od najobilnijih obnovljivih izvora dostupnih čovjeku (Pacheco i sur., 2021; Grgić i sur., 2019). Prisutan je u različitim biljnim izvorima kao što su: sjemenke, stabljika, korijen (Alcázar-Alay i Meireles, 2015; Din i sur., 2017), pri čemu se kao osnovne

sirovine za njegovu proizvodnju ističu: kukuruz, pšenica, riža, krumpir i tapioka (Grgić i sur., 2019).

Četvrta najvažnija prehrambena kultura u svijetu nakon pšenice, riže i kukuruza, s globalnom godišnjom proizvodnjom od približno 300 milijuna tona je krumpir. Kemijski sastav i odnos hranjivih tvari razlikuje se ovisno o sorti krumpira, ali i o cijelom nizu ekoloških i proizvodnih faktora (zemljišta, gnojidbe, klimatskih uvjeta, itd.) te načinu pripreme (Goffart i sur., 2022; Djaman i sur., 2022; Gulati i sur., 2022). Krumpir je sirovina bogata škrobom, koji nastaje dijeljenjem krajeva stolona nakon čega stanica bubri te se razvija gomolj (Singh i sur., 2023). Škrob iz krumpira bitan je proizvod dobiven postupkom odvajanja čvrste komponente, škroba i vlakana, od tekuće, krumpirovog soka. Cilj industrije za proizvodnju škroba je dobiti škrob sa što manje nečistoća, a taj je proces složen i zahtjevan te uključuje niz koraka (Adewale i sur., 2022; Huang i sur., 2022; Grommers i van der Krogt, 2009).

Iako je škrob lako dostupan materijal njegova primjena u proizvodnji ambalažnih materijala ima određena ograničenja. Primjerice prirodni škrob ima tendenciju razgradnje pri visokim temperaturama prerade, što zahtjeva nužne modifikacije kako bi bio pogodan za tu svrhu. Najčešći postupak modifikacije je plastifikacija prirodnog škroba s plastifikatorima, kao što su voda, glicerol, sorbitol, urea i dr., čime se dobiva amorfní termoplastični škrob (TPS), razaranjem kristalne strukture prirodnog škroba (Sirohi i sur., 2021; Nafchi i sur., 2013). Biorazgradivost, obnovljivost i fleksibilnost su neka od svojstava TPS-a, a može ga se koristiti u različitim procesima termoplastifikacije. TPS ima određene nedostatke, uključujući svojstva upijanja i zadržavanja vode, loša mehanička svojstva te nisku propusnost plinova i neadekvatna svojstva barijere (Zain i sur., 2017), stoga kako bi se prevladali ovi nedostaci najisplativija i vremenski učinkovita metoda je kombiniranje TPS-a s drugim polimernim materijalima.

Polilaktid (PLA) je prepoznat kao jedan od najperspektivnijih biorazgradivih polimera u novijim istraživanjima za biomedicinsku, industrijsku i ambalažnu primjenu zbog svojih poželjnih biorazgradivih i hidrofobnih svojstava. Međutim, glavni nedostatak ovog biorazgradivog polimera su njegova visoka cijena, slaba tvrdoća i osjetljivost na visoke temperature i vlagu te spora biorazgradnja (Naser i sur., 2021; Očelić Bulatović i sur., 2018).

Cilj ovog istraživanja jest razviti različite formulacije polimernih mješavina termoplastičnog škroba (TPS) i polilaktida (PLA), kao biorazgradive alternative za zamjenu sintetske plastike kao ambalažnog materijala. Budući da TPS i PLA imaju različita svojstva očekuje se određena termodinamička nekompatibilnost mješavina TPS/PLA zbog izraženog hidrofilnog karaktera

TPS-a i hidrofobnog karaktera PLA te posljedično smanjene adhezije između faza. Za pripremu TPS-a će se koristiti škrob dobiven iz dvije sorte krumpira, odabranih između ukupno osam ispitivanih sorti. Za poboljšanje kompatibilnosti odnosno smanjenju međufazne napetosti u TPS/PLA mješavinama će se ispitati dodatak LK koja omogućuje bolju disperziju faza i smanjenje fazne segregacije što doprinosi poboljšanju ukupnih svojstava mješavina.

Nadalje, ispitati će se i mogućnost primjene škrobnih citrata proizvedenih od odabranih sorti za proizvodnju TPS-a, budući da su prethodna istraživanja pokazala da se dodatkom različitih kompatibilizatora, poput karboksilnih kiselina kao što je limunska kiselina mogu postići bolja svojstva polimernih mješavina smanjujući međufaznu napetosti između polimernih komponenti (Srisuwan i sur., 2023; Zarski i sur., 2021; Ibrahim i sur., 2017; Chabrat i sur., 2012; Ning i sur., 2007). Predloženo istraživanje ima za cilj pridonijeti razvoju održivih formulacija biorazgradivih mješavina za pakiranje, smanjujući negativni utjecaj plastičnog otpada na okoliš.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ŠKROB

Škrob je ugljikohidrat, polisaharid sastavljen od ugljika, vodika i kisika u omjeru 6:10:5, s općom kemijskom formulom $(C_6H_{10}O_5)_n$. Nastaje procesom asimilacije u lišću zelenih biljaka, nakon čega se skladišti u sjemenkama, plodovima, korijenu i gomoljima u obliku škrobnih granula, koje služe kao rezervni izvor energije tijekom mirovanja, klijanja i rasta biljke. U čistom obliku škrob se pojavljuje kao fini bijeli prah, neutralnog mirisa i okusa, netopljiv u hladnoj vodi (**Slika 1**) (van Beynum i Roles, 1985). Industrijski se najčešće dobiva iz kukuruza, krumpira, tapioke, pšenice i riže.

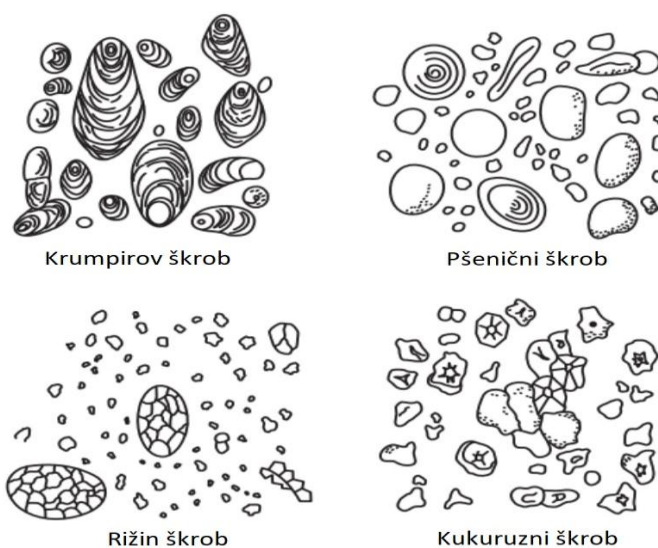


Slika 1 Škrob

Zbog svojih specifičnih kemijskih i fizikalnih svojstava, škrob se razlikuje od ostalih ugljikohidrata, a zajedno sa svojim hidrolizatima čini glavni izvor ugljikohidrata u ljudskoj prehrani. U prehrambenoj industriji škrob se koristi u nativnom i modificiranom obliku, pri čemu služi za povezivanje sastojaka, zgušnjavanje, želiranje, stabilizaciju pjene, konzerviranje i poboljšanje teksture hrane (Denyer i sur., 2001; Wischmann i sur., 2002). Osim zbog funkcionalnih svojstava, njegova upotreba raste i zbog niže cijene u usporedbi s alternativnim dodacima (Pietrasik, 1999). U prirodi škrob postoji u obliku granula (Parker i Ring, 2001). koje se sastoje od dva glavna polisaharida – amiloze i amilopektina, koji zajedno čine 98-99 % suhe tvari škroba (Tester i sur., 2004). Amiloza je linearni polisaharid, gdje su molekule α -D-glukoze povezane α -1,4 glikozidnim vezama, dok je amilopektin razgranata molekula koja uz α -1,4 veze sadrži i α -1,6 veze. Oblik i veličina granula, kao i omjer amiloze i amilopektina, ovise o botaničkom podrijetlu škroba (**Slika 2**) (Parker i Ring, 2001; Tester i sur., 2004). Prema udjelu amiloze, škrobovi se dijele na voštane (s manje od 15 % amiloze), normalne (s 20 – 35 %

amiloze) i visoko-amilozne (s više od 40 % amiloze). Osim osnovnih polisaharida, škrobne granule mogu sadržavati i proteine, minerale, lipide i slobodne masne kiseline, koje čine 1 – 2 % suhe tvari škroba (Tester i sur., 2004). Njihova veličina varira od 1 do 100 μm (Philips i Williams, 2000), a u jednom gramu škroba može se nalaziti približno 10^9 granula, pri čemu svaka granula sadrži oko 10^{13} molekula glukoze.

Morfologija škrobnih granula ovisi o biokemijskim procesima unutar organela odgovornih za sintezu škroba, kao što su kloroplasti i amiloplasti, te o fiziologiji same biljke (**Slika 2**) (Singh i sur., 2003; Whistler i sur., 1984). Različiti dijelovi biljke mogu proizvoditi granule različitih morfoloških karakteristika, što dodatno utječe na njihovu strukturu i svojstva.

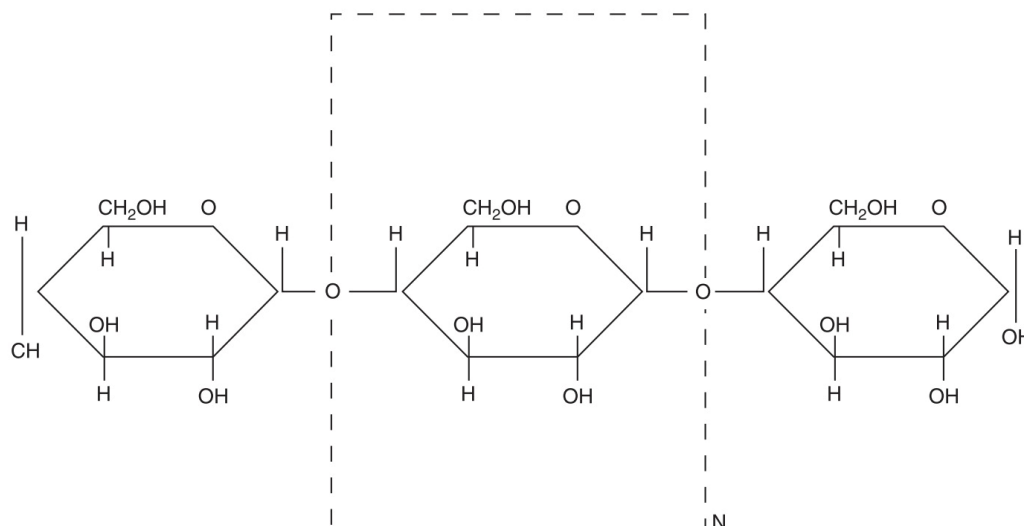


Slika 2 Mikroskopski izgled granula škroba različitih vrsta škrobova

(Izvor: <https://www.pharmacy180.com/article/starch-116/>)

2.1.1. Amiloza

Amiloza (**Slika 3**) je gotovo nerazgranata molekula izgrađena od jedinica α -D-glukoze povezanih α -1 $\rightarrow$ 4 glikozidnim vezama. Stupanj njezinog grananja ovisi o molekulskoj masi i povećava se s porastom iste. Unutrašnjost molekula amiloze je hidrofobna (lipofilna), što omogućava stvaranje kompleksa s jodom. Jod u obliku I^{3-} tvori komplekse i s amilozom i s amilopektinom, pri čemu amiloza-jod kompleks poprima karakterističnu plavu boju. Ova reakcija se koristi za detekciju škroba i određivanje udjela amiloze u njemu (Walter, 1998).



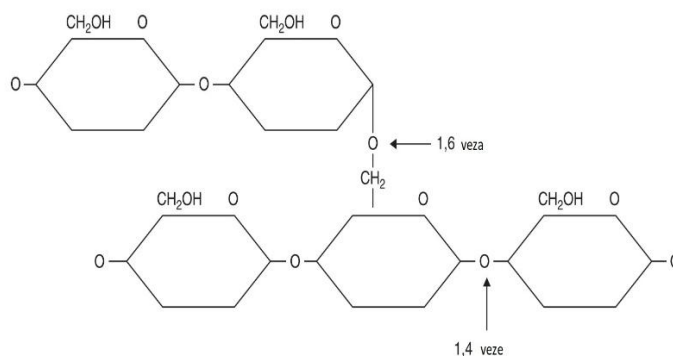
Slika 3 Struktura molekule amiloze (McDonagh, 2012)

U otopljenom stanju, molekule amiloze pri nižim koncentracijama pokazuju sklonost kristalizaciji (retrogradaciji), dok pri višim koncentracijama formiraju gel. Retrogradacija ovisi o stupnju polimerizacije, pri čemu su molekule s polimerizacijskim stupnjem oko 80 najsklonije ovom procesu, dok su molekule s nižim ili višim stupnjem polimerizacije stabilnije. Sličan utjecaj ima i na topljivost, pri čemu su molekule s polimerizacijskim stupnjem između 80 i 100 teško topljive, dok povećanje ili smanjenje tog stupnja poboljšava topljivost.

2.1.2. Amilopektin

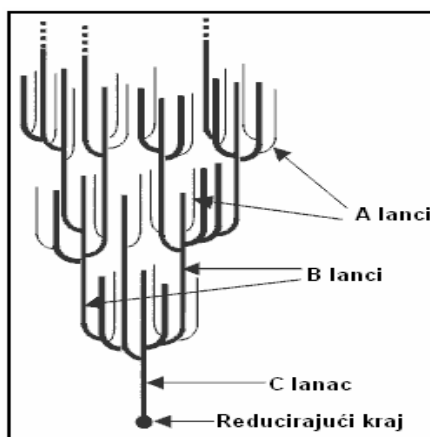
Amilopektin (**Slika 4**) je razgranati polimer sastavljen od α-D-glukoze i jedna od najvećih molekula u prirodi, s molekulskom masom između 10^7 i 10^9 (Chamberlain i Rao, 1999). U njegovoj strukturi, molekule glukoze su povezane α-1→4 glikozidnim vezama u ravne lance, dok se grananje događa putem α-1→6 veza. Ovaj polimer se sastoji od nekoliko stotina lanaca, pri čemu svaki lanac sadrži približno 20 – 25 jedinica α-D-glukoze (Buleon, 1998). Prema modelu „grozda“, koji je opisao Hizokuri, lanci amilopektina mogu postojati kao jednostruki grozdovi ili povezivati više grozdova međusobno. Struktura amilopektina obuhvaća tri vrste lanaca (**Slika 5**) (Walter, 1998):

- *A – lanci*, koji su ravnolančani i sadrže samo α-1→4 veze,
- *B – lanci*, imaju jedan ili više A-lanaca te sadrže i α-1→4 i α-1→6 veze,
- *C – lanci*, sadrže reducirajući kraj molekule.



Slika 4 Struktura molekule amilopektina (McDonagh, 2012)

Zbog svoje razgranate strukture, amilopektin ne može formirati stabilne komplekse s jodom, a zbog kratkih bočnih lanaca veže samo manju količinu joda (<0,6 %). Amilopektin-jod kompleks poprima crveno-smeđu boju s maksimalnom apsorpcijom u području od 530 do 540 nm. Dulji bočni lanci uzrokuju pomak maksimalne apsorpcije prema većim valnim duljinama.



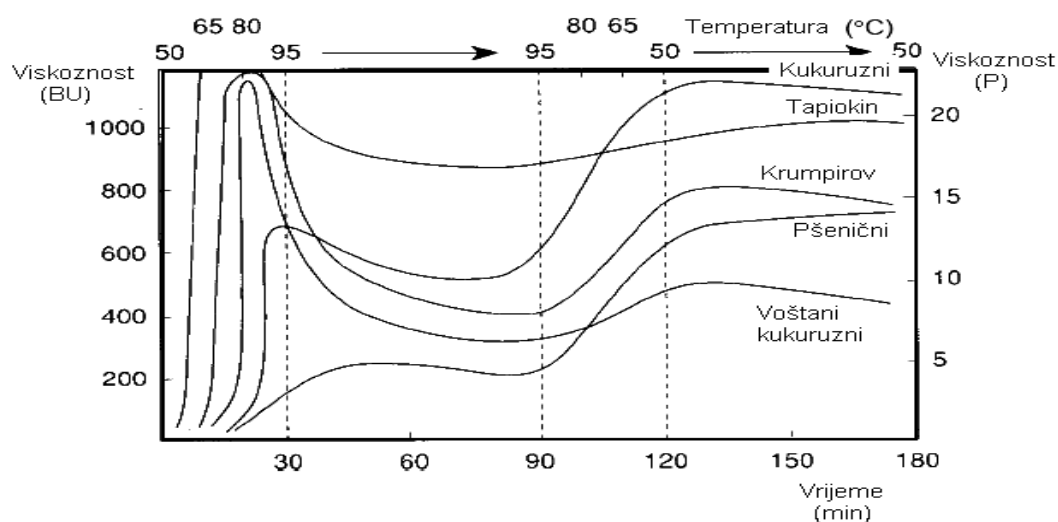
Slika 5 Građa molekule amilopektina (Babić, 2007)

2.1.3. Svojstva škroba

2.1.3.1. Želatinizacija

Želatinizacija škroba je proces otapanja škroba (Waigh i sur., 2000), koji je ključno svojstvo za njegovu industrijsku primjenu. Ovaj proces uključuje zagrijavanje škrobne suspenzije u vodi, pri čemu dolazi do narušavanja kristalne strukture škrobnih granula. To uzrokuje ireverzibilne promjene kao što su otapanje granula, povećanje viskoznosti, nastanak gela i gubitak optičke aktivnosti (Singh i sur., 2003). Želatinizacija se odvija u nekoliko faza. Na početku dolazi do reverzibilne hidratacije amorfnih dijelova granule, gdje se voda povezuje s vodikovim vezama.

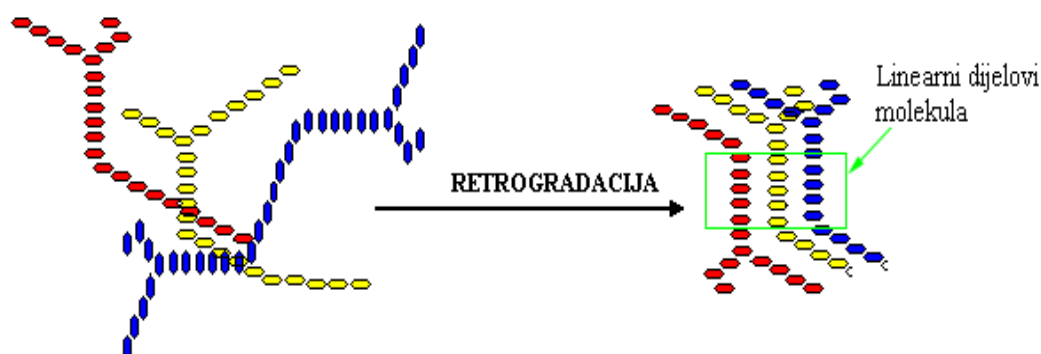
Ovisno o načinu prodiranja vode, razlikuju se kapilarno i molekularno bubrenje. Kapilarno bubrenje nastaje kada voda prodire između kristalnih zona, dok molekularno bubrenje uključuje prodiranje vode između molekula, što uzrokuje razaranje poprečnih veza između makromolekula. Daljnjim zagrijavanjem, dolazi do potpune razgradnje strukture i dodatnog bubrenja. U ovoj fazi, vodikove veze između škrobnih molekula se razaraju, stvarajući vodikove mostove između molekula škroba i vode. Ako se zagrijavanje nastavi, granule upijaju još više vode i naglo se šire. Ovaj proces uzrokuje razaranje kristalne strukture granule (Rao i Tattiyakul, 1999). Temperatura na kojoj dolazi do želatinizacije ovisi o vrsti škroba i količini vode. Škrobovi s višim udjelom amiloze (preko 50 %) zahtijevaju višu temperaturu za želatinizaciju i stvaraju pastu veće viskoznosti, ali imaju veću tendenciju retrogradacije (Denyer i sur., 2001). Otapanjem granula škroba nastaje pasta koja se sastoji od otopljene amiloze i amilopektina, kao i neotopljenih dijelova granula. Potpuno otapanje može se postići visokim temperaturama i snažnim miješanjem uz dovoljnu količinu vode. Hlađenjem paste viskoznost raste i nastaje gel (Denyer i sur., 2001). Reološka svojstva škrobnih pasti prate se pomoću viskozimetra, kao što je Brabenderov amilograf (**Slika 6**), koji daje krivulju koja prikazuje šest ključnih točaka: početnu temperaturu želatinizacije, viskoznost vrha (maksimalnu viskoznost paste), viskoznost pri 95 °C, viskoznost nakon jednog sata na 95 °C, viskoznost pri 50 °C i viskoznost nakon jednog sata na 50 °C, što pokazuje stabilnost paste tijekom vremena (Whistler i sur., 1984).



Slika 6 Krivulje želatinizacije različitih škrobnih suspenzija (8 %) dobivene mjerenjem Brabenderovim amilografom (Linden i Lorient, 2000).

2.1.3.2. Retrogradacija

Retrogradacija škroba je proces koji se događa kada želatinizirani sustav škrob/voda, pri hlađenju, spontano prelazi u stanje s manjim sadržajem energije. Ovaj proces uključuje molekularne interakcije, gdje se molekule škroba povezuju vodikovim vezama (Hoover, 2001). Retrogradacija se događa kada nabubreni i elastični sustavi postupno se reorganiziraju pod određenim uvjetima, prelazeći iz amorfno, otopljenog stanja u netopljivo kristalinično stanje, uz gubitak topljivosti (**Slika 7**) (Šubarić, 1994; Parker i Ring, 2001; Kent i Evers, 1994). Tijekom retrogradacije, molekule amiloze formiraju dvostruku uzvojniciu, dok se molekule amilopektina povezuju pomoću kratkih vanjskih lanaca (Singh i sur., 2003). Ove molekule se rekristaliziraju, a faze polimera i otapala se razdvajaju (sinereza) (Walter, 1998). Iako oba polisaharida, amiloza i amilopektin, sudjeluju u retrogradaciji, amiloza ima veću tendenciju retrogradacije prema mnogim istraživanjima (Parker i Ring, 2001; Singh i sur., 2003; Whistler i sur., 1984; Kent i Evers, 1994; Kaur, Singh i Sodhi, 2002). Retrogradacija je složen proces na koji utječu brojni čimbenici, uključujući vrstu škroba, koncentraciju, temperaturu želatinizacije, uvjete skladištenja, pH, te prisutnost drugih tvari poput lipida, elektrolita i šećera (Walter, 1998; Farhat i sur., 2000; Farhat, Blanshard i Mitchell, 2000). Kako je retrogradacija kinetički kontroliran proces, promjene u vremenu, temperaturi i sadržaju vode mogu dovesti do različitih krajnjih produkata retrogradacije (Liu i Thompson, 1998). Retrogradirani škrobovi imaju nižu temperaturu i entalpiju želatinizacije u odnosu na prirodne škrobove zbog njihove slabije kristaliničnosti (Sasaki, Yasui i Matsuki, 2000).



Slika 7 Retrogradacija otopljenih molekula škroba (Babić, 2011)

Utjecaj retrogradacije na proizvode bogate škrobom može biti poželjan, ali je u većini slučajeva nepoželjan, npr. pridonosi nepoželjnoj čvrstoći kruha i ostalih škrobnih proizvoda. Retrogradacija je također važna sa nutricionističkog gledišta jer vodi formiranju rezistentnog škroba.

2.2. KRUMPIR

2.2.1. Povijest uzgoja i prerade krumpira

Krumpir potječe iz Južne Amerike (Van Houten, 1994) gdje su ga Inke uzgajale i konzumirale prije oko 13 000 godina, a u Europu i ostatak svijeta stiže nakon otkrića Amerike. Kad su Španjolci pod zapovjedništvom Pizarra, osvojili Peru i Čile (1525. – 1543.) zatekli su velike količine zlata i krumpira. Tako se krumpir 1570. godine pa nadalje, proširio po cijeloj Europi (Brown, 1993). Krumpir dolazi u Nizozemsku 1593. godine, kada Clusius (Van Houten, 1994) botaničar rođen u Arrasu (Francuska), postaje profesor na Sveučilištu Leiden (Nizozemska). Nakon toga krumpir se polako širio ostatkom Nizozemske, te se uglavnom koristio kao hrana. Tada oko 1700 farmera počinje proizvoditi škrob iz krumpira u svrhu škrobljenja platna. Krumpirov škrob su također koristili monarsi u Europi za pudranje lica i perika, što je bio moderan običaj u to vrijeme.

Sredinom osamnaestog stoljeća, sjever Nizozemske kreće s uzgojem krumpira, gdje se tlo pokazalo prikladnim za uzgoj ove vrste povrća. Postojeća infrastruktura kanala, korištena u svrhu prijevoza treseta, se također koristila i za prijevoz krumpira. U osamnaestom stoljeću započinje prerada krumpira u tvornicama proizvodnjom sladnog alkohola. Pojedine destilerije kreću koristiti krumpir umjesto žitarica kao sirovinu za proizvodnju gina. Krumpir kuhan u drvenim bačvama, drobili su i pomiješali sa sladom (prekljali ječam) i vodom te zatvorili u bačve. U zatvorenim bačvama je dolazilo do procesa saharifikacije. Dodavanjem kvasca postiže se fermentacija šećera. Nakon nekoliko dana procesom destilacije se dobivao alkohol. U Nizozemskoj pokrajini Gouda proizvedeni krumpirov škrob se pretvarao u sirup. Jacobus Hendrikus van de Wetering je dobio dopuštenje za izgradnju tvornice sirupa u Goudi 1819 godine. Na sjeveru Nizozemske 1839. godine W. A. Scholten kreće s proizvodnjom krumpirovog škroba. Krajem devetnaestog stoljeća otkriveno je da se primjenom gnojiva može povećati prinos krumpira. Godine 1897. W. A. Scholten, zajedno s 13 drugih proizvođača škroba osniva kartel kako bi smanjili cijenu koja se plaća poljoprivrednicima za krumpir. Iste godine poljoprivrednici osnivaju dva poljoprivredna sindikata kako bi spriječili manipulaciju cijena. Godinu dana kasnije poljoprivrednici otvaraju prvu tvornicu krumpirovog škroba. Tim činom poljoprivrednici postaju konkurenti proizvođačima škroba.

Godine 1904. osnovan je poljoprivredni kartel kojeg su 1916. godine činile 22 zemljoradničke zadruge. Taj isti kartel 1919. godine osniva ured za prodaju krumpirovog škroba (*Aardappelzetmeel Verkoop Bureau*) poznatiji kao AVEBE. Zbog AVEBE-a, kartel

proizvođača škroba je brzo opao. Njihove tvrtke ubrzo ili zatvaraju ili ih preuzimaju poljoprivrednici. Godine 1948. odlučeno je da AVEBE treba povećati svoju tržišnu bazu te je započela derivatizacija krumpirovog škroba. Danas, AVEBE modificira oko 70 % krumpirovog škroba koji proizvodi.

Od 1839. godine na sjeveru Nizozemske je osnovano preko 50 tvornica za proizvodnju krumpirovog škroba, od kojih je većina zatvorena. Tada su najmanje tvornice proizvodile jednu tonu škroba dnevno. Danas najveća tvornica proizvodi 44 tone škroba od 250 tona krumpira na sat. Trenutno na sjeveru Nizozemske postoje dvije AVEBE tvornice koje proizvode krumpirov škrob. Vađenje i prerada krumpira počinje u kolovozu te završava u ožujku ili travnju. AVEBE je također vlasnik tvornica krumpirovog škroba u Njemačkoj i Francuskoj. AVEBE ukupno godišnje proizvede oko 648 000 tona krumpirovog škroba (oko 25 % ukupnog svjetskog tržišta) od oko 3 200 000 tona krumpira.

Ukupna proizvodnja krumpirovog škroba je mala u odnosu na ukupnu količinu škroba proizvedenog u svijetu. Kako bi proizvodnja krumpirovog škroba bila što učinkovitija, krumpir bi trebao sadržavati što je više moguće škroba. Stoga se u modernim tvornicama krumpirovog škroba u Europi koriste samo posebne vrste industrijskog krumpira, koji nisu baš ukusni zbog visoke količine škroba i stoga se ne konzumiraju kao hrana. U Europi se krumpir bere i obrađuje između kolovoza i travnja, te se to razdoblje često naziva škrobna kampanja. Otpadni prehrambeni krumpir se inače ne koristi zbog niskog sadržaja suhe tvari (npr. staklasti krumpir) i relativno malih granula škroba koje su teže za obraditi. Ukoliko se na tržištu nalazi prekomjerna količina prehrambenog krumpira, taj takozvani otpadni krumpir se zna koristiti u procesu proizvodnje škroba. Europa i Sjeverna Amerika proizvode u manjim količinama krumpirov škrob iz procesnih voda raznih industrija prerade krumpira (proizvođači pomfrita, čipsa i pirea od krumpira).

Krumpir se uzgaja u područjima gdje se može čuvati tj. skladištiti tijekom cijele zime. Kako bi prerada krumpira bila što ekonomičnija potrebno je voditi računa o samom načinu skladištenja te temperaturi kako bi se sačuvale što veće količine samog škroba u krumpiru. Optimalna temperatura skladištenja krumpira (kako bi se spriječili visoki troškovi) iznosi 4 – 7 °C. U Europi se krumpir prerađuje u područjima između juga Švedske i sjevera Francuske. Zbog prekomjerne proizvodnje škroba u prošlosti Europska unija je odlučila kvotama ograničiti/regulirati količine škroba koje pojedina država može proizvesti.

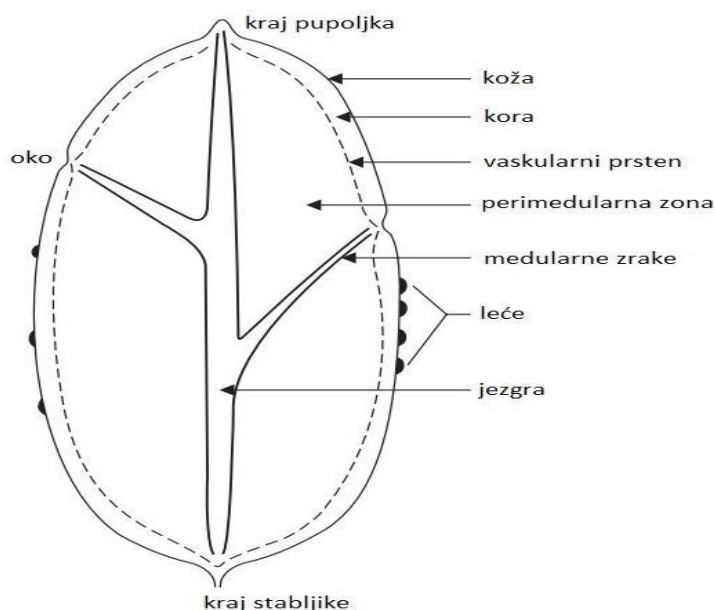
2.2.2. Formiranje i morfologija gomolja

Tijekom rasta biljke krumpira ispod razine tla na bazi glavne stabljike stvara se niz bočnih izdanak (van Es i Hartmans, 1981). Ove stabljike obično ostaju ispod razine tla (stoloni), te za razliku od nadzemnih stabljika, uglavnom rastu vodoravno. Tijekom rasta horizontalni stolon počinje bubriti i oblikuje se krumpir. Svaka sorta krumpira ima karakterističan oblik gomolja. Ujednačenost oblika gomolja mnogih vrsta krumpira je određena ne samo sortnim karakteristikama, već i razmakom između biljaka. Manjim razmakom između biljaka formiraju se ujednačeniji gomolji. Zbog „stresa” tijekom rasta gomolja može doći do njegove deformacije. Takozvani „stres“ uzrokovan nepovoljnim okolišnim uvjetima, poput sušnih razdoblja praćenih intenzivnim oborinama, može rezultirati ubrzanim (sekundarnim) rastom, pri čemu dolazi do formiranja tzv. „staklastih“ gomolja. Takvi gomolji teško se prepoznaju tijekom berbe i skladištenja, a zbog promijenjene unutarnje strukture često imaju smanjenu tržišnu vrijednost.

2.2.3. Anatomija gomolja

Anatomiju gomolja odnosno uzdužni presjek gomolja krumpira prikazuje (**Slika 8**). U strukturi gomolja razlikuje se: koža (periderma) s lećama, oči, pupoljci i krajevi stabljike, kora, prsten vaskularnih snopova, perimedularna zona i jezgra s medularnim zrakama (van Es i Hartmans, 1981). U početnoj fazi razvoja vrha stolona u gomolju prvo se formiraju stanice kože (periderma). Razvoj periderma započinje bubrenjem stolona (**Slika 9**). Formiranje periderme obično počinje na kraju stabljike mladog gomolja. Vanjski stanični sloj (epiderma) dijeli se izvana prema unutra, dok se sloj ispod epiderma (hipoderma) dijeli iznutra prema van. Sloj diobenih stanica se naziva felogen. Novonastale stanice (felem) čine periderm. Stanice hipoderme (unutar vaskularnog prstena) mogu taložiti stanice parenhima (feloderma) prema unutrašnjoj strani gomolja. Većinski dio tkiva gomolja sastoji se od stanica parenhima.

Stanice parenhima sadrže zrnca škroba kao rezervni materijal (skladišni parenhim). Parenhim gomolja krumpira se ujednačeno oblikuje u nekoliko (ili u svim) smjerovima. Povećanje perimedularne zone uzrokuje rast gomolja, felogen je aktivan tijekom cijelog rasta gomolja. Koža krumpira obično se sastoji od šest do deset suberiniziranih staničnih slojeva. Leće se formiraju u peridermu na strani mladog gomolja, gdje se izvorno formirala stoma. Leće su neophodne za disanje gomolja, budući da ugljični dioksid ili kisik ne mogu prodrijeti u samu kožu. Krumpir prosječne veličine sadrži oko 250 leća.

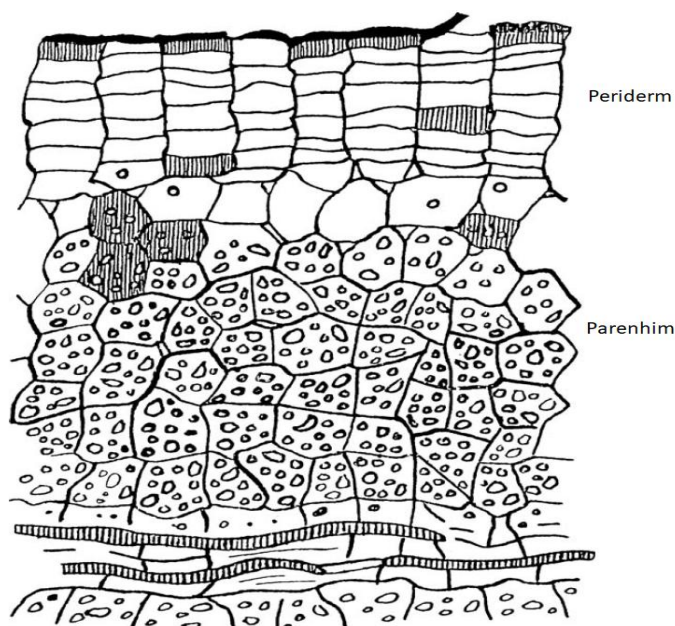


Slika 8 Uzdužni presjek gomolja krumpira (Kovač i sur., 2022)

Stanične stijenke se uglavnom sastoje od mikrofibrila celuloze i pektinskih tvari (van Es i Hartmans, 1981). Debljina stanične stijenke je oko 1 μm . Stanične stijenke su međusobno povezane preko središnje lamele, koja je građena uglavnom od pektina. Središnja lamela je odgovorna za samu koheziju staničnih stjenki. Srednje lamele se često prekidaju, što rezultira stvaranjem međustaničnih prostora. Ti su prostori međusobno povezani i funkcioniraju kao sustav zračnih kanalića koji omogućuju difuziju plinova između stanica i njihove okoline, čime se olakšava proces izmjene plinova unutar tkiva.

Većinu suhe tvari gomolja krumpira, približno 77 %, čine škrobna zrnca, koja predstavljaju glavni oblik skladišne rezerve. Škrob u gomolju ima ključnu ulogu kao izvor energije, osobito tijekom procesa respiracije i nicanja. Biosinteza škrobnih granula započinje u ranoj fazi tuberizacije, neposredno nakon što vrh stolona počne bubriti i dolazi do inicijacije razvoja gomolja. Tijekom daljnjeg rasta gomolja, sadržaj škroba kontinuirano se povećava, što je rezultat i povećanja broja škrobnih granula i njihove prosječne veličine.

Veličina škrobnih granula u zrelom gomolju može varirati od 1 μm do oko 120 μm . Male granule se uglavnom pojavljuju u tkivu oko vaskularnog prstena, dok velike granule čine perimedularnu zonu. Stanice korteksa sadrže najveći broj granula po stanici, a jezgre i medularnih zraka najmanji.



Slika 9 Vanjski slojevi stanica krumpira (Kovač i sur., 2022)

2.2.4. Kemijski sastav

Kemijski sastav krumpira ključan je za industriju krumpirovog škroba. Prerađivači krumpira moraju uzeti u obzir faktore poput sadržaja suhe tvari, škroba i proteina. Sadržaj suhe tvari u krumpiru uglavnom je genetski uvjetovan i ovisi o sorti krumpira, a većina suhe tvari sastoji se od škroba. Postoji velika korelacija između suhe tvari i škroba u gomolju. Rast i sadržaj suhe tvari u gomolju također ovise o klimatskim uvjetima, tlu i dodatku gnojiva. U Nizozemskoj, krumpir s visokim udjelom suhe tvari uzgaja se u muljevitom tlu, dok krumpir u pjeskovitim tlima ima manji udio suhe tvari (van Es i Hartmans, 1981). Ovisno o dostupnosti vode, suho i toplo vrijeme pogoduje visokom sadržaju suhe tvari, dok hladno i vlažno vrijeme ima suprotan učinak. Količina škroba u gomoljima određuje se vaganjem gomolja pod vodom, gdje se koristi metoda mjerenja težine pod vodom (UWW). Sadržaj škroba za zreli i neskladišteni krumpir može se izračunati primjenom specifične formule **(1)**:

$$\% \text{ sadržaj škroba} = 0,0477 (\text{UWW} - 70,3) \quad (1)$$

Gomolji jedne vrste mogu imati vrijednosti UWW, škroba, šećera i proteina koji se značajno razlikuju od godine do godine. Kemijski sastav suhe tvari u krumpiru (prosječno 22,3 %) može znatno varirati prema sorti, uvjetima tijekom rasta i stupnju zrelosti. Promjene se također javljaju tijekom skladištenja. Prosječni sastav (glavne komponente) suhe tvari krumpira prikazan je u **Tablici 1**. Škrob se sastoji od amiloze (21 – 25 %) i amilopektina (75 – 79 %).

Glavni šećeri su reducirani šećer D-glukoza i D-fruktoza i nereducirani šećer disaharid saharoza. Stanične stijenke se uglavnom sastoje od pektina, celuloze, hemiceluloze i lignina.

Tablica 1 Kemijski sastav krumpira (Grommers i van der Krogt, 2009)

Komponenta	% suhe tvari
Škrob	76,60
Koagulirajući proteini	5,00
Slobodne aminokiseline	1,30
Amidi	1,80
Peptidi	1,30
Ukupno N spojeva	10,70
Fruktoza	0,50
Glukoza	1,10
Saharoza	1,20
Ukupni šećeri	2,70
Limunska kiselina	2,00
Jabučna kiselina	0,50
Oksalna kiselina	0,15
Ukupne organske kiseline	2,80
Kalij	1,80
Magnezij	0,10
Ukupni sadržaj pepela	4,00
Fosfor	0,20
Lipidi	0,40
Askorbinska kiselina	0,10
Fenolni spojevi	0,13
Klor	0,14
Sumpor	0,15
Nitrati	0,04

2.3. PRERADA KRUMPIROVOG ŠKROBA

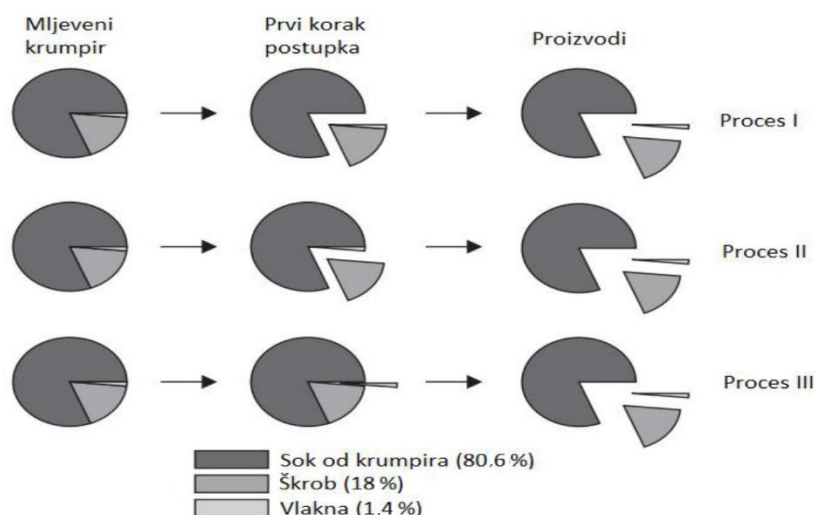
Postoji više načina prerade za dobivanje škroba iz krumpira. Svaki od procesa prerade krumpirovog škroba kreće od same isporuke krumpira, uzorkovanja, skladištenja, pranja i mljevenja te koraka koji nakon mljevenja mogu ići u različitim smjerovima procesa proizvodnje škroba iz krumpira. Mljevenjem krumpira razbijaju se stanice krumpira, dolazi do miješanja cjelokupnog staničnog sadržaja sa škrobnim zrnima čime nastaje takozvani „krumpirov sok“. U **Tablici 2** prikazan je prosječan sastav mljevenog krumpira.

Tablica 2 Prosječan sastav mljevenog krumpira (Kovač i sur., 2022)

Sastojak	Prosječan udio (%)
Škrob	19,00 ± 5,50
Vlakna	1,60 ± 0,00
Proteini (uključujući aminokiseline)	2,00 ± 1,00
Šećeri	1,10 ± 0,00
Soli (uključujući pijesak i prljavštinu)	1,20 ± 0,45
Lipidi	0,15 ± 0,00
Voda	75,00 ± 6,00

U procesu prerade krumpira potrebno je odvojiti čvrste komponente (škrob i vlakna) od tekuće komponente (krumpirovog soka). Postoje tri metode za njihovo razdvajanje, koje su shematski prikazane na **Slici 10**:

- Metoda I: U prvom koraku odvaja se krumpirov sok od mljevenog krumpira, a u drugom koraku odvaja se škrob od vlakana.
- Metoda II: U prvom koraku škrob se uklanja iz mljevenog krumpira, a u drugom koraku krumpirov sok se odvaja od vlakana.
- Metoda III: U prvom koraku uklanjaju se vlakna iz mljevenog krumpira, a u drugom koraku odvaja se krumpirov sok od škroba.



Slika 10 Načini prerade krumpira (Kovač i sur., 2022)

Sve tri metode prerade mljevenog krumpira su trenutno u upotrebi. Odabir ispravne metode ovisi o nizu čimbenika. Za izgradnju optimalne tvornice krumpirovog škroba ključno je definirati koji čimbenici imaju najveći utjecaj na cjelokupnu ekonomsku sliku kroz duže vremensko razdoblje.

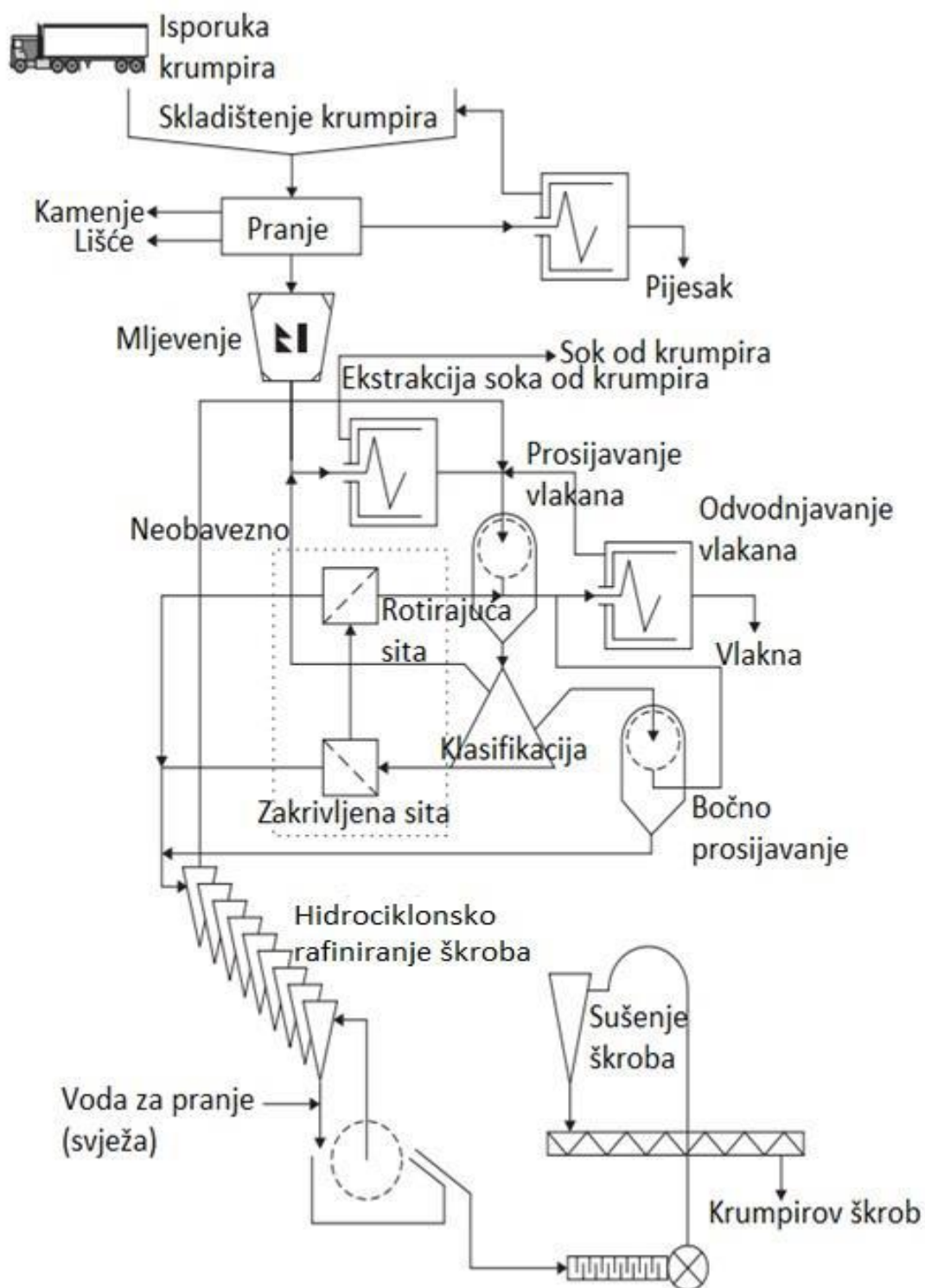
U industriji krumpirovog škroba, sam škrob predstavlja 90 % prodajne vrijednosti, dok nusproizvodi (vlakna, proteini i koncentrirani deproteinizirani krumpirov sok) predstavljaju 10 % prodajne vrijednosti. Ipak, kvaliteta proteina postaje sve veća što je važno za ekonomiju cjelokupnog procesa.

2.3.1. Postupak proizvodnje škroba iz krumpira

Postupak proizvodnje škroba iz krumpira sastoji se od sljedećih koraka:

- Mljevenje;
- Ekstrakcija soka od krumpira;
- Ekstrakcija vlakana;
- Klasifikacija škroba;
- Rafiniranje škroba;
- Bočna ekstrakcija;
- Uklanjanje vode iz škroba;
- Sušenje i skladištenje škroba.

Postupak proizvodnje škroba iz krumpira prikazan je shematski na **Slici 11**.

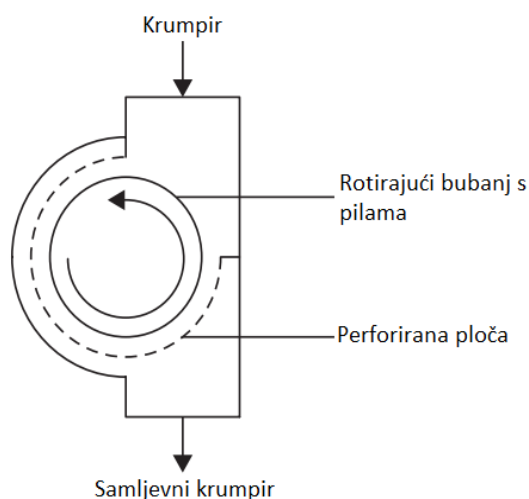


Slika 11 Shematski prikaz postupka proizvodnje škroba iz krumpira (Kovač i sur., 2022)

2.3.1.1. Mljevenje

Cilj ovog postupka je razbiti stanične strukture krumpira i osloboditi škrobne granule. Dakle, prvi korak je zapravo usitnjavanje krumpira. Radi se u ultra rašpama (**Slika 12**). U tim bubanjskim rašpicama krumpir se melje zupcima rašpe između bubnja i perforirane ploče. Mljevena krumpirova kaša teče kroz sita i skuplja se u spremnik. Kako bi se spriječilo neželjeno bojenje krumpirova soka dodaje se antioksidans.

Antioksidans zapravo potiskuje oksidaciju tirozina i sprječava stvaranje melanina koji ima crveno-smeđu boju (Iyengar i McEvily, 1992). Drugi način sprječavanja bojenja krumpirovog soka je mljevenje u vakuumskim sustavima, tj. u sustavima bez prisustva kisika. Međutim, jedan od problema s vakuumskim mljevenjem je taj da se i ostatak procesa također mora odvijati u zatvorenom sustavu zbog neželjenih reakcija. Tijekom mljevenja, 98 % škrobnih zrnaca se uspješno izdvoji iz samih stanica krumpira, dajući prosječno 177 kg/toni krumpira (UWW od 450 g na 5050 g krumpira).



Slika 12 Oštrica koja se koristi za usitnjavanje krumpira

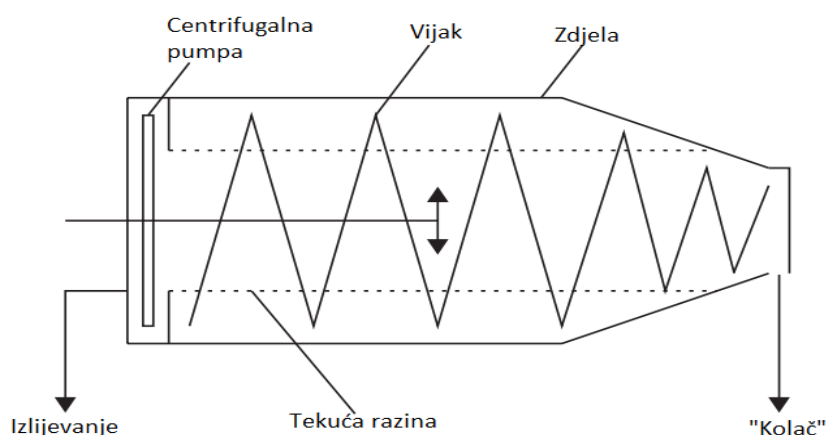
(Grommers i van der Krogt, 2009)

2.3.1.2. Ekstrakcija krumpirovog soka

Cilj ovog koraka je izdvojiti krumpirov sok (koji sadrži proteine) iz mljevenog krumpira. To se radi u centrifugi za dekantiranje, koja se sastoji od cilindričnog bubnja s vijkom u sredini (**Slika 13**). Buba i vijak proizvode oko 3000 g tako da se granule škroba (gustoće 1600 kg/m^3) i vlakna (gustoće 1100 kg/m^3) odvajaju od krumpirovog soka (gustoće 1000 kg/m^3).

Čvrsti škrob i vlakna su pritisnuti na stijenku bubnja dok se krumpirov sok preljeva preko prednjeg dijela stroja. Fiksna centrifugalna pumpa je smještena u području preljeva, dok sila okretnog momenta centrifugalnog dekantera ispumpava krumpirov sok. Vijak se vrti drugačijom brzinom od zdjele dekantera pa se krute tvari kreću prema stražnjem dijelu stroja.

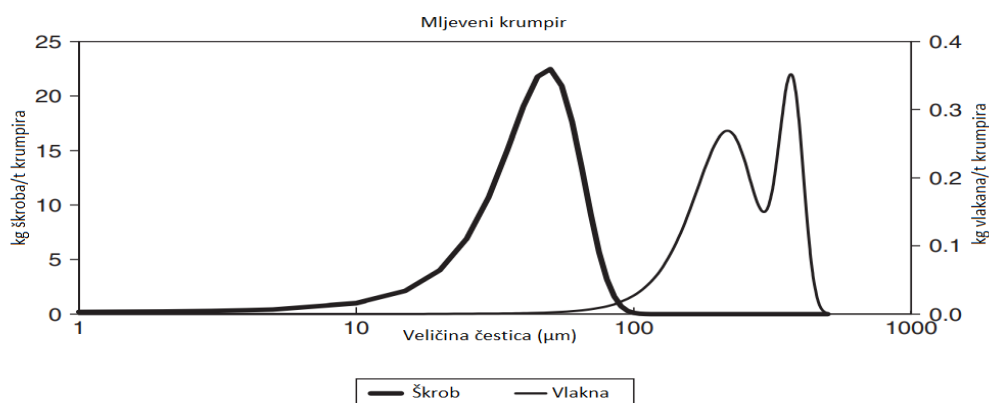
Rezultat ekstrakcije je takozvani „kolač“ koji se sastoji od škroba i vlakana s oko 40 % suhe tvari i izdvojenog krumpirovog soka (bez krutih tvari) koji se dalje obrađuju u tvornicama proteina. Učinkovitost uklanjanja soka od krumpira ovisi o količini vode korištene kod procesa razrjeđivanja i broju ponavljanja uklanjanja te iste vode.



Slika 13 Kontinuirana centrifuga na principu dekantera (Grommers i van der Krogt, 2009)

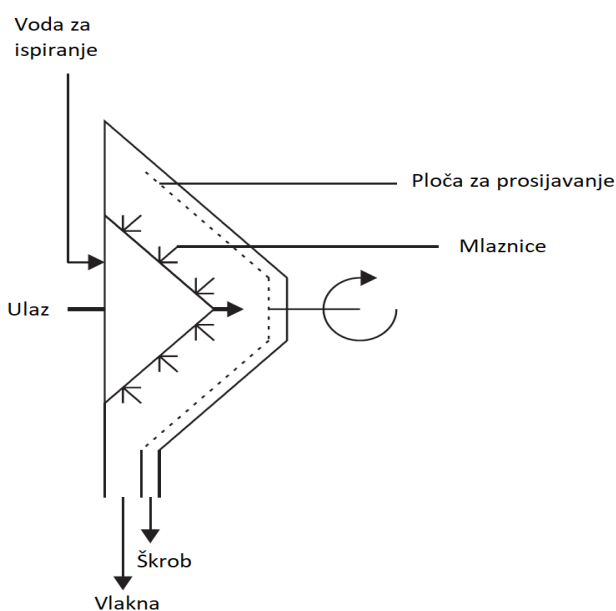
2.3.1.3. Ekstrakcija vlakana

Ovaj proces uključuje proces prosijavanja na temelju raspodjele veličine čestica. Raspodjelu veličine čestica (PSD) mljevenog krumpira prikazuje **Slika 14**. Zrnca škroba su promjera između 1 i 120 μm , dok su čestice vlakana promjera između 80 i 500 μm . Raspodjela veličina čestica vlakana je prikazana dvjema Gausovim krivuljama. Manje čestice su većinom stanične stijenke, dok su veće čestice većinom vlakna i cijele biljne stanice. Područje ispod krivulja daje količinu škroba (177 kg) i vlakana (14 kg) po toni krumpira s UWW težinom od 450 g po 5050 g krumpira.



Slika 14 Veličina čestica (promjer) mljevenog krumpira
(Grommers i van der Krogt, 2009)

Cilj ove faze je odvojiti vlakna od „kolača“ dobivenog u prethodnom koraku i to s prihvatljivim gubitkom samog škroba. Neke sitne čestice vlakana i dalje se mogu naći u izdvojenom škrobu. Vlakna se uklanjaju prosijavanjem krumpirovog soka kroz konusna sita s perforacijama od 125 μm (**Slika 15**).



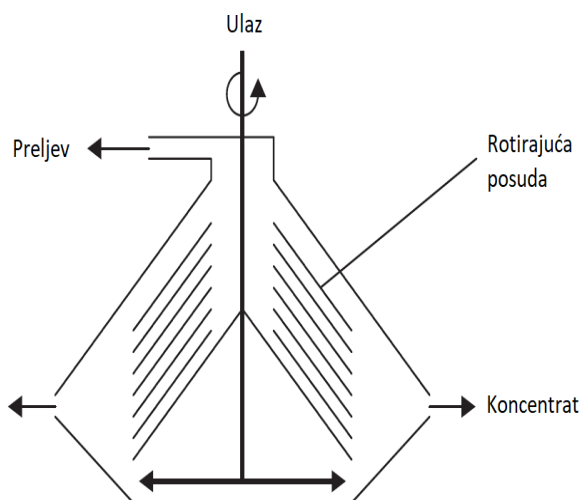
Slika 15 Centrifugalna konusna sita (Grommers i van der Krogt, 2009)

Prosijavanjem se ne uspijevaju ukloniti sve čestice vlakana. Škrob u vlaknima zaostaje iz onih stanica kod kojih u fazi mljevenja nije došlo do razbijanja stanične opne (oko 2 % ukupnog škroba). Učinkovitost prosijavanja ovisi o površini korištenog sita, količini vode korištene za ispiranje i broj ponavljanja prosijavanja. Prosječni udio škroba koji prolazi kroz sito je 97 %.

što znači da je ukupan gubitak škroba od 2 – 3 %. Kako bi se opisali koraci razdvajanja krumpirovog škroba koriste se krivulje smanjene učinkovitosti, koje daju opis klasifikacije krutih tvari na temelju raspodjele veličina čestice.

2.3.1.4. Klasifikacija škroba

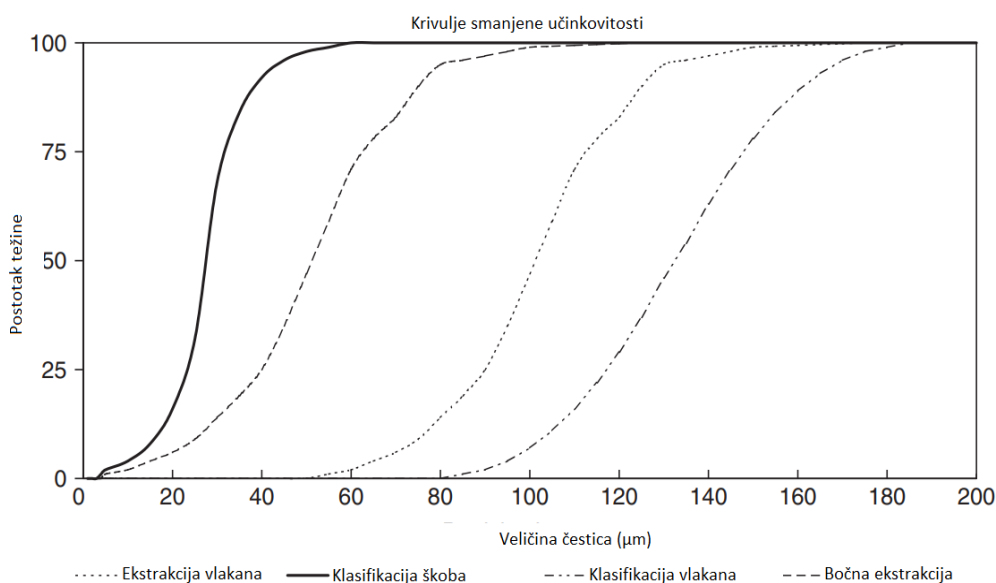
Nakon ekstrakcije vlakana dobivena smjesa škroba sadrži dio vlakana koja nisu uklonjena procesom prosijavanja te neke preostale proteine. Cilj procesa klasifikacije škroba je potpuno ukloniti preostale čestice vlakana iz same smjese. Klasifikacija škroba se obavlja u centrifugi za separaciju. **Slika 16** prikazuje shematski dijagram separiranja.



Slika 16 Kontinuirana centrifuga – tip diska (Grommers i van der Krogt, 2009)

Primjenom centrifuge za separaciju škrob će se koncentrirati u separatoru kao posljedica djelovanja centrifugalne sile. Granule škroba s najvećom gustoćom koncentrirat će se ispred mlaznica te se taj koncentrat uklanja u fiksnoj količini koja je određena promjerom mlaznica. S druge strane, zrnca škroba i vlakna manje gustoće izljevaju se zajedno s tehnološkom vodom i topljivim komponentama.

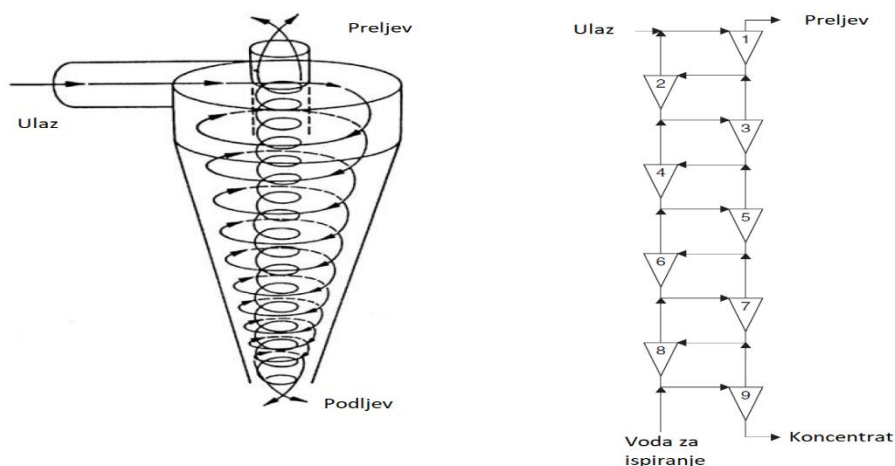
Slika 17 prikazuje krivulju učinkovitosti klasifikacije škroba i vlakana. Područja ispod krivulja pokazuju da je udio škroba u koncentratu 85 %, a u preljevu udio škroba je 12 %. Oko 1,0 % ukupnih vlakana (1,2 %) je koncentriran u preljevu. Dakle, jedine nečistoće koje zaostaju u škrobu su topljive komponente, kao što su proteini, šećeri, soli i aminokiseline. Daljnje pročišćavanje odvija se u rafineriji škroba.



Slika 17 Smanjenje krivulje učinkovitosti [$G'(X)$] u proizvodnji krumpirovog škroba
(Grommers i van der Krogt., 2009)

2.3.1.5. Rafiniranje škroba

Nakon klasifikacije, smjesa sadrži škrob i neke topljive tvari. Funkcija rafiniranja škroba je upravo uklanjanje topljivih proteina. Proteini se uklanja razrjeđivanjem s vodom, zatim koncentriranjem škroba u hidrociklonama koji stvaraju tangencijalni protok. **Slika 18** prikazuje jedan ciklon i mrežu 9-stupanjske protustrujne rafinacije škroba. Ciklon stvara tangencijalni tok. Dakle, teže čestice (zrnca škroba) struje prema stijenki hidrociklona u smjer od vrha prema dnu.



Slika 18 Hidrociklon i mreža 9-stupanske protustrujne rafinacije škroba (Grommers i van der Krogt, 2009)

Koncentrirana škrobna smjesa izlazi na dno ciklona. U sredini ciklona, smjer protoka je obrnut, idući odozdo prema gore. Procesna voda bez škroba izlazi na vrh ciklona. Budući da većina vrsta hidrociklona koji se koriste u industriji nemaju geometriju prikladnu za industriju prerade škroba krumpira, AVEBE odlučuje razviti vlastite hidrociklone (Grommers i sur., 2004). Prednosti ovih ciklona u odnosu na ostale ciklone povećana koncentracija škrobnih zrnaca krumpira na izlazu što znači da je potrebna manje faza ispiranja, a samim tim je i smanjena potrebna količina vode za ispiranje.

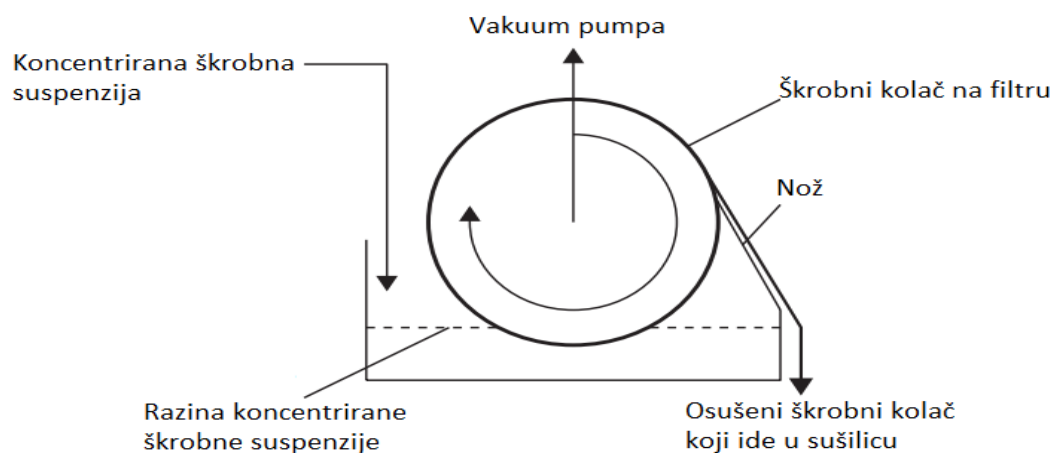
Ovisno o podrijetlu krumpira, škrobna smjesa može biti kontaminirana (drvom, pijeskom, tresetom itd.) česticama veličine $90\text{ }\mu\text{m}$ i veće, te gustoće iste ili veće od gustoće škroba. Do sada se nije provodila faza uklanjanja kontaminata iz smjese škroba. Uglavnom se kontaminati uklanjaju dodatnim prosijavanjem. Prvi korak je ukloniti svu prljavštinu (zajedno s malo škroba), a drugi korak je prikupiti što više škroba kako bi prinos bio što veći.

2.3.1.6. Bočna ekstrakcija

Cilj bočne ekstrakcije je vraćanje zrnaca škroba izgubljenih u klasifikaciji škroba kada je određen dio škroba (12 %) zaostao u dijelu koji se izlijevao zajedno s vlaknima. Veličine čestica škroba i vlakana se dovoljno razlikuju kako bi razdvajanje prosijavanjem bilo uspješno. Riječ je o konusnom rotirajućem situ koje je korišteno za ekstrakciju vlakana, ali ovaj put radi se o manjim perforacijama ($70\text{ }\mu\text{m}$). Izdvojena vlakna miješaju se s vlaknima izdvojenim ekstrakcijom samih vlakana, a dobiveni škrob rafinira se kao i ostali škrob. Ukupno iskorištenje škroba je 96 %, tijekom procesa mljevenja gubi se 2 % kao i u ostatku procesa.

2.3.1.7. Uklanjanje vode iz škroba

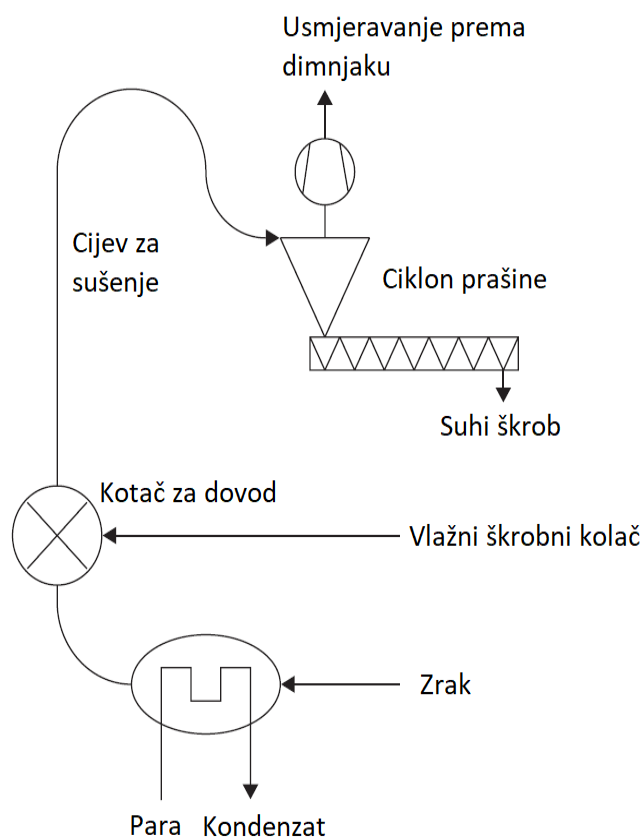
Cilj ovog procesa je ukloniti što je više moguće vode iz škroba. Što se više vode mehanički ukloni u ovom koraku, to će se manje morati ukloniti isparavanjem u sušioniku. Voda iz koncentrirane škrobne smjese dobivene nakon postupka rafiniranja škroba uklanja se pomoću rotirajućih vakumskih filtera. Rezultat toga je škrobni kolač sa 40 % vlage. Na **Slici 19** prikazan je shematski dijagram filtera. Nakon toga škrobna smjesa se ubacuje u bubanj s filterskom tkaninom. Na tkanini ostaje škrob dok procesna voda prolazi kroz tkaninu. Zaostala škrobna smjesa se struže nožice s tkanine dok se bubanj okreće. Filter se redovito čisti vodom. Ovaj proces traje oko četiri sata, nakon čega se „kolač“ uklanja s filtera te se potom filter čisti. Nakon toga škrobna smjesa se prebacuje u sušionik.



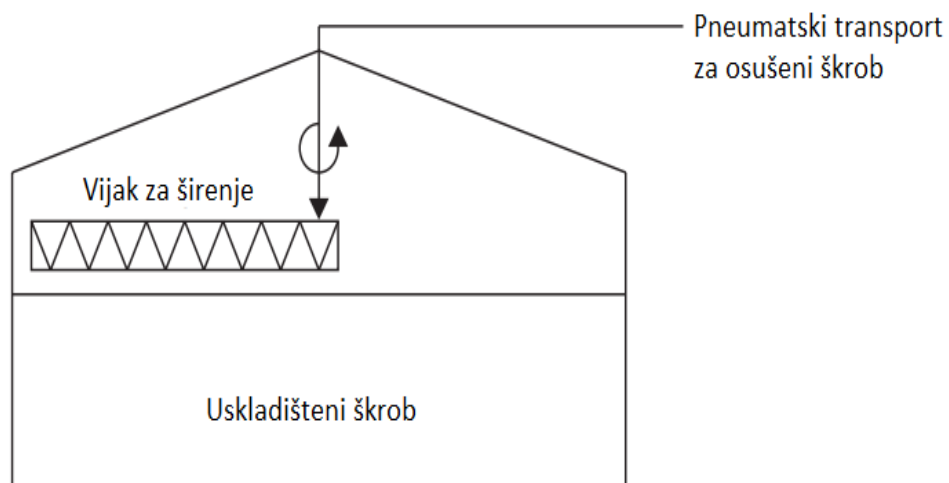
Slika 19 Bubanj vakuum filtra (Grommers i van der Krogt, 2009)

2.3.1.8. Sušenje i skladištenje škroba

Cilj ovog procesa podrazumijeva sušenje škroba do ravnotežnog udjela vlaga od 20 %. Pri tome se koristi prstenasta pneumatska sušilica koja se sastoji od četiri različita dijela (**Slika 20**). Prvi dio uključuje zagrijavanje zraka na 150 °C, i to uglavnom koristeći paru iz izmjenjivača topline. Općenito, ovo se obavlja u izmjenjivaču topline pomoću pare. Drugi dio, srce sušilice, sastoji se od cijevi u kojoj se škrob suši pomoću vrućeg zraka u trajanju od 2 sekunde. Treći dio je odjeljak za odvajanje, gdje se osušeni škrob odvaja od zraka, to se radi u ciklonima prašine. Četvrti dio sušilice je transportni element, gdje se kinetička energija za transport zraka i škroba dovodi ventilatorom. Osušeni škrob je uglavnom hlađen zrakom (kako bi se spriječili problemi s kondenzacijom). Na kraju škrob se pneumatskim transportom prebacuje u silose na skladištenje. Škrob se skladišti u silosima prosječne zapremnine 30 000 m³ (**Slika 21**).



Slika 20 Shematski prikaz pneumatske sušionice škroba (Grommers i van der Krogt, 2009)



Slika 21 Skladištenje škroba na veliko (Grommers i van der Krogt, 2009)

2.4. PRIMJENA KRUMPIROVOG ŠKROBA

Krumpirov škrob osim u prehrambenoj industriji svoju primjenu je pronašao i u industriji tekstila i papira. Krumpirov škrob i njegovi derivati imaju posebna svojstva, poput niske temperature želatinizacije i visoke konzistencije paste. Paste krumpirovog škroba imaju dobru bistroću zbog male količine lipida i bjelančevina, pa se krumpirov škrob preferira i u industriji hrane (Šubarić i sur., 2016). U industriji papira također se daje prednost krumpirovu škrobu. Razlog tome je visoka molekularna težina njegove amiloze i njegova dobra topljivost. Kationski krumpirovi škrobovi su poželjniji za unutarnje dimenzioniranje zbog istodobne prisutnosti fosfatnih skupina. Dekstrini krumpirovog škroba također imaju prednost u odnosu na druge škrobove kao ljepilo, zbog dobre sposobnosti ponovnog navlaživanja (Whistler i sur., 1984) i poželjne reologije koja rezultira savršenom izravnom ljepljivošću. Tekstili se proizvode bolje s krumpirovim škrobom zbog njegovih svojstava formiranja filma, dubine prodiranja paste i moći ljepljenja. Krumpirov škrob, škrob tapioke i voštani kukuruzni škrob imaju bolje rezultate nego ostali škrobovi u postupcima primjene pri bušenju nafte, zbog svojih izvrsnih svojstava gubitka tekućine. Visoki sadržaj fosfata u krumpirovom škrobu odgovoran je za posebne efekte fluokulacije u rudarstvu i tretmanu vode. Zbog velike veličine granula preferira se krumpirov škrob kao predloj na filterima. Ekstrudirani karboksimetilirani krumpirov škrob je izvrstan inhibitor stvaranja kamenca u vodenim sustavima, bolji od ostalih karboksimetiliranih škrobova. Pregled prosječne izvedbe i preferencije komercijalno dostupnih škrobova i njihovih derivata dan je u **Tablici 3**.

Tablica 3 Prikladnost škroba iz različitih sirovina u nekim industrijama

Primjena	Krumpir	Kukuruz	Pšenica	Tapioka	Voštani kukuruz
Hrana	+++	+	+	++	++
Papir	+++	++	+	+++	+++
Ljepilo	+++	++	+	++	++
Tekstil	++	++	++	+++	++

+++ (osobito prikladno); ++ (prikladno); + (manje prikladan)

Kao što se može vidjeti, postoje razlike u učinkovitosti između škroba i derivata različitog biološkog porijekla. Dvije skupine čimbenika imaju značajan utjecaj na izbor vrste škroba koja se koristi u određenim primjenama: ekonomija i faktori izvedbe. Škrobovi proizvedeni iz

različitih izvora nisu zamjenjivi u svakoj upotrebi. U nekim primjenama preferira se određena vrsta škroba, bez obzira na cijenu. Međutim, za većinu aplikacija postoji određeni stupanj zamjenjivosti između različitih vrsta škroba.

2.5. BIORAZGRADNJA

Zapanjujuća globalna potrošnja plastike dosegla je alarmantnih 8,3 milijarde tona u posljednjih sedam desetljeća, od čega se sektor pakiranja značajno ističe s udjelom od 40 % (Geyer i sur., 2017; Lauer i Smith, 2020). Visoka razina potrošnje plastike upućuje na zabrinjavajući scenarij prema kojem bi do 2050. godine moglo nastati čak 12 milijardi tona trajnog plastičnog otpada, što bi značajno pridonijelo ekološkom onečišćenju i dodatno pogoršalo problem mikroplastike. (Lauer i Smith, 2020; Jayarathna i sur., 2022). Nevjerojatnih 150 milijuna tona plastike godišnje koristi se za jednokratno pakiranje, dodatno povećavajući ekološki utjecaj. Posebno je uznemirujuće što svake godine čak 8 milijuna tona plastike dospije u oceane, znatno pridonoseći sve ozbiljnijem problemu onečišćenja morskog okoliša.. Konvencionalne plastike, koje su uglavnom derivati naftnih proizvoda, predstavljaju ogroman izazov zbog pogoršanja mehaničkih svojstava tijekom ponovne obrade i recikliranja, što zahtijeva stalnu ovisnost o petrokemijskim sirovinama (Fonseca-García i sur., 2022). Za učinkovito suočavanje s nadolazećom krizom potreban je inovativan pristup, a korištenje biopolimera dobivenih iz poljoprivrednih sirovina, osobito škroba i celuloze, predstavlja obećavajuće rješenje. Ti biopolimeri ne samo da potječu iz obnovljivih izvora, već se i lako razgrađuju, čime dodatno doprinose održivosti.

Tijekom posljednja dva desetljeća postoji sve veće zanimanje za polimere iz obnovljivih izvora, što se može pripisati dvama razlozima. Prvi razlog je povećana ekološka svijest, koja ističe hitnu potrebu za održivim alternativama. Drugi razlog je spoznaja da naša ovisnost o naftnim resursima nije samo neodrživa, već i konačna. Ovaj dvostruki perspektivni pogled potaknuo je istraživanje i razvoj polimera iz obnovljivih izvora te označava značajnu promjenu prema ekološki prihvatljivijim i resursno učinkovitijim rješenjima. Održiva alternativa mogla bi olakšati trenutne probleme povezane s konvencionalnim plastikama i ponuditi ekološki prihvatljiv način rješavanja sve većih problema s plastičnim otpadom. Korištenjem biopolimera iz poljoprivrede ne samo da smanjujemo ovisnost o konačnim petrokemijskim resursima, već i stvara put za održiviji i ekološki osviješten pristup pakiranju, doprinoseći kružnoj i održivoj ekonomiji. Škrob, prirodni ugljikohidratni skladišni materijal prisutan u biljnim granulama,

obnovljiv je resurs koji se lako razgrađuje i obnavlja svake godine. To nije samo ekološki prihvatljiva opcija, već je i ekonomski atraktivna zbog svoje dostupnosti i niske cijene (Mironescu i sur., 2021; Ocelić Bulatović i sur., 2018).

Opsežna istraživanja i praktične primjene trenutno se usredotočuju na termoplastičnu modifikaciju škroba. U ovom procesu, prirodni škrob se miješa s plastifikatorima na povišenim temperaturama i pod određenim uvjetima. Cilj je djelomično ili potpuno promijeniti izvornu strukturu škroba, prvenstveno razbijanjem kristalnosti i intra- i intermolekularnih vodikovih veza. Tijekom ove transformacije, čvrsta opća struktura izvornog škroba zadržava se. Smanjenje kristalnosti odvija se u dvije faze. Prvo, dolazi do značajnog bubrenja čestica škroba, što se događa na 60 – 70 °C. Iako dolazi do gubitka birefringencije, što ukazuje na gubitak makromolekularne orijentacije, u ovoj fazi nema značajnog povećanja viskoznosti. U drugoj fazi, koja se promatra iznad 90 °C, dolazi do snažnog bubrenja i otapanja, što ukazuje na potpuno razgrađivanje integriteta granula škroba (Ocelić Bulatović i sur., 2018). Proces se ističe sposobnošću pretvorbe nabubrenih škrobnih granula u termoplastični materijal pri definiranim procesnim uvjetima. Ključnu ulogu u toj transformaciji imaju međudjelovanje temperature, plastifikatora i parametara obrade, što omogućuje razvoj inovativnih primjena škroba u različitim industrijskim sektorima. Polisaharidi dobiveni iz prirodnih izvora imaju svoje brojne prednosti, uključujući biorazgradivost, obnovljivost i netoksičnost, no njihova funkcionalna svojstva često su ograničena. Kako bi se poboljšala njihova primjenjivost u industrijskim i komercijalnim aplikacijama, sve se češće primjenjuju sinergijske formulacije s drugim polimerima, posebice s biorazgradivim sintetskim polimerima poput polilaktida (PLA), ali i s drugim prirodnim makromolekulama. Ovaj suradnički pristup neophodan je zbog inherentnih ograničenja prirodnih polisaharida, koji su karakterizirani slabim mehaničkim svojstvima i suboptimalnim svojstvima barijere za vodenu paru. Kao i njihovi derivati iz nafte, polimeri dobiveni iz obnovljivih resursa rijetko se mogu koristiti samostalno u praktičnim primjenama, stoga je njihova kombinacija s komplementarnim materijalima ključna za postizanje željenih svojstava u ciljanim primjenama. Mješavine i kompoziti, uspostavljene i napredne tehnologije, služe kao alati za poboljšanje performansi i smanjenje troškova. Pametno miješanje polisaharida s drugim polimerima, popraćeno pažljivom termoplastičnošću, tako otvara put za iskorištavanje kolektivnih prednosti ovih materijala i prevladavanje njihovih slabosti. U konvencionalnim primjenama, termoplastični škrob (TPS) često se koristi u obliku mješavina s drugim polimerima, zbog inherentnih svojstava čistog TPS-a. TPS karakterizira niska mehanička čvrstoća, izražena osjetljivost na vlagu te vrlo brza biorazgradnja, što ograničava

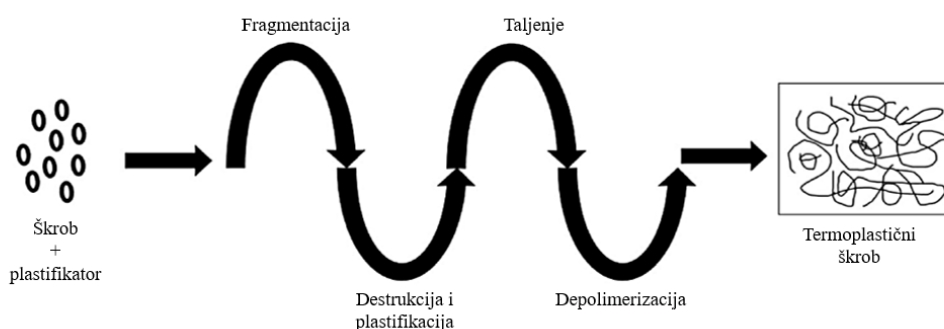
njegovu primjenu u mnogim industrijskim sektorima. Kako bi se poboljšala svojstva i proširila upotrebljivost TPS-a, istraživanja su sve više usmjerena na modifikaciju TPS-a miješanjem s drugim biorazgradivim polimerima, kao ekonomski održiv postupak. Među najčešće korištenim polimerima izdvaja se polilaktična kiselina (PLA) (Li i sur., 2023; Martinez Villadiego i sur., 2023), polibutilensukcinat (PBS) (Liu i sur., 2015; Suchao-in i sur., 2014; Ayu i sur., 2018), poli (butilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) (Niu i sur., 2023; Dammak i sur., 2020), polivinil alkohol (PVA) (Castro i sur., 2023), polikaprolakton (PCL) (Gajdosova i sur., 2022; Bou-Francis i sur., 2020) i poliglikolnu kiselinu (PGA) (Sagnelli i sur., 2019). Navedena strateška kombinacija ne samo da poboljšava mehanička svojstva TPS-a, već i ublažava njegovu osjetljivost na vlagu, rezultirajući materijalom koji je pogodniji za različite primjene. PLA (polilaktična kiselina), reprezentativni sintetički polimer dobiven iz biološki proizvedenih monomera, kompatibilan je s brojnim konvencionalnim tehnikama termoplastične obrade. Unatoč izvrsnim svojstvima i biorazgradivosti, njegova šira komercijalna primjena često je ograničena visokom cijenom proizvodnje. Ipak, rastuća potreba za održivim i ekološki prihvatljivim materijalima potiče intenzivna istraživanja u području razvoja biorazgradivih polimernih sustava, što je rezultiralo dostupnošću sve većeg broja komercijalnih proizvoda na tržištu. Međutim, prijelaz na zamjenu konvencionalnih polimera, posebno u perspektivnim područjima poput pakiranja, otežan je zbog ograničenih svojstava biorazgradivih polimera u pogledu funkcionalne učinkovitosti ili zbog visokih troškova proizvodnje koji često premašuju granice ekonomske održivosti.

Iako je PLA u pravilu skuplji od konvencionalnih polimera dobivenih iz nafte, osobito kada je riječ o jednokratnim ili kratkotrajnim primjenama, njegova mješavina s TPS-om predstavlja obećavajuće rješenje koje omogućuje smanjenje ukupnih troškova materijala, uz očuvanje ili čak poboljšanje funkcionalnih svojstava. (Ocelić Bulatović i sur., 2018). TPS/PLA polimerne mješavine ne samo da smanjuje troškove PLA, već i proširuje potencijalne primjene TPS-a. Nadalje, prilagođavanjem udjela škroba u mješavini može se učinkovito kontrolirati brzina razgradnje PLA. Međutim, hidrofilni škrob, s obiljem hidroksilnih skupina i hidrofobni PLA, s hidroksilnim i karboksilnim završnim grupama, pokazuje slabu međupovršinsku adheziju. Kako bi se prevladali ovi nedostaci, potrebni su određeni netoksični funkcionalni aditivi kako bi se poboljšala svojstva TPS/PLA mješavina (Ojogbo i sur., 2020). Primarni cilj jest stjecanje sveobuhvatnih uvida u svojstva TPS/PLA mješavina, uz evaluaciju utjecaja limunske kiseline (LK) kao „kompatibilizatora“ na njihov morfološki sastav, mehanička svojstva i toplinsku stabilnost. Limunska kiselina poboljšava plastifikaciju TPS-a i proces taljenja, potencijalno

ubrzavajući fragmentaciju i otapanje granula škroba kao i fluidnost TPS-a. Ko-plastificiranje škroba s mješavinom glicerola/limunske kiseline privlačno je zbog njegove sposobnosti poboljšanja plastifikacije škroba, potencijalno omogućujući djelomičnu esterifikaciju i stvaranje lanaca niže molekulske mase (Chabrat i sur., 2012). Međutim, važno je napomenuti da se limunska kiselina (2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina, $C_6H_8O_7$) sama prepoznaje kao sigurna za primjenu (GRAS) i široko se koristi u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, odnosno smatra se sigurnom za ljudsko zdravlje i okoliš (Golachowski i sur., 2020; Srihanama i sur., 2023; Ibrahim i sur., 2017).

2.5.1. Termoplastični škrob

Termoplastični škrob (TPS) je biorazgradivi polimer proizveden od prirodnog škroba, najčešće kukuruznog ili krumpirovog. Proces pretvaranja prirodnog škroba u TPS uključuje plastifikaciju, koja mijenja strukturu škrobnih lanaca primjenom topline i vode, čime se zrnca škroba razgrađuju, stvarajući gel uz gubitak kristalnosti (Nafchi i sur., 2013). Glicerol, urea i voda najčešći su plastifikatori u proizvodnji polimarnih materijala na bazi škroba (Ivanič, Kováčová i Chodák, 2019) (**Slika 22**).



Slika 22 Proces plastifikacije škroba (Martinez Villadiego i sur., 2022)

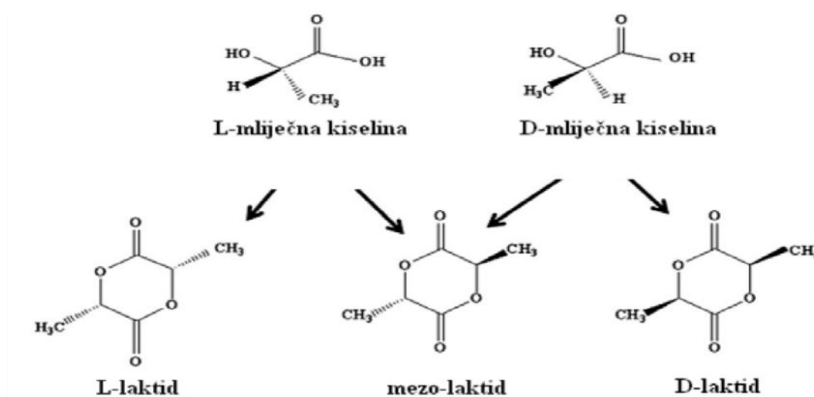
Plastifikatori smanjuju snažne interakcije između hidroksilnih skupina škroba, stvarajući vodikove veze s plastifikatorima, što rezultira homogenim TPS-om s poboljšanom pokretljivošću lanaca i mehaničkim svojstvima (Martinez i sur., 2022). TPS je termoplastičan, što znači da se može oblikovati pri zagrijavanju, a nakon hlađenja vraća se u svoj izvorni oblik. Proizvodnja uključuje ekstruziju, gdje se škrob miješa s plastifikatorom u ekstruderu, stvarajući materijal koji se može oblikovati u različite oblike (Zdrahala, 1997). TPS se može miješati s drugim polimerima, poput polietilena ili polipropilena, kako bi se poboljšala mehanička i

toplinska svojstva, iako obrada TPS-a može biti izazovna zbog njegovih loših svojstava (Nafchi i sur., 2013).

Glavni nedostaci TPS-a uključuju slabu otpornost na vlagu i nisko talište, što ograničava njegovu primjenu u vlažnim uvjetima ili na visokim temperaturama (Martinez Villadiego i sur., 2022). Također, omjer amiloze i amilopektina u škrobu može utjecati na mehanička svojstva TPS-a. Unatoč tim nedostacima, TPS ima širok spektar primjene, uključujući pakiranje, jednokratne proizvode i poljoprivredne folije, a budućnost njegove primjene se predviđa zbog biorazgradivosti i potencijala za održivi razvoj. Fizikalne i kemijske modifikacije mogu poboljšati svojstva TPS-a, a miješanje škroba istražuje se kako bi se poboljšala otpornost na vlagu i mehanička svojstva. Također, izazov predstavlja hidrofilnost škroba pri miješanju s hidrofobnim polimerima poput PLA. Kombinacija TPS-a i PLA-a nudi potencijal za prevladavanje nedostataka TPS-a i smanjenje troškova proizvoda temeljenih na PLA (Martinez Villadiego i sur., 2022).

2.5.2. Polilaktid

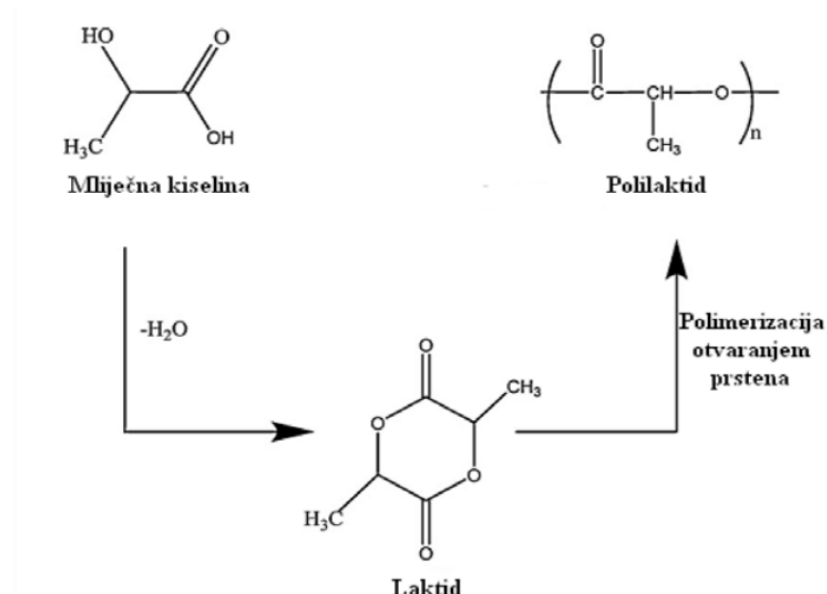
Polilaktid (PLA) je biorazgradivi termoplastični polimer koji je privukao značajnu pozornost zbog svoje održivosti i ekološke prihvatljivosti (Auras i sur., 2004). Proizvodi se iz mliječne kiseline, koja se fermentacijom dobiva iz obnovljivih sirovina poput kukuruznog škroba, šećerne trske i drugih biljnih izvora bogatih ugljikohidratima. (Vert i sur., 1995). Stereokemijska konfiguracija PLA, definirana omjerom L-laktid i D-laktid (**Slika 23**), ima značajan utjecaj na njegova fizikalna i mehanička svojstva.



Slika 23 Dva stereoizomera polilaktida (Södergård i Stolt, 2002)

PLA se može proizvesti dvjema metodama: izravnom kondenzacijom mliječne kiseline ili polimerizacijom otvaranja prstena (**Slika 24**). Tijekom oligomerizacije uklanja se

kondenzacijska voda, a ovisno o udjelu L i D izomera, nastaju PLA oligomeri niske molekulske mase, koji se potom depolimeriziraju transesterifikacijom (Södergård i Stolt, 2002).



Slika 24 Proces dobivanja PLA (Auras i sur., 2004)

Iako PLA postoji od početka 20. stoljeća, komercijalnu primjenu stekao je tek 1990-ih, te se danas koristi u različitim industrijama kao što su pakiranje, tekstil i biomedicinska oprema (Chandra i Rustgi, 1998; Södergård i Stolt, 2002). Također je biokompatibilan, što omogućava njegovu sigurnu primjenu u medicini. Može se modificirati kako bi dobio specifična svojstva poput veće fleksibilnosti ili poboljšane toplinske stabilnosti. Međutim, PLA ima i neka ograničenja. Na primjer, slabije je tvrdoće u odnosu na tradicionalnu plastiku i osjetljiv je na visoke temperature i vlagu, što može uzrokovati njegovu razgradnju. Unatoč tome, zbog svojih ekoloških prednosti i korištenja obnovljivih izvora, PLA je postao popularan, s proizvodnjom od 449,000 tona godišnje (Auras i sur., 2011). PLA se koristi za proizvode kao što su jednokratni pribor, pakiranje i medicinski uređaji. Iako se suočava s izazovima poput niske toplinske stabilnosti i visoke temperature staklastog prijelaza, kontinuirani razvoj PLA-a značajno pridonosi održivom gospodarstvu (Auras i sur., 2011).

2.5.3. Isplativost biorazgradivih polimera

Biorazgradivi polimeri, poput PLA i polihidroksialkanoata (PHA), i dalje su proizvodno skuplji u usporedbi s konvencionalnim polimerima dobivenim iz petrokemijskih izvora, što predstavlja jednu od glavnih prepreka njihovoj široj tržišnoj primjeni i. Trenutačno se cijena biorazgradivih plastičnih proizvoda na tržištu procjenjuje na približno 2 do 10 puta veću od cijene tradicionalne plastike. Međutim, ekolozi naglašavaju da niža cijena tradicionalne plastike ne

odražava njezine stvarne troškove, ako se uzme u obzir njihov cijeli životni ciklus. Kada se u obzir uzme puni životni ciklus proizvoda, uključujući troškove zbrinjavanja i okolišne posljedice, ekonomska isplativost biorazgradivih materijala postaje znatno konkurentnija. Na primjer, cijena plastične vrećice ne uključuje troškove prikupljanja i odlaganja otpada, pa bi tradicionalna plastika, kada bi se uključili svi povezani troškovi, bila skuplja od biorazgradive plastike. Trošak proizvodnje biorazgradive plastike ostaje glavna prepreka njezinoj široj primjeni, ali istraživanja traže jeftinije opcije za njihovu proizvodnju. U Australiji, istraživački centar razmatra korištenje prirodnog škroba, koji je jeftin za proizvodnju, u kombinaciji s drugim skupljim biorazgradivim polimerima kako bi se proizveli različiti fleksibilni i kruti plastični proizvodi, uključujući plastične omote, vrećice, folije i lonce za biljke (Barić, 2004).

Biorazgradive plastike imaju mnoge prednosti, uključujući nisku emisiju ugljika, jednostavnost recikliranja i nisku potrošnju energije, što doprinosi njihovoj rastućoj primjeni (Leja i Lewandowicz, 2010). Globalna proizvodnja biorazgradive plastike dosegla je 1553 milijuna tona u 2021. godini, a najpopularnije vrste uključuju polibutlen adipat tereftalat (PBAT), polilaktid i plastiku na bazi škroba, koje zajedno čine oko 71,1 % globalnog tržišta biorazgradivih plastika (Europska bioplastika, 2021). Biorazgradive plastike koriste se u različitim jednokratnim proizvodima poput pakiranja, jednokratnog posuđa, pribora za jelo, spremnika za hranu, pa čak i kirurških šavova.

2.5.4. Polimerne mješavine

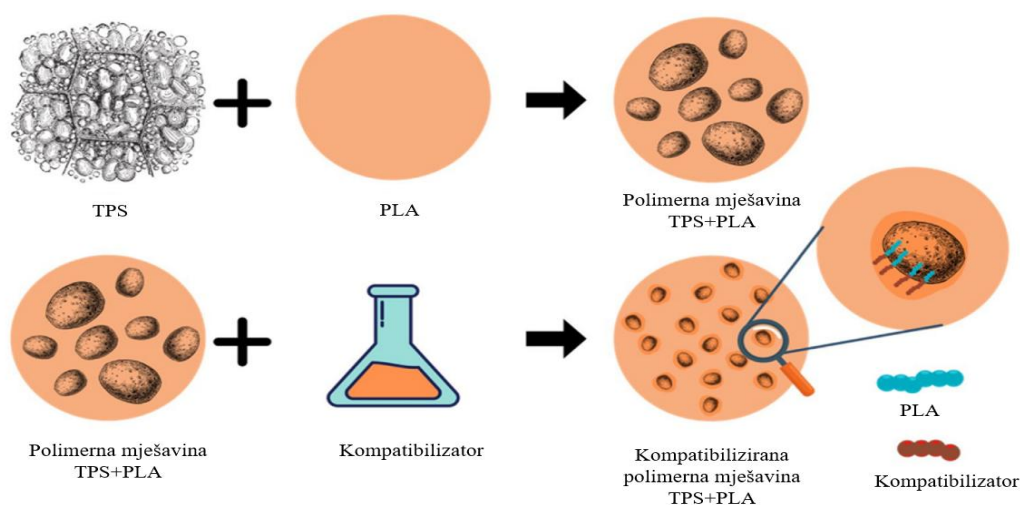
Tijekom posljednjih trideset godina, postignut je značajan napredak u istraživanju polimernih mješavina. Polimerne mješavine nastaju kombiniranjem više polimera, što omogućuje proizvodnju novih materijala koji su isplativija i učinkovitija alternativa sintetiziranju novih polimera (Govorčin Bajsić, 2012). Prvo dokumentirano znanje o mješavinama polimera datira iz 1846. godine, kada je Thomas Hancock patentirao mješavinu polimera, koja je uključivala prirodnu gumu (cis-1,4-poliizopren) i gutaperku (trans-1,4-poliizopren) (Govorčin Bajsić, 2012). Upravo je to označilo početak brze komercijalizacije polimernih legura i mješavina 1980-ih godina. Široka primjena polimernih materijala u svakodnevnom životu rezultat je njihovih dobrih mehaničkih i toplinskih svojstava, kao i jednostavnosti obrade i oblikovanja.

Glavni razlog za razvoj novih polimernih mješavina je poboljšanje mehaničkih svojstava materijala. Proces miješanja, spajanja i ojačavanja dvaju ili više polimera temelji se na strateškom odabiru polimera s ciljem optimizacije svojstava, smanjenje troškova te postizanja sinergijskih efekata. Uključivanjem isplativijih ili funkcionalno komplementarnih polimera

moguće je dobiti materijale koji nadmašuju svojstva pojedinačnih polimera, čime se otvara prostor za njihovu primjenu u zahtjevnijim tehnološkim i industrijskim uvjetima.

2.5.5. Kompatibilizacija polimernih mješavina TPS/PLA

Kompatibilizacija polimernih mješavina predstavlja ključni proces za unaprjeđenje mehaničkih svojstva i međufazne stabilnosti mješavina. U tom kontekstu, kompatibilizatori se dodaju kako bi se smanjila međufazna napetost između različitih polimernih komponenti (Chabrt i sur., 2012). Dodavanje kompatibilizatora pomaže u stvaranju homogenije mikrostrukture te poboljšava međufaznu adheziju između polimernih komponenti, što rezultira stabilnijim i funkcionalno učinkovitijim materijalima (Slika 25).



Slika 25 Proces kompatibilizacije TPS/PLA mješavina (Martinez Villadiego i sur., 2022).

Zbog različite polarne prirode komponenata, gdje je škrob hidrofilan, a PLA hidrofoban, njihova međusobna kompatibilnost u mješavinama je ograničena. U cilju poboljšanja međupovršinske interakcije i homogenosti sustava, često se primjenjuju kompatibilizatori poput limunske kiseline. Njihova prisutnost poboljšava međufaznu adheziju i omogućuje učinkovitije miješanje biorazgradivih polimera. (Ismail i sur., 2012). Miješanje termoplastičnog škroba i PLA može smanjiti troškove proizvodnje i ubrzati biorazgradivost, ali njihova nekompatibilnost može utjecati na mehanička svojstva.

Limunska kiselina je ekološki prihvatljiv prirodni spoj koji lako razgrađuje u okolišu i ima sposobnost smanjenja međufazne napetosti između TPS-a i PLA. Korištenje limunske kiseline kao „kompatibilizatora“ poboljšava mehanička svojstva mješavina, poput čvrstoće i otpornosti na udarce. Utjecaj koncentracije limunske kiseline na svojstva TPS/PLA mješavina je također

važan čimbenik koji se treba uzeti u obzir (Ibrahim i sur., 2017; Chabrat i sur., 2012). Međutim, koncentracija limunske kiseline mora biti optimalna: prevelika količina može smanjiti mehanička svojstva. Limunska kiselina također pojačava vlačnu čvrstoću konačnog materijala stvaranjem vodikovih veza sa škrobom, poboljšavajući toplinska svojstva i postojanost u vodi, te usporava retrogradaciju (Ismail i sur., 2012).

Kada se limunska kiselina zagrijava, stvara anhidrid limunske kiseline koji reagira s hidroksilnom skupinom škroba, čime nastaje škrobni acetat. Istraživanja pokazuju da limunska kiselina učinkovito rješava problem međufazne napetosti između hidrofilnih i hidrofobnih komponenti u TPS/PLA mješavinama (Akrami i sur., 2016).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Ciljevi istraživanja ove doktorske disertacije bili su:

- ispitati svojstva škroba iz osam različitih sorti krumpira te na osnovu dobivenih rezultata odabrati dvije sorte prikladne za daljnje istraživanje;
- ispitati svojstva škrobnih citrata dobivenih dodatkom različitih udjela limunske kiseline;
- ispitati utjecaj dodatka različitih udjela termoplastičnih škrobova (TPS) dobivenih od prirodnih škrobova i škrobnih citrata na svojstva polimernih mješavina na bazi polilaktida (PLA);
- odrediti i ispitati biorazgradivost TPS/PLA polimernih mješavina.

3.2. MATERIJALI

Materijali korišteni u ovom istraživanju su:

- osam različitih sorti krumpira: Saprodi, Sofista, Stilleto, Dartiest, Sereno, Senata, Scala, SL 13-25 (**Slika 26**), uzgojenih na području Osječko-baranjske županije;
- za dobivanje TPS-a korišten je prirodni škrob izoliran iz krumpira sorte SL 13-25 i Scala, koji je plastificiran redestiliranim glicerolom, proizvođača Gram Mol, Zagreb, Hrvatska;
- za pripremu polimernih mješavina TPS/PLA korišten je komercijalni polilaktid (PLA) pod nazivom Ingeo™ Biopolymer 4043D, proizvođača Nature Works LLC, SAD. Prema specifikaciji proizvođača gustoća polimera iznosi $1,24 \text{ g cm}^{-3}$, staklište se kreće u rasponu između 50 i 70 °C, a talište između 145 i 160 °C.



Slika 26 Sorte krumpira (PTF Osijek, 2021)

3.3. METODE

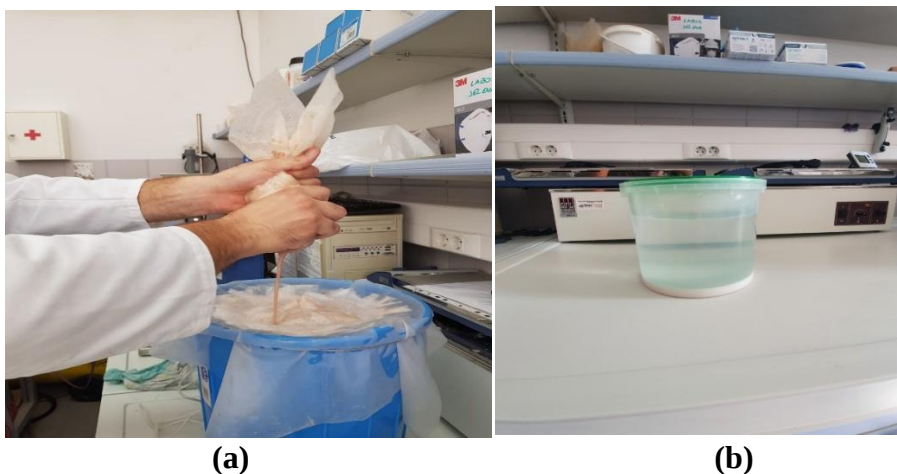
3.3.1. Metoda izolacije škroba iz krumpira

Postupak izolacije škroba iz krumpira započeo je pranjem gomolja u običnoj i destiliranoj vodi. Nakon toga, krumpir je narezan na male komadiće i odvagano (0,5 kg). Usitnjeni krumpir je zatim stavljen u blender, gdje mu je dodano 250 mL destilirane vode, te je smjesa miksana 25 sekundi na brzini 5.

Dobivena smjesa je potom podvrgnuta ručnom ispiranju kako bi se škrob izdvojio. Smjesa je procijeđena kroz specijalnu škrobnu gazu (132 μm), pri čemu je postupak ispiranja ponovljen 4-5 puta destiliranom vodom dok voda nije postala bistra, a škrob više nije bio sklizak. Na **Slici 27a** prikazan je postupak ručnog ispiranja škroba.

Škrobna suspenzija je ostavljena 12 sati kako bi se omogućilo taloženje škroba, nakon čega je voda dekantirana i zamijenjena svježom destiliranom vodom. Proces je ponovljen tri puta radi boljeg ispiranja škroba.

U četvrtom pranju provedeno je rafiniranje prolaskom suspenzije kroz finiju škrobnu gazu (104 μm). Nakon završetka postupka, škrob je ponovno ostavljen da se taloži, čime je proces izolacije škroba završen (**Slika 27b**).



Slika 27 Postupak ručnog ispiranja škroba (a) i taloženje škroba (b) (PTF Osijek, 2021)

Nakon što je posljednja voda uklonjena, mokri škrob je stavljen u plastične posude kako bi se osušio, pri čemu je sušenje provedeno u laboratorijskom sušioniku Memmert UFE 500 (**Slika 28a**) Schwabach, Njemačka pri temperaturi od 30 °C.

Osušeni škrob je zatim samljeven u laboratorijskom mlinu IKA M20 (Slika 28b), Staufen, Njemačka, pri čemu je mljevenje provedeno u trajanju od 6 sekundi. Nakon mljevenja, škrob je prosijan kroz sito s veličinom otvora 400 µm.

Dobiveni škrob je zapakiran u polietilenske vrećice te je skladišten najmanje 6 tjedana kako bi se omogućilo njegovo sazrijevanje, nakon čega su njegova svojstva određena.



Slika 28 Laboratorijsku sušionik Memmert UFE 500 (a) i mlin IKA M20 (b)

3.3.2. Određivanje osnovnog kemijskog sastava

3.3.2.1. Određivanje udjela suhe tvari (ISO 6540)

Udio suhe tvari u izoliranim krumpirovim škrobovima određen je sušenjem na 130 °C do postizanja konstantne mase u laboratorijskom sušioniku s ventilacijom Memmert UFE 500. Oko 5 g uzorka je odvagano u prethodno osušene i izvagane aluminijske posudice za sušenje. Nakon sušenja, posudice s uzorkom su izvađene iz sušionika, ohlađene u eksikatoru te ponovno izvagane. Mjerenje je provedeno u dvije paralele za svaki uzorak, a udio suhe tvari ($w_{s.tv.}$) je izračunat prema zadanoj formuli (2):

$$w_{s.tv.}[\%] = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

gdje je: $w_{s.tv.}$ – udio suhe tvari [%],
 m_1 – masa uzorka prije sušenja [g],
 m_2 – masa uzorka nakon sušenja [g].

3.3.2.2. Određivanje udjela pepela (ISO 5984)

Metoda je zasnovana na spaljivanju ispitivanog uzorka u mufolnoj peći na temperaturi od 550 ± 20 °C dok sva organska tvar ne izgori, nakon čega se važe preostali ostatak. Porculanski lončići za spaljivanje najprije su žareni na temperaturi od 550 °C tijekom 30 minuta, zatim su hlađeni u eksikatoru na sobnoj temperaturi i vagani na analitičkoj vagi. U ohlađene i izvagane lončiće odvagano je 5 g uzorka (m_0) u slučaju očekivanog sadržaja pepela manjeg od 1 % na suhu tvar, ili 2-3 g ako se očekuje veći sadržaj pepela.

Najprije je provedeno predspaljivanje na električnoj grijaćoj ploči dok uzorak nije karbonizirao, nakon čega su lončići s uzorkom prebačeni u prethodno zagrijanu mufolnu peć na 550 °C, gdje su žareni 180 minuta. Nakon završetka žarenja, lončići su izvađeni i hlađeni na termorezistentnoj ploči jednu minutu, a zatim prebačeni u eksikator. Ohlađeni lončići su izvagani na analitičkoj vagi. Mjerenje je provedeno u dvije paralele za svaki uzorak, a udio pepela je izračunat prema zadanoj formuli (3):

$$w_a[\%] = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (3)$$

gdje je: w_a – udio pepela [% s. tv.],
 m_0 – masa praznog lončića [g],
 m_1 – masa lončića s uzorkom [g],
 m_2 – masa lončića i pepela [g].

3.3.2.3. Određivanje udjela masti (ISO 5983-2)

Određivanje udjela masti temelji se na njihovoj ekstrakciji iz uzorka organskim otapalom (petroleterom), sa ili bez prethodne obrade uzorka kiselinom (HCl). Postupak ekstrakcije provodi se u Soxhletovom ekstraktoru. Tikvica po Soxhletu s nekoliko kuglica za vrenje prethodno je osušena na temperaturi od 105 ± 2 °C, ohlađena u eksikatoru te izvagana na analitičkoj vagi. U odmašćeni tuljak za ekstrakciju odvagano je oko 5 g uzorka, nakon čega je tuljak postavljen u ekstraktor, spojena je tikvica i dodan petroleter.

Ekstrakcija je provedena tijekom 4 sata, pri čemu je osigurano oko 10 prelijevanja po satu. Nakon završetka ekstrakcije, otapalo je predestilirano, a preostali ostatak isparavan na vodenoj kupelji. Tikvica je zatim sušena u sušioniku na 103 °C do postizanja konstantne mase, potom

ohlađena u eksikatoru i izvagana na analitičkoj vagi. Mjerenje je provedeno u dvije paralele, a udio masti izračunat je prema zadanoj formuli (4):

$$w_M [\%] = \frac{m_M}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

gdje je: w_M – udio masti [%],

m_M – masa ekstrahirane masti [g],

m_0 – masa uzorka [g].

3.3.2.4. Određivanje udjela proteina (ISO 5983-2)

Metoda je zasnovana na određivanju udjela dušika prema Kjeldahl-u, a udio proteina se izračunava indirektno iz utvrđenog udjela dušika množenjem rezultata s konvencionalnim faktorom konverzije 6,25 za prehrambene proizvode. Za analizu je korišten uređaj Kjeltex TM 2300, Foss, Danska. Postupak je podijeljen u tri faze: vlažno spaljivanje (digestija), destilacija i titracija. U Kjeldahl kivete za digestiju odvaže se 0,5 g uzorka, nakon čega su dodane Kjeldahl tablete (sredstvo za povišenje vrelišta i katalizator za sniženje energije aktivacije oksidacijskog procesa tijekom spaljivanja) i 20 mL 96 %-tne H_2SO_4 , a zatim je provedeno spaljivanje na bloku za digestiju. Pri tome dolazi do potpune oksidacije organske tvari, dok se oslobođeni dušik u obliku NH_3 veže s H_2SO_4 , stvarajući $(NH_4)_2SO_4$.

Nakon toga, destilacija je provedena u destilacijskoj jedinici, gdje se djelovanjem lužine (NaOH) na amonij-sulfat oslobađa amonijak, koji je predestiliran u tikvicu s H_3BO_3 . Na kraju, titracija je obavljena pomoću 0,1 M HCl, a udio dušika je izračunat prema odgovarajućoj formuli (5):

$$W_N [\%] = \frac{\{(a-b) \times c_{kis} \times f_{kis} \times 1,4007\}}{m_{uzorka}} \quad (5)$$

gdje je: W_N – udio dušika [%],

a – volumen HCl-a utrošen za titraciju uzorka [mL],

b – volumen HCl-a utrošen za titraciju slijepe probe [mL],

c – molaritet kiseline [mol/L],

f – faktor kiseline,

m – masa uzorka [g].

3.3.2.5. Određivanje udjela sirovih vlakana (ISO 6865)

Metoda je zasnovana na definiciji sirovih vlakana, prema kojoj se pod ovim pojmom podrazumijevaju sastojci u namirnicama koji ostaju kao neotopljeni ostaci nakon naizmjeničnog tretiranja razblaženim kiselinama i bazama, te nakon spaljivanja uzorka.

U osušenu, ohlađenu i izvaganu kapsulu (masa m_1) odvažen je 0,5 g samljevenog uzorka. Kapsula je zatim zatvorena i ponovno izvagana (masa m_2), nakon čega je prenesena u nosač. Slijedilo je odmašćivanje s 120 mL acetona, koje je provedeno tri puta po 30 sekundi. Nakon toga, ekstrakcija je izvršena u kipućoj 1,25 % H_2SO_4 kroz 30 minuta, a zatim je uzorak ispran vodom zagrijanom na 60 °C kroz 30 sekundi (tri puta).

Nakon toga, provedena je ekstrakcija u kipućem 1,25 % NaOH kroz 30 minuta, uz ponovno ispiranje s vodom zagrijanom na 60 °C kroz 30 sekundi (tri puta). Potom je provedeno još jedno odmašćivanje acetonom te sušenje na 130 °C do postizanja konstantne mase (masa m_3).

Kapsula s uzorkom prenesena je u izžareni i izvagani lončić za žarenje (masa m_4), nakon čega je spaljivanje izvršeno najprije na plameniku, a zatim u mufolnoj peći na 600 °C $\pm$ 10 °C kroz četiri sata. Na kraju su lončići sa spaljenim uzorkom izvagani (masa m_5). Određivanje je provedeno u tri ponavljanja, a rezultati su izračunati prema odgovarajućoj formuli (6) i prikazani kao srednja vrijednost $\pm$ standardna devijacija.

$$\% \text{ vlakana} = \frac{m_3 - (m_1 \times C) - (m_5 - m_4 - D)}{m_2} \times 100 \quad (6)$$

gdje je: C – korekcija za kapsulu (0,999)

D – ostatak od kapsule nakon spaljivanja (0,003)

3.3.2.6. Određivanje udjela amiloze

Sadržaj amiloze određen je prema Megazyme metodi upotrebom komercijalnog enzimatskog kita amiloza/amilopektin K-AMYL 06/18 (Megazyme Ireland International, Ltd., Bray, Irska).

3.3.3. Određivanje boje škroba kromametrom

Za određivanje boje škroba korišten je kromametar Konica Minolta CR-300 (**Slika 29**). Prije mjerenja boje u sustavima CIELab i LCh, uređaj je kalibriran pomoću kalibracijske pločice. Za svaki uzorak provedeno je pet mjerenja.

U CIELab sustavu određena su tri parametra boje:

- L^* , koji se kreće u rasponu od 0 (crno) do 100 (bijelo)
- a^* , pokazuje odnos između crvene (pozitivne vrijednosti) i zelene (negativne vrijednosti)
- b^* , pokazuje odnos između žute (pozitivne vrijednosti) i plave (negativne vrijednosti).

U CIELCh sustavu, uz L^* parametar, koji je jednak kao u CIELab sustavu, određeni su dodatni parametri: C parametar koji predstavlja intenzitet ili zasićenost boje (engl. *chroma*) i kreće se u rasponu od 0 do 100 (pri čemu niže vrijednosti označavaju slabiju zasićenost boje) i h° koji predstavlja ton boje (engl. *hue*) a izražava se u stupnjevima ($^\circ$), gdje 0° označava crvenu, 90° žutu, 180° zelenu, a 270° plavu boju.

Ukupna promjena boje kod uzoraka pripremljenih škrobnih citrata izračunata je na temelju podataka dobivenih mjerenjem u CIELab sustavu prema odgovarajućoj jednakosti:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (7)$$

Parametri s indeksom „0“ označeni su kao vrijednosti boje za pojedinu vrstu nativnog škroba, dok su parametri bez indeksa određeni za pripadajuću vrstu modificiranog škroba.



Slika 29 Kromametar Konica Minolta CR – 300

3.3.4. Određivanje svojstva paste Brabenderovim mikro visko-amilografom

Određivanje pastoznih svojstava provedeno je Brabenderovim mikro visko-amilografom (**Slika 30**). Uređaj je bio povezan s računalom, koje je upravljalo radom uređaja i vršilo obradu dobivenih rezultata. Modificirani ili nativni škrob dodan je u destiliranu vodu unutar posude Brabenderovog mikro visko-amilografa, čime je pripremljena 100 g 7 %-tna suspenzija.

Tijekom mjerenja reoloških svojstava, uzorci su bili podvrgnuti sljedećem temperaturnom programu:

1. Zagrijavanje od 30 do 92 °C brzinom od 7,5 °C/min.
2. Izotermna faza na 92 °C u trajanju od 15 minuta.
3. Hlađenje od 92 do 50 °C brzinom od 7,5 °C/min.
4. Izotermna faza na 50 °C u trajanju od 15 minuta.

Mjerenje je provedeno pri brzini okretanja mjernog tijela Brabenderovog mikro visko-amilografa od 250 min⁻¹.

Obrada rezultata

Mjerenjem reoloških svojstava Brabenderovim mikro viskografom određeni su sljedeći parametri:

1. Temperatura početka stvaranja paste [°C].
2. Viskoznost vrha – označava maksimalnu vrijednost viskoznosti paste nastale želatinizacijom škroba i izražava se u Brabenderovim jedinicama [BU].
3. Viskoznost škrobne paste pri 92 °C [BU].
4. Viskoznost škrobne paste nakon 15 minuta miješanja pri 92 °C [BU].
5. Viskoznost škrobne paste pri 50 °C [BU].
6. Viskoznost škrobne paste nakon 15 minuta miješanja pri 50 °C [BU].
7. Kidanje (BD) – izračunato je oduzimanjem viskoznosti nakon 15 minuta miješanja pri 92 °C od viskoznosti vrha te označava stabilnost škrobne paste tijekom miješanja pri visokim temperaturama (92 °C).
8. *Setback* (SB) – izračunato je oduzimanjem viskoznosti pri 92 °C nakon 15 minuta miješanja od viskoznosti pri 50 °C te označava sklonost škrobne paste retrogradaciji.



Slika 30 Brabenderov mikro visko-amilograf

3.3.5. Određivanje kapaciteta bubrenja (KB) i indeksa topljivosti (IT) škrobova

Izolirani škrobovi važu se u kivete za centrifugiranje od 50 mL s konusnim dnom kako bi bila pripremljena 1,0 %-tna suspenzija (25 g suspenzije). Kivete su zatvorene čepom i dobro promiješane, nakon čega je suspenzija zagrijavana na temperaturama od 55, 65, 75 i 85 °C tijekom 30 minuta u vodenoj kupelji s tresilicom (150 o/min), uz povremeno ručno miješanje radi homogenizacije uzorka.

Želatinizirani škrob je potom što prije ohlađen u vodi s ledom na sobnu temperaturu te je podvrgnut centrifugiranju pri 4000 o/min tijekom 15 minuta. Nakon završetka centrifugiranja, supernatant je dekantiran u prethodno osušene i izvagane aluminijske posudice za sušenje te osušen pri 105 °C do konstantne mase. Na temelju izvagane mase gela i određene suhe tvari u supernatantu, kapacitet bubrenja (KB) i indeks topljivosti (IT) izračunati su prema odgovarajućim formulama (8) i (9):

$$KB = \frac{m_G}{m_s} \text{ [g/g]} \quad (8)$$

gdje je: m_G – masa gela [g]

m_s – masa suhe tvari škroba korištena za analizu [g]

$$IT = \left(\frac{m_{ss}}{m_s} \right) \times 100 [\%] \quad (9)$$

gdje je: m_{ss} – masa suhe tvari u supernatantu [g]

m_s – masa suhe tvari škroba korištena za analizu [g]

3.3.6. Određivanje bistroće škrobnih pasti

Bistroća paste nativnog i modificiranog škroba određena je na temelju metode prema Kerr-u i sur. (1959). U prethodno izvagane prazne kivete dodana je izračunata masa škroba, a zatim i destilirana voda do mase od 20 g. Nakon toga, uzorci su homogenizirani na Vortex tresilici.

Pripremljena 1 %-tna suspenzija svakog uzorka zagrijavana je u vrijućoj vodenoj kupelji tijekom 30 minuta uz konstantno tresenje. Po završetku zagrijavanja, kivete s uzorcima izvađene su iz kupelji i ostavljene da se hlade na sobnoj temperaturi jedan sat. U slučaju gubitka mase suspenzije, isparena voda je nadoknađena dodatkom destilirane vode, nakon čega je ponovno provedeno miješanje na Vortex tresilici.

Na kraju je uzorcima izmjerena transmitancija na 650 nm pomoću laboratorijskog spektrofotometra LLG Uni Spec 2 (**Slika 31**).



Slika 31 LLG Uni Spec 2 spektrofotometar

3.3.7. Određivanje teksture škrobnih gelova

Za određivanje teksturalnih svojstava uzoraka koristi se uređaj TA-XT Plus, Stable microsystem, Velika Britanija (**Slika 32**).



Slika 32 Uređaj Texture analyzer TA-XT plus.

Dobiveni gelovi nakon analize provedene na Brabenderovom mikro visko-amilografu važu se u plastične posude sljedećih dimenzija: promjer = 35 mm; visina = 50 mm. U svaku posudicu važe se 25 g gela. Uzorak se analizira nakon 24 sata kako bi se uklonili mjehurići zraka uklopljeni tijekom pripreme gelova. Postupak analiza strukture gela provodi se pomoću cilindričnog nastavka dimenzija: promjer = 25 mm; visina = 35 mm.

Metoda mjerenja:

1. Brzina prije mjerenja – 3 mm/s;
2. Brzina mjerenja (tijekom penetracije) – 2 mm/s;
3. Brzina nakon mjerenja – 10 mm/s.

Dubina penetracije mjernog tijela tijekom mjerenja je 20 mm, a sila mjerenja 1 g.

3.3.8. Određivanje toplinskih svojstava škrobova

Za određivanje toplinskih svojstava polimera korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) Mettler-Toledo DSC model 822e, a mjerenja su provedena u atmosferi dušika čistoće 5,0 (Linde). Rezultati DSC analize su obrađeni pomoću STARe software-a. Pouzdanost instrumenta (modula) provjerena je korištenjem referentnog materijala, indija, pri čemu se određuje razlika između izmjerene i referentne vrijednosti temperature ili toplinskog toka. Hlađenje je provedeno tekućim dušikom (100 L kontejner, Messer, Frankfurt).

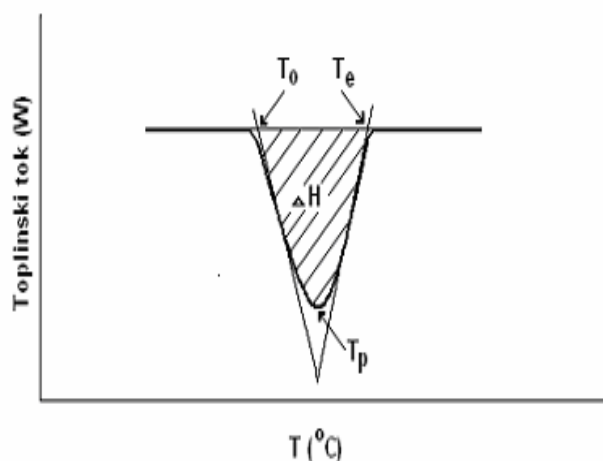
Priprema uzoraka i mjerenje termofizikalnih svojstava

Za određivanje termofizikalnih svojstava (želatinizacije i retrogradacije), uzorci mase između 10 i 20 mg vagani su u standardnu aluminijsku posudu (40 μL). Nakon vaganja, mikrošpricom je dodana destilirana voda kako bi se pripremila 30 %-tna suspenzija škroba. Posudica s uzorkom je hermetički zatvorena i ostavljena 24 sata na sobnoj temperaturi, čime se omogućuje uravnoteženje uzorka prije mjerenja DSC instrumentom.

Kod mjerenja želatinizacije, uzorci su podvrgnuti temperaturnom programu zagrijavanja od 25 do 95 $^{\circ}\text{C}$, pri brzini zagrijavanja 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nakon toga, uzorak je hlađen na 25 $^{\circ}\text{C}$, izvađen iz uređaja i čuvan 14 dana pri 4 $^{\circ}\text{C}$, nakon čega je određena retrogradacija škroba mjerenjem entalpije pomoću DSC uređaja. Mjerenje retrogradacije provedeno je ponovnim zagrijavanjem uzorka od 25 do 95 $^{\circ}\text{C}$, istom brzinom zagrijavanja (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Za svaki uzorak provedena su dva mjerenja, a dobivene su krivulje želatinizacije i retrogradacije kao rezultat mjerenja.

Određivanje parametara želatinizacije i retrogradacije

Iz DSC egzotermne krivulje želatinizacije i retrogradacije pomoću STARE softvera očitavaju se sljedeći parametri: promjena entalpije (ΔH), temperatura početka procesa (T_0), temperatura vrha krivulje (T_p) i temperatura završetka (T_e) se očitaju iz DSC egzotermne krivulje želatinizacije, odnosno retrogradacije škroba pomoću «STARE» softvera (**Slika 33**).



Slika 33 Egzotermna DSC krivulja i parametri koji se određuju pomoću STARE softvera (Škrabal i sur., 2019)

3.3.9. Određivanje reoloških svojstava škrobnih pasti

Reološka svojstva škrobnih pasti određena su primjenom rotacijskog viskozimetra HAAKE Viscotester iQ Air-Bearing (Thermo Scientific, SAD) primjenog rotirajućeg mjernog tijela i pripadajućeg cilindra (CC25 sustav). Uzorci su pripremljeni kao 5 %-tne suspenzije škroba u vodi (50 g suspenzije) te su podvrgnuti zagrijavanju u Brabenderovom mikro-visko amilografu prema jednakom profilu zagrijavanja i hlađenja opisanom u metodi analize na navedenom uređaju. Dobivene škrobne paste napune se u mjerni cilindar reometra te je provedeno mjerenje pri brzini smicanja od 1 do 300 s⁻¹ i temperaturi od 50 °C. Reološki parametri izračunati su prema Ostwald-de Waele (10) i Cassonovom (11) modelu:

$$\tau = K \cdot \gamma^n \quad (10)$$

gdje je: τ - napon smicanja [Pa]

K - koeficijent konzistencije [Pa·sⁿ]

γ - brzina smicanja [s⁻¹]

n - indeks tečenja

$$\tau^{0,5} = \tau_{0c}^{0,5} + (\eta_c \gamma)^{0,5} \quad (11)$$

gdje je: τ - napon smicanja [Pa]

τ_{0c} – granica tečenja prema Casson-u [Pa]

γ - brzina smicanja [s⁻¹]

η_c – plastični viskozitet prema Casson-u [Pas].

3.3.10. Priprema škrobnih citrata

Priprema škrobnih citrata provedeno je prema metodologiji koju je razvio Klaushofer i sur. (1978), s modificiranim dozama reagensa i temperaturom zagrijavanja. Nativni škrob je esterificiran limunskom kiselinom upotrebom tri doze reagensa. Odgovarajuće količine kiselina (5, 10, 20 g na 100 g suhe tvari škroba) su otopljene u 70 mL vode, a pH dobivene otopine je podešen na pH = 3,5 korištenjem 10 mol/L NaOH; nakon toga se otopina nadopuni vodom do volumena od 100 mL (Slika 34).



Slika 34 Otopina limunske kiseline pripremljene za modifikaciju škroba

Pripremljene otopine limunske kiseline pomiješaju se sa škrobom te se dobivena škrobna pasta ostavi 12 h na sobnoj temperaturi, a zatim su uzorci premješteni na sušenje u sušionik (Memmert, Njemačka) na 50 °C 12 h; nakon toga je podešen sušionik na temperaturu od 100 °C 3 sata. Zatim slijedi trostruko ispiranje osušenih uzoraka s 900 mL etanola i vrši se proces dekantiranja. Isprani talog sušen je u sušioniku na temperaturi od 30 °C tijekom 12 h, nakon toga je samljeven u laboratorijskom mlinu i prosijan kroz sito veličine otvora 400 µm.

3.3.11. Određivanje stupnja supstitucije (DS) pripremljenih modificiranih škrobova

Za određivanje postotka esterificiranih karboksilnih grupa odvaži se 2 g suhe tvari škroba u Erlenmayerovu tikvicu, nakon čega se doda 50 mL vode i suspenzija se temeljito promiješa. Nakon toga, dodaje se nekoliko kapi indikatora fenolftaleina, a zatim se provodi titracija s 0,1 mol/L NaOH do postizanja stalne ružičaste boje. Zatim se u tikvicu dodaje 25 mL 0,5 mol/L NaOH, tikvica se zatvori gumenim čepom, a smjesa se miješa jedan sat pomoću magnetne miješalice. Nakon miješanja, titracija se provodi s 0,5 mol/L HCl do nestanka ružičaste boje, a volumen utrošene 0,5 mol/L HCl za titraciju bilježi se kao V_1 . Za svaki modificirani škrob izrađuju se dvije probe.

Slijepa proba

Postupak se provodi na isti način kao i za modificirane škrobove, ali se koristi nativni škrob. Volumen utrošene 0,5 mol/L HCl za titraciju slijepe probe bilježi se kao V_0 . Na temelju

dobivenih vrijednosti, postotak esterificiranih karboksilnih grupa (A) izračunava se prema odgovarajućoj formuli (12):

$$A (\%) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times M \times 100}{m} \quad (12)$$

- V_0 – mL 0,5 mol/L HCl utrošeno za titriranje slijepe probe
- V_1 – mL 0,5 mol/L HCl utrošeno za titriranje uzoraka
- c – koncentracija HCl za titraciju (0,5 mol/L)
- M – molekularna masa citrata (175 mol/L)
- m – masa suhe tvari odvagane škroba za analizu [mg] (2000 mg).

Stupanj supstitucije (DS) se računao prema formuli (13):

$$DS = \frac{(162 \times A)}{100 \times M - (M - 1) \times A} \quad (13)$$

- A – postotak esterificiranih karboksilnih grupa
- M – molekularna masa citrata (175 g/mol).

3.3.12. Priprema termoplastičnog škroba

Plastifikacija nativnog škroba (sorte Scala i SL 13-25) i škrobnih citrata provedena je pomoću jednpužnog laboratorijskog ekstrudera (Brabender 19/20 DN, Duisburg, Njemačka), u primjenu glicerola (40 % s. tv.) kao plastifikatora. Uvjeti plastificiranja u ekstruderu su prikazani u **Tablici 4**. Ekstrudirani uzorci su rezani i granulirani su u obliku peleta te nakon hlađenja na sobnoj temperaturi čuvani u polietilenskim vrećicama sa zatvaračem do analize i pripreme mješavima s PLA.

Tablica 4 Parametri rada ekstrudera za plastifikaciju škroba

Konfiguracija puža	1:1
Sapnica (promjer) [mm]	4
Temperatura po zonama [°C]	100/100/130
Brzina pužnice [rpm]	40
Brzina doziranja [rpm]	15
Brzina rezalice [rpm]	110

3.3.13. Priprema TPS/PLA mješavina

Mješavine TPS/PLA od termoplastičnog nativnog škroba sorte Scala i SL 13-25 te pripremljenih škrobnih citrata pripremljene su umješavanjem u Brabender gnjetilici (Slika 35) u omjerima 40/60, 50/50 te 60/40, kao i čisti polimeri TPS, TPS-citrat i PLA (Tablice 5 i 6). Mase pojedinih polimernih komponenata uzete su tako da ukupna masa polimernih mješavina iznosi 40 g, što predstavlja kapacitet zdjele Brabender gnjetilice.



Slika 35 Brabender gnjetilica

Tablica 5 Sastav i oznake pripremljenih polimernih mješavina TPS/PLA s uzorcima termoplastičnog škroba sorte Scala

UZORAK	TPS (mas. %)	PLA (mas. %)	TPS_5 % LK (mas. %)	TPS_10 % LK (mas. %)	TPS_20 % LK (mas. %)
PLA	-	100	-	-	-
TPS_Scala	100	-	-	-	-
TPS_Scala_5 % LK	-	-	100	-	-
TPS_Scala_10 % LK	-	-	-	100	-
TPS_Scala_20 % LK	-	-	-	-	100
TPS_Scala/PLA 60/40	60	40	-	-	-
TPS_Scala/PLA 50/50	50	50	-	-	-
TPS_Scala/PLA 40/60	40	60	-	-	-
TPS_Scala_5 % LK/PLA 60/40	-	40	60	-	-
TPS_Scala_5 % LK/PLA 50/50	-	50	50	-	-
TPS_Scala_5 % LK/PLA 40/60	-	60	40	-	-
TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40	-	40	-	60	-
TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50	-	50	-	50	-
TPS_Scala_10 % LK/PLA 40/60	-	60	-	40	-
TPS_Scala_20 % LK/PLA 60/40	-	40	-	-	60
TPS_Scala_20 % LK/PLA 50/50	-	50	-	-	50
TPS_Scala_20 % LK/PLA 40/60	-	60	-	-	40

Tablica 6 Sastav i oznake pripremljenih polimernih mješavina TPS/PLA s uzorcima termoplastičnog škroba sorte SL 13-25

UZORAK	TPS (mas. %)	PLA (mas. %)	TPS_5 % LK (mas. %)	TPS_10 % LK (mas. %)	TPS_20 % LK (mas. %)
PLA	-	100	-	-	-
TPS_SL 13-25	100	-	-	-	-
TPS_ SL 13-25_5 % LK	-	-	100	-	-
TPS_ SL 13-25_10 % LK	-	-	-	100	-
TPS_ SL 13-25_20 % LK	-	-	-	-	100
TPS_ SL 13-25/PLA 60/40	60	40	-	-	-
TPS_ SL 13-25/PLA 50/50	50	50	-	-	-
TPS_ SL 13-25/PLA 40/60	40	60	-	-	-
TPS_ SL 13-25_5 % LK/PLA 60/40	-	40	60	-	-
TPS_ SL 13-25_5 % LK/PLA 50/50	-	50	50	-	-
TPS_ SL 13-25_5 % LK/PLA 40/60	-	60	40	-	-
TPS_ SL 13-25_10 % LK/PLA 60/40	-	40	-	60	-
TPS_ SL 13-25_10 % LK/PLA 50/50	-	50	-	50	-
TPS_ SL 13-25_10 % LK/PLA 40/60	-	60	-	40	-
TPS_ SL 13-25_20 % LK/PLA 60/40	-	40	-	-	60
TPS_ SL 13-25_20 % LK/PLA 50/50	-	50	-	-	50
TPS_Scala_20 % LK/PLA 40/60	-	60	-	-	40

Umješavanje polimernih mješavina TPS/PLA je provedeno na temperaturi od 170 °C uz brzinu rotacije pužnih vijaka od 60 o/min tijekom 5 minuta. Nakon umješavanja, taline mješavine su izvađene iz Brabender gnjetilice, ručno usitnjene te potom prešane na hidrauličkoj preši Fontuna, model SRB 140 (EC 320x320 NB) Nizozemska. Proces prešanja na hidrauličkoj preši započet je predgrijavanjem u trajanju od 2 minute, nakon čega je provedeno prešanje na temperaturi od 180 °C i tlaku od 20 kPa tijekom 5 minuta. Po završetku prešanja, pripremljena polimerna mješavina je naglo hlađena vodom do 40 °C pod istim pritiskom. Na **Slici 36** prikazana je hidraulička preša korištena u istraživanju. Punjenje kalupa dimenzija 100 × 100 × 1 mm, kao i isprešana pločica uzoraka, prikazani su na **Slici 37**. Iz dobivenih pločica ispitivanih polimernih mješavina izrezana su ispitna tijela namijenjena daljnjoj karakterizaciji. Dimenzije izrezanih ispitnih uzoraka iznosile su 10 × 100 × 1 mm. U svrhu dobivanja tankih filmova za mjerenje propusnosti vodene pare kao i za ispitivanje biorazgradivosti polimernih mješavina, ručno usitnjeni uzorci polimernih mješavina mase 6 g prešani su između dviju teflonskih podloga na metalnim pločama na laboratorijskoj hidrauličkoj preši Fontune, model SRB 140 (EC 320x320 NB)



Slika 36 Hidraulička preša Fontuna model SRB 140 (EC 320x320 NB)



Slika 37 Materijal u kalupu; prije (lijevo) i nakon prešanja (desno)

3.3.14. Indeks tečenja taline

Indeks tečenja taljevine (*Melt Flow Index*, MFI) određen je za čiste polimere PLA, TPS i termoplastični škrob modificiran limunskom kiselinom (TPS-citrat), kao i za njihove binarne mješavine. Mjerenja su provedena pomoću uređaja Zwick 4100 (Njemačka) opremljenog kapilarnom matricom duljine 8 mm i promjera 2 mm. Za ispitivanje je 7 g uzorka stavljeno u cilindar uređaja i zagrijano na zadanu temperaturu od 190 °C, uz prethodno pregrijavanje od 6 minuta. Na klip je primijenjena sila uz pomoć utega mase 2,16 kg, čime je rastaljeni uzorak istisnut kroz matricu. Dobiveni ekstrudati su prikupljeni, izvagani, a vrijednosti MFI izražene su u g/10 min. Svaki uzorak je mjeren tri puta radi osiguravanja ponovljivosti rezultata.

Uzorci TPS-a i TPS-citrata ispitani su pri temperaturi od 160 °C, uz primjenu istog postupka mjerenja.

3.3.15. FTIR-ATR spektroskopija

FTIR analiza korištena je za analizu promjena u kemijskoj strukturi ispitivanih materijala, s naglaskom na TPS-citrat, kako bi se potvrdila esterifikacija dodatkom limunske kiseline. Korišten je FTIR-ATR modul (modul prigušene totalne refleksije) na instrumentu FTIR Spectrum One, Perkin Elmer. Provedena su 4 skeniranja po uzorku, u rasponu između $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.16. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

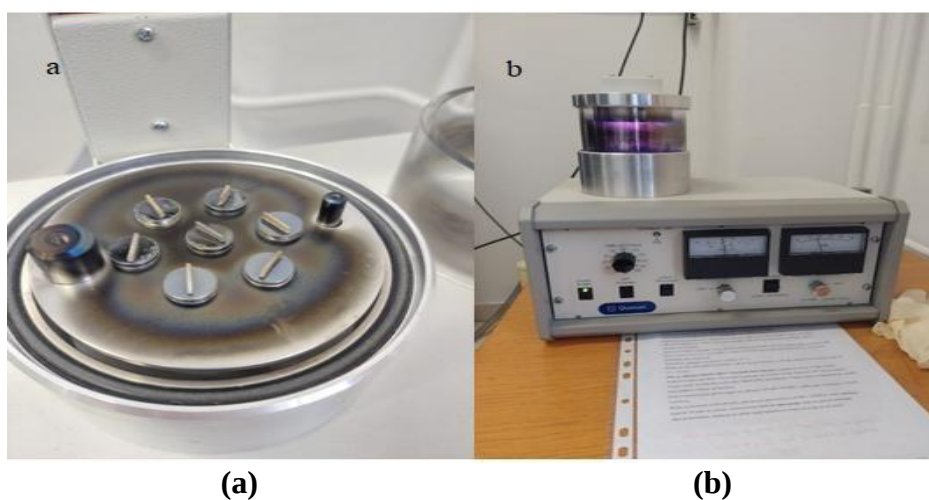
Analiza mikrostrukture ispitivanih uzoraka provedena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) visoke rezolucije tipa Tescan Vega, serija 3 (Brno, Češka) (**Slika 38**). Snimanje je obuhvatilo prijelomne površine uzoraka u području krto­g loma, pri čemu je krti lom induciran zamrzavanjem uzoraka u tekućem dušiku (**Slika 39a**), nakon čega su mehanički prelomljeni (**Slika 39b**). Dobiveni fragmenti postavljeni su na odgovarajuće nosače za SEM analizu (**Slika 40a**), a prije snimanja napareni su tankim slojem legure zlata i paladija radi osiguravanja električne vodljivosti potrebne za kvalitetno snimanje (**Slika 40b**). Mikroskopska analiza provedena je u visokom vakuumu, pri akceleracijskom naponu od 20 kV i različitim povećanjima, ovisno o cilju promatranja. .



Slika 38 Elektronski pretražni mikroskop, SEM



Slika 39 Tijek pripreme uzoraka za snimanje SEM-om; a) smrzavanje materijala tekućim dušikom, b) kidanje materijala kliještima



Slika 40 (a) postavljanje uzoraka na nosače za naparivanje, (b) naparivač uzoraka

3.3.17. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC, ispitana su toplinska svojstva polimernih mješavina. Mjerenje je provedeno na DSC instrumentu DSC 823^e Mettler Toledo (**Slika 41**). Uzorci su prvo zagrijani od sobne temperature do 200 °C radi brisanja toplinske povijesti materijala, zatim izotermno držani 3 minute na 200 °C te potom hlađeni do -90 °C. Nakon izotermne stabilizacije od 3 minute, ciklus zagrijavanja, stabilizacije i hlađenja je još jednom ponovljen. Brzina zagrijavanja i hlađenja iznosila je 10 °C/min. Ispitivanja su provedena u inertoj atmosferi dušika (N₂) pri kontinuiranom protoku od 60 cm³/min, uz korištenje sustava za hlađenje (eng. *Intracooler*), koji je omogućio preciznu kontrolu temperature tijekom DSC ispitivanja.



Slika 41 DSC instrument 823^e Mettler Toledo

3.3.18. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska stabilnost čistih polimernih materijala i njihovih mješavina ispitana je pomoću termogravimetra TA Instruments Q500 (**Slika 42**). Uzorci mase 10 mg analizirani su u atmosferi dušika (60 mL/min) pri zagrijavanju brzinom od 10 °C/min, u temperaturnom rasponu od 25 °C do 700 °C.



Slika 42 Termogravimetar Q500 (TA Instruments)

3.3.19. Mehaničkih svojstava prema standardu ISO 527

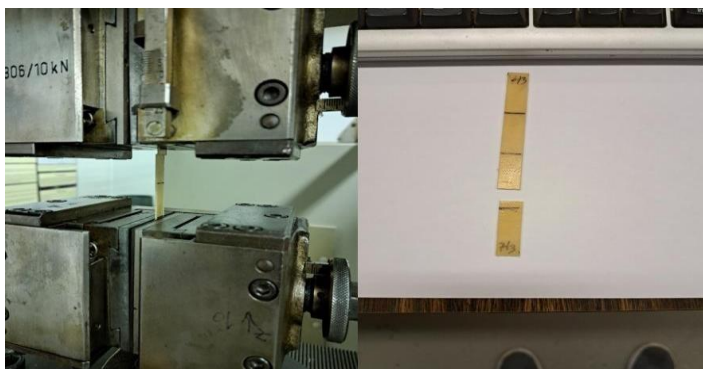
Za određivanje mehaničkih svojstava materijala proveden je statički vlačni test, odnosno rastezno ispitivanje prema standardu ISO 527-1:2019. Uzorci su ispitivani na univerzalnoj mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (**Slika 43**) pri sobnoj temperaturi i 63 % relativne vlažnosti uz brzinu ispitivanja od 50 mm/min i razmak čeljusti od 50 mm. Uzorci za mehanička

ispitivanja pripremljeni su rezanjem prešanih pločica (**Slika 44**). Dimenzije uzoraka iznosile su 10×100 mm, dok je debljina uzoraka izmjerena mikrometrom na tri različita mjesta, nakon čega su srednje vrijednosti debljine unesene u program za provođenje mjerenja.



Slika 43 Univerzalna mehanička kidalica Zwick 1445

Rezultati su prikazani kao ovisnost naprezanje-istezanje iz koje se definiraju vrijednosti prekidne čvrstoće (σ/Nmm^{-2}), prekidnog istezanja ($\varepsilon/\%$), Youngovog modula odnosno modula elastičnosti (E/Nmm^{-2}). Za svaki uzorak provedeno je pet mjerenja, a kao rezultat ispitivanja dobivene su srednje vrijednosti mehaničkih parametara. Na **Slici 44** desno prikazan je jedan ispitivani uzorak nakon provedenog testa na mehaničkoj kidalici.



Slika 44 Statički vlačni test (lijevo) te epruveta nakon provedenog testa (desno)

3.3.20. Propusnost vodene pare (PVP) po Herfeld-u

Propusnost vodene pare čistog TPS-a, PLA-a i njihovih biorazgradivih polimernih mješavina određena je pomoću Herfeldovog aparata, prema metodi opisanoj u Bota i sur., 2017. Uređaj se sastoji od staklene posude s metalnim poklopcem koji ima kružni otvor promjera 36 mm. U posudu se ulije 50 cm^3 destilirane vode, a na poklopac se

postavlja kružni tanki film ispitivanog uzorka promjera 55 mm licem prema gore. Nakon zatvaranja poklopca, uređaj se smješta u eksikator s 97 % sumporne kiseline (H_2SO_4). Masa uređaja, zajedno s ispitnim filmom i vodom, mjeri se na početku ispitivanja te nakon 24 i 48 sati kako bi se utvrdila propusnost vodene pare. Na **Slici 45** je prikazana Herfeldova aparatura u eksikatoru u koji se aparat postavlja, te se vrijednost PVP-a izračunava prema jednadžbi (14):

$$PVP (gm^{-2}dan^{-1}) = \frac{m_0 - \frac{m_1 + m_2}{2}}{A} \quad (14)$$

gdje je:

m_0 - masa aparata s vodom i epruветom na početku mjerenja;

m_1 - masa aparata s vodom i epruветom nakon 24 h;

m_2 - masa aparata s vodom i epruветom nakon 48 h;

$A = r^2\pi$ površina filma ispitivanog uzorka;

r - polumjer filma ispitivanog uzorka.



Slika 45 Herfeldova aparatura

3.3.21. Apsorpcija vode

Apsorpcija vode (AV) određena je na uzorcima pravokutnog oblika dimenzija $20 \times 10 \times 1$ mm (**Slika 46**), dobivenim tijekom prešanja na hidrauličkoj preši (Fontune, Holland) prilikom pripreme uzoraka za karakterizaciju. Prije mjerenja, uzorci su sušeni preko noći u vakuumskoj peći pri $50\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon sušenja, odmah su izvagani (m_0) i uronjeni u destiliranu vodu pri sobnoj

temperaturi ($\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$) i relativnoj vlažnosti od 100 %. Tijekom 6 dana, uzorci su svakih 24 sata vađeni iz vode, nježno obrisani papirnatim ubrusom kako bi se uklonio višak površinske vode, a zatim izvagani (m_t) radi određivanja apsorpcije vode (AV) prema jednadžbi (15). Za uzorke TPS i TPS-citrate, zbog brze apsorpcije vode i raspada strukture TPS-a, apsorpcija vode praćena je tijekom 10 sati.

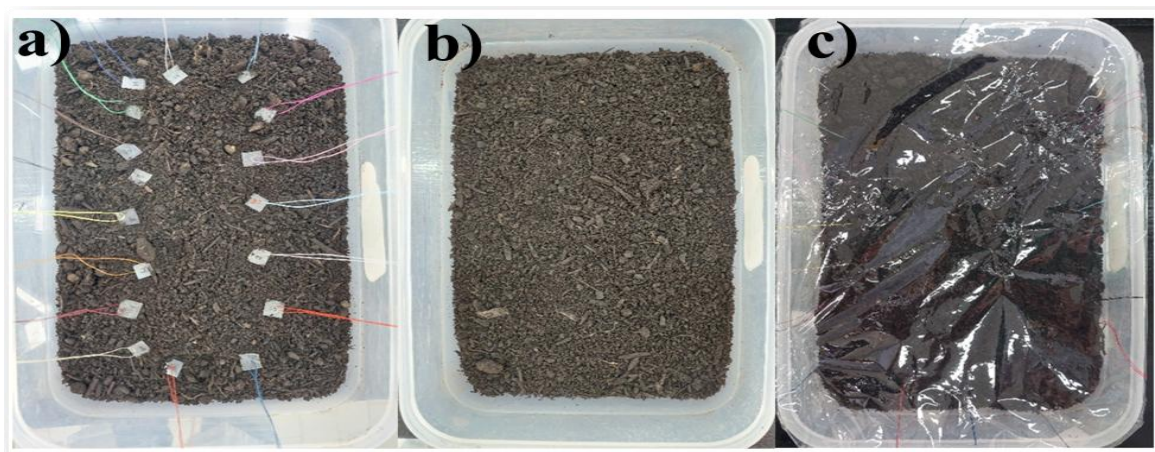
$$AV(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (15)$$



Slika 46 Ispitivani uzorci pripremljeni za test apsorpcije vode

3.3.22. Biorazgradnja polimernih mješavina u tlu

Analiza biorazgradivosti materijala provedena je u skladu s međunarodnim standardima ISO 14855 i ASTM D5338. Ispitivani uzorci za proces biorazgradnje pripremljeni su iz prešanih tankih filmova izrezane na dimenzije $15 \times 15\text{ mm}$, debljine približno $400\text{ }\mu\text{m}$ te vane na analitičkoj vagi s preciznošću od $0,00001\text{ g}$ (AEAAK45, SAB 125i, Adam Equipment Co. Ltd. UK). Pripremljeni ispitni uzorci su označeni i postavljeni u plastične spremnike koji su sadržavali 300 g vlažnog tla s 60 % vlažnosti. Nakon što su raspoređeni po tlu (slika 47 a)) prekriveni su s dodatnih 300 g vlažnog tla (slika 47 b)) i zaštićeni folijom (slika 47 c)) kako bi se očuvala potrebna vlažnost tla. Ispitivanje je provedeno u strogo kontroliranim uvjetima kako bi se osigurala dosljednost rezultata u skladu s navedenim međunarodnim standardima.



Slika 47 Priprema uzoraka za proces biorazgradnje u tlu: **(a)** uzorci poredani na 300 g tla u posudi; **(b)** uzorci prekriveni s još 300 g tla; **(c)** posuda prekrivena folijom

Svaki uzorak je prethodno označen prije nego što je izvađen iz svog spremnika, čime je omogućena jednostavna identifikacija i praćenje tijekom cijelog procesa analize. Prije početka ispitivanja, tlo je bilo obogaćeno mješovitom mikrobnom zajednicom sastavljenom od bakterija *Pseudomonas aeruginosa* i *Bacillus* sp., te gljiva *Trichoderma* sp., *Aspergillus niger* i *Saccharomyces cerevisiae*. Mikrobna suspenzija pripremljena je u volumenu od 50 cm³, a uzorci okoliša za njezinu pripremu pohranjeni su u Zbirci Zavoda za industrijsku ekologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Tlo je redovito vlaženo deioniziranom vodom, dok su polimerne mješavine u spremnicima smještene u termostatu postavljen na 58 °C. Ispitivani uzorci uzimani su u određenim vremenskim intervalima, odnosno 7., 14., 28., 42. i 56. dana ispitivanja. Nakon vađenja uzoraka iz tla, temeljito su isprani s 70 %-tnim etanolom i deioniziranom vodom radi uklanjanja organskih tvari i čestica tla, te ostavljeni da se suše 120 minuta prije vaganja.

Tijekom procesa biorazgradnje, promjena mase, Δm , polimernih mješavina je sustavno praćena i izračunata pomoću odgovarajućeg matematičkog izraza **(16)**:

$$\Delta m (\%) = \frac{(m_0 - m_k)}{m_0} \times 100 \quad (16)$$

gdje je Δm , % promjena mase, m_0 , g, masa prije biorazgradnje i m_k , g, masa poslije biorazgradnje.

Analiza polimernih mješavina svjetlosnim mikroskopom

Nakon što su uzorci izvađeni iz tla, ali prije nego što su podvrgnuti ispiranju s 70 %-tnim etanolom i deioniziranom vodom, mikroskopska analiza provedena je pomoću svjetlosnog mikroskopa Olympus BX50, opremljenog kamerom za snimanje uzoraka Olympus DP 10. Ovim postupkom omogućeno je detaljno pregledavanje uzoraka prije daljnjih koraka, čime se pridonijelo boljem razumijevanju njihove strukture i karakteristika.

Analiza polimernih mješavina polarizacijskim mikroskopom

Po završetku procesa biorazgradnje, uzorci su podvrgnuti mikroskopskoj analizi pomoću Olympus BX53M mikroskopa opremljenog polarizacijom i kamerom Olympus SC50. Uzorci su pažljivo promatrani pod ukupnim povećanjem od 100x.

4. REZULTATI

4.1. OSNOVNI KEMIJSKI SASTAV ISPITIVANIH SORTI KRUMPIRA

Tablica 7 Rezultati analize kemijskog sastava ispitivanih sorti krumpira

Uzorak	Suha tvar [%]	Proteini [%]	Masti [%]	Pepeo [%]	Škrob [%]	Sirova vlakna [%]
Saprodi	25,05 ± 0,29 ^c	2,53 ± 0,11 ^c	0,09 ± 0,01 ^{a, b}	1,24 ± 0,01 ^{d, e}	19,78 ± 0,17 ^b	1,08 ± 0,01 ^d
Sofista	24,43 ± 1,99 ^{b, c}	2,15 ± 0,13 ^b	0,09 ± 0,00 ^{a, b}	1,24 ± 0,01 ^{d, e}	19,91 ± 0,12 ^b	0,88 ± 0,04 ^a
Stilieto	28,54 ± 0,69 ^d	3,47 ± 0,16 ^d	0,10 ± 0,00 ^b	1,02 ± 0,01 ^b	22,49 ± 0,71 ^c	0,96 ± 0,00 ^{b, c}
Dartiest	21,95 ± 1,14 ^{a, b}	2,37 ± 0,06 ^{b, c}	0,10 ± 0,00 ^b	0,96 ± 0,01 ^a	17,42 ± 0,00 ^a	1,08 ± 0,01 ^d
Sereno	24,48 ± 0,76 ^{b, c}	3,37 ± 0,03 ^d	0,09 ± 0,00 ^a	1,20 ± 0,01 ^d	17,63 ± 0,43 ^a	1,18 ± 0,04 ^e
Senata	21,66 ± 0,97 ^a	1,79 ± 0,09 ^a	0,08 ± 0,00 ^a	1,11 ± 0,01 ^c	17,36 ± 0,32 ^a	1,07 ± 0,05 ^d
Scala	23,57 ± 0,84 ^{a, b, c}	2,15 ± 0,08 ^b	0,12 ± 0,00 ^c	1,14 ± 0,02 ^c	19,06 ± 0,70 ^b	0,90 ± 0,03 ^{a, b}
SL 13-25	23,48 ± 0,72 ^{a, b, c}	2,33 ± 0,09 ^{b, c}	0,16 ± 0,00 ^d	1,25 ± 0,03 ^e	17,26 ± 0,37 ^a	1,03 ± 0,04 ^{c, d}

Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

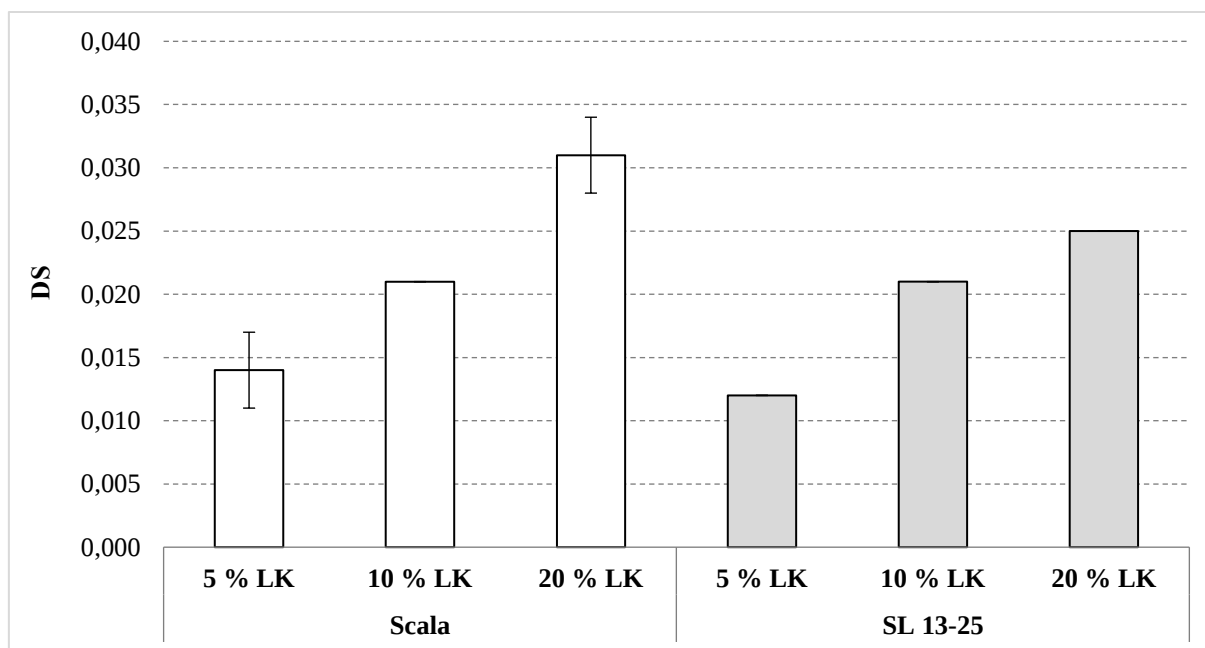
4.2. OSNOVNI KEMIJSKI SASTAV IZOLIRANIH KRUMPIROVIH ŠKROBOVA

Tablica 8 Rezultati analize kemijskog sastava izoliranih krumpirovih škrobova

Uzorak	Suha tvar [%]	Proteini [%]	Masti [%]	Pepeo [%]	Škrob [%]	Sirova vlakna [%]	Amiloza [%]
Saprodi	84,66 ± 0,02 ^c	0,09 ± 0,00 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,22 ± 0,00 ^{a, b}	82,67 ± 0,27 ^b	1,01 ± 0,03 ^d	22,42 ± 0,67 ^f
Sofista	85,33 ± 0,02 ^e	0,10 ± 0,01 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,26 ± 0,00 ^c	83,25 ± 0,41 ^{b, c}	0,77 ± 0,01 ^b	20,67 ± 0,61 ^{c, d}
Stilleto	84,67 ± 0,01 ^c	0,09 ± 0,01 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,22 ± 0,01 ^{a, b}	82,96 ± 0,06 ^{b, c}	0,95 ± 0,04 ^{c, d}	21,16 ± 0,29 ^{d, e}
Dartiest	85,69 ± 0,02 ^f	0,10 ± 0,00 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,21 ± 0,00 ^{a, b}	83,75 ± 0,13 ^c	0,70 ± 0,01 ^a	20,28 ± 0,37 ^{b, c}
Sereno	84,33 ± 0,08 ^b	0,15 ± 0,03 ^b	0,01 ± 0,00 ^a	0,23 ± 0,01 ^b	82,51 ± 0,40 ^b	0,70 ± 0,02 ^a	21,40 ± 0,48 ^e
Senata	84,92 ± 0,03 ^d	0,10 ± 0,01 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,26 ± 0,00 ^c	83,32 ± 0,58 ^{b, c}	0,90 ± 0,01 ^c	19,93 ± 0,34 ^b
Scala	84,95 ± 0,01 ^d	0,09 ± 0,00 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,25 ± 0,00 ^c	82,95 ± 0,42 ^{b, c}	0,90 ± 0,01 ^c	16,97 ± 0,37 ^a
SL 13-25	83,51 ± 0,13 ^a	0,09 ± 0,00 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,21 ± 0,01 ^a	81,23 ± 0,10 ^a	1,02 ± 0,05 ^d	16,82 ± 0,34 ^a

Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

4.3. STUPANJ SUPSTITUCIJE (DS) PRIPRAVLJENIH ŠKROBNIH CITRATA



Slika 48 Stupanj supstitucije (DS) škrobnih citrata pripravljenih od izoliranih krumpirovih škrobova sorti Scala i SL 13-25 dodatkom različitih udjela limunske kiseline (LK)

4.4. BOJA KRUMPIROVIH ŠKROBOVA

Tablica 9 Rezultati analize boje izoliranih krumpirovih škrobova

Uzorak	L*	a*	b*	C	h°
Saprodi	94,85 ± 0,31 ^c	-1,45 ± 0,19 ^a	2,29 ± 0,12 ^a	2,72 ± 0,05 ^{b, c, d}	122,36 ± 4,59 ^e
Sofista	94,08 ± 0,45 ^{a, b}	-1,32 ± 0,02 ^{a, b}	2,33 ± 0,07 ^a	2,67 ± 0,06 ^{b, c}	119,46 ± 0,88 ^{d, e}
Stilleto	93,71 ± 0,17 ^a	-1,21 ± 0,02 ^b	2,49 ± 0,04 ^b	2,77 ± 0,04 ^{c, d}	115,94 ± 0,59 ^{b, c, d}
Dartiest	94,49 ± 0,30 ^{b, c}	-1,15 ± 0,29 ^b	2,52 ± 0,14 ^b	2,79 ± 0,14 ^d	114,40 ± 6,06 ^{b, c}
Sereno	93,81 ± 0,56 ^{a, b}	-1,31 ± 0,04 ^{a, b}	2,65 ± 0,01 ^c	2,96 ± 0,02 ^e	116,35 ± 0,75 ^{c, d}
Senata	93,67 ± 1,19 ^a	-1,18 ± 0,26 ^b	2,93 ± 0,05 ^d	3,17 ± 0,11 ^f	111,86 ± 4,25 ^{a, b}
Scala	94,18 ± 0,25 ^{a, b, c}	-1,32 ± 0,02 ^{a, b}	2,31 ± 0,07 ^a	2,65 ± 0,05 ^b	119,77 ± 0,96 ^{d, e}
SL 13-25	94,85 ± 0,04 ^c	-0,79 ± 0,03 ^c	2,27 ± 0,04 ^a	2,41 ± 0,04 ^a	109,16 ± 0,51 ^a

Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

Tablica 10 Rezultati analize boje pripravljenih škrobnih citrata

Uzorak	L*	a*	b*	C	h°	ΔE
Scala	94,18 ± 0,25 ^a	-1,32 ± 0,02 ^a	2,31 ± 0,07 ^a	2,65 ± 0,05 ^b	119,77 ± 0,96 ^b	
Scala_5 % LK	94,73 ± 0,07 ^b	-0,74 ± 0,06 ^b	2,47 ± 0,06 ^c	2,57 ± 0,07 ^{a,b}	106,62 ± 1,02 ^a	0,81
Scala_10 % LK	94,75 ± 0,11 ^b	-0,75 ± 0,04 ^b	2,50 ± 0,05 ^c	2,67 ± 0,11 ^b	107,19 ± 1,89 ^a	0,83
Scala_20 % LK	94,94 ± 0,02 ^c	-0,70 ± 0,01 ^b	2,38 ± 0,03 ^b	2,48 ± 0,03 ^a	106,33 ± 0,42 ^a	0,98
Uzorak	L*	a*	b*	C	h°	
SL 13-25	94,85 ± 0,04 ^a	-0,79 ± 0,03 ^a	2,27 ± 0,04 ^b	2,41 ± 0,04 ^b	109,16 ± 0,51 ^{b, c}	
SL 13-25_5 % LK	95,02 ± 0,03 ^b	-0,73 ± 0,02 ^b	2,21 ± 0,03 ^a	2,33 ± 0,02 ^a	108,38 ± 0,95 ^{a, b}	0,19
SL 13-25_10 % LK	95,03 ± 0,02 ^b	-0,77 ± 0,04 ^{a, b}	2,19 ± 0,06 ^a	2,34 ± 0,07 ^a	110,32 ± 2,28 ^c	0,21
SL 13-25_20 % LK	95,14 ± 0,05 ^c	-0,74 ± 0,02 ^{a, b}	2,38 ± 0,04 ^c	2,49 ± 0,03 ^c	107,44 ± 0,58 ^a	0,31

Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

4.5. SVOJSTVA ŠKROBNIH PASTI IZOLIRANIH KRUMPIROVIH ŠKROBOVA

Tablica 11 Rezultati analize svojstava škrobnih pasti izoliranih krumpirovih škrobova

Uzorak	Viskoznost vrha [BU]	Viskoznost pri 92 °C [BU]	Viskoznost nakon miješanja na 92 °C [BU]	Viskoznost pri 50 °C [BU]	Viskoznost nakon miješanja na 50 °C [BU]	Kidanje [BU]	„Setback“ [BU]
Saprodi	1505,5 ± 33,2 ^b	1130,5 ± 6,4 ^f	600,0 ± 2,8 ^f	1046,0 ± 18,4 ^e	854,5 ± 13,4 ^e	905,5 ± 30,4 ^a	446,0 ± 15,6 ^d
Sofista	1499,5 ± 19,1 ^b	1016,0 ± 7,1 ^d	539,0 ± 8,5 ^d	924,5 ± 3,5 ^c	758,5 ± 0,7 ^c	960,5 ± 27,6 ^{b,c}	385,5 ± 4,9 ^{b,c}
Stilleto	1410,0 ± 2,8 ^a	1006,0 ± 18,4 ^d	514,5 ± 12,0 ^c	898,0 ± 18,4 ^c	745,5 ± 33,2 ^c	895,5 ± 9,2 ^a	383,5 ± 6,4 ^{b,c}
Dartiest	1446,5 ± 9,2 ^a	904,5 ± 16,3 ^b	468,0 ± 7,1 ^a	834,5 ± 19,1 ^b	693,0 ± 11,3 ^b	978,5 ± 2,1 ^{b,c}	366,5 ± 12,0 ^b
Sereno	1518,5 ± 21,9 ^b	1048,0 ± 11,3 ^e	562,5 ± 6,4 ^e	962,5 ± 19,1 ^d	799,0 ± 15,6 ^d	956,0 ± 28,3 ^b	400,0 ± 12,7 ^c
Senata	1490,0 ± 1,4 ^b	888,5 ± 9,2 ^{a,b}	487,0 ± 4,2 ^b	806,5 ± 6,4 ^{a,b}	641,5 ± 10,6 ^a	1003,0 ± 5,7 ^{c,d}	319,5 ± 2,1 ^a
Scala	1673,5 ± 20,5 ^c	974,0 ± 9,9 ^c	521,0 ± 4,2 ^c	915,0 ± 4,2 ^c	738,0 ± 4,2 ^c	1152,5 ± 16,3 ^e	394,0 ± 0,0 ^c
SL 13-25	1519,0 ± 9,9 ^b	870,0 ± 9,9 ^a	474,0 ± 5,7 ^{a,b}	796,0 ± 0,0 ^a	663,0 ± 7,1 ^{a,b}	1045,0 ± 4,2 ^d	322,0 ± 5,7 ^a

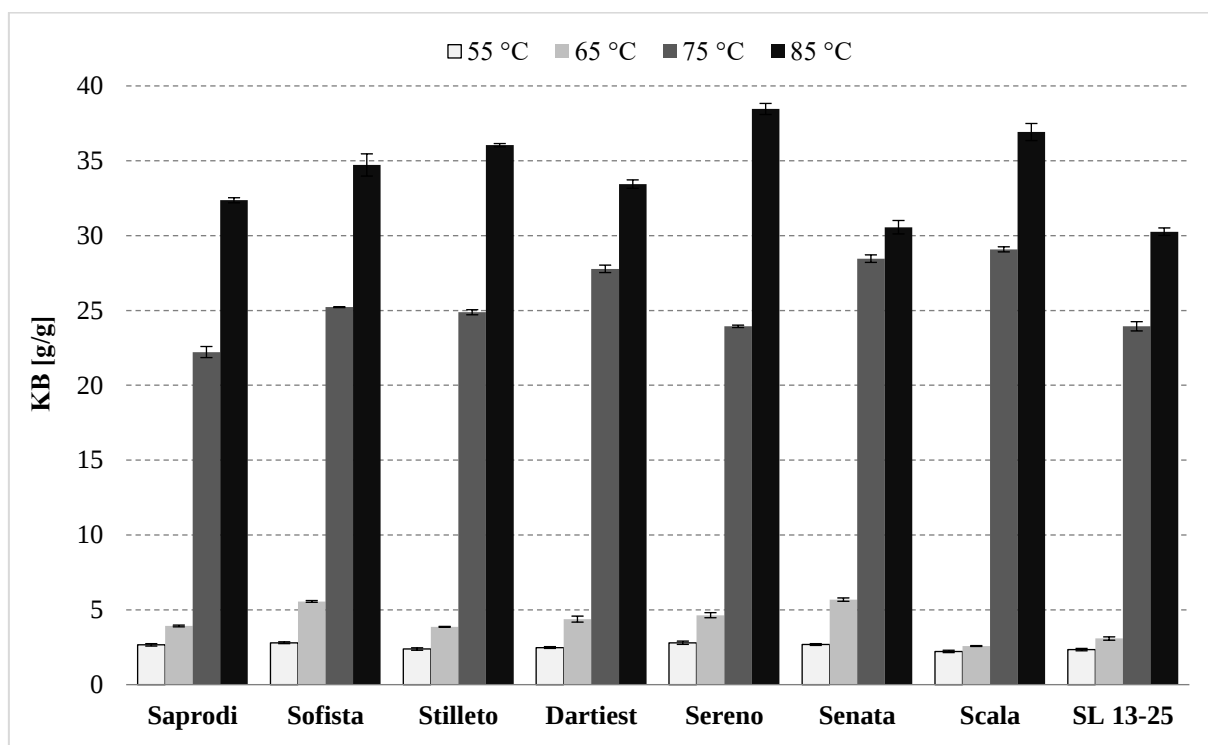
Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

Tablica 12 Rezultati analize svojstava škrobnih pasti pripravljenih škrobnih citrata

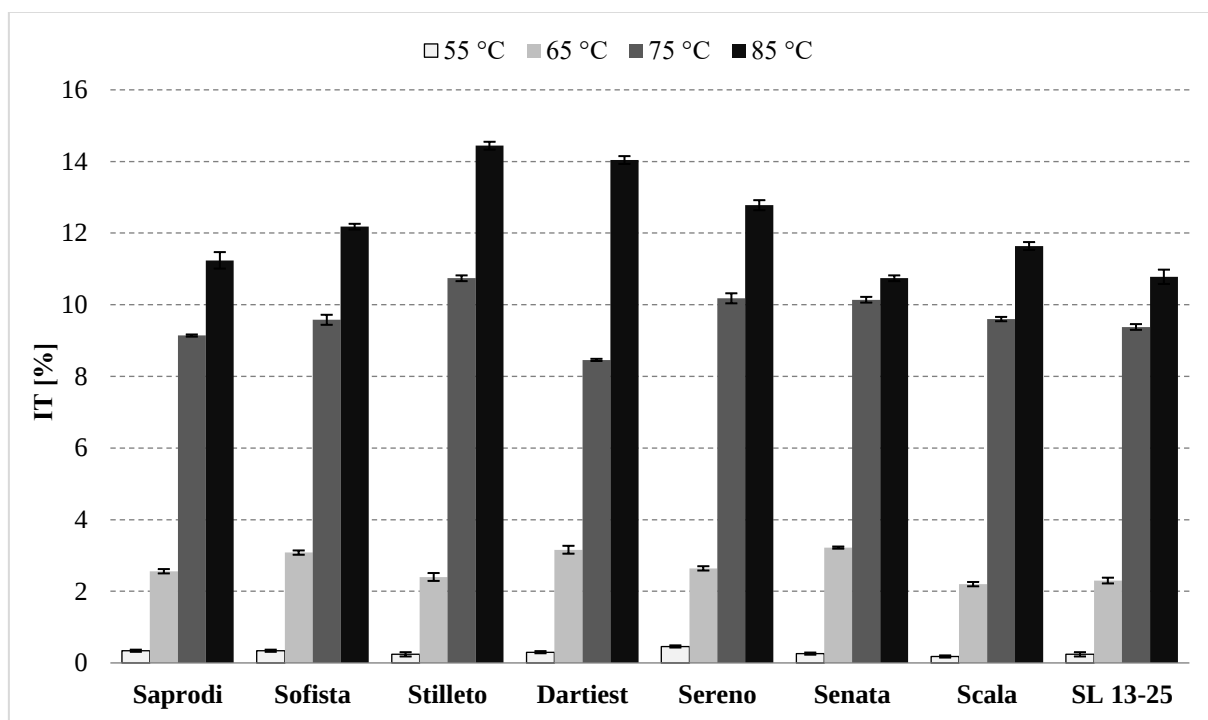
Uzorak	Viskoznost vrha [BU]	Viskoznost pri 92 °C [BU]	Viskoznost nakon miješanja na 92 °C [BU]	Viskoznost pri 50 °C [BU]	Viskoznost nakon miješanja na 50 °C [BU]	Kidanje [BU]	„Setback“ [BU]
Scala	1673,5 ± 20,5 ^d	974,0 ± 9,9 ^d	521,0 ± 4,2 ^d	915,0 ± 4,2 ^d	738,0 ± 4,2 ^d	1152,5 ± 16,3 ^b	394,0 ± 0,0 ^d
Scala_5 % LK	194,0 ± 4,2 ^c	59,5 ± 2,1 ^c	194,5 ± 4,9 ^c	267,5 ± 6,4 ^c	254,5 ± 6,4 ^c	0,0 ± 0,0 ^a	73,0 ± 1,4 ^c
Scala_10 % LK	154,0 ± 5,7 ^b	40,5 ± 0,7 ^b	154,0 ± 5,7 ^b	215,0 ± 7,1 ^b	205,5 ± 6,4 ^b	0,0 ± 0,0 ^a	61,0 ± 1,4 ^b
Scala_20 % LK	50,0 ± 5,7 ^a	15,5 ± 2,1 ^a	50,0 ± 5,7 ^a	77,5 ± 7,8 ^a	77,0 ± 9,9 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	27,5 ± 2,1 ^a
Uzorak	Viskoznost vrha [BU]	Viskoznost pri 92 °C [BU]	Viskoznost nakon miješanja na 92 °C [BU]	Viskoznost pri 50 °C [BU]	Viskoznost nakon miješanja na 50 °C [BU]	Kidanje [BU]	„Setback“ [BU]
SL 13-25	1519,0 ± 9,9 ^d	870,0 ± 9,9 ^d	474,0 ± 5,7 ^d	796,0 ± 0,0 ^d	663,0 ± 7,1 ^d	1045,0 ± 4,2 ^b	322,0 ± 5,7 ^d
SL 13-25_5 % LK	211,5 ± 2,1 ^c	85,0 ± 1,4 ^c	211,5 ± 0,7 ^c	290,0 ± 2,8 ^c	277,5 ± 0,7 ^c	0,0 ± 0,0 ^a	78,5 ± 2,1 ^c
SL 13-25_10 % LK	191,0 ± 1,4 ^b	55,0 ± 0,0 ^b	191,5 ± 0,7 ^b	260,5 ± 2,1 ^b	249,0 ± 1,4 ^b	0,0 ± 0,0 ^a	69,0 ± 1,4 ^b
SL 13-25_20 % LK	70,0 ± 2,8 ^a	21,5 ± 0,7 ^a	70,0 ± 2,8 ^a	108,5 ± 3,5 ^a	105,5 ± 2,1 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	38,5 ± 0,7 ^a

Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

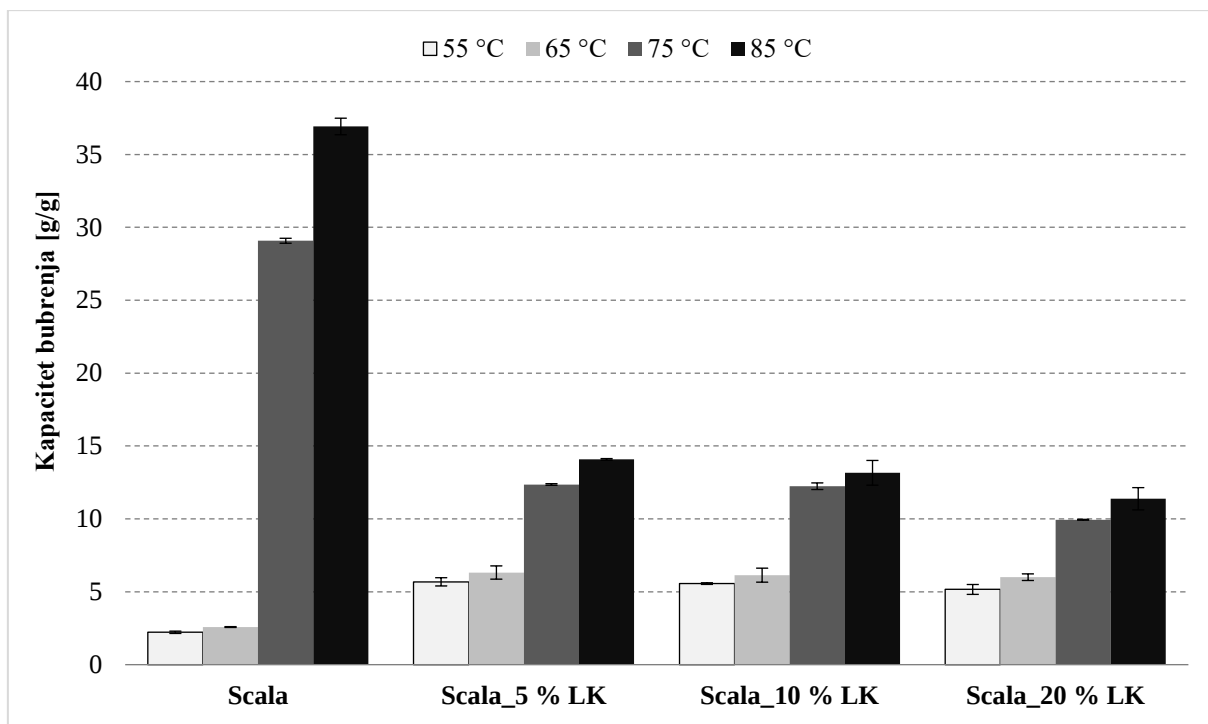
4.6. KAPACITET BUBRENJA (KB) I INDEKS TOPLJIVOSTI (IT)



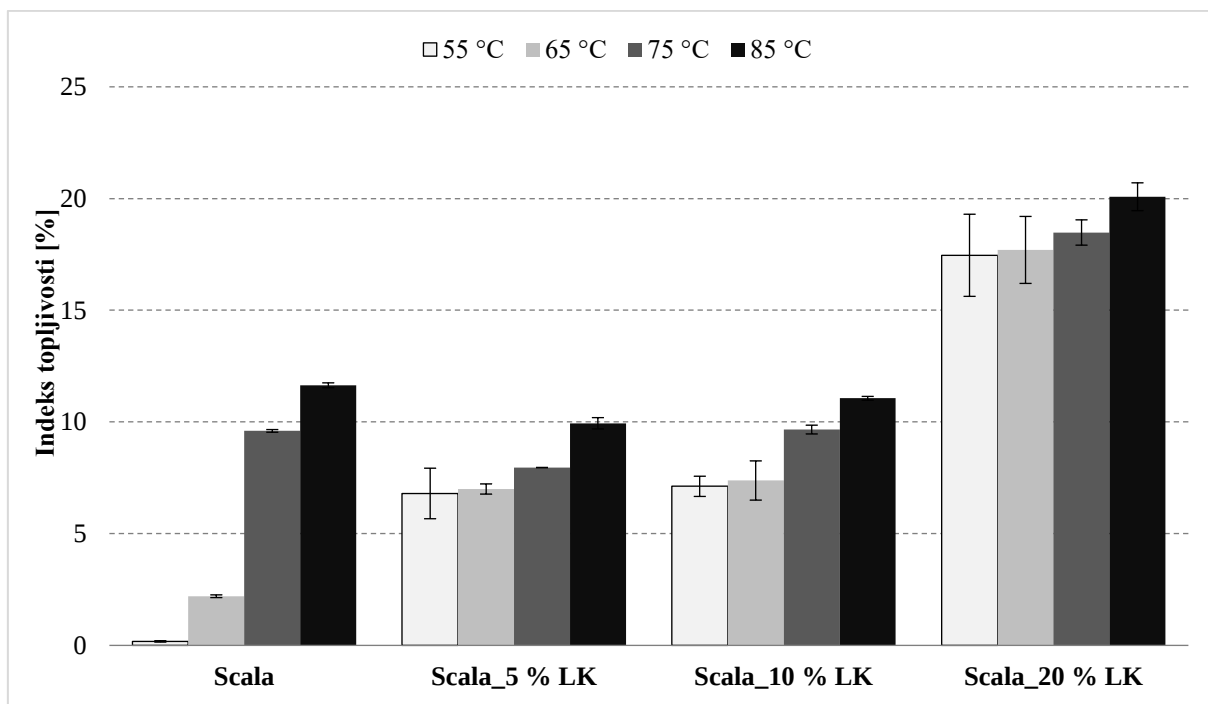
Slika 49 Kapacitet bubrenja (KB) izoliranih krumpirovih škrobova pri različitim temperaturama



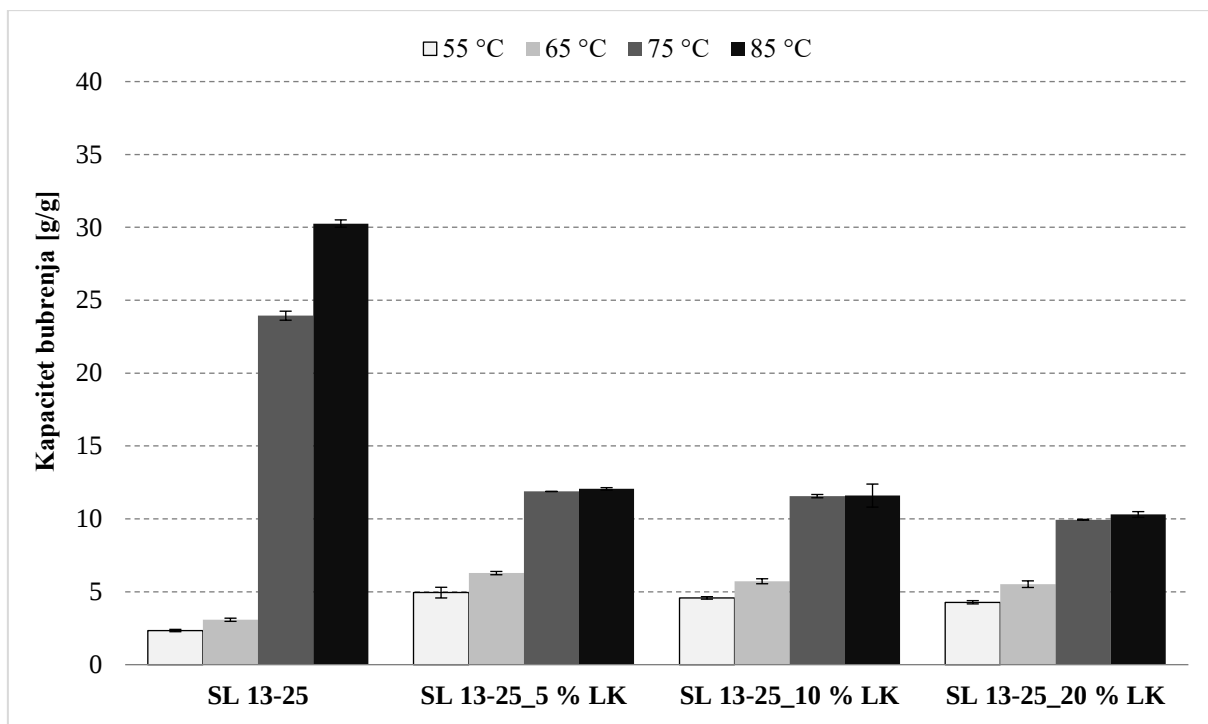
Slika 50 Indeks topljivosti (IT) izoliranih krumpirovih škrobova pri različitim temperaturama



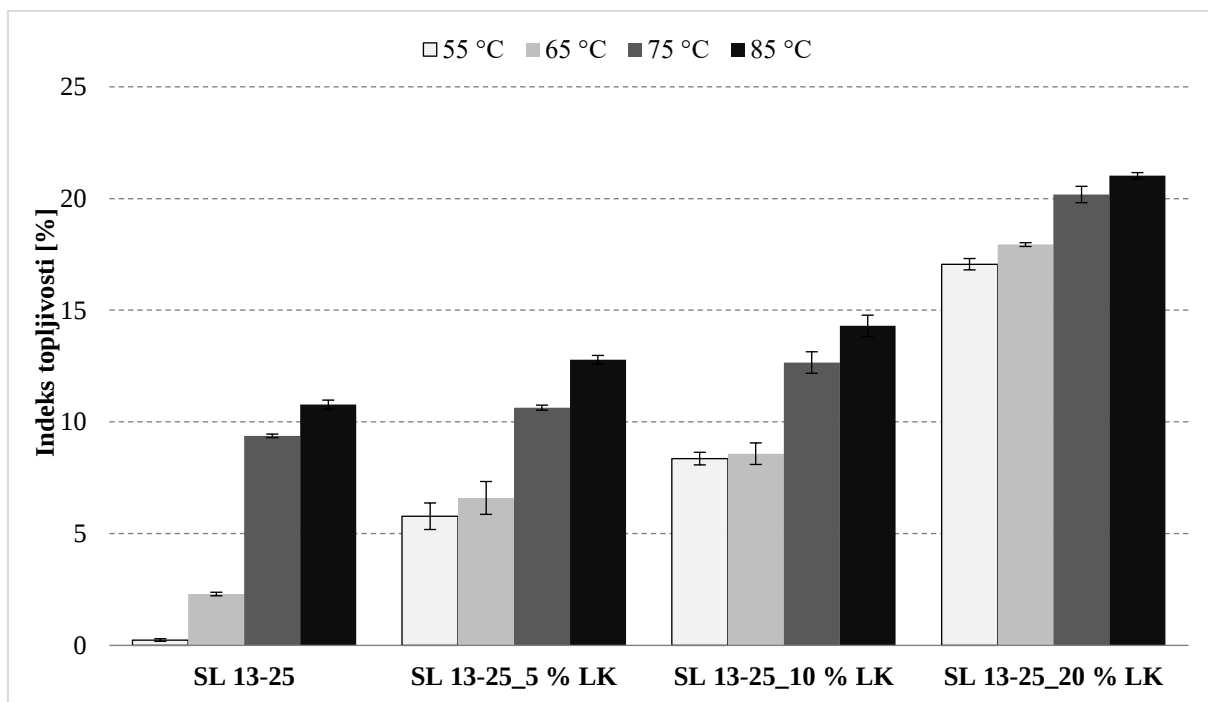
Slika 51 Kapacitet bubrenja (KB) pripravljenih škrobnih citrata sorte Scala pri različitim temperaturama



Slika 52 Indeks topljivosti (IT) pripravljenih škrobnih citrata sorte Scala pri različitim temperaturama

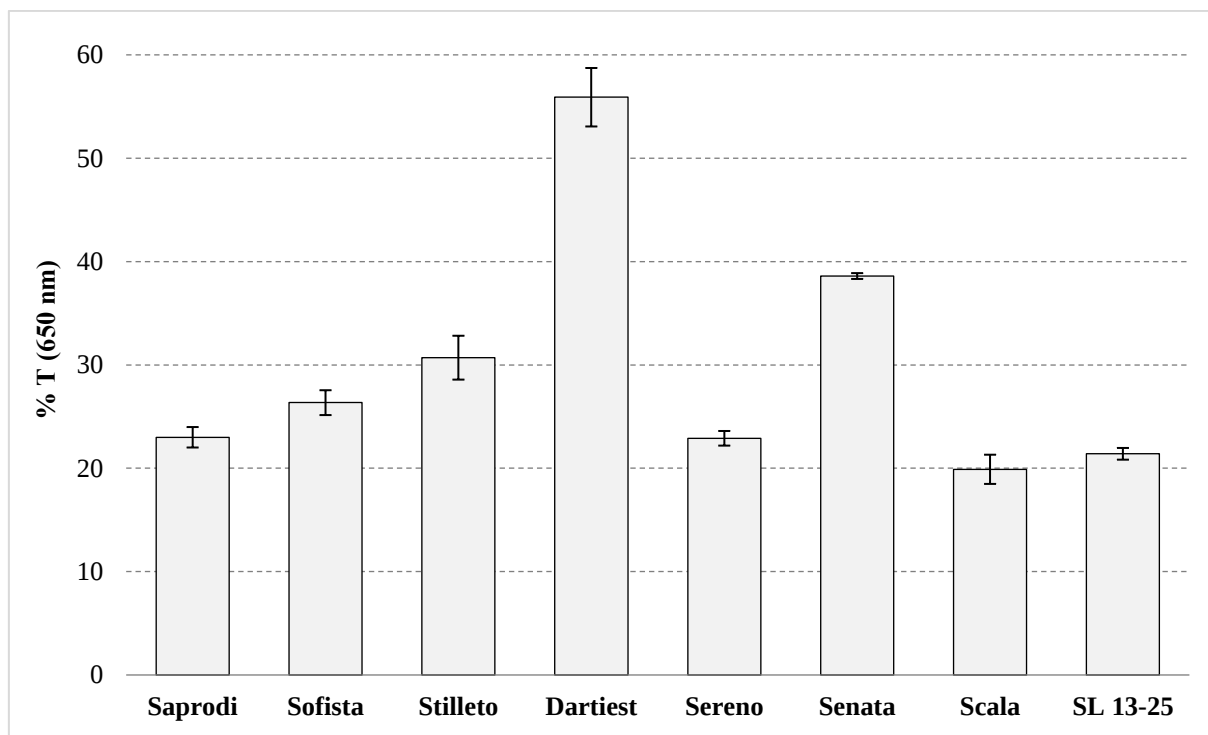


Slika 53 Kapacitet bubrenja (KB) pripravljenih škrobnih citrata sorte SL 13-25 pri različitim temperaturama

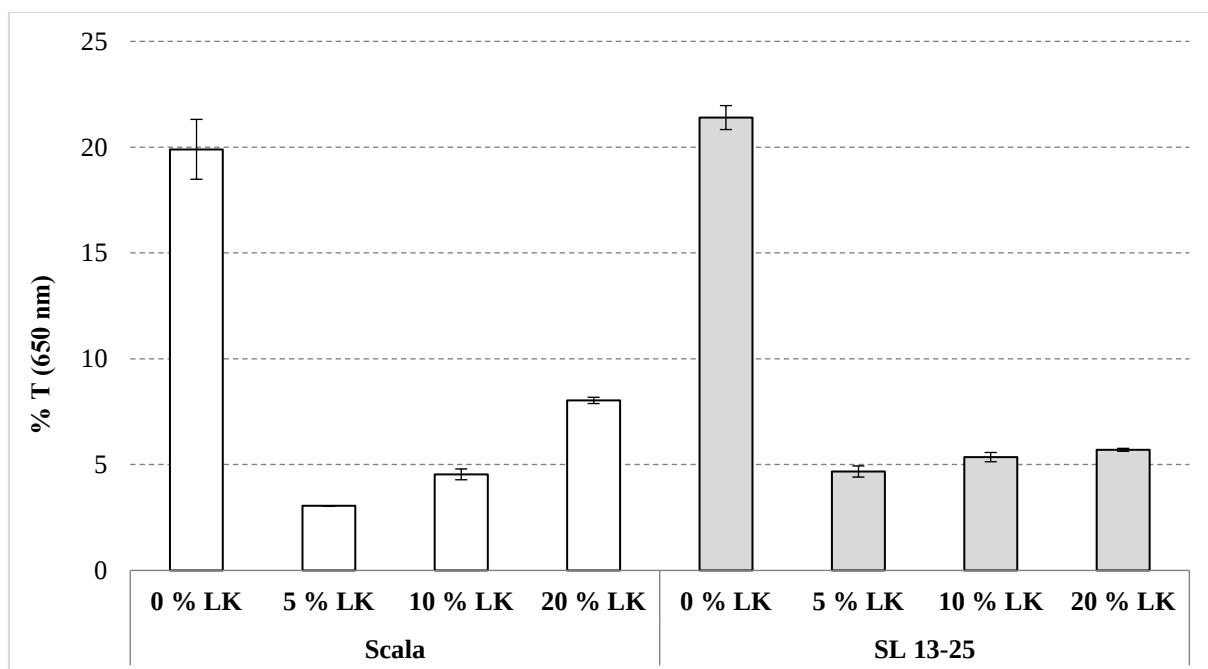


Slika 54 Indeks topljivosti (IT) pripravljenih škrobnih citrata sorte SL 13-25 pri različitim temperaturama

4.7. BISTROĆA ŠKROBNIH PASTI



Slika 55 Bistroća pasti izoliranih krumpirovih škrobova



Slika 56 Bistroća pasti pripravljenih škrobnih citrata

4.8. TEKSTURA ŠKROBNIH GELOVA

Tablica 13 Rezultati analize teksture škrobnih gelova izoliranih krumpirovih škrobova

Uzorak	Čvrstoća gela [g]	Sila pucanja [g]	Adhezija [g sec]
Saprodi	3,14 ± 0,08 ^{b, c}	928,89 ± 18,84 ^d	-219,78 ± 6,00 ^{b, c}
Sofista	2,98 ± 0,01 ^b	840,18 ± 17,90 ^b	-202,52 ± 4,58 ^d
Stilleto	3,25 ± 0,08 ^{b, c}	959,33 ± 6,77 ^e	-224,69 ± 4,04 ^b
Dartiest	3,30 ± 0,16 ^c	776,63 ± 9,16 ^a	-73,02 ± 9,50 ^e
Sereno	2,48 ± 0,23 ^a	998,99 ± 10,61 ^f	-348,49 ± 2,23 ^a
Senata	3,08 ± 0,00 ^{b, c}	758,10 ± 4,46 ^a	-219,27 ± 8,41 ^{b, c}
Scala	3,03 ± 0,08 ^{b, c}	912,11 ± 17,51 ^d	-192,56 ± 5,68 ^d
SL 13-25	3,08 ± 0,00 ^{b, c}	873,06 ± 1,98 ^c	-205,13 ± 8,11 ^{c, d}

Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

Tablica 14 Rezultati analize teksture škrobnih gelova pripremljenih škrobnih citrata

Uzorak	Čvrstoća gela [g]	Sila pucanja [g]	Adhezija [g sec]
Scala	3,03 ± 0,08 ^a	912,11 ± 17,51 ^c	-192,56 ± 5,68 ^a
Scala_5 % LK	3,18 ± 0,01 ^{a, b}	69,24 ± 1,56 ^b	-25,01 ± 0,37 ^b
Scala_10 % LK	3,25 ± 0,08 ^b	53,49 ± 1,25 ^b	-15,56 ± 0,06 ^c
Scala_20 % LK	3,33 ± 0,07 ^b	14,69 ± 1,63 ^a	-1,06 ± 0,20 ^d
Uzorak	Čvrstoća gela [g]	Sila pucanja [g]	Adhezija [g sec]
SL 13-25	3,08 ± 0,00 ^a	873,06 ± 1,98 ^d	-205,13 ± 8,11 ^a
SL 13-25_5 % LK	3,20 ± 0,01 ^b	178,81 ± 0,86 ^c	-45,66 ± 1,18 ^b
SL 13-25_10 % LK	3,34 ± 0,05 ^c	137,31 ± 3,19 ^b	-34,60 ± 1,10 ^b
SL 13-25_20 % LK	3,52 ± 0,00 ^d	15,52 ± 0,16 ^a	-1,57 ± 0,07 ^c

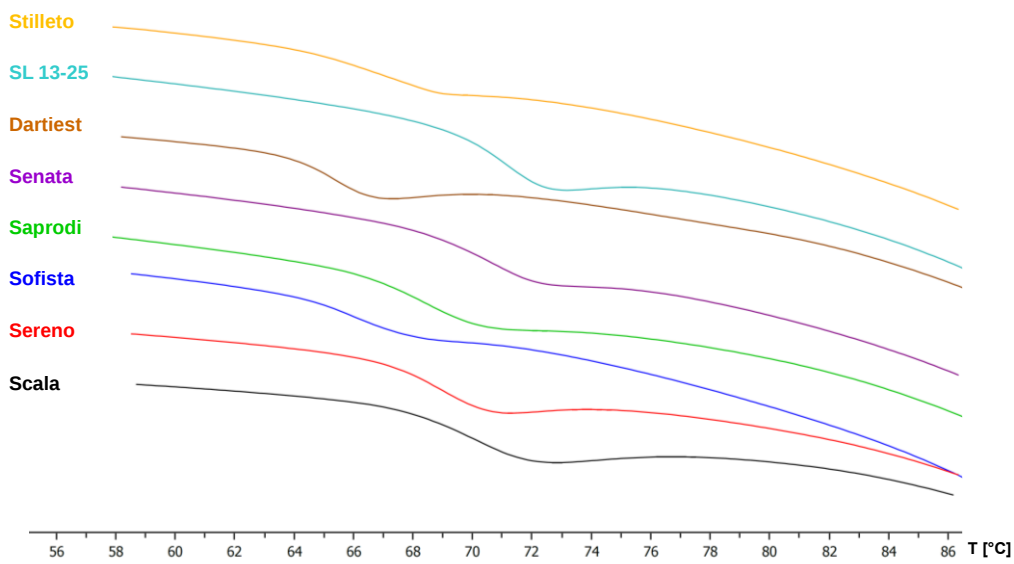
Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

4.9. SVOJSTVA ŽELATINIZACIJE

Tablica 15 Parametri želatinizacije suspenzija izoliranih krumpirovih škrobova

Uzorak	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _e (°C)	ΔH (J/g)
Saprodi	64,80 ± 0,11 ^b	70,32 ± 0,36 ^d	74,24 ± 0,02 ^{c, d}	2,16 ± 0,04 ^c
Sofista	63,80 ± 0,18 ^a	67,56 ± 0,28 ^b	73,80 ± 0,13 ^b	1,22 ± 0,06 ^a
Stilleto	64,22 ± 0,42 ^{a, b}	68,27 ± 0,33 ^c	76,73 ± 0,21 ^f	1,15 ± 0,04 ^a
Dartiest	63,73 ± 0,16 ^a	66,21 ± 0,13 ^a	70,24 ± 0,08 ^a	2,27 ± 0,08 ^{c, d}
Sereno	67,08 ± 0,06 ^c	70,11 ± 0,06 ^d	74,62 ± 0,25 ^d	2,32 ± 0,05 ^d
Senata	68,45 ± 0,28 ^d	71,89 ± 0,12 ^e	75,94 ± 0,08 ^e	2,01 ± 0,08 ^b
Scala	67,52 ± 0,59 ^c	71,41 ± 0,06 ^e	77,05 ± 0,17 ^f	2,30 ± 0,04 ^{c, d}
SL 13-25	69,18 ± 0,15 ^e	71,84 ± 0,17 ^e	75,81 ± 0,49 ^e	2,21 ± 0,02 ^{c, d}

Parametri želatinizacije: T₀ – početna temperatura; T_p – temperatura vrha; T_e – završna temperatura; ΔH – entalpija želatinizacije. Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

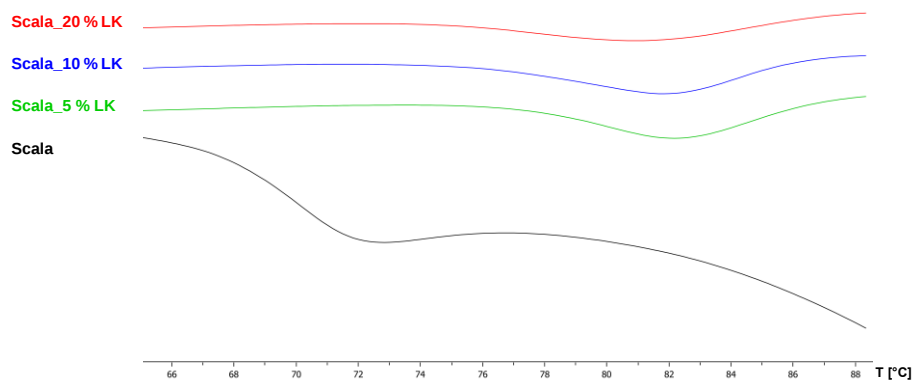


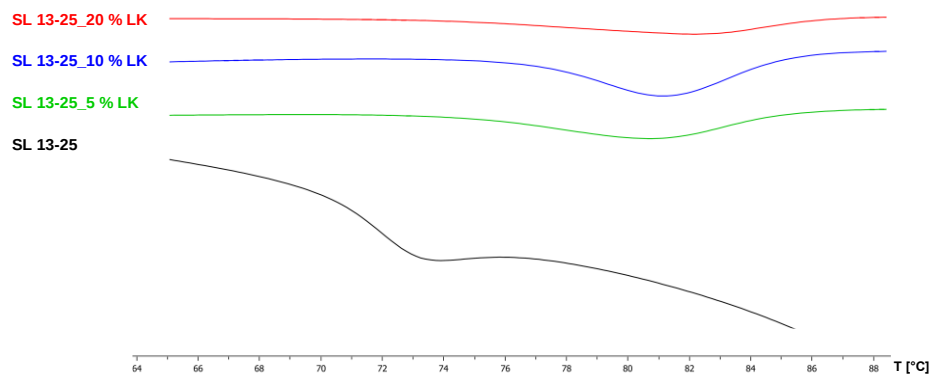
Slika 57 Krivulje želatinizacije suspenzija izoliranih krumpirovih škrobova

Tablica 16 Parametri želatinizacije suspenzija pripravljenih škrobnih citrata

Uzorak	T _o (°C)	T _p (°C)	T _e (°C)	ΔH (J/g)
Scala	67,52 ± 0,59 ^a	71,41 ± 0,06 ^a	77,05 ± 0,17 ^a	2,30 ± 0,04 ^a
Scala_5 % LK	76,70 ± 0,02 ^c	82,13 ± 0,04 ^c	87,14 ± 0,11 ^b	3,12 ± 0,01 ^b
Scala_10 % LK	74,63 ± 0,77 ^b	81,12 ± 0,65 ^b	85,65 ± 0,74 ^b	2,60 ± 0,33 ^a
Scala_20 % LK	73,72 ± 0,47 ^b	80,71 ± 0,25 ^b	86,77 ± 0,45 ^b	2,31 ± 0,01 ^a
Uzorak	T _o (°C)	T _p (°C)	T _e (°C)	ΔH (J/g)
SL 13-25	69,18 ± 0,15 ^a	71,84 ± 0,17 ^a	75,81 ± 0,49 ^a	2,21 ± 0,02 ^a
SL 13-25_5 % LK	73,16 ± 0,21 ^c	80,57 ± 0,85 ^c	84,74 ± 0,14 ^c	3,40 ± 0,06 ^c
SL 13-25_10 % LK	72,95 ± 0,09 ^{b, c}	79,36 ± 0,02 ^b	84,22 ± 0,64 ^c	2,90 ± 0,05 ^b
SL 13-25_20 % LK	72,42 ± 0,32 ^b	78,39 ± 0,11 ^b	82,68 ± 0,26 ^b	2,25 ± 0,00 ^a

Parametri želatinizacije: T_o – početna temperatura; T_p – temperatura vrha; T_e – završna temperatura; ΔH – entalpija želatinizacije. Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

**Slika 58** Krivulje želatinizacije suspenzija pripravljenih škrobnih citrata sorte Scala



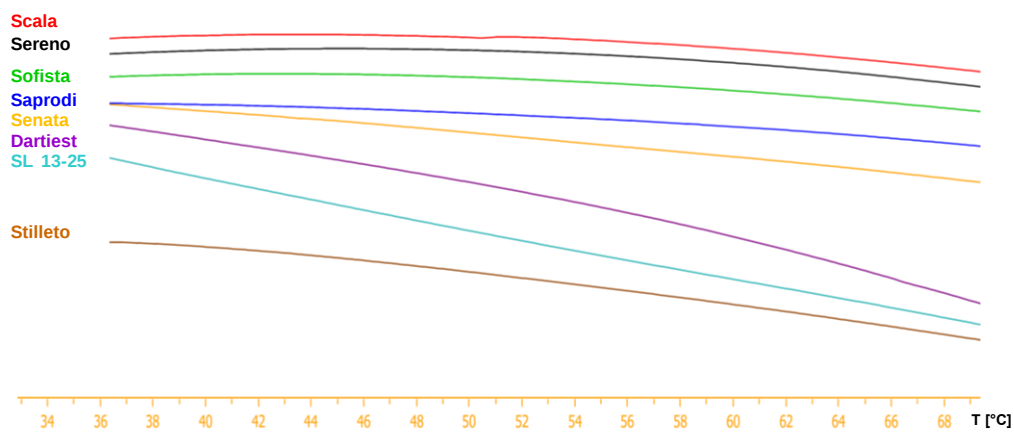
Slika 59 Krivulje želatinizacije suspenzija pripravljenih škrobnih citrata sorte SL 13-25

4.10. SVOJSTVA RETROGRADACIJE

Tablica 17 Parametri retrogradacije gelova izoliranih krumpirovih škrobova nakon 14 dana skladištenja pri 4 °C

Uzorak	T _o (°C)	T _p (°C)	T _e (°C)	ΔH (J/g)
Saprodi	44,57 ± 0,43 ^b	53,11 ± 0,49 ^d	58,89 ± 0,12 ^a	0,38 ± 0,00 ^{c, d}
Sofista	44,80 ± 0,27 ^b	51,23 ± 0,24 ^{a, b}	62,06 ± 0,07 ^{b, c}	0,35 ± 0,02 ^c
Stilleto	44,76 ± 0,26 ^b	55,56 ± 0,59 ^e	63,19 ± 0,17 ^d	0,28 ± 0,01 ^b
Dartiest	44,39 ± 0,70 ^b	55,11 ± 0,04 ^e	63,27 ± 0,29 ^d	0,29 ± 0,01 ^b
Sereno	44,70 ± 0,13 ^b	53,39 ± 0,24 ^d	62,23 ± 0,28 ^c	0,11 ± 0,04 ^a
Senata	42,40 ± 0,39 ^a	50,72 ± 0,35 ^a	61,53 ± 0,56 ^b	0,36 ± 0,01 ^c
Scala	45,27 ± 0,42 ^b	51,99 ± 0,13 ^{b, c}	63,09 ± 0,21 ^d	0,15 ± 0,01 ^a
SL 13-25	49,19 ± 0,08 ^c	52,64 ± 0,47 ^{c, d}	62,25 ± 0,08 ^c	0,42 ± 0,03 ^d

Parametri retrogradacije: T_o – početna temperatura; T_p – temperature vrha; T_e – završna temperatura; ΔH – entalpija retrogradacije

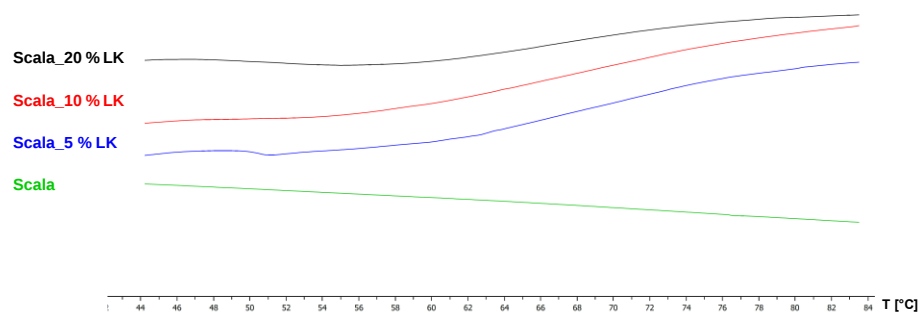


Slika 60 Krivulje retrogradacije gelova izoliranih krumpirovih škrobova

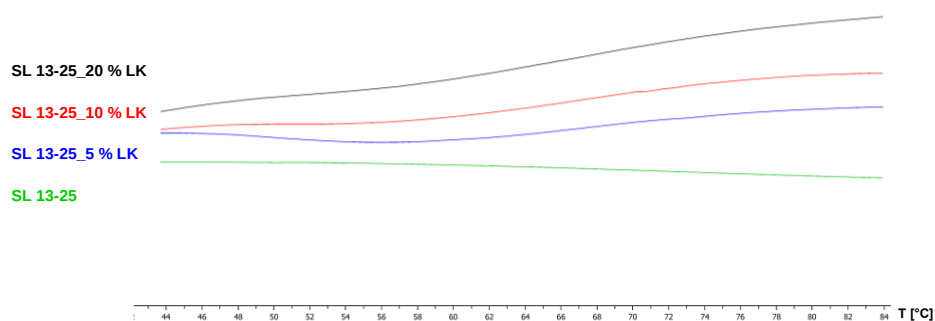
Tablica 18 Parametri retrogradacije gelova pripravljenih škrobnih citrata nakon 14 dana skladištenja pri 4 °C

Uzorak	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _e (°C)	ΔH (J/g)
Scala	45,27 ± 0,42 ^a	51,99 ± 0,13 ^a	63,09 ± 0,21 ^a	0,15 ± 0,01 ^a
Scala_5 % LK	47,09 ± 1,78 ^a	56,16 ± 1,92 ^b	72,22 ± 0,62 ^b	5,29 ± 0,08 ^d
Scala_10 % LK	46,65 ± 0,33 ^a	59,64 ± 0,05 ^c	73,18 ± 0,21 ^b	4,49 ± 0,13 ^c
Scala_20 % LK	45,28 ± 0,23 ^a	58,25 ± 0,19 ^{b, c}	72,52 ± 0,69 ^b	4,03 ± 0,25 ^b
Uzorak	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _e (°C)	ΔH (J/g)
SL 13-25	49,19 ± 0,08 ^d	52,64 ± 0,47 ^b	62,25 ± 0,08 ^a	0,42 ± 0,03 ^a
SL 13-25_5 % LK	46,74 ± 0,11 ^b	56,82 ± 1,20 ^c	70,53 ± 0,59 ^b	5,54 ± 0,10 ^d
SL 13-25_10 % LK	45,96 ± 0,18 ^a	55,02 ± 0,08 ^c	72,23 ± 0,78 ^c	4,23 ± 0,05 ^c
SL 13-25_20 % LK	47,84 ± 0,33 ^c	49,02 ± 0,64 ^a	73,99 ± 0,43 ^d	2,97 ± 0,25 ^b

Parametri retrogradacije: T₀ – početna temperatura; T_p – temperature vrha; T_e – završna temperatura; ΔH – entalpija retrogradacije

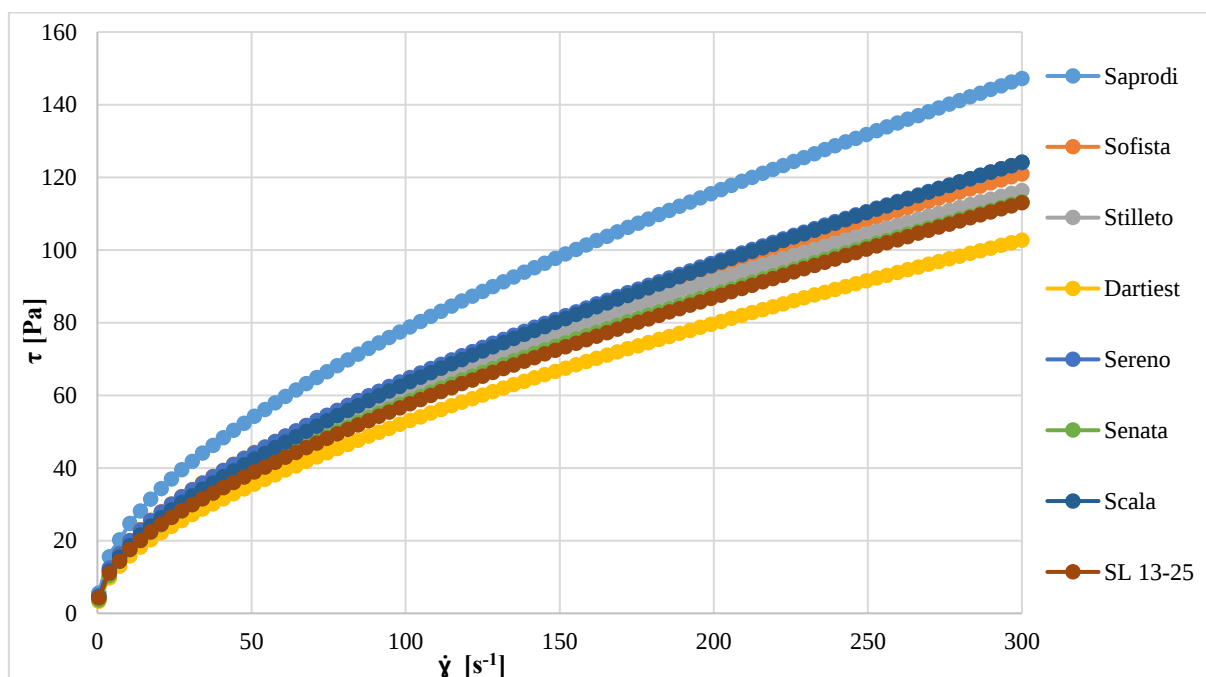


Slika 61 Krivulje retrogradacije gelova pripravljenih škrobnih citrata sorte Scala



Slika 62 Krivulje retrogradacije gelova pripravljenih škrobnih citrata sorte SL 13-25

4.11. REOLOŠKA SVOJSTVA ŠKROBNIH PASTI



Slika 63 Krivulje tečenja izoliranih krumpirovih škrobova

Tablica 19 Reološki parametri škrobnih pasti izoliranih škrobova prema Ostwald de Waele-ovom modelu

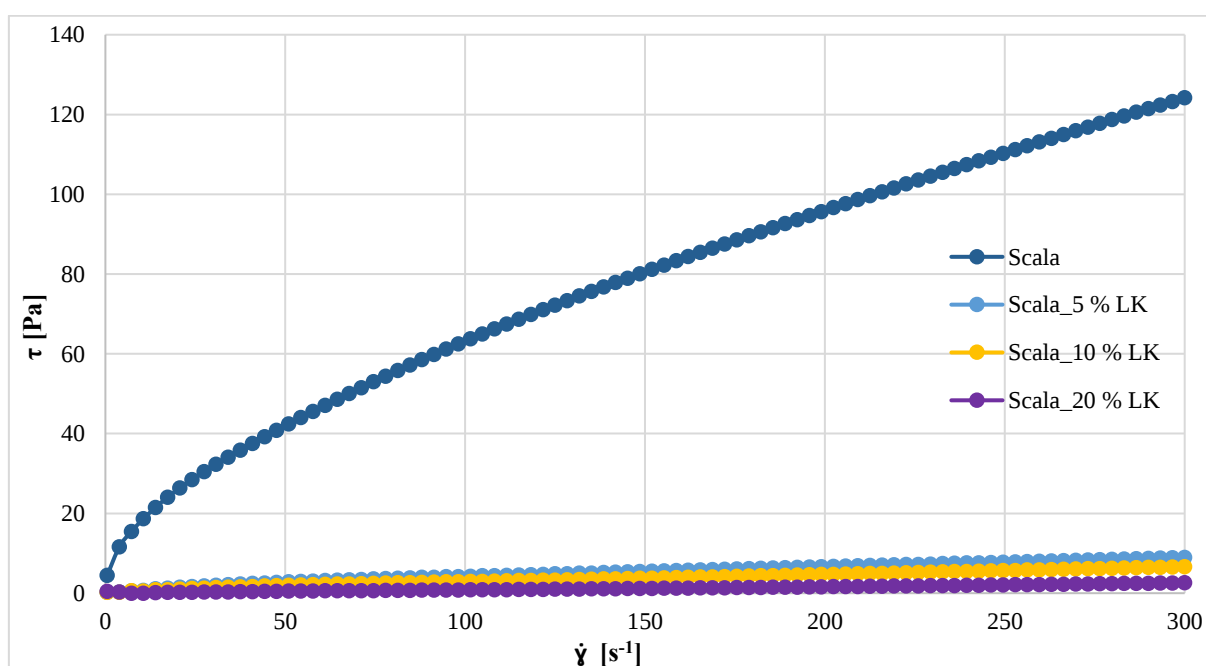
Uzorak	Ostwald de Waele model		
	K [Pa s ⁿ]	n	R ²
Saprodi	5,9755 ± 0,2227 ^f	0,5602 ± 0,0034 ^a	0,9997 ± 0,0000 ^b
Sofista	4,8230 ± 0,1499 ^e	0,5634 ± 0,0009 ^{a, b}	0,9998 ± 0,0000 ^b
Stilleto	4,5660 ± 0,0834 ^{d, e}	0,5667 ± 0,0013 ^b	0,9998 ± 0,0000 ^b
Dartiest	3,4305 ± 0,0431 ^a	0,5946 ± 0,0006 ^d	0,9997 ± 0,0000 ^b
Sereno	4,5010 ± 0,0707 ^d	0,5796 ± 0,0022 ^c	0,9996 ± 0,0000 ^b
Senata	3,7725 ± 0,0233 ^{b, c}	0,5951 ± 0,0009 ^d	0,9997 ± 0,0000 ^b
Scala	4,0045 ± 0,1450 ^c	0,6005 ± 0,0036 ^e	0,9997 ± 0,0000 ^b
SL 13-25	3,6635 ± 0,0318 ^{a, b}	0,5989 ± 0,0004 ^{d, e}	0,9991 ± 0,0004 ^a

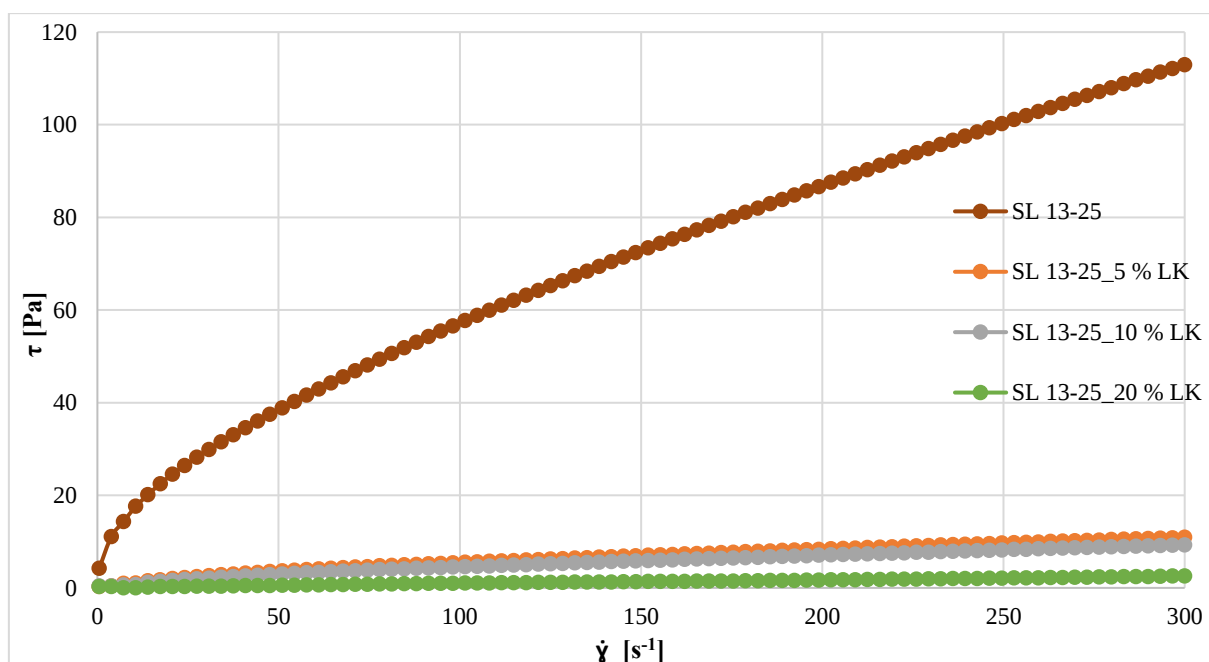
Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

Tablica 20 Reološki parametri škrobnih pasti izoliranih škrobova prema Casson-ovom modelu

Uzorak	Casson		
	τ_{0C} [Pa]	η_C [Pa s]	R^2
Saprodi	$15,2350 \pm 0,5445^e$	$0,2329 \pm 0,0023^f$	$0,9977 \pm 0,0000^a$
Sofista	$12,3100 \pm 0,3818^d$	$0,1928 \pm 0,0045^c$	$0,9976 \pm 0,0000^a$
Stilleto	$11,6650 \pm 0,2192^d$	$0,1874 \pm 0,0013^b$	$0,9976 \pm 0,0001^a$
Dartiest	$8,8890 \pm 0,1047^a$	$0,1754 \pm 0,0032^a$	$0,9984 \pm 0,0001^b$
Sereno	$11,6250 \pm 0,1626^d$	$0,2043 \pm 0,0002^d$	$0,9984 \pm 0,0001^b$
Senata	$9,7750 \pm 0,0622^{b,c}$	$0,1936 \pm 0,0002^c$	$0,9984 \pm 0,0001^b$
Scala	$10,4000 \pm 0,3677^c$	$0,2142 \pm 0,0017^e$	$0,9985 \pm 0,0001^b$
SL 13-25	$9,5505 \pm 0,0841^{a,b}$	$0,1933 \pm 0,0009^c$	$0,9988 \pm 0,0000^c$

Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

**Slika 64** Krivulje tečenja pripremljenih škrobnih citrata sorte Scala



Slika 65 Krivulje tečenja pripremljenih škrobnih citrata sorte SL 13-25

Tablica 21 Reološki parametri pasti škrobnih citrata prema Ostwald de Waele-ovom modelu

Uzorak	Ostwald de Waele model		
	K [Pa s ⁿ]	n	R ²
Scala	4,0045 ± 0,1450 ^b	0,6005 ± 0,0036 ^a	0,9997 ± 0,0000 ^c
Scala_5 % LK	0,1969 ± 0,0083 ^a	0,6664 ± 0,0066 ^b	0,9992 ± 0,0002 ^c
Scala_10 % LK	0,1077 ± 0,0116 ^a	0,7173 ± 0,0033 ^c	0,9981 ± 0,0005 ^b
Scala_20 % LK	0,0078 ± 0,0001 ^a	1,0135 ± 0,0092 ^d	0,9932 ± 0,0004 ^a
Uzorak	K [Pa s ⁿ]	n	R ²
SL 13-25	3,6635 ± 0,0318 ^d	0,5989 ± 0,0004 ^a	0,9991 ± 0,0004 ^b
SL 13-25_5 % LK	0,3052 ± 0,0178 ^c	0,6262 ± 0,0066 ^{a, b}	0,9997 ± 0,0000 ^b
SL 13-25_10 % LK	0,2255 ± 0,0001 ^b	0,6510 ± 0,0009 ^b	0,9996 ± 0,0001 ^b
SL 13-25_20 % LK	0,0192 ± 0,0027 ^a	0,8529 ± 0,0209 ^c	0,9961 ± 0,0011 ^a

Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

Tablica 22 Reološki parametri pasti škrobnih citrata prema Casson-ovom modelu

Uzorak	Casson		
	τ_{0C} [Pa]	η_C [Pa s]	R^2
Scala	$10,4000 \pm 0,3677^b$	$0,2142 \pm 0,0017^d$	$0,9985 \pm 0,0001^b$
Scala_5 % LK	$0,4945 \pm 0,0176^a$	$0,0176 \pm 0,0001^c$	$0,9980 \pm 0,0004^b$
Scala_10 % LK	$0,2664 \pm 0,0226^a$	$0,0139 \pm 0,0013^b$	$0,9984 \pm 0,0001^b$
Scala_20 % LK	$0,0002 \pm 0,0003^a$	$0,0082 \pm 0,0004^a$	$0,9932 \pm 0,0002^a$
Uzorak	K [Pa s ⁿ]	n	R^2
SL 13-25	$9,5505 \pm 0,0841^d$	$0,1933 \pm 0,0009^d$	$0,9988 \pm 0,0000^b$
SL 13-25_5 % LK	$0,7759 \pm 0,0434^c$	$0,0201 \pm 0,0002^c$	$0,9972 \pm 0,0005^a$
SL 13-25_10 % LK	$0,5695 \pm 0,0043^b$	$0,0180 \pm 0,0002^b$	$0,9975 \pm 0,0002^{a,b}$
SL 13-25_20 % LK	$0,0289 \pm 0,009^a$	$0,0066 \pm 0,0001^a$	$0,9968 \pm 0,0009^a$

Vrijednosti označene različitim slovima unutar stupaca statistički se značajno razlikuju pri $p < 0,05$.

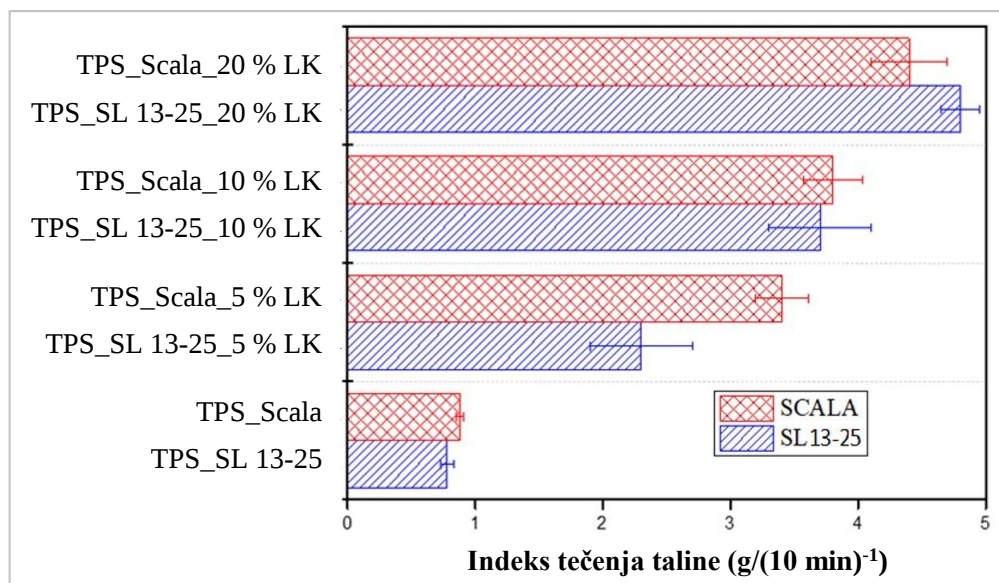
4.12. INDEKS TEČENJA TALINA

Tablica 23 Rezultati indeksa tečenja taline mješavina TPS-a sorte SL 13-25 i PLA

UZORAK	Indeks tečenja taline (g/(10 min) ⁻¹)
PLA	6,3 ± 0,7
TPS_SL 13-25/PLA 60/40	2,1 ± 0,2
TPS_SL 13-25/PLA 50/50	4,9 ± 1,3
TPS_SL 13-25/PLA 40/60	5,3 ± 1,5
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 60/40	2,5 ± 0,5
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 50/50	5,0 ± 1,2
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 40/60	5,6 ± 0,8
TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 60/40	2,7 ± 0,2
TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 50/50	4,8 ± 0,3
TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 40/60	5,7 ± 1,2
TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 60/40	2,5 ± 0,1
TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 50/50	5,1 ± 0,5
TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 40/60	5,6 ± 0,2

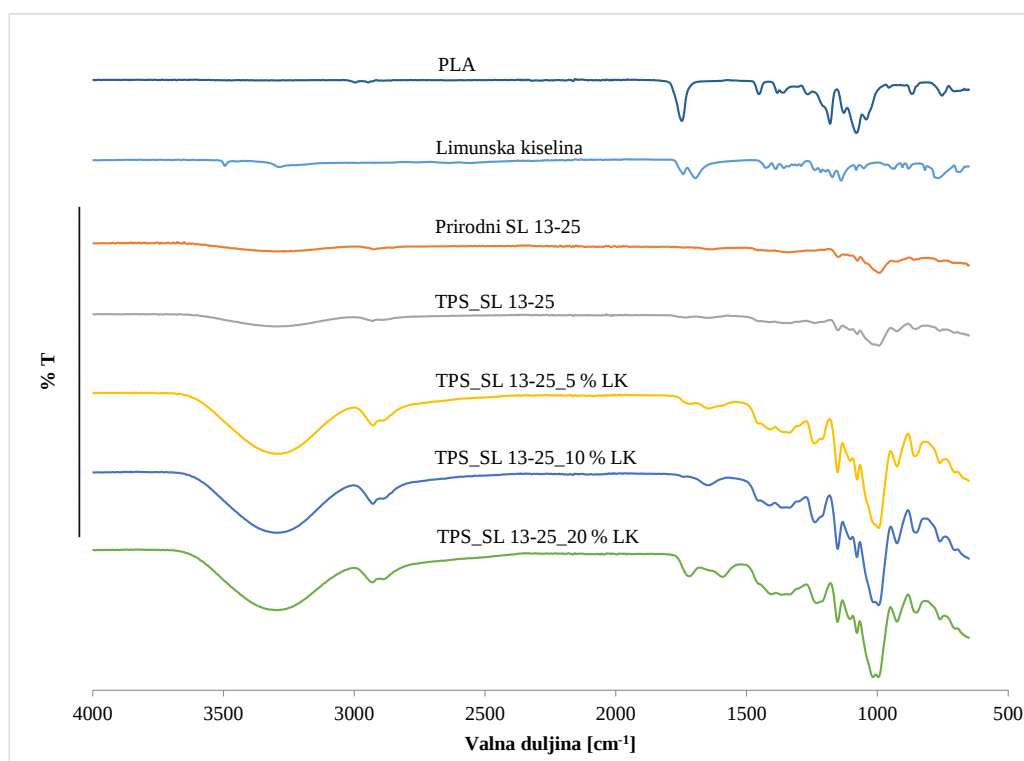
Tablica 24 Rezultati indeksa tečenja taline mješavina TPS-a sorte Scala i PLA

UZORAK	Indeks tečenja taline (g/(10 min) ⁻¹)
PLA	6,3 ± 0,7
TPS_Scala/PLA 60/40	2,2 ± 0,1
TPS_Scala/PLA 50/50	4,5 ± 0,9
TPS_Scala/PLA 40/60	5,1 ± 1,1
TPS_Scala_5 % LK/PLA 60/40	2,2 ± 0,3
TPS_Scala_5 % LK/PLA 50/50	5,0 ± 0,8
TPS_Scala_5 % LK/PLA 40/60	4,9 ± 0,4
TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40	1,7 ± 0,2
TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50	3,7 ± 0,3
TPS_Scala_10 % LK/PLA 40/60	5,2 ± 0,8
TPS_Scala_20 % LK/PLA 60/40	2,1 ± 0,1
TPS_Scala_20 % LK/PLA 50/50	4,9 ± 0,3
TPS_Scala_20 % LK/PLA 40/60	5,3 ± 0,1

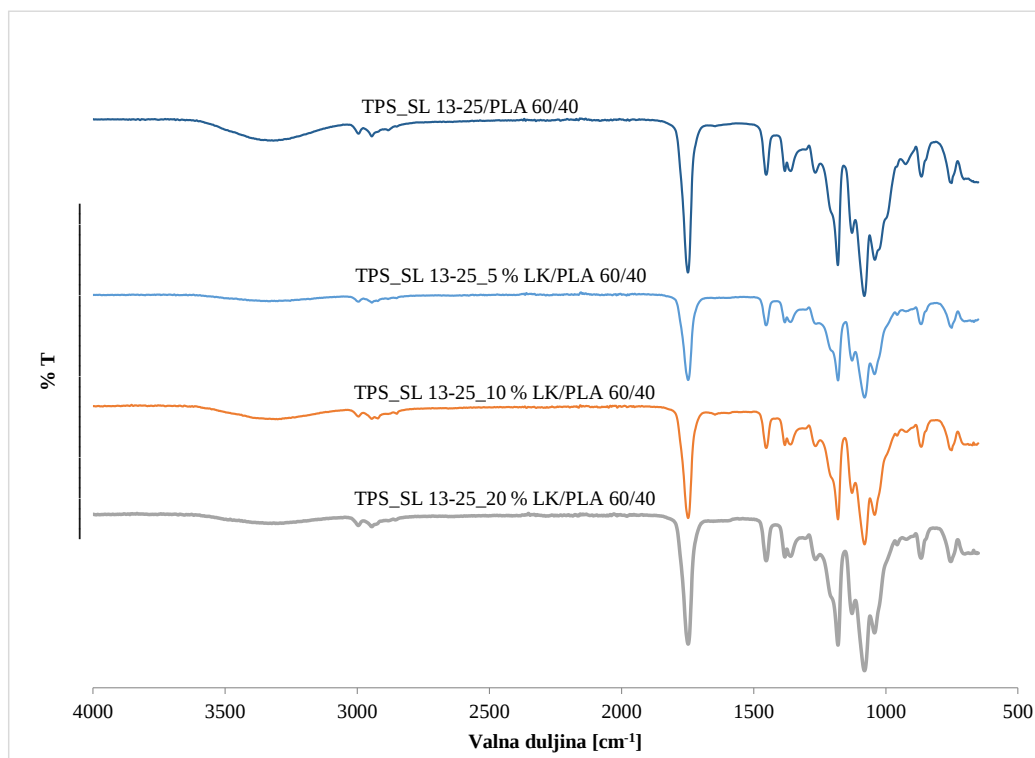


Slika 66 Indeks tečenja taline termoplastičnog škroba sorte Scala i sorte SL 13-25

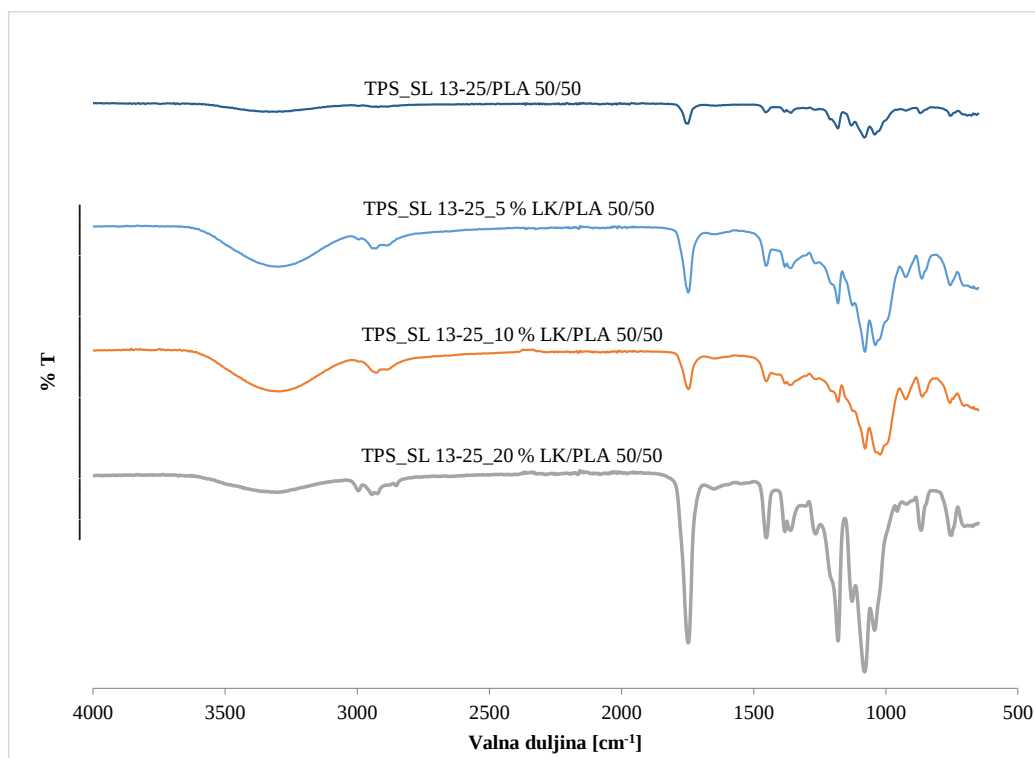
4.13. FTIR – ATR SPEKTROSKOPIJA



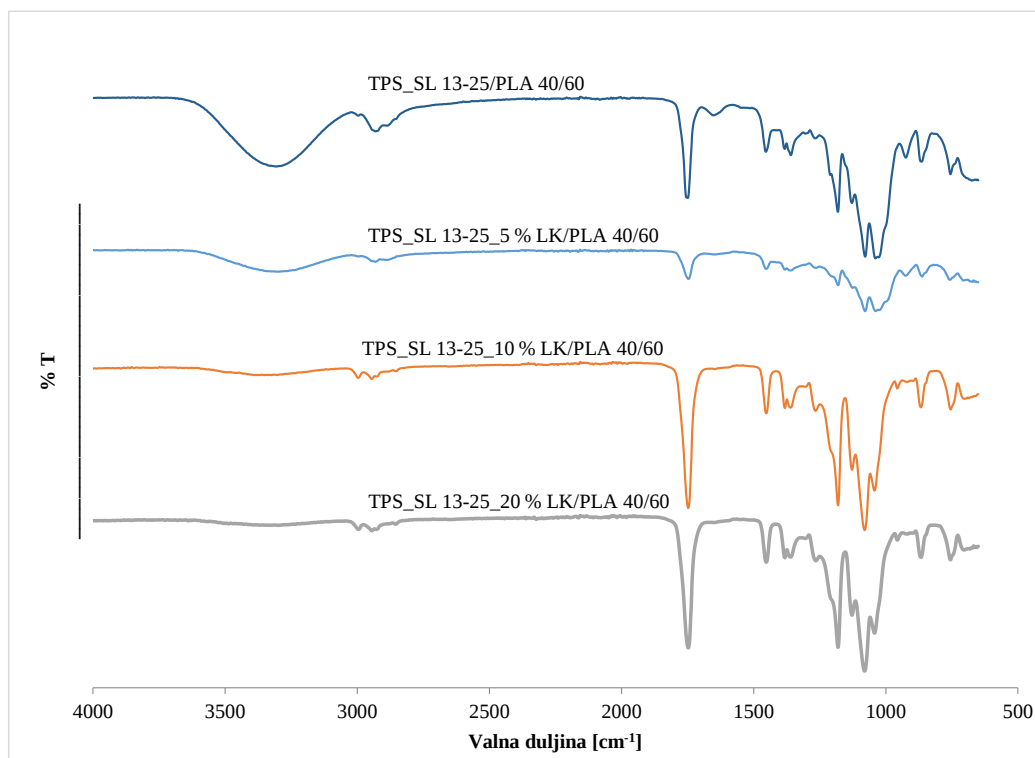
Slika 67 FTIR spektri uzoraka polilaktida, limunske kiseline, prirodnog škroba te termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 s i bez dodatka limunske kiseline



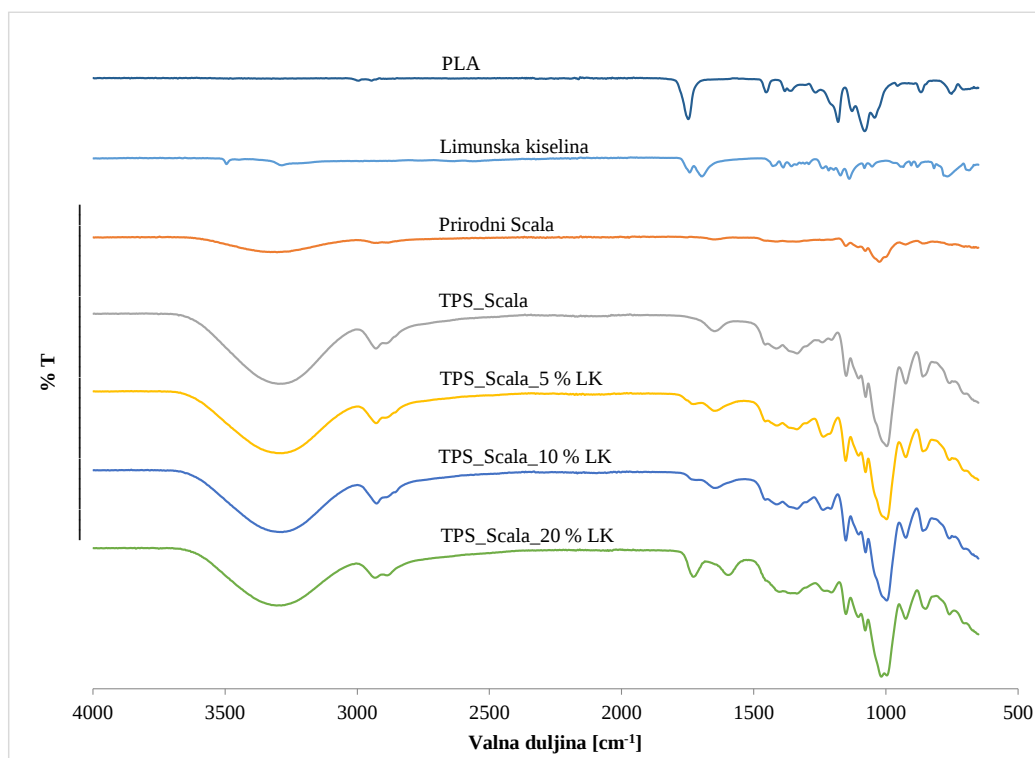
Slika 68 FTIR spektri uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline



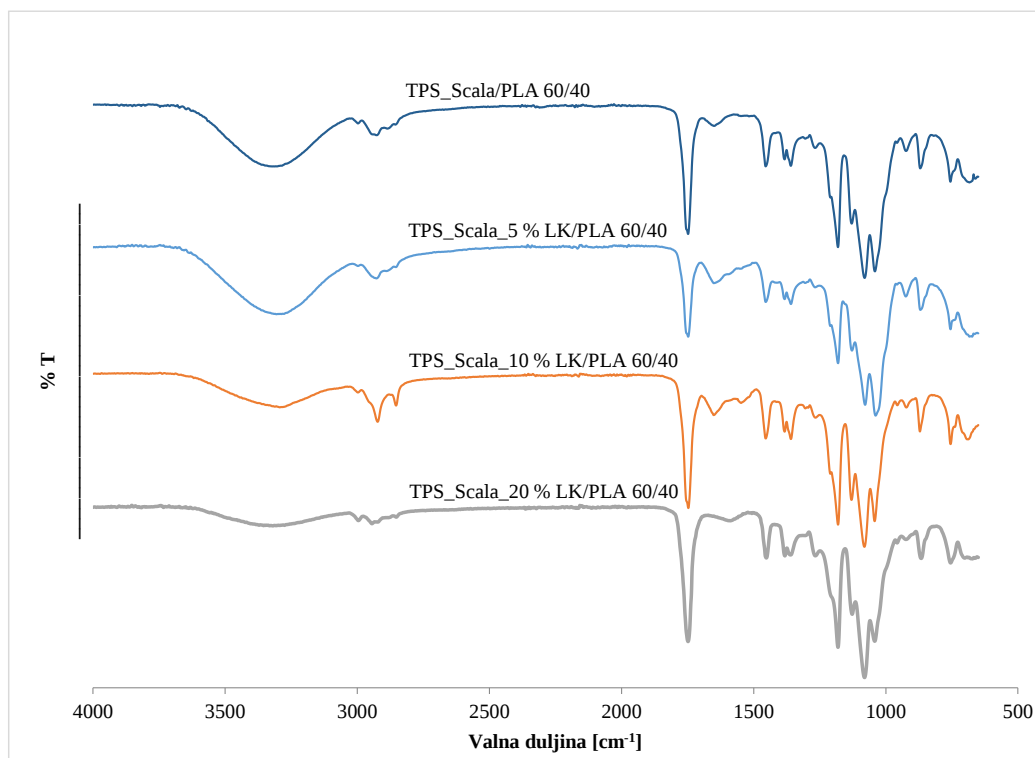
Slika 69 FTIR spektri uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline



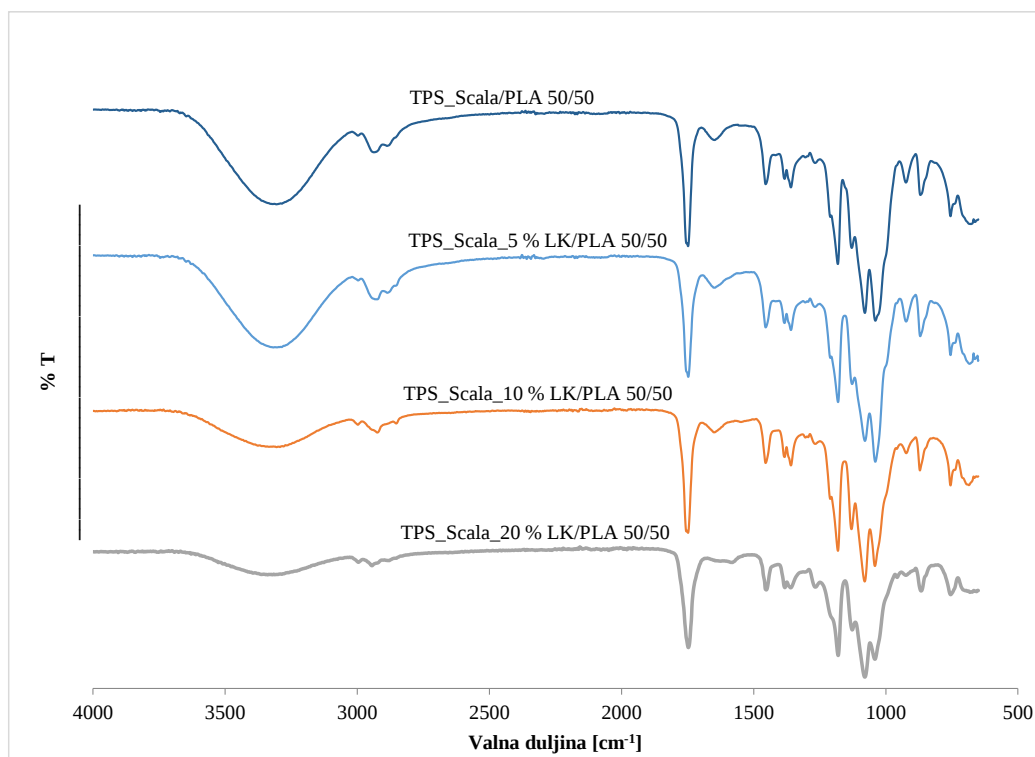
Slika 70 FTIR spektri uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline



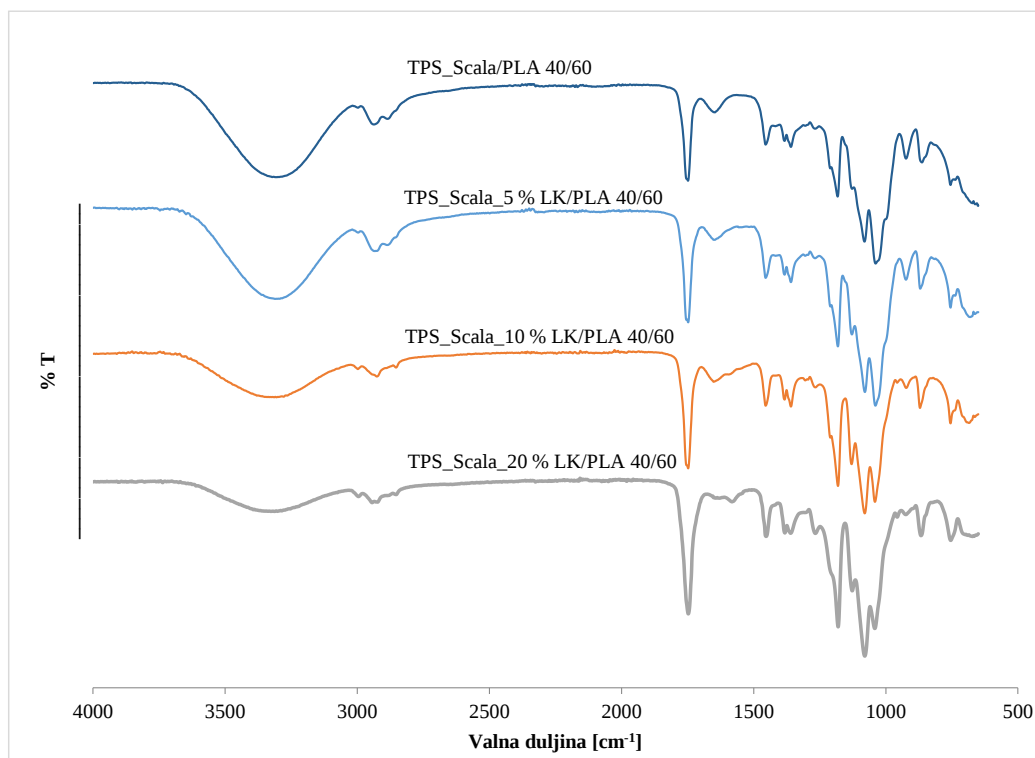
Slika 71 FTIR spektri uzoraka polilaktida, limunske kiseline, prirodnog škroba te termoplastičnog škroba sorte Scala s i bez dodatka limunske kiseline



Slika 72 FTIR spektri uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline

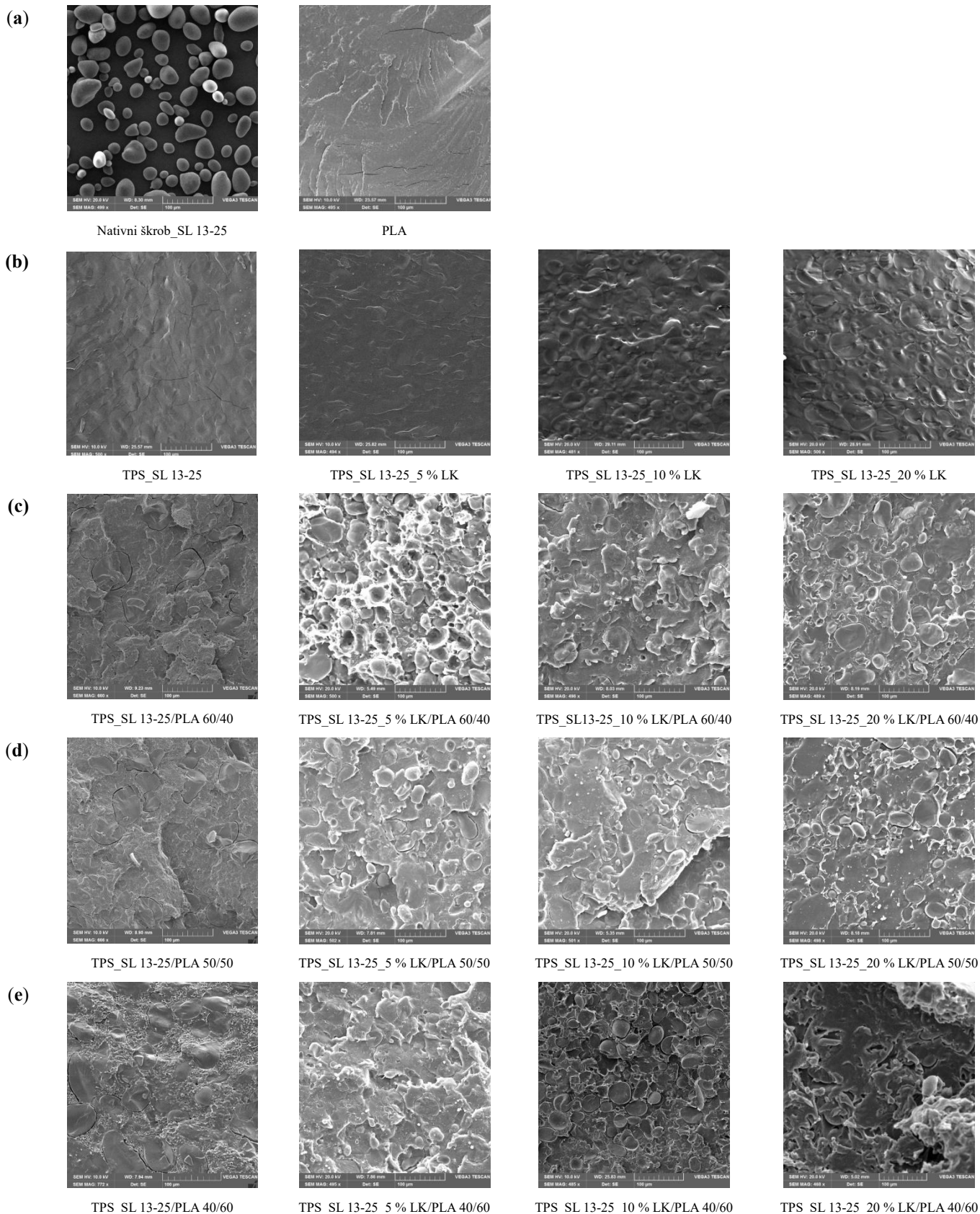


Slika 73 FTIR spektri uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline

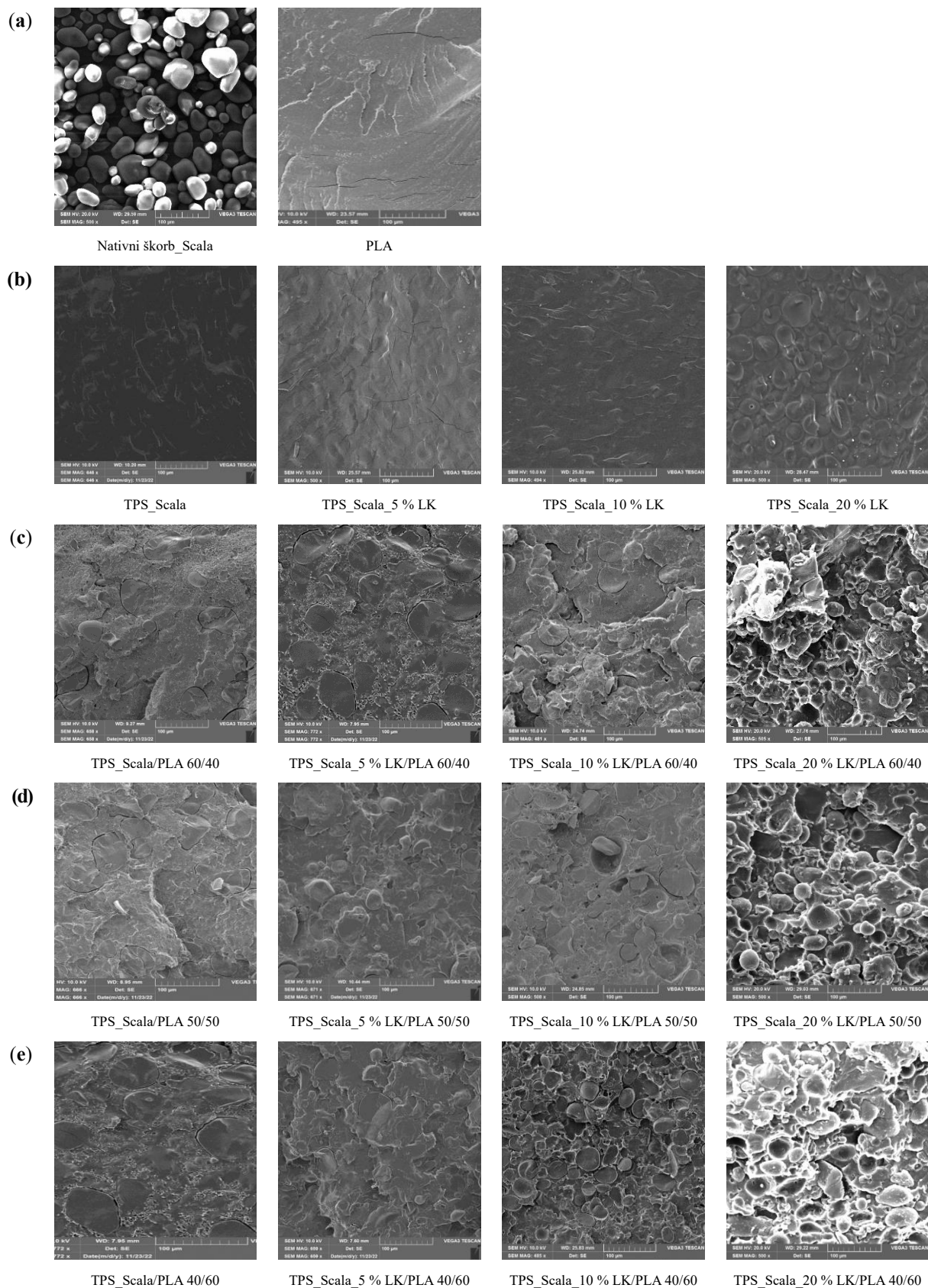


Slika 74 FTIR spektri uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline

4.14. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)

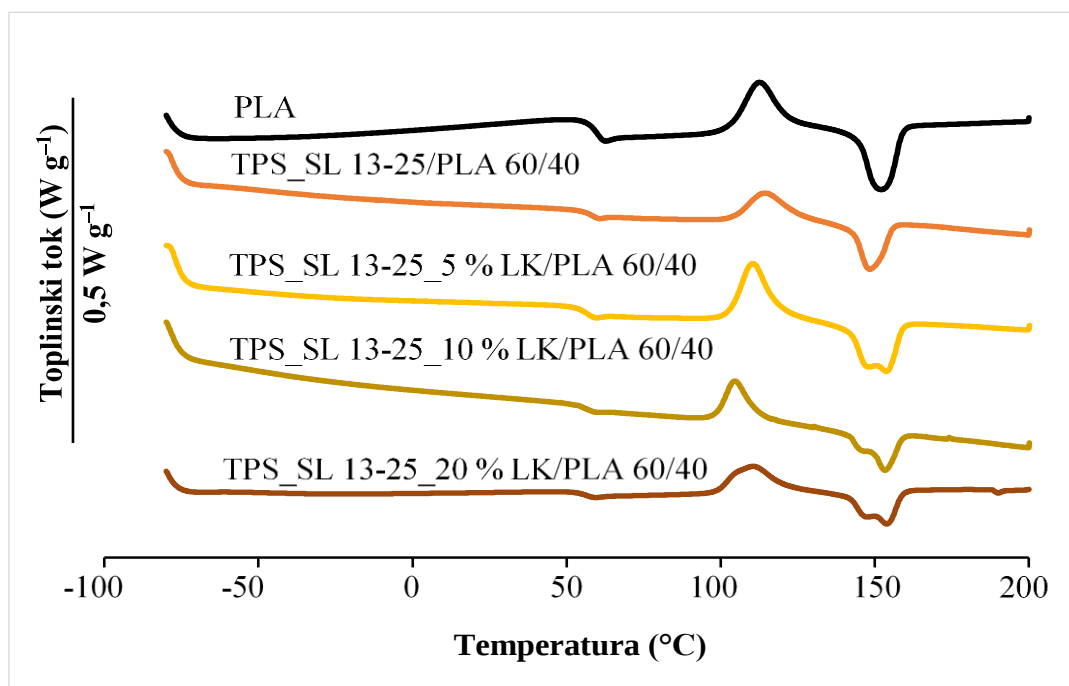


Slika 75 SEM mikrofotografije uzoraka prirodnog škroba, polilaktida te termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 s i bez dodatka limunske kiseline različitih polimernih mješavina

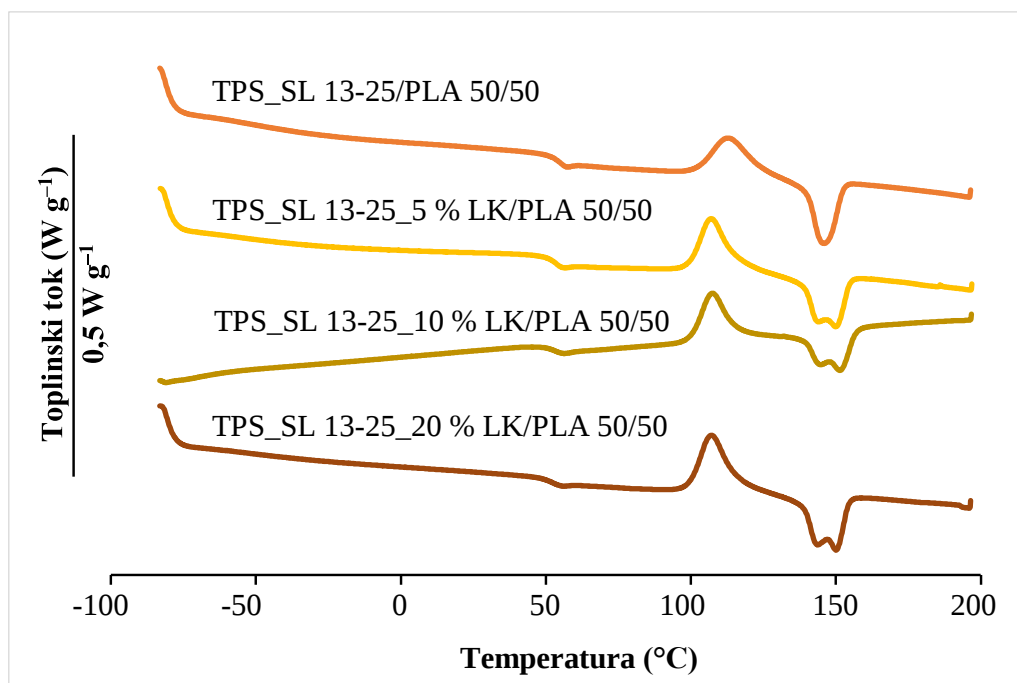


Slika 76 SEM mikrofotografije uzoraka prirodnog škroba, polilaktida te termoplastičnog škroba sorte Scala s i bez dodatka limunske kiseline različitih polimernih mješavina

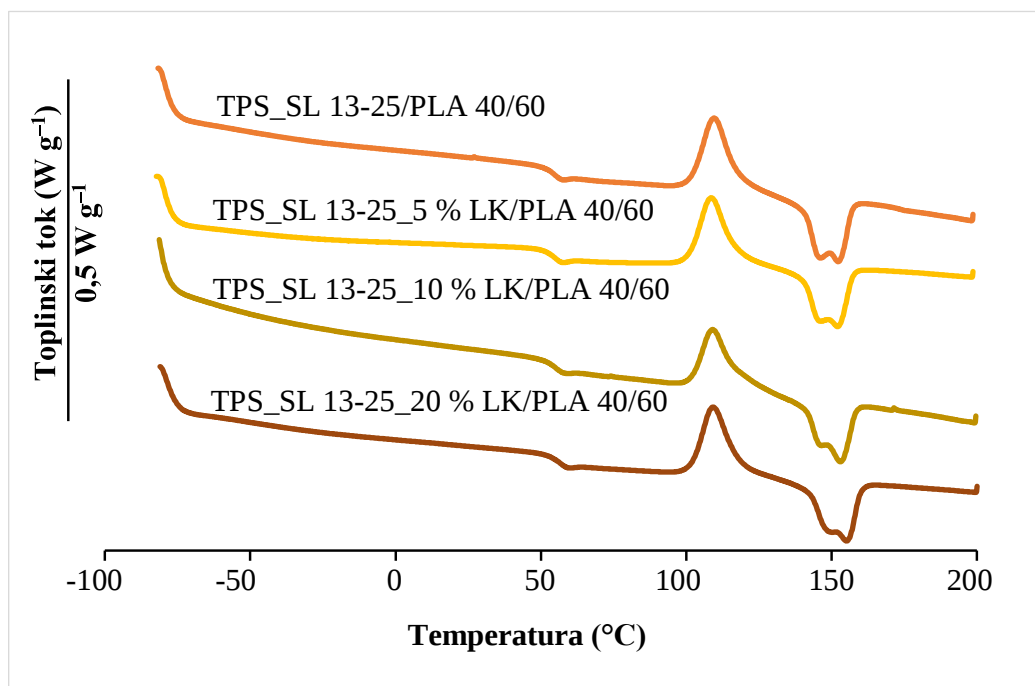
4.15. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)



Slika 77 DSC krivulje zagrijavanja uzoraka polilaktida i polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline



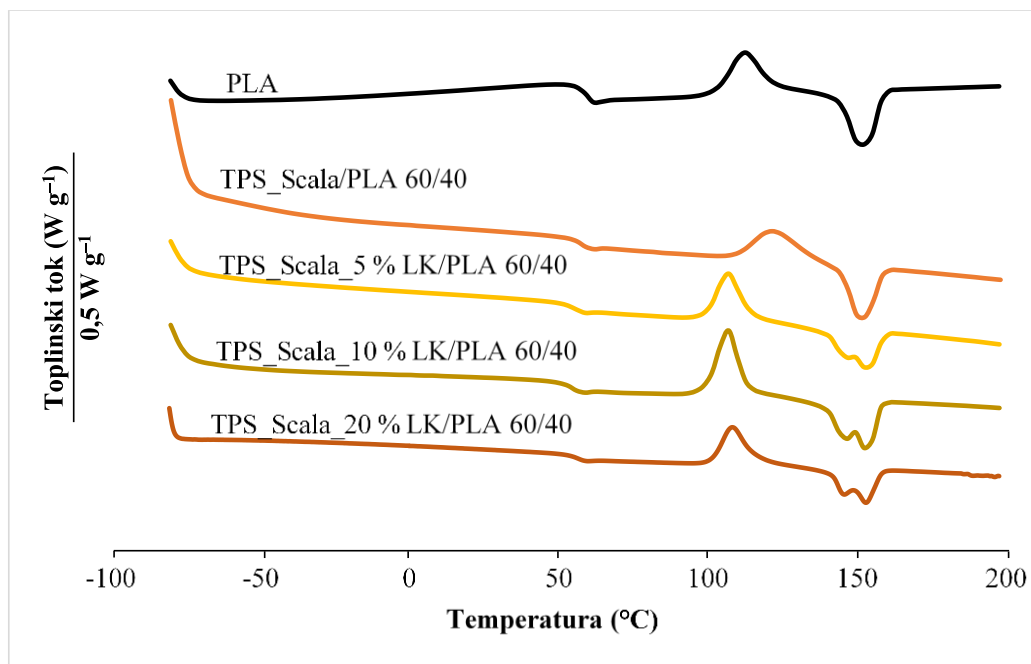
Slika 78 DSC krivulje zagrijavanja uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline



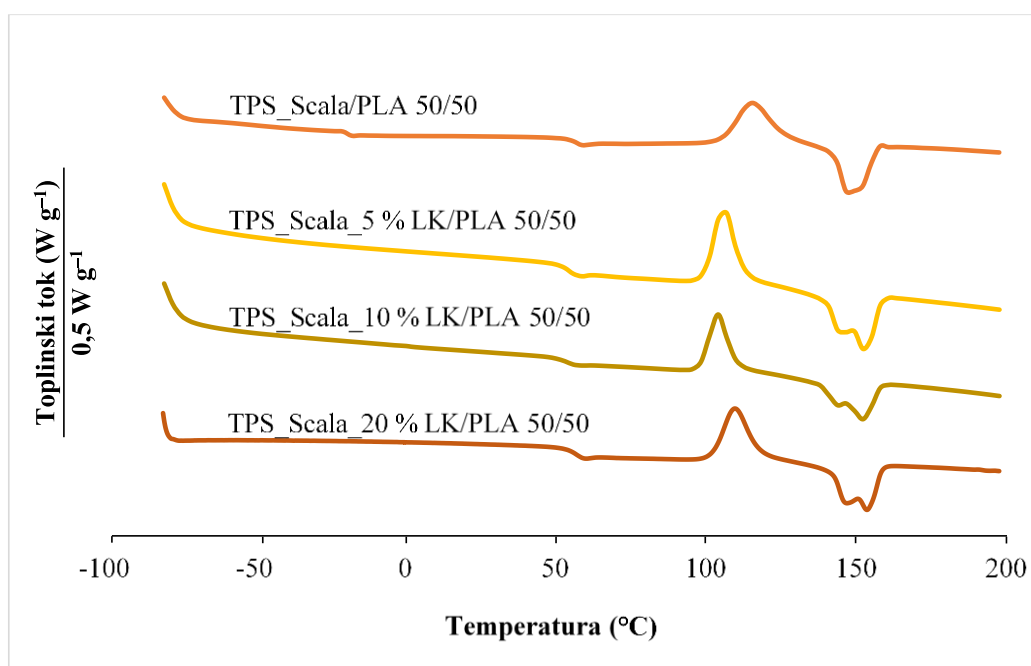
Slika 79 DSC krivulje zagrijavanja uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline

Tablica 26 Toplinska svojstva polimernih mješavina sorte SL 13-25

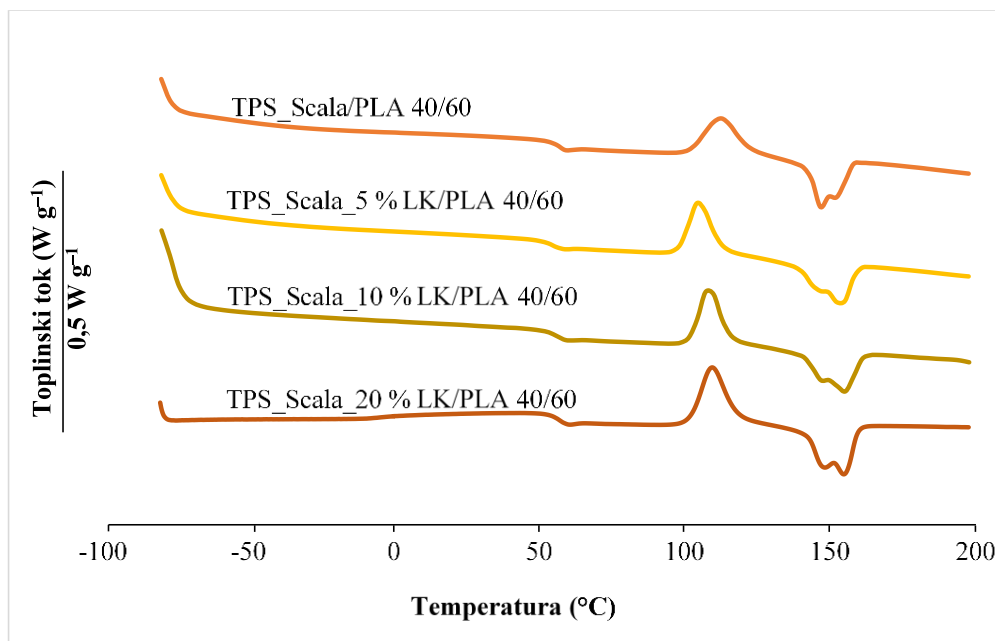
UZORAK	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (Jg ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (Jg ⁻¹)	χ_c (%)
PLA	58,5	112,4	20,9	152,1	20,2	21,7
TPS_SL 13-25/PLA 60/40	56,7	114,4	13,0	148,4	12,5	33,6
TPS_SL 13-25/PLA 50/50	56,6	116,1	14,4	148,9	14,1	30,2
TPS_SL 13-25/PLA 40/60	54,9	110,8	21,3	153,3	20,2	36,2
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 60/40	56,2	111,3	13,6	154,2	13,5	36,3
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 50/50	55,3	110,2	16,4	153,1	15,3	32,9
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 40/60	55,1	110,4	20,0	153,7	19,2	34,4
TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 60/40	55,9	104,4	13,2	153,3	11,7	31,4
TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 50/50	55,2	104,6	15,8	152,7	14,1	30,3
TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 40/60	54,5	109,9	17,6	153,6	18,8	33,6
TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 60/40	54,6	110,5	13,5	153,8	12,4	33,4
TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 50/50	53,8	110,1	17,1	153,3	16,4	35,2
TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 40/60	55,4	109,7	20,1	155,3	19,5	34,8



Slika 80 DSC krivulje zagrijavanja uzoraka polilaktida i polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline



Slika 81 DSC krivulje zagrijavanja uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline

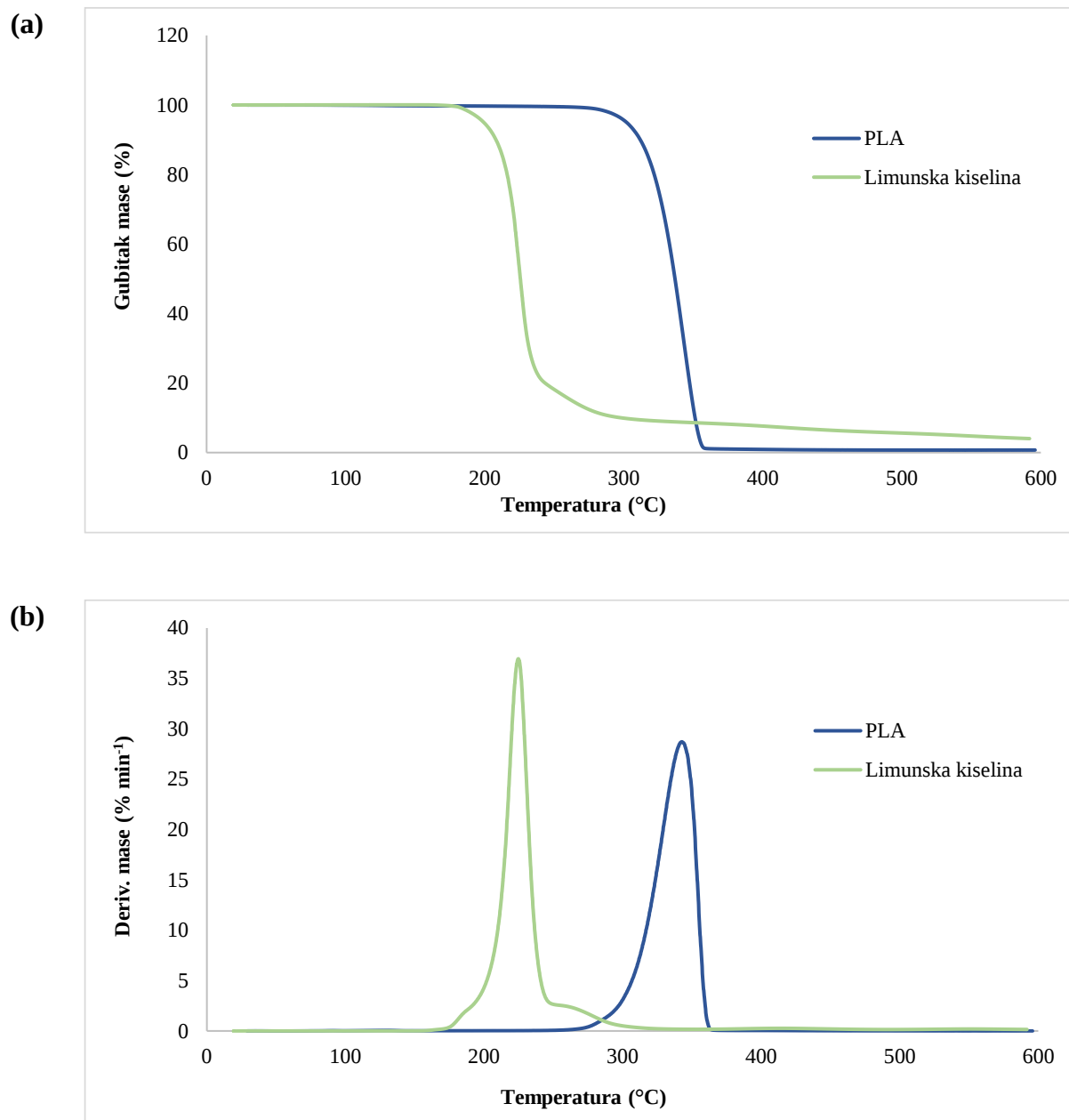


Slika 82 DSC krivulje zagrijavanja uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline

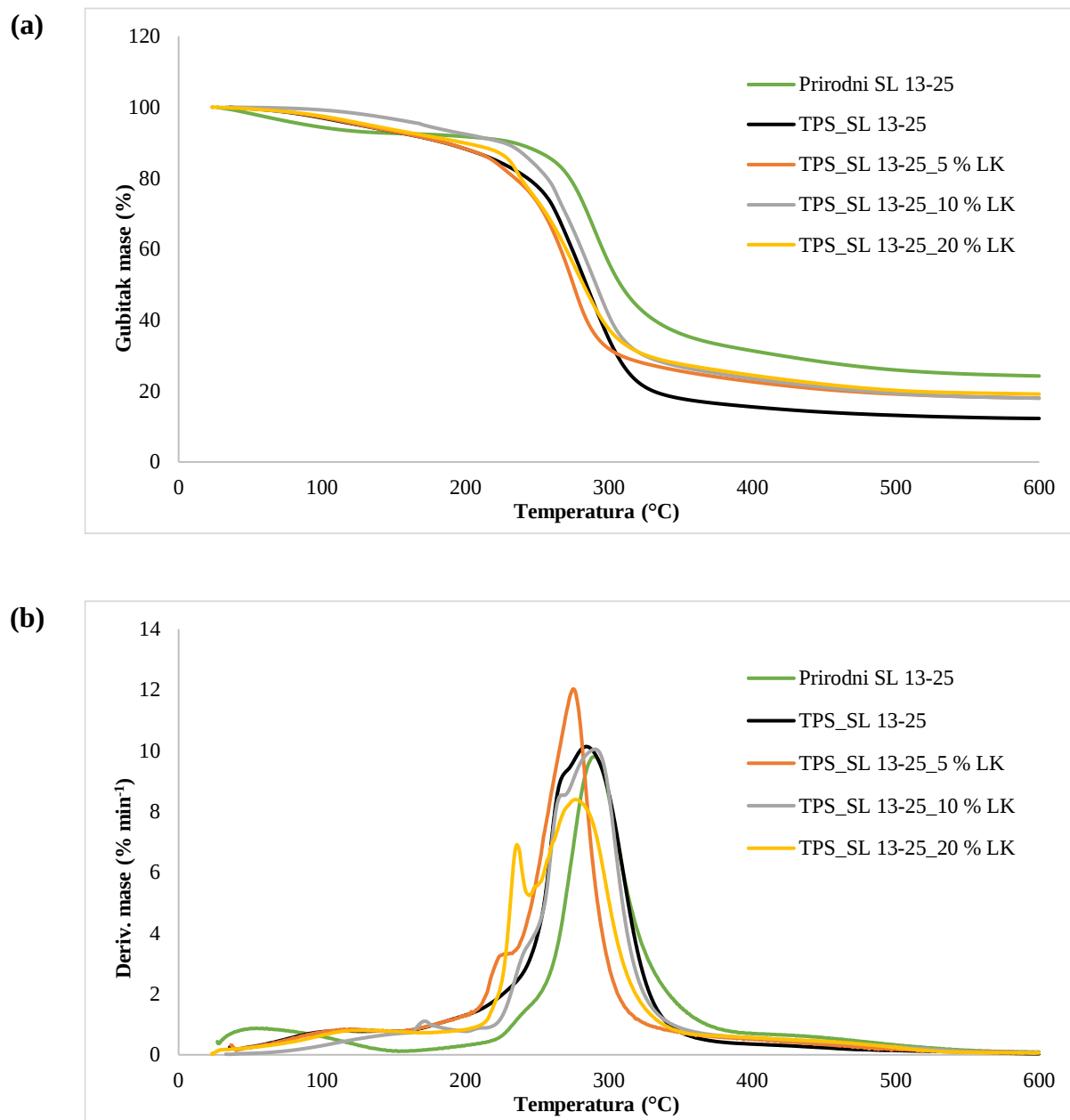
Tablica 27 Toplinska svojstva polimernih mješavina sorte Scala

UZORAK	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (Jg ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (Jg ⁻¹)	χ_c (%)
PLA	58,5	112,4	20,9	152,1	20,2	21,7
TPS_Scala/PLA 60/40	56,8	122,0	16,6	151,4	17,6	47,3
TPS_Scala/PLA 50/50	56,3	115,6	18,7	148,0	15,4	33,1
TPS_Scala/PLA 40/60	56,0	112,7	16,2	147,0	15,0	26,9
TPS_Scala_5 % LK/PLA 60/40	54,7	106,9	17,1	153,6	17,9	48,1
TPS_Scala_5 % LK/PLA 50/50	53,8	106,2	21,7	152,9	21,2	45,5
TPS_Scala_5 % LK/PLA 40/60	53,6	105,0	15,9	153,7	16,8	30,1
TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40	53,3	106,9	22,7	153,4	21,6	58,0
TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50	53,1	104,4	15,8	152,7	14,1	30,3
TPS_Scala_10 % LK/PLA 40/60	55,2	108,7	16,8	154,7	16,5	29,5
TPS_Scala_20 % LK/PLA 60/40	55,4	108,4	14,60	153,2	13,4	36,0
TPS_Scala_20 % LK/PLA 50/50	56,0	110,0	18,04	153,9	17,0	36,5
TPS_Scala_20 % LK/PLA 40/60	56,0	109,7	20,15	155,0	19,4	34,7

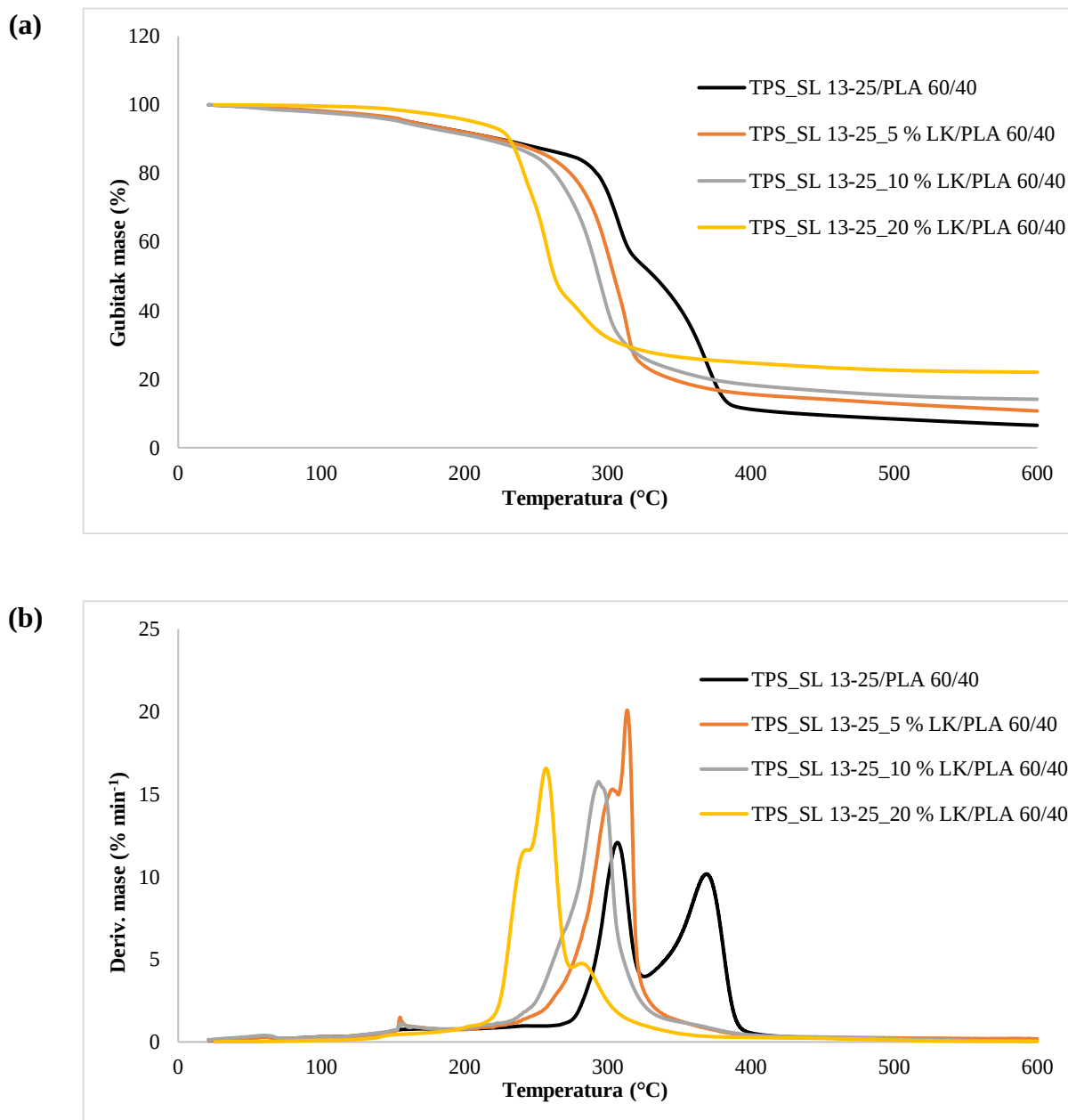
4.16. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)



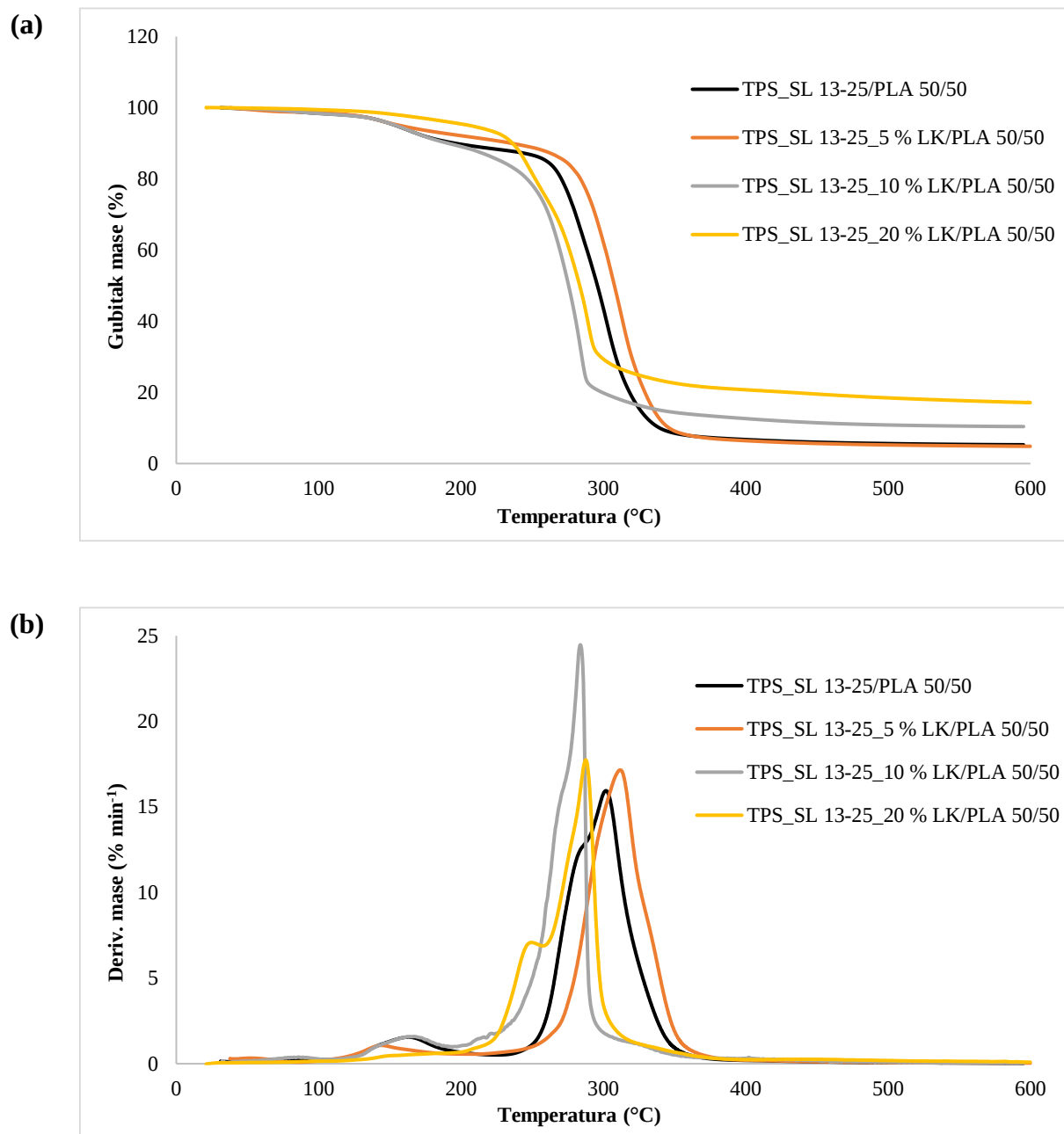
Slika 83 (a) TG i (b) DTG krivulje uzoraka polilaktida i limunske kiseline



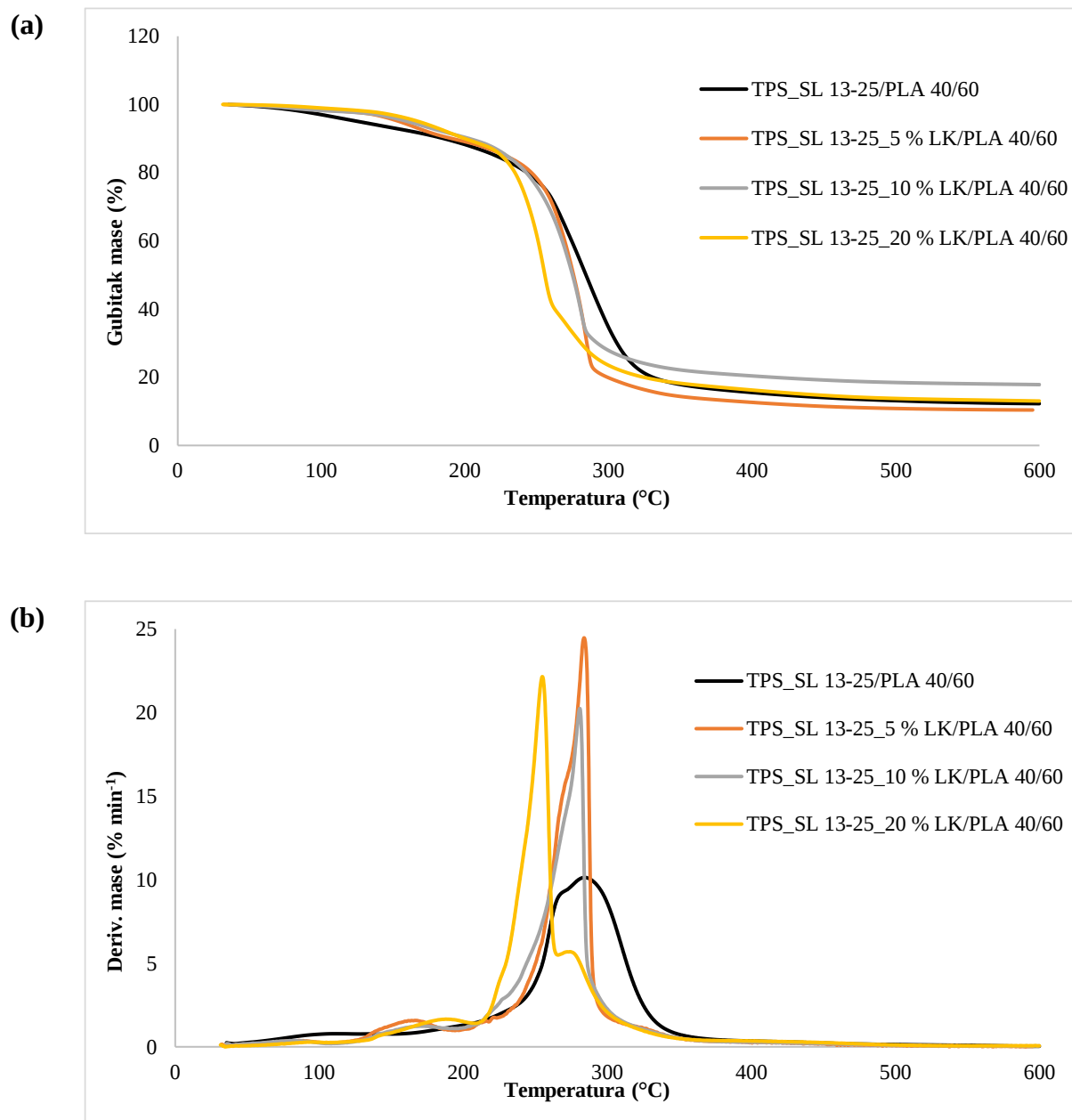
Slika 84 (a) TG i (b) DTG krivulje uzoraka prirodnog škroba te termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 s i bez dodatka limunske kiseline



Slika 85 (a) TG i **(b)** DTG krivulje uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline



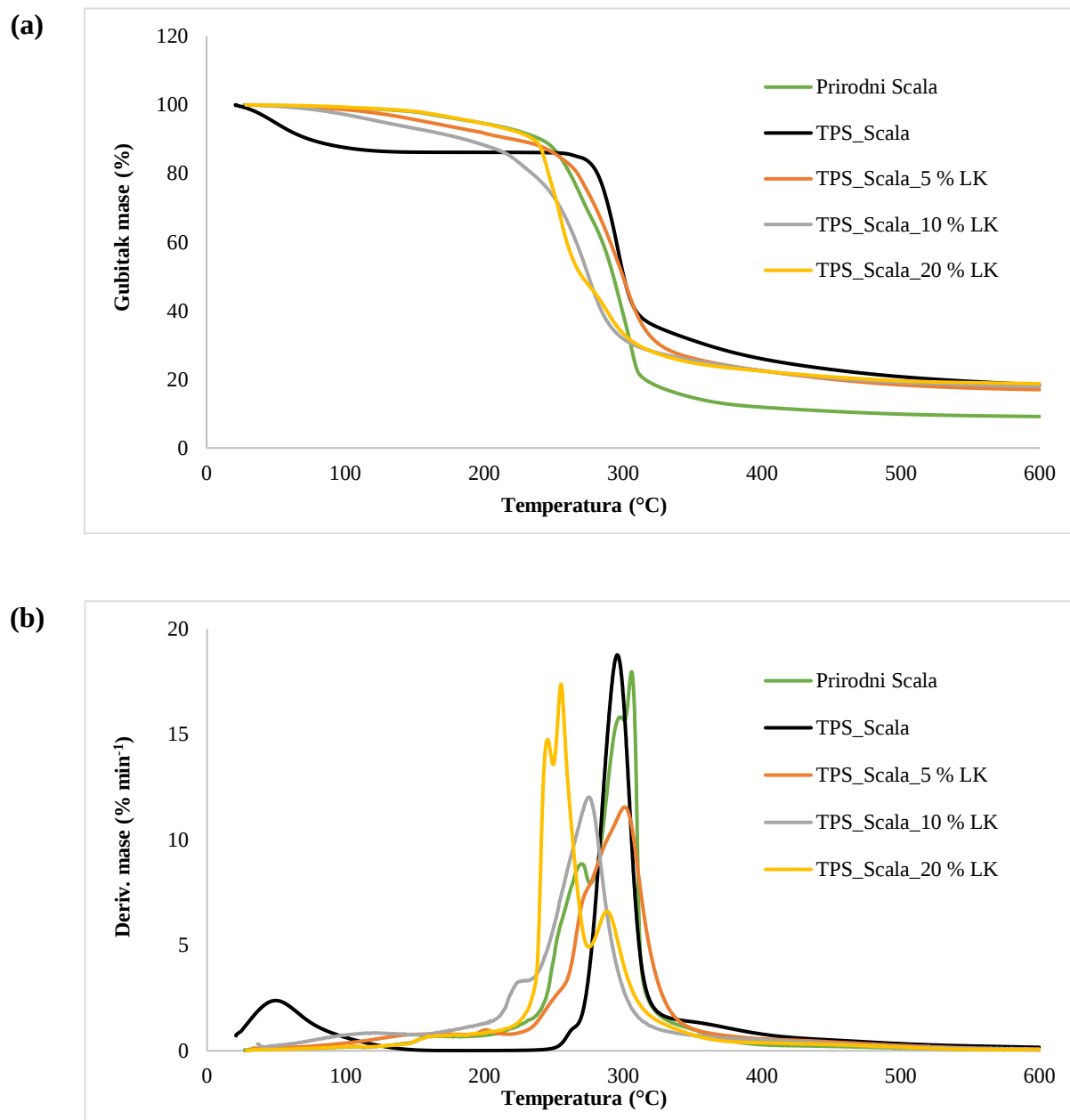
Slika 86 (a) TG i (b) DTG krivulje uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline



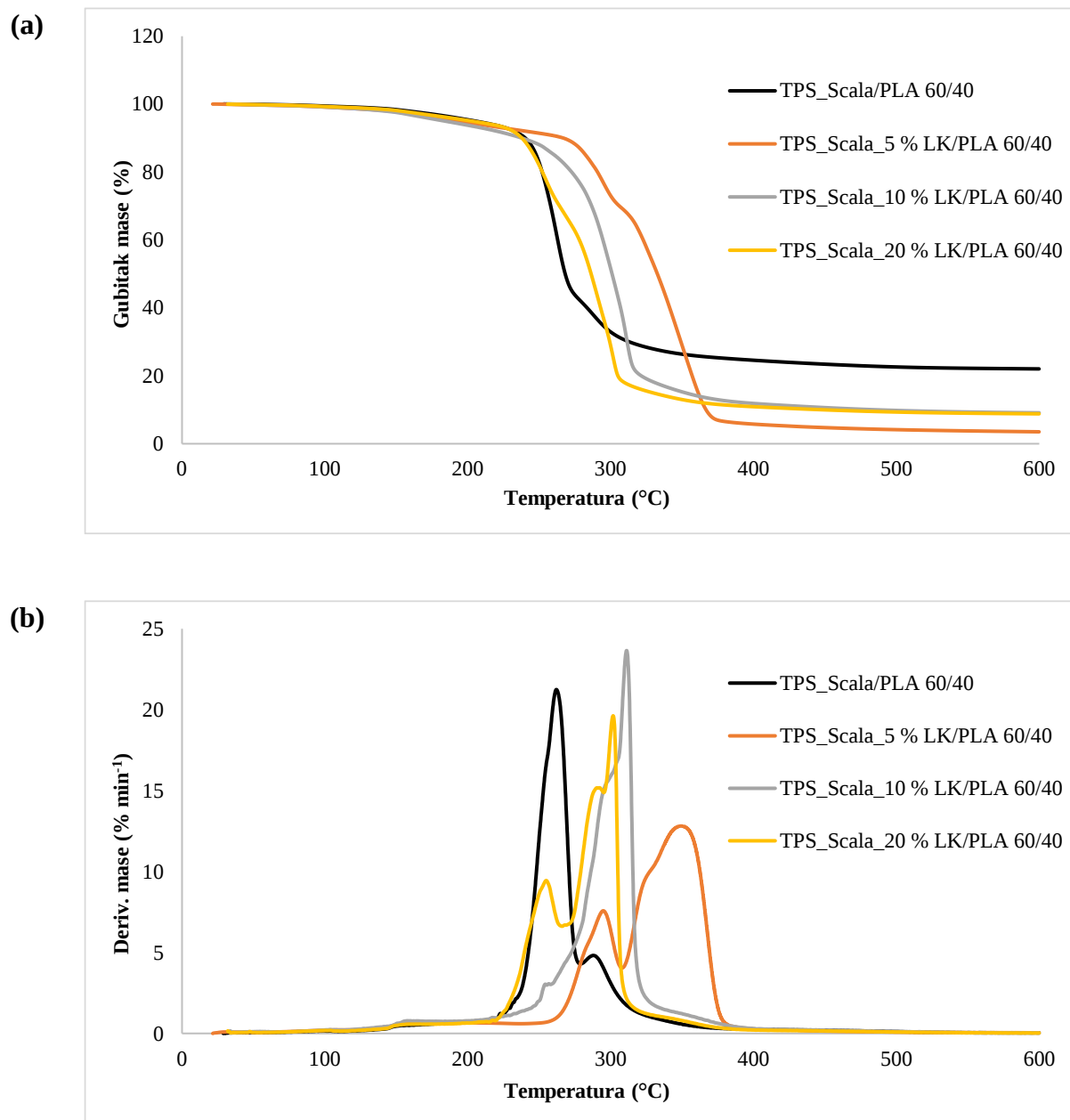
Slika 87 (a) TG i (b) DTG krivulje uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline

Tablica 27 Rezultati TGA analize za sortu SL 13-25

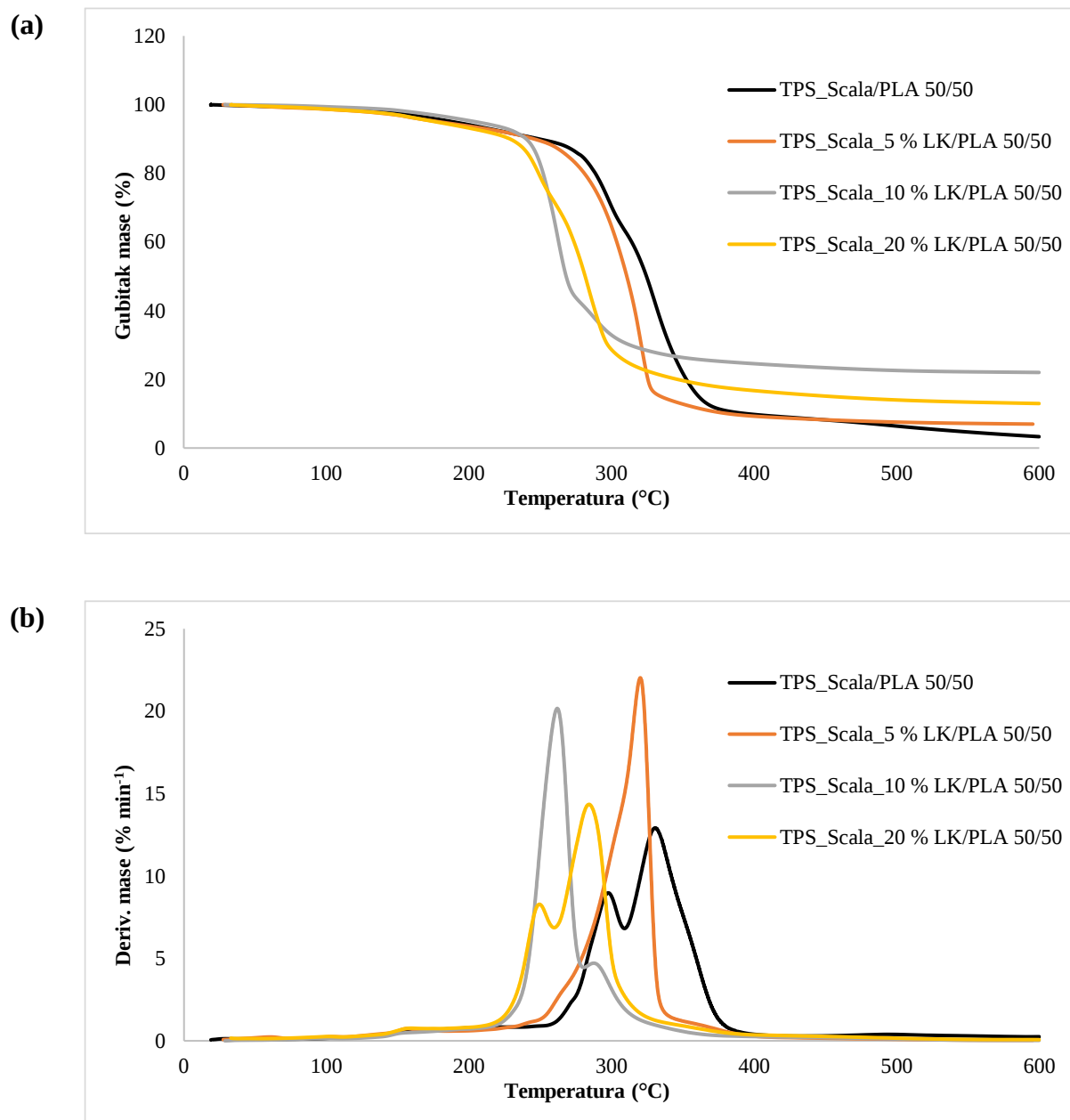
UZORAK	T_{poc} (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	T_{kraj} (°C)	$R_{600^{\circ}C}$ (%)
PLA	287,4	/	345,0	363,4	1,0
TPS_SL 13-25	237,6	284,3	/	324,4	12,2
TPS_SL 13-25/PLA 60/40	287,4	306,8	368,8	383,8	6,5
TPS_SL 13-25/PLA 50/50	264,3	/	301,8	334,4	5,3
TPS_SL 13-25/PLA 40/60	215,5	284,0	/	353,6	4,3
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 60/40	234,6	305,4	314,4	343,2	6,6
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 50/50	255,8	313,4	/	368,4	4,1
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 40/60	203,3	/	284,5	317,8	4,8
TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 60/40	233,2	294,4	/	366,7	7,2
TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 50/50	231,5	284,8	/	291,1	7,0
TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 40/60	215,5	/	281,4	315,2	6,8
TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 60/40	212,3	256,4	283,4	364,9	8,1
TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 50/50	224,5	247,8	289,5	333,4	3,2
TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 40/60	212,7	255,8	276,1	319,6	5,3



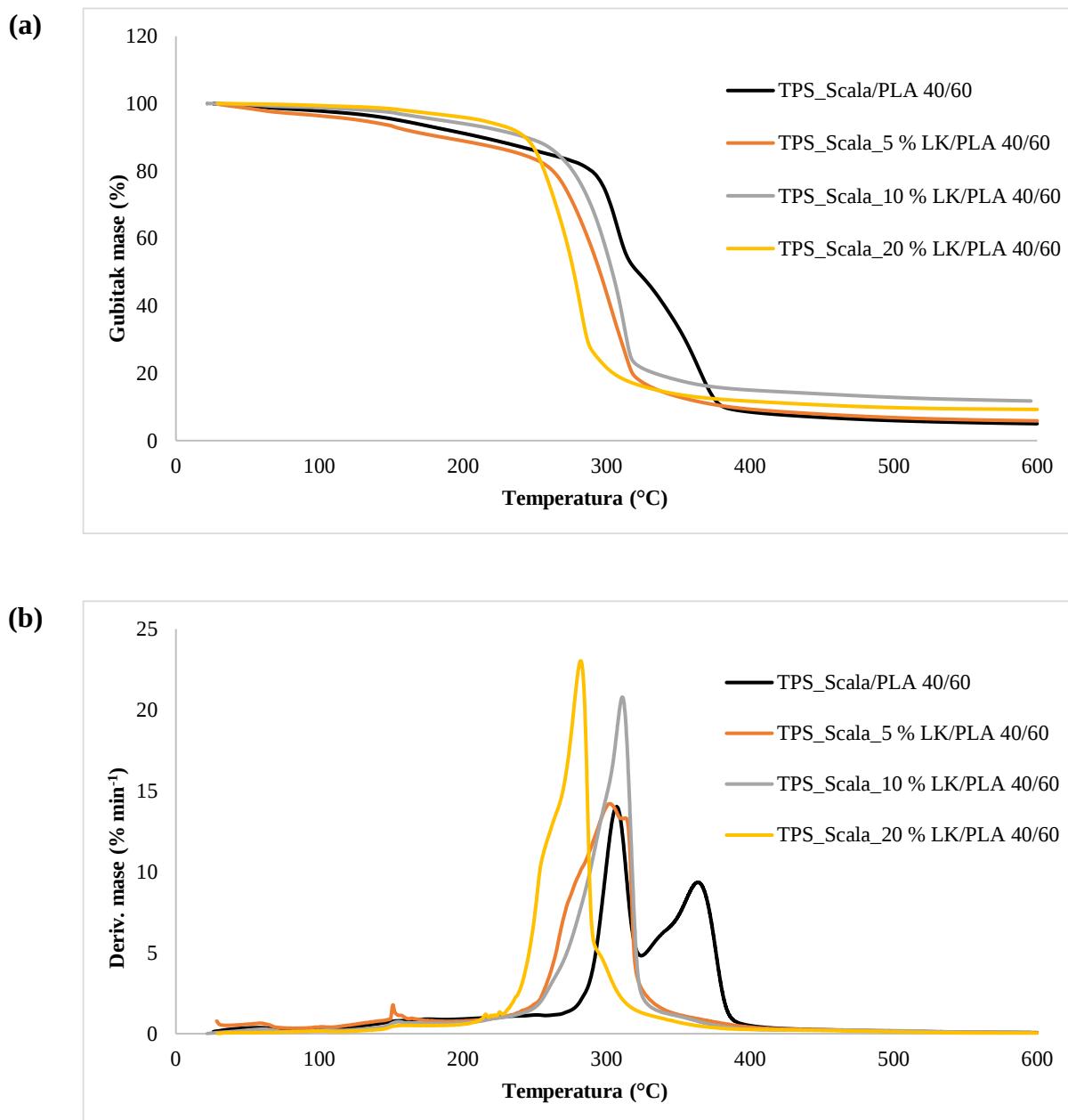
Slika 88 (a) TG i (b) DTG krivulje uzoraka prirodnog škroba te termoplastičnog škroba sorte Scala s i bez dodatka limunske kiseline



Slika 89 (a) TG i (b) DTG krivulje uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline



Slika 90 (a) TG i (b) DTG krivulje uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline

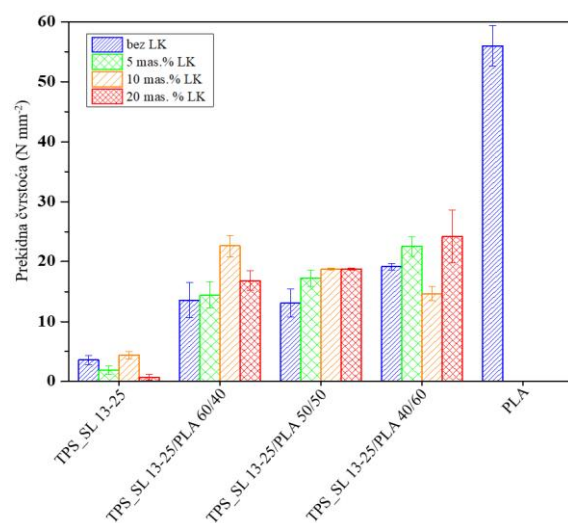


Slika 91 (a) TG i (b) DTG krivulje uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline

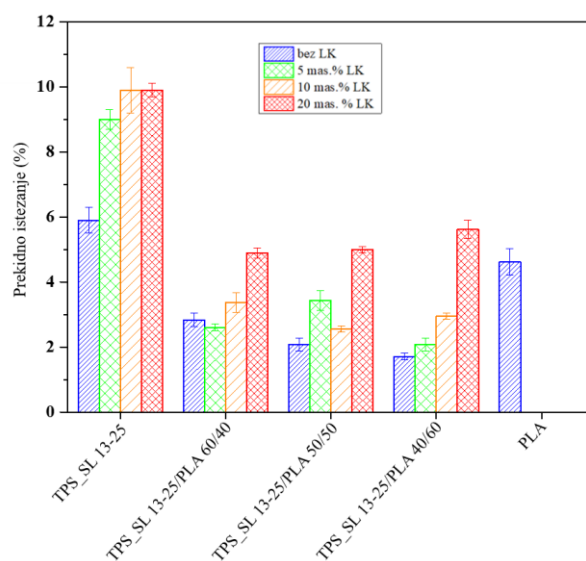
Tablica 28 Rezultati TGA analize za sortu Scala

UZORAK	$T_{poč}$ (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	T_{kraj} (°C)	$R_{600°C}$ (%)
PLA	287,4	/	345,0	363,4	1,0
TPS_Scala	253,4	287,3	/	334,5	7,8
TPS_Scala/PLA 60/40	235,3	252,3	293,2	375,3	2,5
TPS_Scala/PLA 50/50	259,3	293,7	333,8	394,6	4,3
TPS_Scala/PLA 40/60	276,5	310,8	359,6	396,4	5,1
TPS_Scala_5 % LK/PLA 60/40	258,7	295,3	354,5	393,6	3,4
TPS_Scala_5 % LK/PLA 50/50	229,7	248,3	297,8	371,4	5,1
TPS_Scala_5 % LK/PLA 40/60	232,9	308,7	319,2	391,4	5,2
TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40	238,4	/	312,8	337,4	5,4
TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50	225,7	257,3	288,6	363,4	4,8
TPS_Scala_10 % LK/PLA 40/60	234,6	312,4	/	390,2	6,3
TPS_Scala_20 % LK/PLA 60/40	222,4	285,4	294,8	324,5	7,3
TPS_Scala_20 % LK/PLA 50/50	219,4	228,9	255,6	364,4	6,3
TPS_Scala_20 % LK/PLA 40/60	218,4	258,4	276,4	342,5	10,4

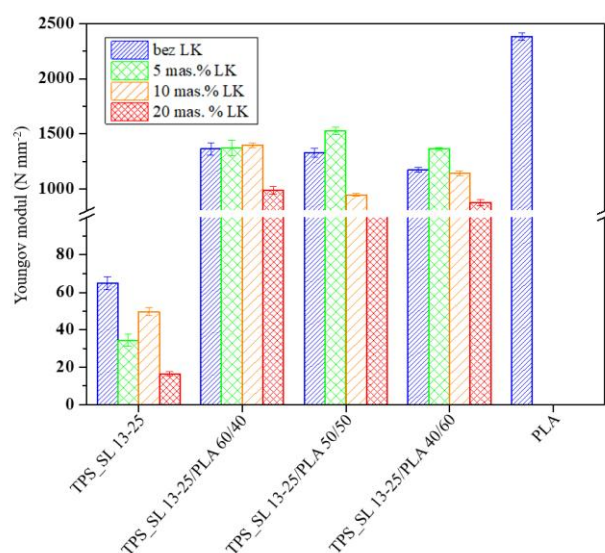
4.17. MEHANIČKA SVOJSTAVA PREMA STANDARDU ISO 527



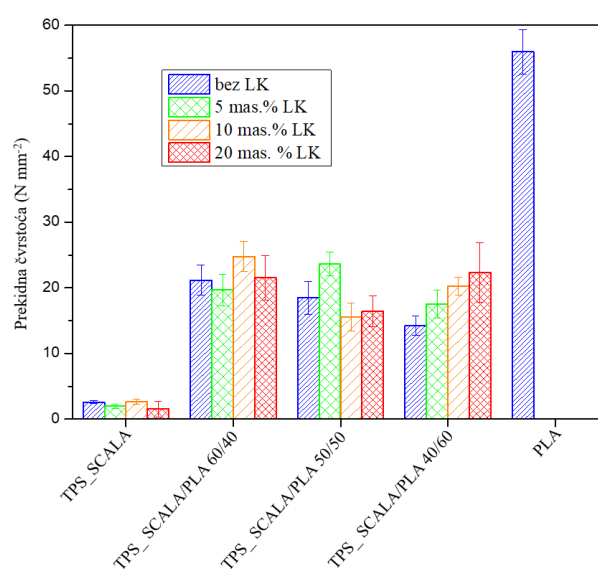
Slika 92 Prekidna čvrstoća analiziranih biorazgradivih polimernih mješavina sorte SL 13-25



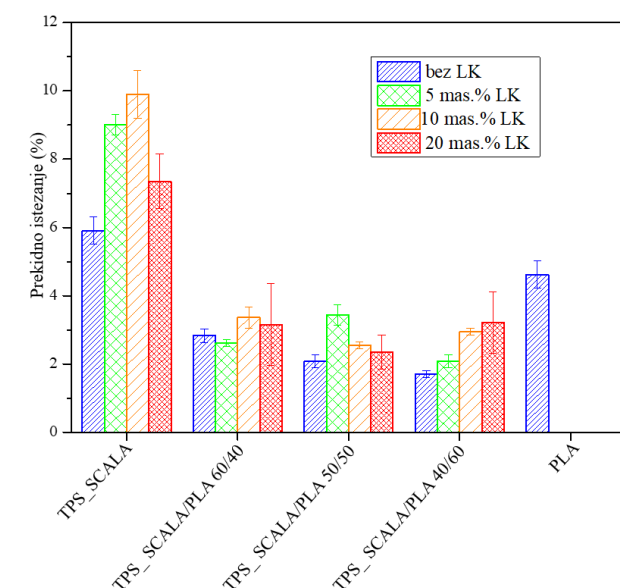
Slika 93 Prekidno istezanje analiziranih biorazgradivih polimernih mješavina sorte SL 13-25



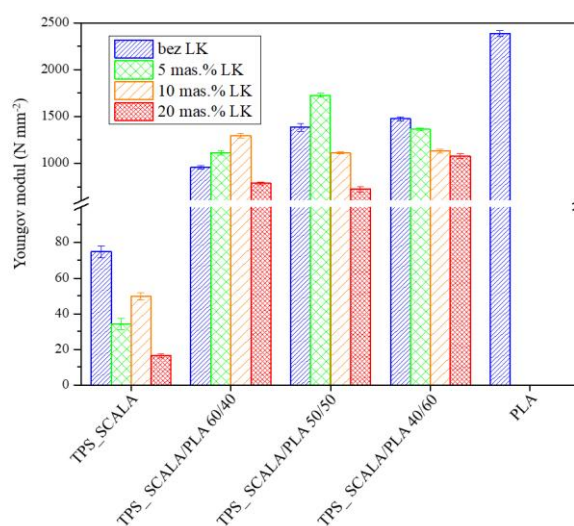
Slika 94 Youngov modul analiziranih biorazgradivih polimernih mješavina sorte SL 13-25



Slika 95 Prekidna čvrstoća analiziranih biorazgradivih polimernih mješavina sorte Scala

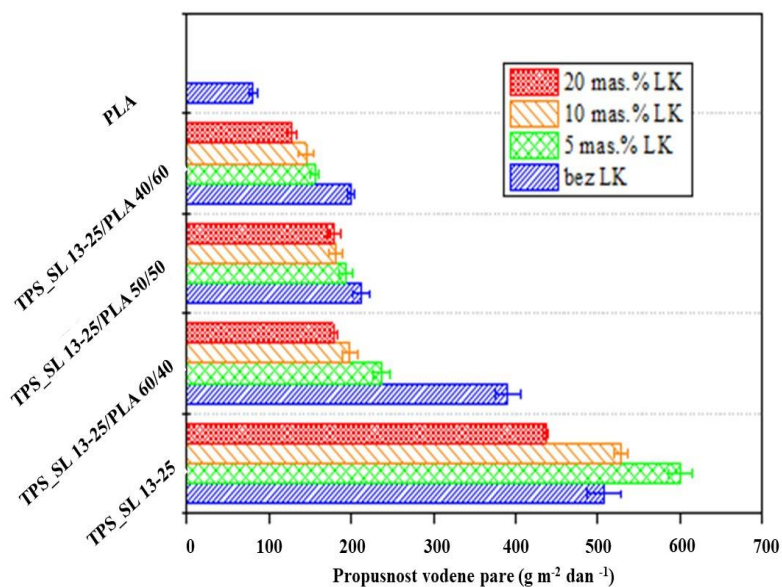


Slika 96 Prekidno istezanja analiziranih biorazgradivih polimernih mješavina sorte SL 13-25

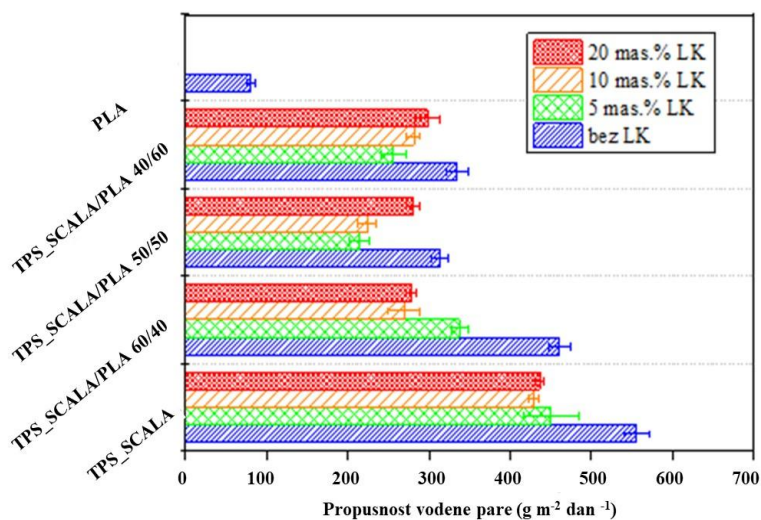


Slika 97 Youngov modul analiziranih biorazgradivih polimernih mješavina sorte Scala

4.18. PROPUSNOSTI VODENE PARE (PVP) PO HERFELD-U

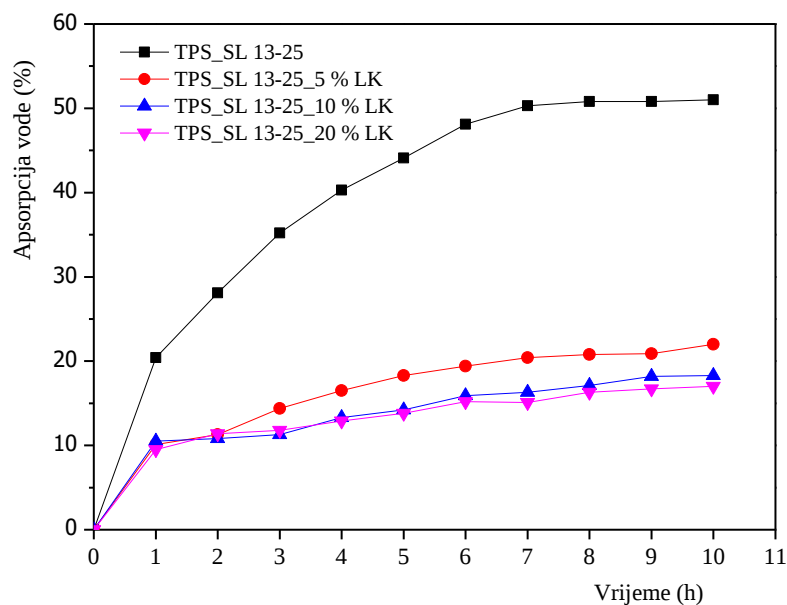


Slika 98 Propusnost vodene pare biopolimernih mješavina sorte SL 13-25

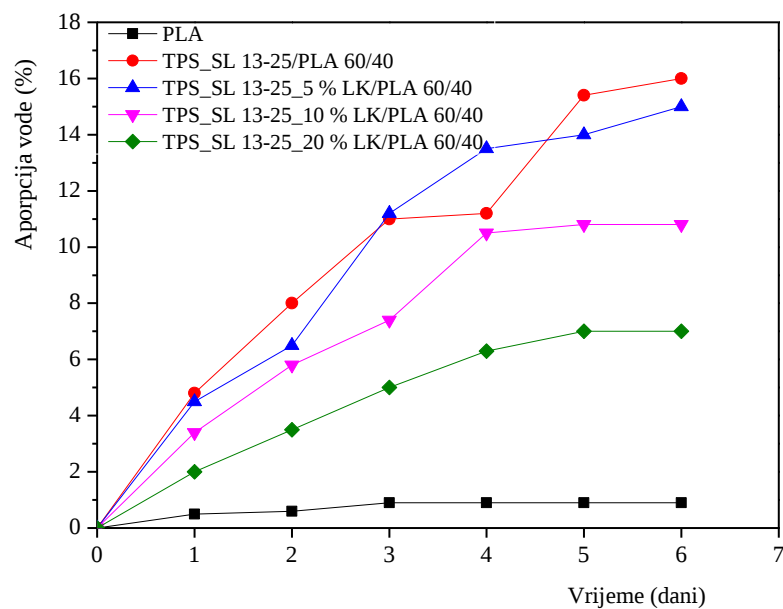


Slika 99 Propusnost vodene pare biopolimernih mješavina sorte Scala

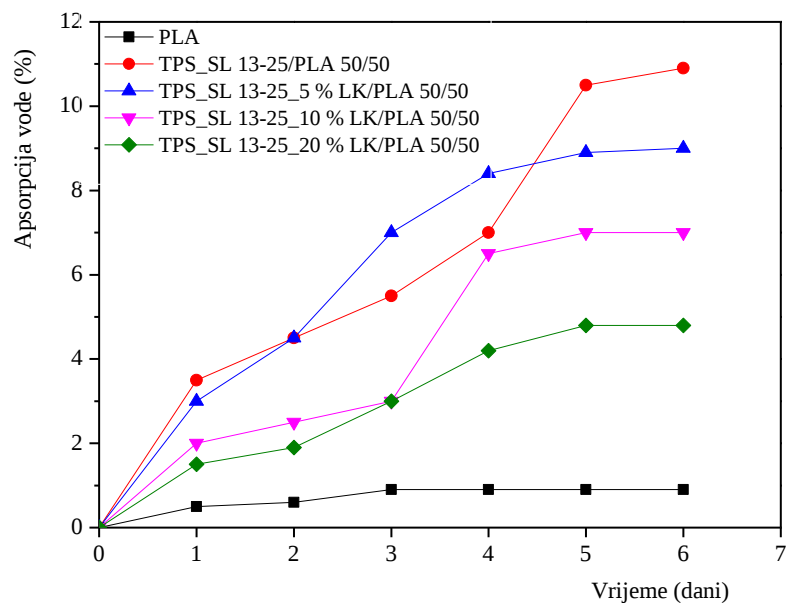
4.19. APSORPCIJA VODE



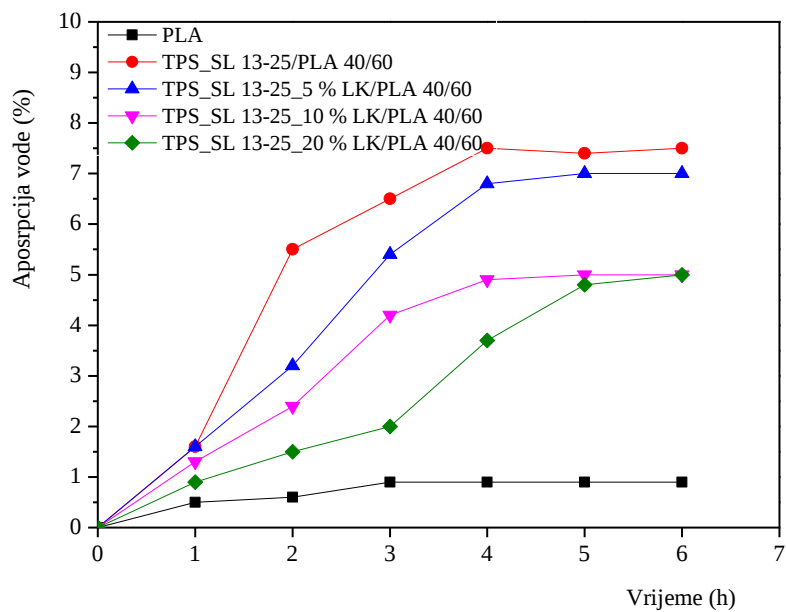
Slika 100 Apsorpcija vode uzoraka termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 s i bez dodatka limunske kiseline



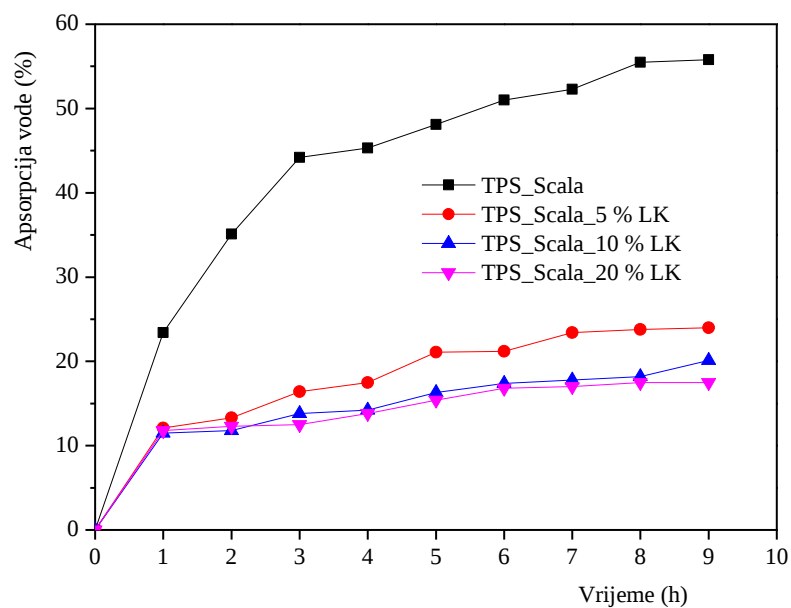
Slika 101 Apsorpcija vode polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline



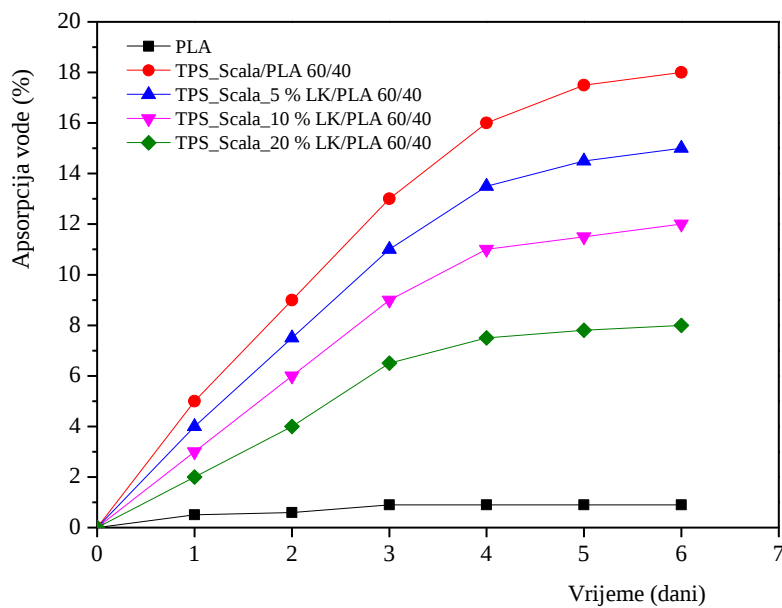
Slika 102 Apsorpcija vode polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline



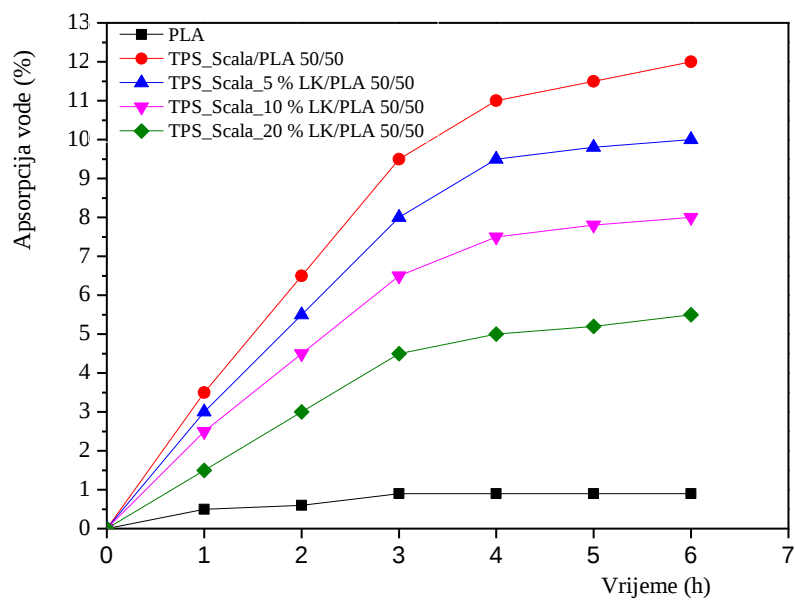
Slika 103 Apsorpcija vode polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline



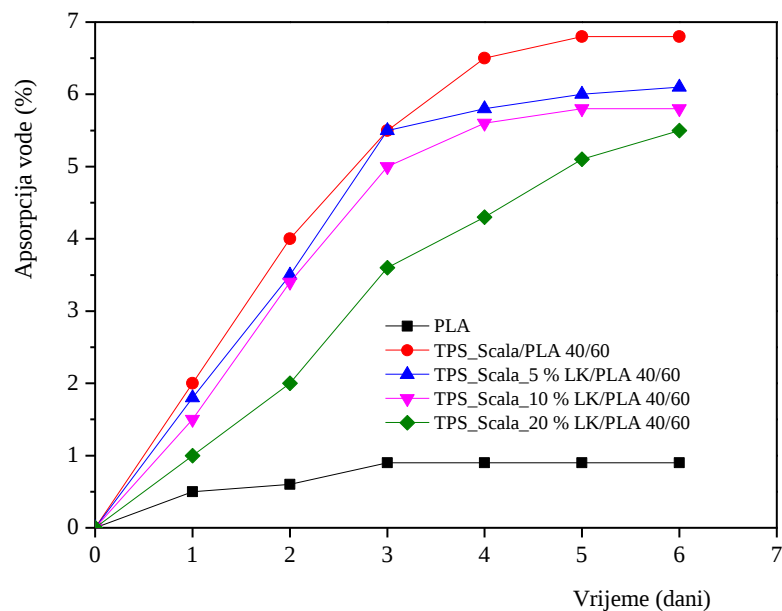
Slika 104 Apsorpcija vode uzoraka termoplastičnog škroba sorte Scala s i bez dodatka limunske kiseline



Slika 105 Apsorpcija vode polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline

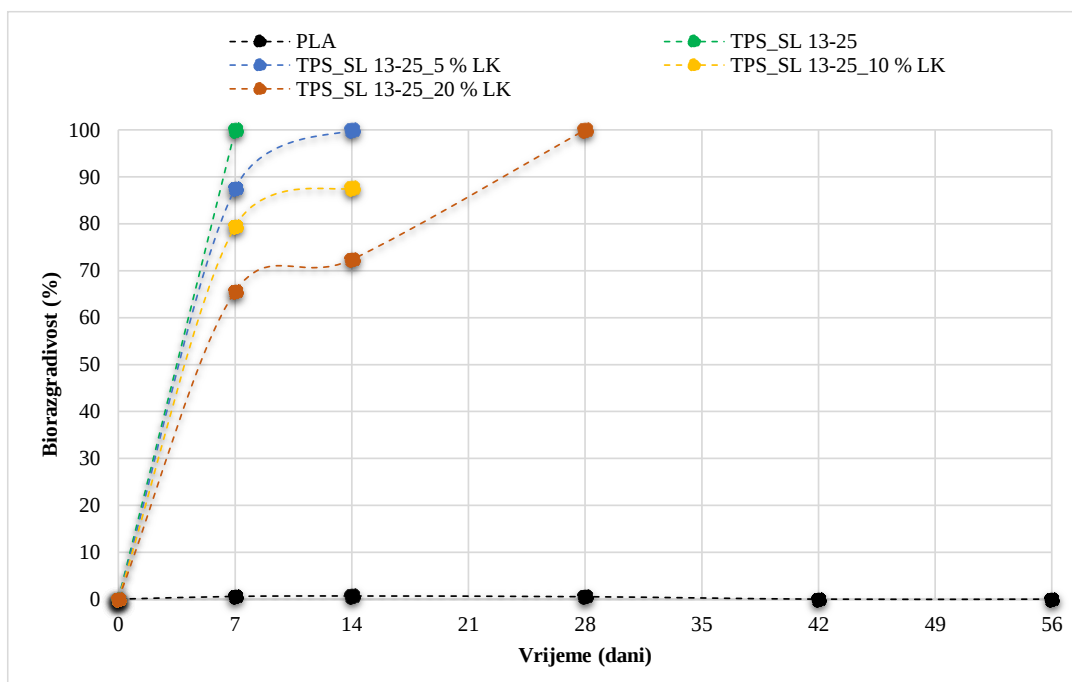


Slika 106 Apsorpcija vode polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline

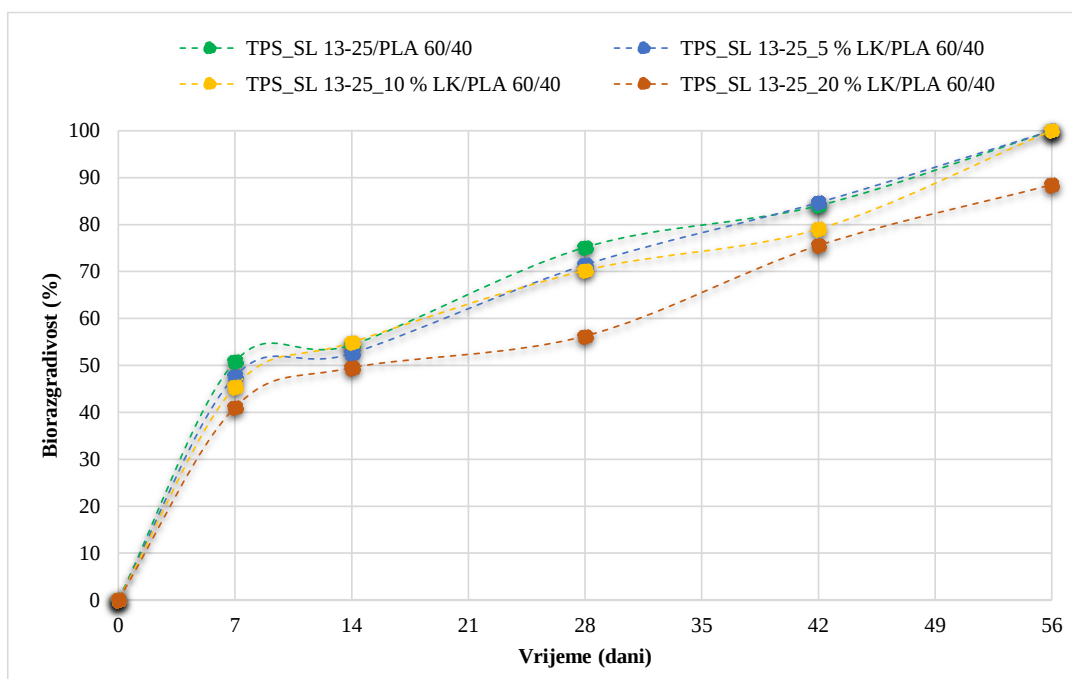


Slika 107 Apsorpcija vode polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline

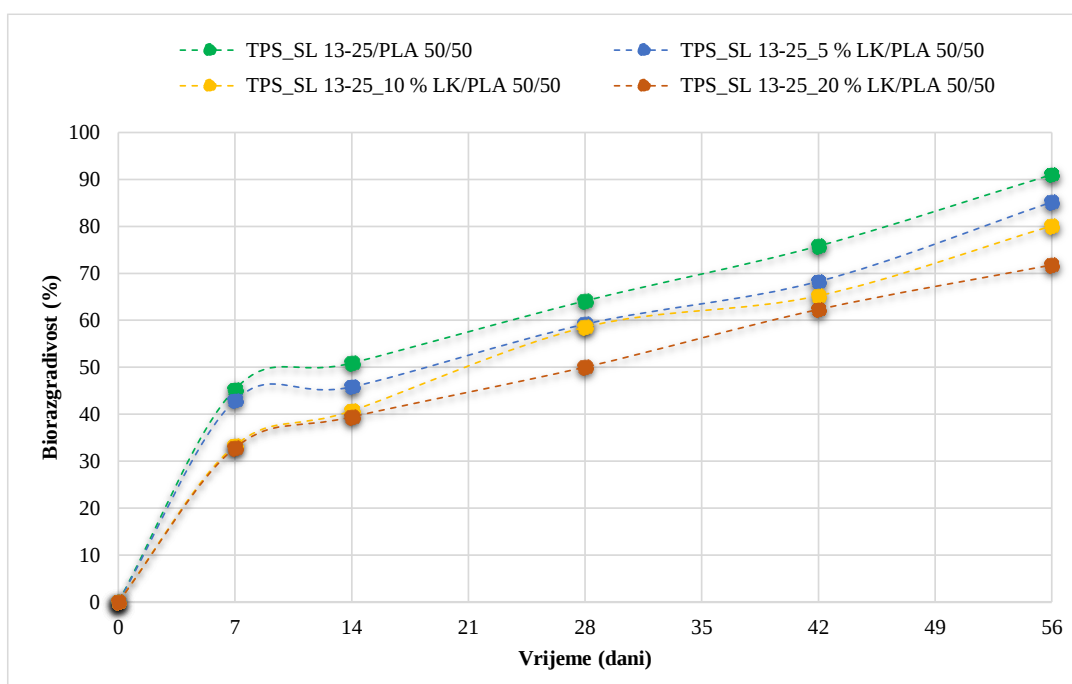
4.20. BIORAZGRADIVOST MATERIJALA



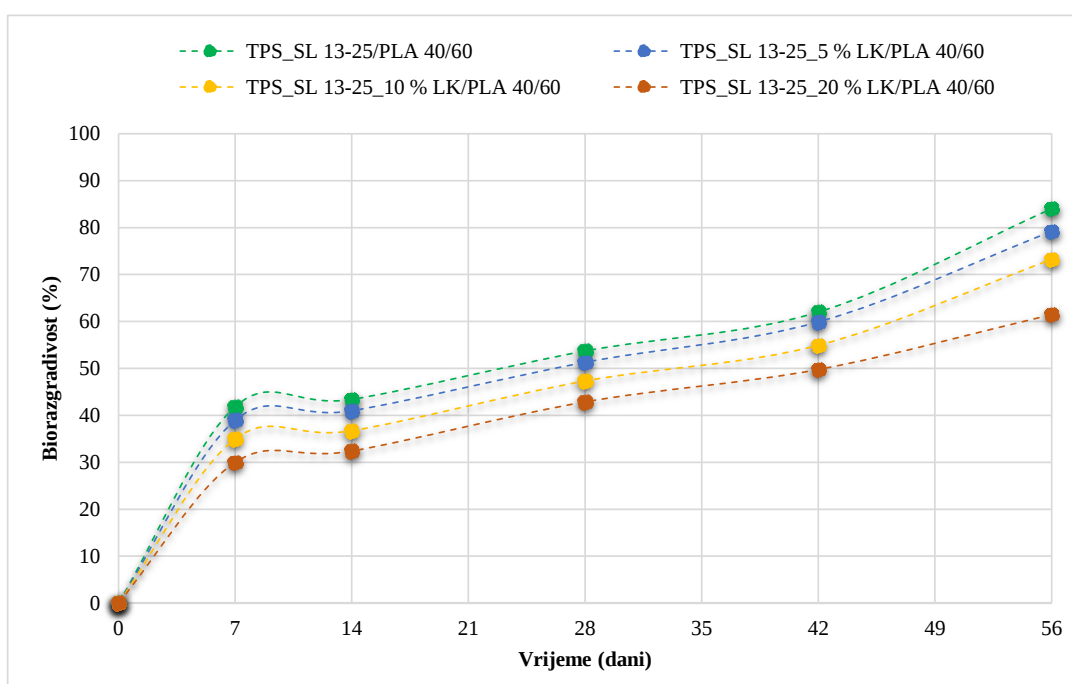
Slika 108 Biorazgradivost uzoraka polilaktida, prirodnog škroba te termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 s i bez dodatka limunske kiseline



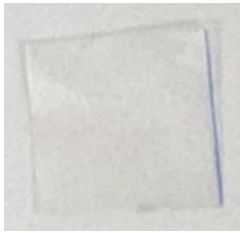
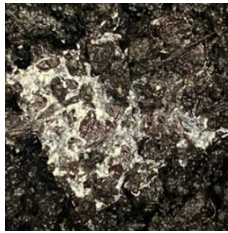
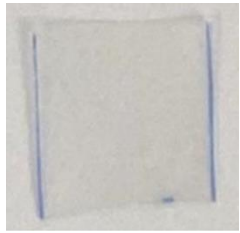
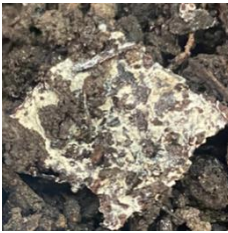
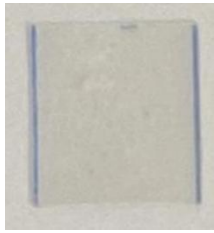
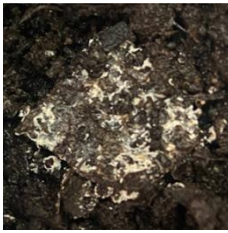
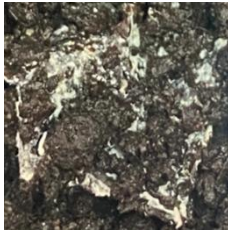
Slika 109 Biorazgradivost uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline



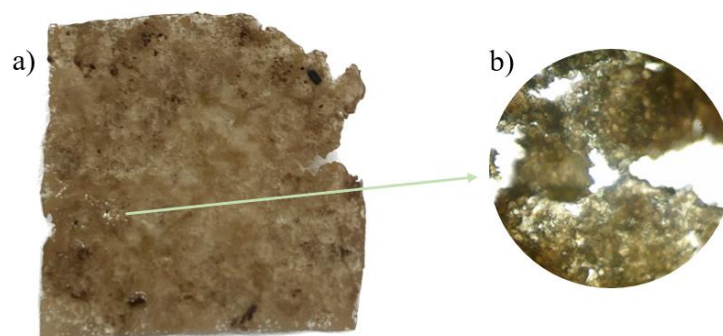
Slika 110 Biorazgradivost uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline



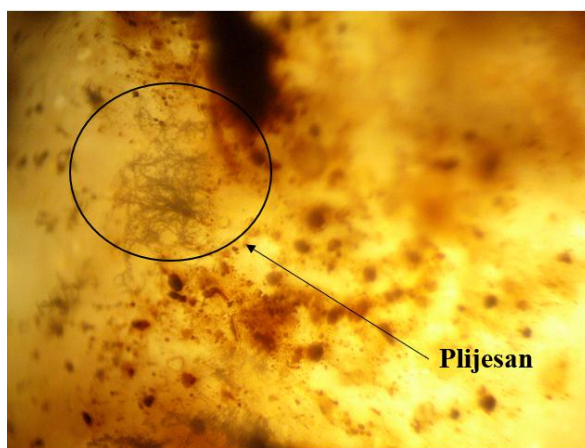
Slika 111 Biorazgradivost uzoraka polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline

Prije biorazgradnje	7. dan
	
TPS_SL 13-25	TPS_SL 13-25
	
TPS_SL 13-25_5 % LK	TPS_SL 13-25_5 % LK
	
TPS_SL 13-25_10 % LK	TPS_SL 13-25_10 % LK
	
TPS_SL 13-25_20 % LK	TPS_SL 13-25_20 % LK

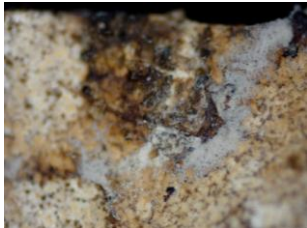
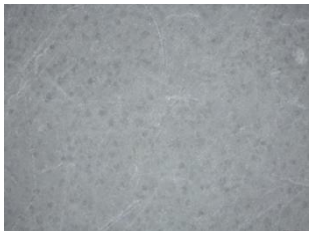
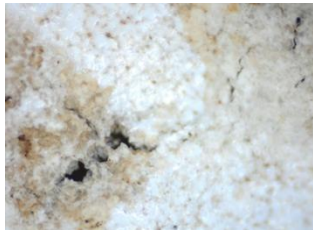
Slika 112 Uzorci termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 s i bez dodatka limunske kiseline prije i nakon 7 dana biorazgradnje



Slika 113 a) Uzorak TPS_SL 13-25/PLA 60:40 nakon 7 dana biorazgradnje b) mikrofotografija dijela uzorka snimljena svjetlosnim mikroskopom pod ukupnim povećanjem od 400x



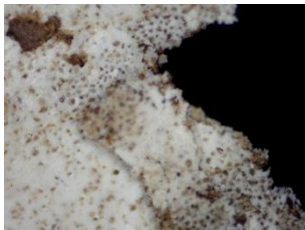
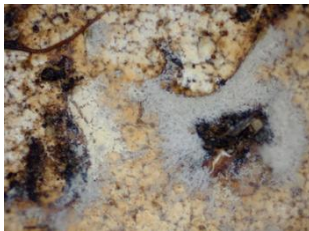
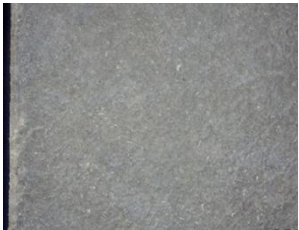
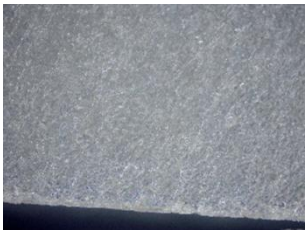
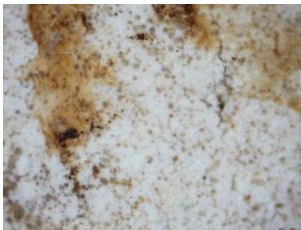
Slika 114 Mikrofotografija s plijesni snimljena svjetlosnim mikroskopom pod ukupnim povećanjem od 400x

Prije biorazgradnje	Nakon biorazgradnje (56. dan)
	
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 60/40	TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 60/40
	
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 50/50	TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 50/50
	
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 40/60	TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 40/60

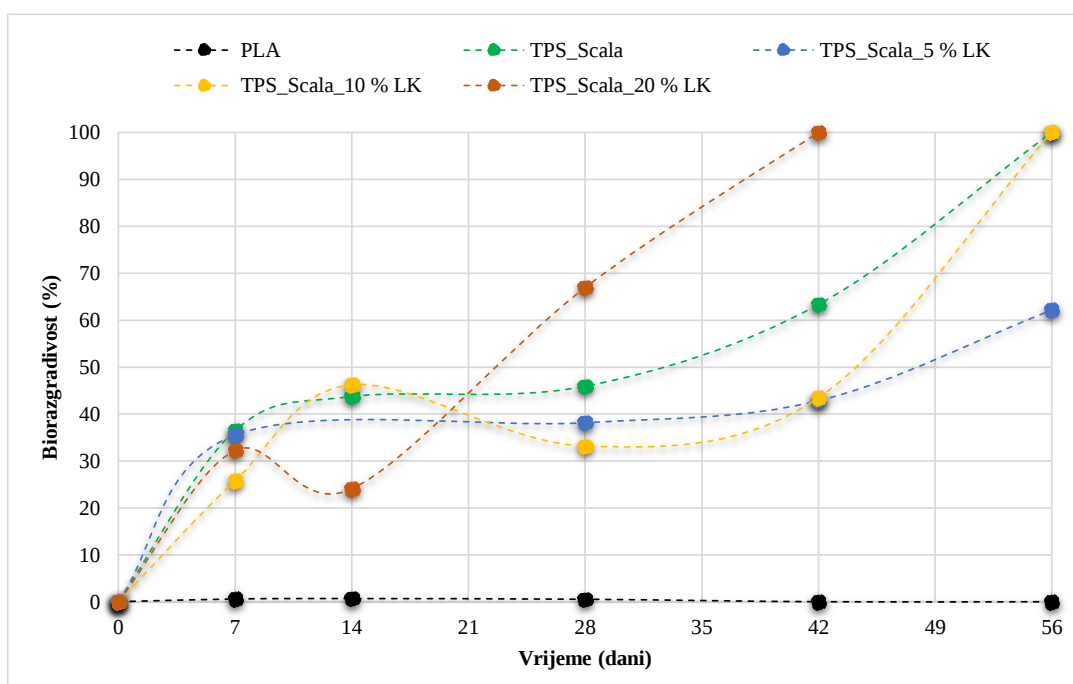
Slika 115 Površinska mikrostruktura mješavina termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 s 5 % limunske kiseline i PLA u različitim omjerima tijekom biorazgradnje, snimljena svjetlosnim polarizacijskim mikroskopom pod povećanjem 100x



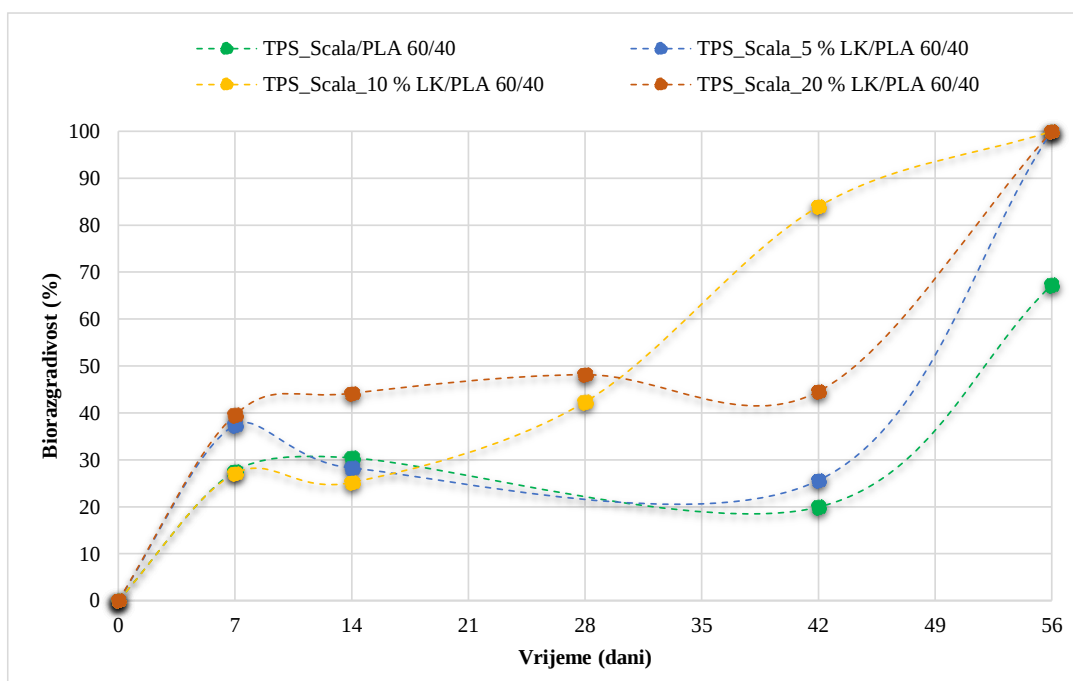
Slika 116 Površinska mikrostruktura uzorka TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 60/40 nakon 56 dana procesa biorazgradnje

Prije biorazgradnje	Nakon biorazgradnje (56. dan)
	
TPS_SL 13-25/PLA 60/40	TPS_SL 13-25/PLA 60/40
	
TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 60/40	TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 60/40
	
TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 60/40	TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 60/40
	
TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 60/40	TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 60/40

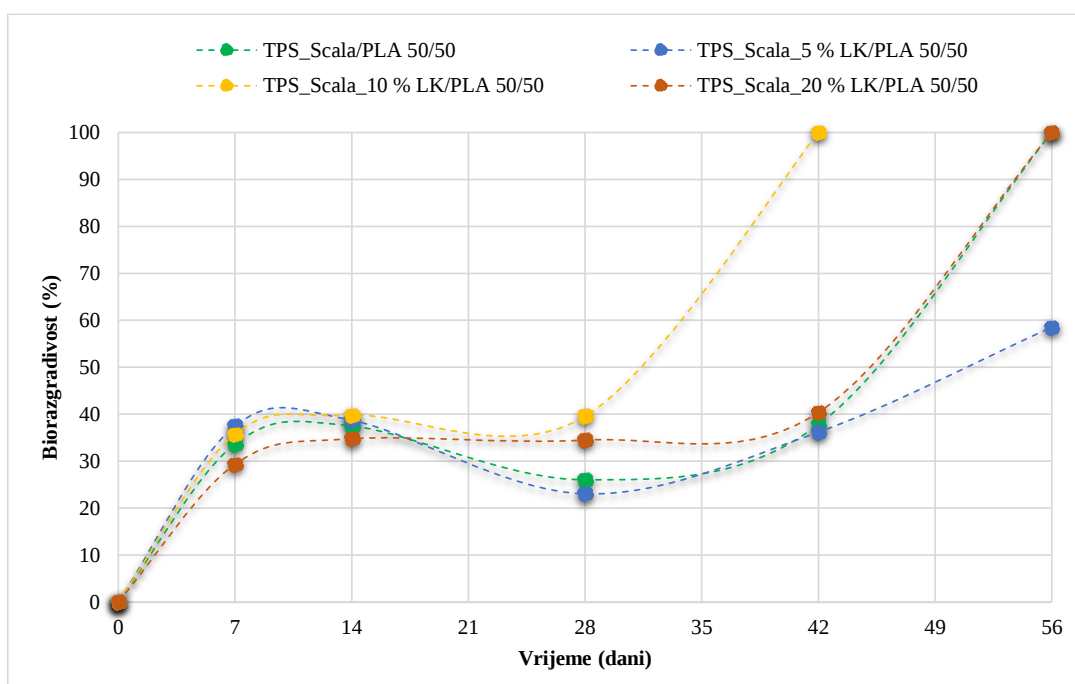
Slika 117 Površinska mikrostruktura mješavina termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 i PLA u omjeru 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline tijekom biorazgradnje, snimljena svjetlosnim polarizacijskim mikroskopom pod povećanjem 100x



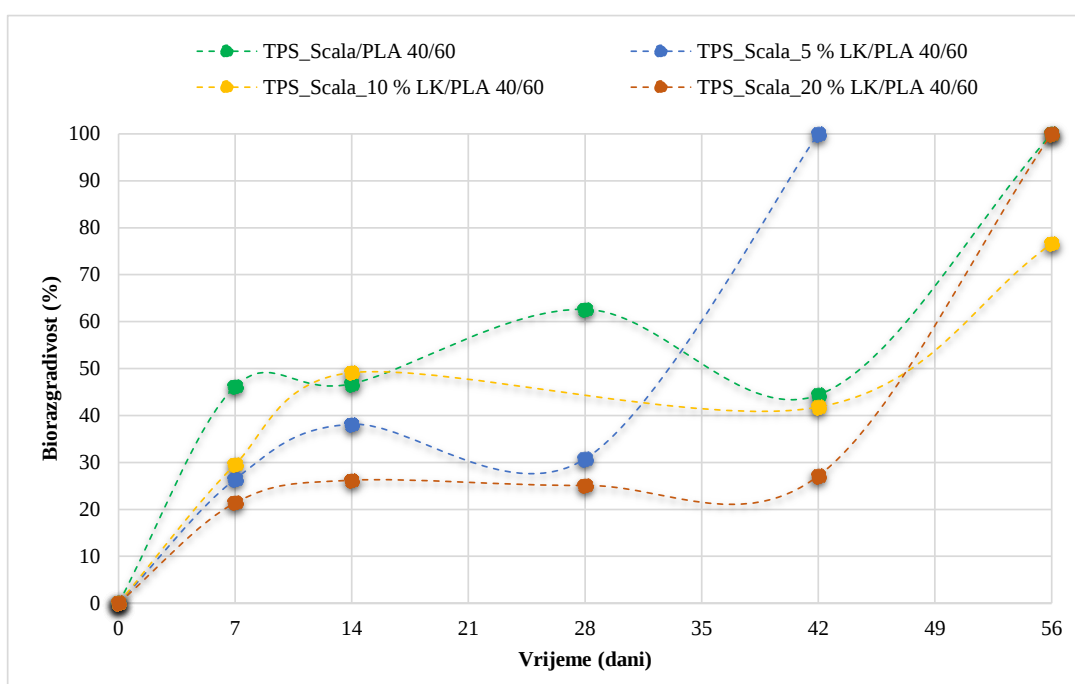
Slika 118 Biorazgradivost uzoraka polilaktida, prirodnog škroba te termoplastičnog škroba sorte Scala s i bez dodatka limunske kiseline



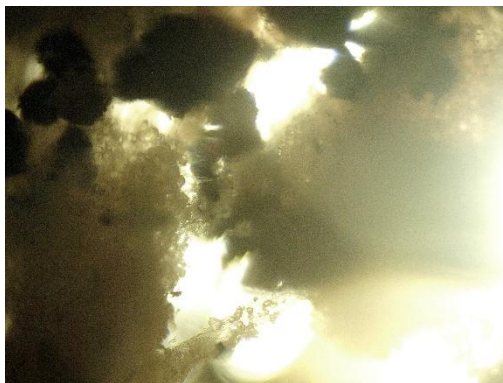
Slika 119 Biorazgradivost uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline



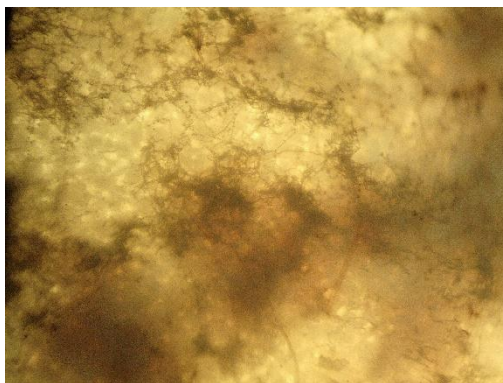
Slika 120 Biorazgradivost uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline



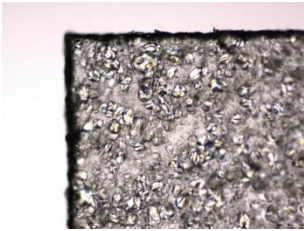
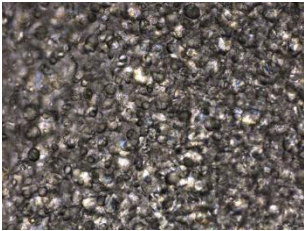
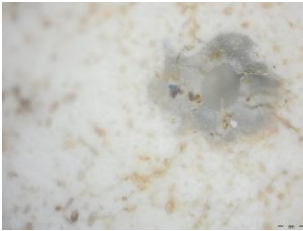
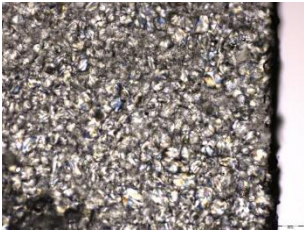
Slika 121 Biorazgradivost uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline



Slika 122 Porozna mjesta termoplastičnog škroba sorte Scala, snimljena 14. dan biorazgradnje svjetlosnim mikroskopom pod ukupnim povećanjem od 400x



Slika 123 Mikrofotografija s plijesni na uzorku TPS_Scala_20 % LK/PLA 50/50, snimljena 28. dan biorazgradnje svjetlosnim mikroskopom pod ukupnim povećanjem od 400x

Prije biorazgradnje	7. dan
	
TPS_Scala_5 % LK	TPS_Scala_5 % LK
Prije biorazgradnje	14. dan
	
TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40	TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40
	
TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50	TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50
	
TPS_Scala_10 % LK/PLA 40/60	TPS_Scala_10 % LK/PLA 40/60

Slika 124 Površinska mikrostruktura mješavina termoplastičnog škroba sorte Scala i PLA u različitim omjerima s i bez dodatka limunske kiseline prije i tijekom biorazgradnje, snimljena svjetlosnim polarizacijskim mikroskopom pod povećanjem 100x

28. dan



TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40



TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50



TPS_Scala_10 % LK/PLA 40/60

42. dan

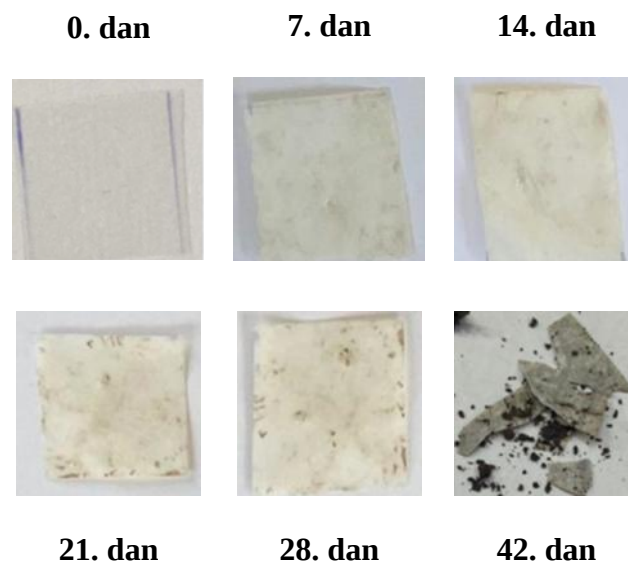


TPS_Scala_5 % LK/PLA 60/40

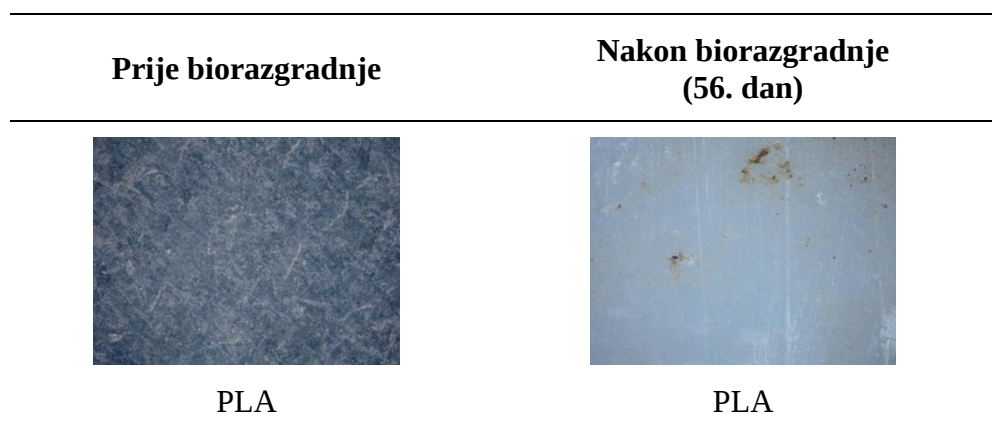


TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40

Slika 125 Površinska mikrostruktura mješavina termoplastičnog škroba sorte Scala i PLA u različitim omjerima s i bez dodatka limunske kiseline nakon 28. i 42. dana biorazgradnje, snimljena svjetlosnim polarizacijskim mikroskopom pod povećanjem 100x



Slika 126 Proces biorazgradnje uzorka čistog PLA



Slika 127 Površinska mikrostruktura čistog PLA prije i nakon biorazgradnje, snimljena svjetlosnim polarizacijskim mikroskopom pod povećanjem 100x

5. RASPRAVA

5.1. OSNOVNI KEMIJSKI SASTAV ISPITIVANIH SORTI KRUMPIRA

Kemijski sastav krumpira vrlo je važan za industriju krumpirovog škroba. Najbitniji parametar predstavlja upravo količina škroba koja je prisutna u krumpiru, kako bi na kraju procesa ekonomičnost, kao i iskorištenje bili što veći. Naravno, sve to ovisi o vrsti i sorti samog krumpira, kao i o uvjetima uzgoja (tlo, klima, dodatak gnojiva i slično), pa tako kao primjer, krumpir uzgojen na muljevitom tlu daje najveći udio suhe tvari, dok na pjeskovitom tlu udio je manji (van Es i Hartmans, 1981).

Škrobovi za potrebe istraživanja izolirani su iz osam sorti krumpira, čija su svojstva prikazana u **Tablici 7**. Iz tablice se može vidjeti da sorta Stilleto ima najveći udio suhe tvari te time i najveći udio škroba, što se moglo i pretpostaviti budući da se većina suhe tvari sastoji od škroba, dok je sorta Senata imala najmanji udio suhe tvari, međutim najmanji udio škroba imala je sorta SL 13-25. Sadržaj suhe tvari u krumpiru vrlo je važan faktor te prosječno iznosi 22,3 % i može značajno varirati ovisno o sorti, uvjetima tijekom rasta i stupnju zrelosti. Promjene se javljaju i tijekom samog skladištenja. Udio vode u svim sortama bio je iznad 78,34 %. Grommers i van der Krogt (2009) navode da voda u prosjeku čini više od 70 % ukupne mase krumpira, što je potvrđeno navedenim rezultatima. Krumpir za preradu u škrob mora biti zdrav, ne smije proklijati te treba sadržavati najmanje 14 % škroba.

U ovom istraživanju udio škroba se kretao od $17,26 \pm 0,37$ % do $22,49 \pm 0,71$ %, što potvrđuje pogodnost ovih sorti za proizvodnju škroba. Udio proteina se kretao od $1,79 \pm 0,09$ % do $3,47 \pm 0,16$ %. Najveći udio proteina opet je imala sorta Stilleto, a najmanji Senata. Najveći udio masti imala je sorta SL 13-25, a najmanji sorta Senata. Najveći udio sirovih vlakana imala je sorta Sereno, a najmanji udio sorta Sofista.

5.2. OSNOVNI KEMIJSKI SASTAV IZOLIRANIH KRUMPIROVIH ŠKROBOVA

Sorte krumpira se razlikuju po udjelu škroba koje posjeduju, a sam taj udio škroba definira njihovu primjenjivost u prehrambene svrhe (Herceg, 2020). Iz 8 sorti krumpira navedenih u **Tablici 7** izolirani su škrobovi čiji kemijski sastav je prikazan u **Tablici 8**. Kako navode Martinez i sur. (2019) kemijski sastav škrobova ovisi o sorti krumpira, kao i o procesu izolacije škroba.

U ovom istraživanju, sadržaj proteina u izoliranim krumpirovim škrobovima varirao je od 0,09 % do 0,15 %, što ukazuje na vrlo nisku razinu proteina u usporedbi s škrobovima iz tri autohtone sorte krumpira andske regije (Martínez i sur., 2019), čime se potvrđuje visoka čistoća izoliranih škrobova (Alvani i sur., 2011). Udio masti bio je isti u svim uzorcima i iznosio je 0,01 %, što je niže od udjela masti u meksičkom i venezuelanskom krumpirovom škrobu (Jiménez-Hernández i sur., 2007; Lovera i sur., 2017). Sadržaj pepela u uzorcima kretao se od 0,21 % do 0,26 %, što je slično vrijednostima za škrobove autohtonih andskih krumpira i krumpirovom škrobu iz Venezuele (Martínez i sur., 2019; Lovera i sur., 2017). Raspon udjela sirovih vlakana iznosio je od 0,70 % do 1,02 %, dok je se sadržaj amiloze kretao u rasponu od 16,82 % kod sorte SL 13-25 do 22,42 % kod sorte Saprodi.

5.3. STUPANJ SUPSTITUCIJE (DS) PRIPRAVLJENIH ŠKROBNIH CITRATA

Škrobni esteri nastaju zamjenom hidroksilnih skupina škroba esterskim vezama. Stupanj supstitucije (DS) najčešće se koristi za izražavanje količine supstituiranih skupina u škrobnom lancu te označava broj mola supstituenta po molu anhidroglukozne jedinice. Maksimalna vrijednost DS iznosi 3,0 budući da svaka glukozna jedinica može imati najviše tri supstituirane –OH skupine (Cui, 2005; Šubarić i sur., 2012). **Slika 48** prikazuje stupanj supstitucije (DS) škrobnih citrata pripremljenih od izoliranih krumpirovih škrobova sorti Scala i SL 13-25 s dodatkom različitih udjela limunske kiseline. Iz **Slike 48** vidljivo je da s porastom udjela limunske kiseline raste i stupanj supstitucije. Razlog tome može biti povećana dostupnost reaktanata (veća koncentracija limunske kiseline), kao i djelomična hidroliza škroba uzrokovana dodatkom limunske kiseline koja povećava dostupnost hidroksilnih skupina koje mogu sudjelovati u reakcijama esterifikacije (Zhang i sur., 2023).

5.4. BOJA KRUMPIROVIH ŠKROBOVA

Boja škroba ključan je pokazatelj njegove kvalitete. U ovom istraživanju, parametri boje izoliranih krumpirovih škrobova i škrobnih citrata analizirani su pomoću CIELab sustava. Vrijednost L^* , koja pokazuje svjetlinu, bila je blizu 100 za sve uzorke, što potvrđuje izrazito bijelu boju škroba. Parametar a^* imao je negativne vrijednosti, što znači da su uzorci u domeni zelene boje, dok su vrijednosti b^* bile pozitivne, ukazujući na prisutnost žutog tona. U **Tablici**

9 prikazani su parametri boje izoliranih krumpirovih škrobova, a **Tablica 10** prikazuje parametre boje pripremljenih škrobnih citrata sorte Scala i SL 13-25 s različitim udjelima (5, 10 i 20 %) limunske kiseline.

Zasićenost boje, izražena parametrom C, bila je najviša kod škroba sorte Senata, a kod škrobnih citrata najveći intenzitet, tj. zasićenost boje pokazala je sorta Scala s udjelom od 10 % limunske kiseline (Scala_10 % LK), a kod sorte SL 13-25 najveću zasićenost boje pokazao je uzorak s udjelom 20 % limunske kiseline (SL 13-25_20 % LK). Parametar h° , koji određuje ton boje, pokazao je da su svi uzorci u domeni žute boje, kako kod izoliranih krumpirovih škrobova, tako i kod škrobnih citrata. U usporedbi s prethodnim istraživanjima, vrijednosti L^* bile su nešto niže od onih koje su dobili Sit i sur. (2014), ali su i dalje iznad 90, što prema Pérez Siri i Amaizu (2004) ukazuje na visoku čistoću škroba. Općenito, visoka svjetlina i niske vrijednosti parametara a^* i b^* čine ovaj škrob pogodnim za primjenu u proizvodima koji zahtijevaju čistu i uniformnu boju.

5.5. ODREĐIVANJE SVOJSTVA PASTE BRABENDEROVIM MIKRO VISKO-AMILOGRAFOM

Među svim komercijalnim škrobova, krumpirov škrob ima najveću moć bubrenja i daje najveću viskoznost te najbolja svojstva lijepljenja (Mitch, 1984). Matvejev i sur. (2001) su zaključili da su termodinamička svojstva taljenja škrobova u izravnoj korelaciji sa sadržajem amiloze. Svojstva lijepljenja škroba se obično određuju na temelju promjena u viskoznosti škroba. Prema **Tablici 11** u kojoj su prikazani rezultati škrobnih pasti izoliranih krumpirovih škrobova najvišu vrijednost viskoznosti vrha imao je uzorak škroba dobiven iz sorte Scala ($1673,5 \pm 20,5$ BU), dok je najmanju vrijednost imao uzorak škroba dobiven iz sorte Stilleto ($1410,0 \pm 2,8$ BU). U **Tablici 12** prikazani su rezultati analize svojstava škrobnih pasti pripremljenih škrobnih citrata sorte Scala i SL 13-25 s različitim udjelom limunske kiseline (5, 10 i 20 %). Jasno je vidljivo da se dodatkom limunske kiseline viskoznost vrha kod obje sorte značajno smanjila, pa je tako najvišu vrijednost viskoznosti vrha imao uzorak škroba sorte Scala bez dodatka limunske kiseline ($1673,5 \pm 20,5$ BU), dok je najmanju vrijednost imao uzorak sorte SL 13-25 s dodatkom 20 % limunske kiseline (SL 13-25_20%) ($70,0 \pm 2,8$ BU). Na 92 °C viskoznost škroba značajno opada, vjerojatno zbog dekstrinizacije škroba uslijed primijenjene visoke temperature. Miješanjem na 92 °C viskoznost nativnog škroba iz svih osam sorti krumpira smanjila se zbog narušavanja strukture paste. Međutim, tijekom hlađenja na 50 °C došlo je do porasta

viskoznosti, što se pripisuje retrogradaciji, odnosno povezivanju otopljenih molekula škroba (Chung i sur., 2006). Stabilnost škrobne paste pri visokim temperaturama procjenjuje se prema kidanju, koje se računa kao razlika između viskoznosti nakon 15 minuta miješanja na 92 °C i viskoznosti vrha. Najveću vrijednost kidanja imala je sorta Scala, što ukazuje na njenu manju stabilnost pri visokim temperaturama. Slične vrijednosti zabilježene su i kod sorti Senata i SL 13-25. Vrijednost kidanja bila je jednaka nuli za sve citrate što je vjerovatno rezultat kiselinske hidrolize koja smanjuje duljinu polisaharidnih lanaca što dovodi smanjenje čvrstoće gela. Rezultati setback vrijednosti, pokazuju sklonost retrogradaciji, otkrivaju da je škrob sorte Saprodi nešto podložniji ovom procesu u usporedbi s ostalim škrobovima. Što se tiče škrobnih citrata oni su pokazali manju sklonost retrogradaciji kod obje sorte.

5.6. KAPACITET BUBRENJA (KB) I INDEKS TOPLJIVOSTI (IT)

Kapacitet bubrenja i indeks topljivosti ovise o međusobnoj povezanosti škrobnih lanaca unutar kristalnih i amorfnihi regija škrobne granule. Ovi parametri određeni su omjerom amiloze i amilopektina, njihovom konformacijom i stupnjem grananja (Grgić, 2020). Rezultati pokazuju da kapacitet bubrenja i indeks topljivosti rastu s povećanjem temperature analize (55 °C – 85 °C) (**Slike 49 i 50**).

Pri najvišoj temperaturi, najveći kapacitet bubrenja ima škrob sorte Sereno, dok najnižu vrijednost bilježi škrob sorte SL 13-25. Najveći indeks topljivosti pokazuje škrob sorte Stilleto, dok najnižu vrijednost ima škrob sorte Senata. Kapacitet bubrenja opada s povećanjem udjela amiloze, dok viši udio amilopektina doprinosi njegovom povećanju i većoj stabilnosti škroba pri procesima smrzavanja-odmrzavanja, koji mogu ubrzati retrogradaciju i sinerezu. Zbog velikih granula, krumpirov škrob ima relativno visoke vrijednosti kapaciteta bubrenja (Šubarić i sur., 2016), dok morfološke karakteristike granula također mogu utjecati na ove parametre (Kaur i sur., 2002). Na **Slici 51** prikazan je kapacitet bubrenja pripremljenih škrobnih citrata sorte Scala pri različitim temperaturama. S porastom udjela limunske kiseline u pripremljenim citratima opadao je kapacitet bubrenja pri svim promatranim temperaturama. Također, s porastom temperature rastao je i kapacitet bubrenja za sve udjele limunske kiseline u pripremljenim citratima. Na **Slici 52** prikazan je indeks topljivosti pripremljenih škrobnih citrata sorte Scala pri različitim temperaturama. Indeks topljivosti pripremljenih škrobnih citrata rastao je s porastom udjela limunske kiseline u citratima. Također, vidljiv je blagi porast s porastom temperature u rasponu od 55 °C do 85 °C. U usporedbi s prirodnim škrobom, škrobni citrati s

udjelom 5 i 10 % LK imali su sličnu ili blago nižu topljivost, dok su citrati s 20 % LK imali značajno veću topljivost. Na **Slici 53** prikazan je kapacitet bubrenja pripremljenih škrobnih citrata sorte SL 13-25 pri različitim temperaturama. Škrobni citrati imali su značajno niži kapacitet bubrenja nego s porastom udjela limunske kiseline u pripremljenim citratima nije se značajno mijenjao kapacitet bubrenja pri svim promatranim temperaturama. S porastom temperature rastao je i kapacitet bubrenja za sve udjele limunske kiseline u pripremljenim citratima. Na **Slici 54** prikazan je indeks topljivosti pripremljenih škrobnih citrata sorte SL 13-25 pri različitim temperaturama. Indeks topljivosti pripremljenih škrobnih citrata rastao je s porastom udjela limunske kiseline u citratima. Također, citrati su pokazali veću topljivost od prirodnog škroba. S porastom temperature u rasponu od 55 °C do 85 °C vidljiv je značajniji porast topljivosti za citrate s udjelom 5 i 10 % LK, dok je kod citrata s 20 % LK taj porast nešto blaži.

5.7. BISTROĆA ŠKROBNIH PASTI

Bistroća škrobne paste ovisi o udjelu amiloze, molekulskoj masi i strukturi škrobne granule, koji utječu na njezino bubrenje (Bhandari i Singhal, 2002). Podaci o prozirnosti, izraženi kao postotak transmitancije pri 650 nm (**Slika 55**), pokazuju da škrob sorte Dartiest ima najveću bistroću, slijedi ga sorta Senata, dok ostale sorte imaju niže i slične vrijednosti. Visoka bistroća škroba sorte Dartiest može biti povezana s najmanjim udjelom mineralnih tvari i najvećim udjelom škroba. Tijekom želatinizacije, škrobne granule bubre i disociraju, čime se povećava njihova bistroća (Craig i sur., 1989). Razlike u bistroći škrobova mogu biti rezultat različitih čimbenika, uključujući sadržaj amiloze, lipida i proteina, veličinu granula, duljinu lanaca amiloze i amilopektina (Kaur i sur., 2002) te sadržaj fosfatnih monoestera (Karim i sur., 2007; Ambigaipalan i sur., 2011). **Slika 56** pokazuje da škrobni citrat sorte Scala s udjelom 20 % limunske kiseline ima najveću bistroću. Dodatak limunske kiseline značajno je smanjio bistroću citrata u odnosu na prirodni škrob, a s porastom udjela limunske kiseline rasla je i bistroća pripremljenih škrobnih citrata. Slično je i kod sorte SL 13-25, gdje je dodatak limunske kiseline značajno smanjio bistroću citrata, ali s daljnim povećanjem udjela limunske kiseline porast bistroće je bio nešto blaži nego kod sorte Scala.

5.8. TEKSTURA ŠKROBNIH GELOVA

Poznato je da čvrstoća škrobnog gela ovisi o veličini „mreže“ koju formiraju otopljene molekule amiloze te o svojstvu deformacije otopljenih granula škroba (Saartrat i sur., 2005). Sorta Dartiest imala je najveću čvrstoću gela, dok je sorta Sereno imala najmanju čvrstoću. Gelovi škroba sorti Sereno i Stilleto imali su više vrijednosti sile pucanja u odnosu na sorte Dartiest i Senata. Adhezija označava ljepljivost gela s kontaktnom površinom. Iz rezultata prikazanih u **Tablici 13** vidljivo je da sorta Dartiest ima značajno niže vrijednosti adhezije od ostalih uzoraka škroba. Vrijednosti za čvrstoću gela niže su nego u istraživanju Sandhu i sur. (2010), a više nego u istraživanju Gałkowska i sur. (2014). **Tablica 14** prikazuje rezultate analize teksture škrobnih gelova pripremljenih škrobnih citrata. Uzorak SL 13-25_20 % LK imao je najveću čvrstoću gela, dok je uzorak Scala_5 % LK imao najmanju čvrstoću. Iz rezultata prikazanih u **Tablici 14** vidljivo je da uzorak Scala_20 % LK ima značajno niže vrijednosti adhezije od ostalih uzoraka škrobnih citrata. Kod obje sorte vidljiv je blagi porast čvrstoće gela s porastom udjela limunske kiseline u pripremljenim škrobnim citratima. Također, s porastom udjela limunske kiseline u pripremljenim škrobnim citratima opadala je sila pucanja i povećavala se adhezija.

5.9. TERMOFIZIKALNA SVOJSTA ŠKROBOVA

Želatinizacija

Želatinizacija je ključno funkcionalno svojstvo škroba, odgovorno za njegovo zgušnjavanje i bubrenje u prehrambenim proizvodima. **Tablica 15** i **Slika 57** prikazuju parametre želatinizacije, određene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Rezultati pokazuju da se temperatura početka želatinizacije kreće od 63,73 °C (sorta Dartiest) do 69,18 °C (sorta SL 13-25), dok se temperatura vrha želatinizacije kreće od 66,21 °C (Dartiest) do 71,89 °C (Senata). Završna temperatura želatinizacije varira od 70,24 °C (Dartiest) do 77,05 °C (Scala). Škrob sorte Dartiest pokazuje najniže temperature želatinizacije, dok škrobovi sorti SL 13-25, Senata i Scala imaju najviše. Ove temperature su više od onih zabilježenih za škrobove autohtonih krumpira andske regije (Martínez i sur., 2019) i krumpira iz Indije (Singh i sur., 2004). Razlike u temperaturama želatinizacije među škrobovima mogu se pripisati stupnju kristalichnosti – veća kristalichnost stabilizira strukturu granule i povećava otpornost na želatinizaciju (Singh i sur., 2003).

Povišene temperature želatinizacije također mogu biti posljedica visokog stupnja dvostrukog spiralnog rasporeda između lanaca amiloze i amilopektina te jakih međumolekulskih interakcija (Martínez i sur., 2019). Entalpije želatinizacije krumpirovih škrobova u ovom istraživanju su niže u usporedbi s entalpijama škrobova iz autohtonih sorti andske regije i Indije (Martínez i sur., 2019; Singh i sur., 2004). **Tablica 16 i Slike 58 i 59** prikazuju parametre želatinizacije pripremljenih škrobnih citrata. Početna temperatura želatinizacije, temperatura vrha želatinizacije kao i završna temperatura želatinizacije citrata bile su više od prirodnog škroba za obje sorte. Daljnje povećanje udjela limunske kiseline od 5 do 20 % rezultiralo je blagim snižavanjem svih navedenih temperatura za obje sorte.

Retrogradacija

Retrogradacija je ključno funkcionalno svojstvo škroba koje utječe na stabilnost škrobnih pasti tijekom skladištenja. Nakon 14 dana skladištenja pri 4 °C, analizirane su početna temperatura (T_o), temperatura vrha (T_p), završna temperatura (T_e) i entalpija retrogradacije (ΔH) gelova izoliranih krumpirovih škrobova prikazane u **Tablici 17 i Slici 60**. Najvišu početnu temperaturu (T_o) pokazuje gel škroba sorte SL 13-25, dok gel škroba sorte Senata ima najnižu. Temperatura vrha (T_p) je najviša kod gela škroba sorte Stilleto, a najniža kod sorte Senata. Najvišu završnu temperaturu (T_e) ima gel škroba sorte Dartiest, dok najnižu ima gel škroba sorte Saprodi.

Vrijednosti entalpije retrogradacije variraju od 0,11 J/g (gel škroba sorte Sereno) do 0,42 J/g (gel škroba sorte SL 13-25). Tijekom skladištenja, prijelazne temperature i entalpije retrogradacije značajno su se snizile u usporedbi s vrijednostima tijekom želatinizacije. Ovi rezultati su u skladu s istraživanjem Karim i sur. (2007), koji su također zabilježili niže prijelazne temperature i entalpije retrogradacije u odnosu na želatinizaciju. Nakon želatinizacije, molekule škroba se ponovo povezuju i rekristaliziraju, ali pri tome tvore slabije uređene strukture, što rezultira manjom potrebnom energijom za taljenje restrukturiranog kristala u retrogradiranom škrobu (Karim i sur., 2007).

Tablica 18 i Slike 61 i 62 prikazuju parametre retrogradacije gelova pripremljenih škrobnih citrata. Utjecaj dodatka limunske kiseline na početnu temperaturu retrogradacije sorte Scala nije bio značajan, dok je s porastom udjela limunske kiseline na 5 i 10 % rasla i temperatura vrha retrogradacije. Završna temperatura retrogradacije porasla je u citratima u odnosu na prirodni škrob dok daljnje povećanje udjela limunske kiseline nije značajno utjecalo.

Kod sorte SL 13-25 dodatak limunske kiseline od 5 % smanjio je početnu temperaturu retrogradacije i s daljnim povećanjem na 10 % ta je temperatura opadala. Ipak s povećanjem

udjela limunske kiseline na 20 % vidljiv je porast početne temperature retrogradacije. S porastom udjela limunske kiseline u citratima opadala je temperatura vrha a rasla završna temperatura retrogradacije.

5.10. REOLOŠKIH SVOJSTAVA ŠKROBNIH PASTI

Na **Slici 63** prikazane su krivulje (reogrami) pripremljenih škrobnih pasti. Reogrami ne kreću iz ishodišta, što znači da je potrebno određeno naprezanje kako bi škrobne paste tekle. Iz **Slike 63** vidljivo je da sorta Saprodi ima najveću viskoznost, što znači da joj za postizanje iste brzine smicanja treba najveći napon smicanja u usporedbi sa škrobovima drugih sorti.

U **Tablicama 19 i 20** prikazani su reološki parametri škrobnih pasti izoliranih škrobova. Najmanji koeficijent konzistencije, koji je mjera viskoznosti paste u početnoj fazi smicanja (Zięba i sur., 2014) prema Ostwald de Waele modelu imala je sorta Dartiest, dok je najveći imala sorta Saprodi. Indeks tečenja najniži je bio kod sorte Saprodi, dok je najviši bio kod sorte Scala. Svi izmjereni indeksi tečenja prema Ostwald de Waele modelu bili su u rasponu od 0,5602 do 0,6005 što znači da pripadaju ne-Newtonovskim tekućinama (Gryszkin i sur., 2021). Granica tečenja je mjera maksimalnog naprezanja paste pri nultoj brzini smicanja, dok Cassonova plastična viskoznost označava viskoznost paste u završnoj fazi smicanja (Gryszkin i sur., 2014). Granica tečenja i plastični viskozitet najniži su bili kod sorte Dartiest, a najviši kod sorte Saprodi.

Na **Slici 64** prikazane su krivulje (reogrami) pripremljenih škrobnih citrata sorte Scala, dok su na **Slici 65** prikazane krivulje pripremljenih škrobnih citrata sorte SL 13-25. Za razliku od prirodnih škrobova, reogrami citrata kreću od ishodišta, što znači da nije potrebno postići naprezanje kako bi pripremljeni škrobni citrati tekli. Također, vidljivo je da s porastom udjela limunske kiseline opada i viskoznost pripremljenih škrobnih citrata.

U **Tablicama 21 i 22** prikazani su reološki parametri škrobnih pasti pripremljenih škrobnih citrata. Dodatak limunske kiseline značajno je smanjio koeficijent konzistencije i povećao indeks tečenja u odnosu na prirodni škrob za obje sorte. S porastom udjela limunske kiseline u pripremljenim škrobnim citratima opadala je i granica tečenja prema Casson-u, kao i plastični viskozitet prema Casson-u. Slične rezultate za smanjenu viskoznost škrobnih pasti nakon dodatka limunske kiseline dobili su i drugi autori za dodatak limunske kiseline kukuruznom i pšeničnom škrobu (Hedayati i sur., 2018; Hernandez-Jaimes i sur., 2016) i za dodatak limunske kiseline škrobu iz riže (Butt i sur., 2019).

5.11. INDEKS TEČENJA TALINE

Indeks tečenja taline (MFI) široko je prihvaćen parametar koji ovisi o vrijednostima molekularne mase i viskoznosti ispitanih materijala, kako bi se opisala ujednačenost toka termoplastičnih materijala. Ovaj parametar se široko koristi u industriji u svrhu kontrole kvalitete prije podvrgavanja polimera strojnoj obradi. U **Tablici 23** prikazani su rezultati indeksa tečenja taline za sortu SL 13-25. Polilaktid (PLA) je imao najveću vrijednost indeksa tečenja taline ($6,3 \text{ g(10min)}^{-1}$). U polimernim mješavinama vidljiv je porast indeksa tečenja taline s povećanjem udjela PLA. Sličan trend opažen je i u sustavima s dodatkom limunske kiseline, pri čemu veći udio PLA rezultira višim indeksom tečenja. Dodatak limunske kiseline nije značajno utjecao na reološka svojstva mješavina, no sve analizirane formulacije pokazale su viši indeks tečenja u odnosu na čisti termoplastični škrob, što ukazuje na smanjenje viskoznosti. Tijekom procesa miješanja dolazi do intenzivnijih međumolekulskih interakcija između TPS-a i PLA, koje pridonose stvaranju homogenijeg disperznog sustava, smanjenju otpora protoku i poboljšanju reološkog ponašanja. Limunska kiselina, poznata po svojoj sposobnosti esterifikacije hidroksilnih skupina škroba, može djelovati kao blagi plastifikator i potencijalni kompatibilizator između polarnih i nepolarnih komponenti. Time može doprinijeti smanjenju međufazne napetosti i poboljšanoj kompatibilnosti između TPS-a i PLA, što dodatno pospješuje proces miješanja i povećava indeks tečenja taline, iako taj učinak u ovom slučaju nije bio statistički značajan. Također vidljivo je da se MFI smanjuje s povećanjem udjela termoplastičnog škroba, što se može objasniti povećanjem viskoznosti smjese, većom molekularnom masom i većom elastičnosti, a što za posljedicu ima smanjenje tečnosti (Oduola i sur., 2015; Ocelić Bulatović i sur., 2021).

U **Tablici 24** prikazani su rezultati indeksa tečenja taline za sortu Scala. Kao i kod sorte SL 13-25, u polimernim mješavinama vidljiv je porast indeksa tečenja s povećanjem udjela PLA. Sličan trend vidljiv je i u polimernim mješavinama s dodatkom limunske kiseline gdje s povećanjem udjela PLA raste i indeks tečenja. Za razliku od sorte SL 13-25, kod polimernih mješavina sorte Scala dodatak limunske kiseline je uzrokovao nešto veće promjene MFI. U polimernim mješavinama TPS_Scala/PLA 60/40 i TPS_Scala/PLA 50/50 s povećanjem udjela limunske kiseline s 5 na 10 % došlo je do opadanja MFI, a s daljnjim povećanjem udjela limunske kiseline na 20 % do ponovnog porasta MFI. Kod polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 40/60 s povećanjem udjela limunske kiseline samo se blago povećao MFI. To se može povezati s dva ključna čimbenika, odnosno razlikama u strukturi i reološkim

svojstvima TPS-a sorte Scala u odnosu na SL 13-25, kao i s ulogom limunske kiseline u modificiranju viskoznosti TPS/PLA mješavina.

Usporedbom indeksa tečenja između dvije sorte (Slika 66), vidljivo je da TPS sorte Scala ima blagi porast MFI u odnosu na sortu SL 13-25. Međutim, s dodatkom limunske kiseline (5 %), ta razlika postaje značajno veća, što sugerira da limunska kiselina u mješavinama sorte Scala ima izraženiji učinak na smanjenje viskoznosti. S daljnjim povećanjem udjela limunske kiseline, ta razlika se smanjuje, a pri 20 % udjela limunske kiseline, polimerna mješavina TPS sorte SL 13-25 ima veći MFI. Ova promjena može biti rezultat sinergijskog djelovanja plastifikatora i odabira sorte na viskoznost mješavine, gdje limunska kiselina kod sorte SL 13-25 možda djeluje manje učinkovito u odnosu na sortu Scala, vjerojatno zbog različitih svojstava termoplastičnog škroba. Navedeno ukazuje na to da odabir sorte i plastifikatora imaju sinergijsko djelovanje na reološka svojstva mješavina. Razlikama u strukturi i veličini molekula škroba između sorti SL 13-25 i Scala, kao i njihovom reakcijom na limunsku kiselinu, objašnjava se razlikama u MFI-u. Limunska kiselina, kao plastifikator i kompatibilizator, u određenoj mjeri modificira viskoznost mješavina, što dodatno potvrđuje ulogu odabira sorte u optimizaciji reoloških svojstava mješavina TPS-a i PLA.

5.12. FTIR – ATR SPEKTROSKOPIJA

FTIR spektroskopija je korištena je za klasifikaciju kemijski veza u strukturi ispitivanih biorazgradivih polimernih materijala, odnosno za praćenje esterifikacije termoplastičnog škroba s limunskom kiselinom. Pruža uvid u kemijske transformacije, strukturne modifikacije i međumolekularne interakcije koje se događaju tijekom procesa esterifikacije. Razumijevanje ovih promjena ključno je za prilagođavanje svojstava TPS-a za specifične primjene u biorazgradivim materijalima i održivim rješenjima za pakiranje. Kako bi se dokazala esterifikacija prirodnog krumpirovog škroba dodatkom limunske kiseline, dobiveni signali u infracrvenom spektru uspoređuju se s karakterističnim istezanjima veza navedenima u literaturi za takvu vrstu spoja, kao i s istezanjima karakterističnim za prirodni krumpirov škrob, termoplastični škrob te esterske skupine (Wang i sur., 2007; Chi i sur., 2024; Tharanathan, 2025). Na **Slikama 67 - 70** prikazani su FTIR spektri uzoraka polilaktida, limunske kiseline, prirodnog škroba te termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 s i bez dodatka limunske kiseline. Polilaktid (PLA) pripada skupini alifatskih poliestera te pokazuje jasno definirane vibracijske vrpce u FTIR spektru koje su karakteristične za esterske funkcijske skupine. U FTIR spektru

PLA vidljive su apsorpcije pri 2998 cm^{-1} i 2852 cm^{-1} koje se pripisuju simetričnom i asimetričnom istezanju C-H veza metilnih skupina ($-\text{CH}_3$). Najistaknutija karakteristika esterske strukture PLA je jaka i oštra apsorpcijska vrpca pri 1746 cm^{-1} , koja odgovara vibracijskom istezanju karbonilne ($\text{C}=\text{O}$) veze unutar esterske skupine. Uz to, vrpce pri 1390 cm^{-1} i 1360 cm^{-1} odgovaraju deformacijskim (savijajućim) vibracijama $-\text{CH}_3$ skupina, Široka apsorpcijska vrpca oko 3300 cm^{-1} , prisutna kako u PLA tako i u termoplastičnom škrobu modificiranom limunskom kiselinom (TPS-citrat, 5, 10 i 20 mas.%), ukazuje na prisutnost vodikovih veza i najčešće se povezuje s istezanjem $-\text{OH}$ skupina. Ova se značajka posebno izražava u uzorcima škroba zbog njihove inherentne hidrofilnosti. Povećana intenzivnost vrpce u uzorcima TPS-citrata upućuje na snažne međumolekularne i unutar-molekularne interakcije između hidroksilnih skupina škroba i plastifikatora, primarno glicerola, ali i s citratnim esterima koji nastaju tijekom esterifikacije.

U skladu s literaturom, vibracijska vrpca O–H istezanja tipično se javlja u području između 3200 i 3600 cm^{-1} , a njezin položaj i širina ovise o jačini i broju vodikovih veza. (Sigma-Aldrich, 2024). FTIR spektar prirodnog škroba također pokazuje vrpcu na 2928 cm^{-1} karakterističnu za istezanje C-H veze te te značajnu vrpcu pri 1022 cm^{-1} koja se pripisuje C–O–C asimetričnom istezanju u glikozidnim vezama anhidroglukozne jedinice, što je karakteristično za polisaharide (**Slika 67**). Usporedbom FTIR spektara prirodnog krumpirovog škroba i TPS_SL 13-25 na spektru TPS_SL 13-25 pojavljuju se dvije nove vrpce pri 2854 cm^{-1} i 1645 cm^{-1} uzrokovane dodatkom plastifikatora glicerola (Glavcheva Laleval i sur., 2015). Kada se usporedi FTIR spektar prirodnog krumpirovog škroba i TPS_SL 13-25 uočava se povećanje intenziteta maksimuma pri 2928 cm^{-1} karakteristično za istezanje C-H veze u CH_2 skupini. FTIR spektar TPS_SL 13-25_5 % LK karakterizira pojava novih maksimuma uzrokovanih dodatkom karboksilne kiseline, koji ukazuju na istezanje $\text{C}=\text{O}$ veze karbonilne skupine pri 1720 cm^{-1} , dok su pri 1238 cm^{-1} i 1211 cm^{-1} uočeni maksimumi karakteristični za istezanje C-O veze estera što ukazuje na esterifikaciju, odnosno da je došlo do reakcije limunske kiseline i škroba. Navedena reakcija umrežavanja limunske kiseline i škroba dobro je poznata i objašnjena u literaturi (Kumar i sur., 2010). U prisutnosti topline, limunska kiselina prolazi kroz dehidraciju i formira anhidrid limunske kiseline, koji zatim reagira s hidroksilnim skupinama ($-\text{OH}$) škroba i stvara esterske veze. Škrob sadrži i primarne (6-OH) i sekundarne (2-OH i 3-OH) hidroksilne skupine. Primarne hidroksilne skupine, osobito na položaju C-6 anhidroglukozne jedinice u amiloznim lancima, reaktivnije su i stoga je vjerojatnije da će sudjelovati u reakcijama esterifikacije, a u manjem postotku, na hidroksilnoj skupini blokirane u (1-6)- α glikozidnim vezama amilopektina

(Steleescu i sur., 2024). Dodatkom limunske kiseline škrobu dolazi do esterifikacije što je dokazano pojavom novih maksimuma karakterističnih za veze iz esterske skupine.

FTIR spektri TPS_SL 13-25/PLA polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 60/40, TPS_SL 13-25/PLA 50/50 i TPS_SL 13-25/PLA 40/60 (**Slike 68, 69 i 70**) prikazuju već uočene maksimume karakteristične za termoplastični škrob i polilaktid. Polimerne mješavine s dodatkom limunske kiseline također imaju navedene maksimume specifične za TPS_SL 13-25 citrate, a jedina razlika između spektara očituje se u intenzitetima pojedinih maksimuma što se pripisuje povećanju udjela limunske kiseline od 5, 10 do 20 %.

Na **Slikama 71 - 74** prikazani su FTIR spektri uzoraka polilaktida, limunske kiseline, prirodnog škroba te termoplastičnog škroba sorte Scala s i bez dodatka limunske kiseline. Sve karakteristične vrpce uočene za prirodni škrob sorte SL 13-25, vidljive su i u FTIR spektrima za sortu Scala. Dodatkom limunske kiseline vidljiva je pojava tri nove vrpce. Kod TPS_Scala_5 % LK (**Slika 71**) pojavljuju se maksimumi pri 1730 cm^{-1} , koji ukazuje na istezanje karbonilne skupine te pri 1234 cm^{-1} i 1211 cm^{-1} , koji ukazuju na istezanje C-O veze. Analogno tome, kod TPS_Scala_10 % LK (**Slika 71**) vidljivi su maksimumi pri 1724 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} i 1207 cm^{-1} . Navedeni maksimumi su karakteristični za veze iz esterske skupine, što ukazuje da je dodatkom limunske kiseline škrobu došlo do esterifikacije kao i kod prethodne sorte. Na spektrima TPS/PLA polimernih mješavina različitog udjela bez i s dodatkom limunske kiseline pojavljuju se svi maksimumi karakteristični za PLA, TPS i TPS-citrate (**Slike 72, 73 i 74**). Kod svih mješavina dobiveni su isti maksimumi, a razlike između mješavina mogu se vidjeti u intenzitetima pojedinih maksimuma ovisno o udjelu pojedine komponente. Na **Slici 72** prikazani su FTIR spektri TPS/PLA mješavina 60/40. Također povećanje istih navedenih maksimuma može se vidjeti kod uzorka TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40 u odnosu na TPS/PLA 60/40. Međutim vidi se i povećanje maksimuma pri 2924 cm^{-1} što ukazuje na istezanje C-H veze lanca TPS-a (Ibrahim i sur., 2017). Na **Slici 73** prikazani su FTIR spektri TPS/PLA 50/50 mješavina. Vidi se identično povećanje maksimuma kod uzorka TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50 u odnosu na TPS/PLA 50/50 kao kod uzoraka TPS_Scala_10 % LK /PLA 40/60, odnosno TPS/PLA 40/60. Prema **Slici 74** gdje su prikazani FTIR spektri TPS/PLA 40/60 mješavina može se vidjeti kako se kod uzorka TPS_Scala_10 % LK/PLA 40/60 povećao maksimum pri 1748 cm^{-1} što ukazuje istezanje C=O veze iz lanca PLA (Ibrahim i sur., 2017). Nadalje, može se vidjeti povećanje maksimuma pri 1181, 1129 te 1080 cm^{-1} . Navedeni maksimumi nalaze se u rasponu 1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} te upućuju na istezanje C-O veze (Akrami i sur., 2016).

5.13. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)

SEM mikrografija s pretražnim elektronskim mikroskopom upotrijebljena je kako bi se ispitala morfološka struktura polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA. Praćena je prijelomna površina ispitivanih uzoraka koja se dobila prijelomom površine uzoraka u tekućem dušiku. **Slika 75 a1** prikazuje SEM mikrografiju prirodnog krumpirovog škroba sorte SL 13-25, gdje se može uočiti velik broj sferičnih granula različitih veličina (promjera do 10 μm) koje pokazuju težnju aglomeraciji. Aglomeracija se obično pojavljuje tijekom procesa umješavanja (Mandić i Turković, 2018). **Slika 75 b1-b4** prikazuje SEM mikrografiju TPS-a sorte SL 13-25 s i bez dodatka limunske kiseline te je vidljivo kako smicanjem i povišenjem temperature škroba tijekom procesa plastifikacije dolazi do otapanja sferičnih granula škroba te nastanka homogene i kompatibilne strukture. Usporedbom SEM mikrografije prirodnog krumpirovog škroba (**Slika 75 a1**) i SEM mikrografije TPS-a (**Slika 75 b1**), može se potvrditi provedena plastifikacija glicerolom. Također, mikrografije TPS_SL 13-25 prikazuju brazde koje nastaju kao posljedica krtog loma materijala prilikom pripreme uzorka za SEM analizu. **Slika 75 b2** prikazuje morfološku strukturu termoplastičnog škroba s dodatkom limunske kiseline (TPS_SL 13-25_5 % LK). Kompatibilnost strukture može se objasniti nastankom esterske veze između limunske kiseline i –OH skupine iz škroba. Morfologija čistog PLA je kao kod TPS-a te TPS-citrata, glatka, kontinuirana i homogena s izraženim fibrilima, kao posljedica krtog loma koji je karakterističan za PLA.

SEM mikrografije polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 60/40 (**Slika 75 c1-c4**), TPS_SL 13-25/PLA 50/50 (**Slika 75 d1-d4**) i TPS_SL 13-25/PLA 40/60 (**Slika 75 e1-e4**) prikazuju dvije različite faze u kojima je TPS_SL 13-25 ostaje kao dominantna dispergirana faza u PLA matrici. Škrobne granule odvojene su od PLA matrice što pokazuje da TPS koji nije tretiran limunskom kiselinom ne poboljšava međufaznu interakciju između hidrofobnog PLA i hidrofilnog TPS_SL 13-25. Između TPS_SL 13-25 i PLA postoji velika nekompatibilnost koja je izražena šupljinama velikog volumena i jasno odijeljenim fazama između TPS_SL 13-25 i PLA matrice, što se može objasniti slabijim prodiranjem dispergiranih čestica TPS_SL 13-25 u matricu PLA. Navedeno je uzrokovano lošom adhezijom na međupovršini, što pogoršava mehanička svojstva polimernih mješavina, jer uzrokuje slabiji prijenos naprezanja između polimerne matrice i dispergiranih čestica. S porastom udjela TPS_SL 13-25 u polimernim mješavinama usporedo raste i veličina TPS_SL 13-25 faze što dovodi do srastanja odnosno koalescencije TPS čestica.

Sve mikrografije polimernih mješavina s dodatkom limunske kiseline pokazuju da s povećanjem udjela limunske kiseline škrobne granule su sve bolje otopljene i lakše prodiru u matricu polilaktida. Također, dodatak limunske kiseline poboljšava adheziju između TPS-citrata i PLA matrice, a najbolja kompatibilnost pokazuje polimerna mješavina TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 60/40 (**Slika 75 c3**). Na navedenoj mikrografiji, granule TPS_SL 13-25 dobro su ugrađene u matricu polilaktida, pri čemu se veličina vidljivih čestica TPS_SL 13-25 smanjila. Polimerna mješavina TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 60/40 (**Slika 75 c3**) pokazuje bolju adheziju i manje šupljina u odnosu na TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 60/40 (**Slika 75 c4**), što dovodi do zaključka da je s povećanjem udjela limunske kiseline adhezija oslabljena.

Slika 76 e1-e4 prikazuje SEM mikrografije polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 40/60 bez i s dodatkom limunske kiseline (5, 10 i 20 mas. %). SEM mikrografija TPS_Scala/PLA 40/60 pokazuje grubu morfologiju s dvije faze gdje su jasno vidljive granule TPS-a unutar PLA matrice. S dodatkom limunske kiseline smanjuje se izdvajanje termoplastičnog škroba unutar mješavine. Također, dodatkom udjela limunske kiseline od 5 mas. % struktura postaje homogenija što je uzrokovano poboljšanom adhezijom dodatkom limunske kiseline s još uvijek jasno vidljivim dvjema fazama. Sa daljnjim povećanjem udjela limunske kiseline istiskivanje termoplastičnog škroba iz matrice PLA postaje jako izraženo, s izraženom aglomeracijom granula škroba. Iz navedenog se može zaključiti da povećanje udjela limunske kiseline ne pridonosi boljoj kompatibilnosti ispitivanih mješavina. **Slike 76 d1-d4** prikazuju SEM mikrografije polimernih mješavina TPS_Scala /PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline. Kao i u prethodnom slučaju, jasno se uočavaju granice faza koje su posljedica razlike u hidrofobnosti PLA i hidrofilnosti TPS-a (Ferrarezi i sur., 2013). Za razliku od mješavina TPS_Scala/PLA 40/60 šupljine su manje izražene. Dodatkom 5 mas. % limunske kiseline granica između dvije faze postaje manje izražena odnosno vidljiva je homogenija struktura. Dodatkom većeg udjela limunske kiseline (10 mas. %) granule TPS-a se istiskuju iz PLA matrice, ostavljajući šupljine unutar strukture polimerne mješavine. Šupljine su potencijalna mjesta zadržavanja vode/vlage kao i nakupljanja mikroorganizama (Mandić i Turković, 2018). Lošija homogenost TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50 mješavina, posljedica je loše adhezije (Mandić i Turković, 2018; Ferrarezi i sur., 2013; Tawakaltu i sur., 2015). SEM mikrografije polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 60/40 prikazane su na **Slici 76 c1-c4**. Na prikazanim SEM mikrografijama vidljiva je dominacija TPS-a unutar strukture. Domene TPS-a su puno više izražene i njihova veličina je puno veća nego na SEM mikrografijama ostalih polimernih

mješavina.

SEM

mikrografija

TPS_Scala_5 % LK/PLA 60/40 prikazuje nehomogeno dispergirane TPS domene različitih veličina s jasno vidljivom granicom faza. SEM mikrografija TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40 prikazuje jasno izraženu granicu faza, nehomogeno raspršene TPS domene različitih veličina unutar PLA matrice i grubu morfologiju. Kao i kod drugih mješavina to se pripisuje lošijoj adheziji i smanjenoj kompatibilnosti između dvije komponente unutar mješavine odnosno njihovim hidrofobnim (PLA) i hidrofilnim karakteristikama (TPS). SEM mikrografije pokazuju da je najbolja adhezija, odnosno poboljšanje međufaznih interakcija, postignuta kod mješavine TPS-a s 5 mas. % limunske kiseline i PLA u omjeru 50/50. SEM analiza također otkriva da dodatak 5 mas. % limunske kiseline poboljšava adheziju između TPS-a i PLA bolje nego dodatak 10 mas. % limunske kiseline u svim ispitivanim sastavima TPS_Scala /PLA mješavina.

5.14. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija provedena je s ciljem utvrđivanja utjecaja TPS-a i limunske kiseline kao kompatibilizatora na fazne prijelaze PLA. Analizom DSC krivulja polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA, TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA, TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA i TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA u omjerima 60/40, 50/50 i 40/60 određeni su karakteristični fazni prijelazi: temperatura staklastog prijelaza, T_g (°C), temperatura taljenja, T_m (°C), entalpija taljenja, ΔH_m (Jg⁻¹), temperatura kristalizacije, T_{cc} (°C), entalpija kristalizacije, ΔH_{cc} (Jg⁻¹) te je izračunat stupanj kristalnosti χ_c (%), pri čemu je kao entalpija taljenja 100 % kristalnog PLA uzeta vrijednost od 93,1 Jg⁻¹. U **Tablici 25** prikazane su karakteristične temperature i entalpija te izračunati stupanj kristalnosti za PLA te mješavine TPS_SL 13-25/PLA s i bez dodatka limunske kiseline. DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PLA i TPS_SL 13-25/PLA polimernih mješavina prikazani su na **Slikama 77-79**. Temperatura staklastog prijelaza (T_g) čistog PLA iznosi 58,5 °C, što je vidljivo na prikazanim DSC krivuljama a potvrđeno je i u literaturi (Kumar i sur., 2010). T_g pokazuje da su polimerni lanci PLA u staklastom stanju na sobnoj temperaturi. nakon čega se javlja egzoterman prijelaz hladne kristalizacije oko 112,4 °C, a zatim endoterman prijelaz taljenja kod oko 152,1 °C. T_g pokazatelj je niskoenergetskog (staklastog) stanja pri sobnoj temperaturi, gdje skupine titraju oko svog ravnotežnog položaja. U odnosu na T_g čistog polilaktida, s dodatkom termoplastičnog škroba vidljivo je sniženje T_g PLA za oko 3 °C. Sniženje T_g uzrokuje veću pokretljivost polimernih lanaca te posljedično poboljšanje međufaznih interakcija PLA i TPS_SL 13-25 mješavina (Ocelić Bulatović i sur., 2018). S druge strane, povećanje udjela TPS-

a u polimernim mješavinama nije značajno utjecalo dalje na T_g PLA. Dodatak limunske kiseline u ispitivane polimerne mješavine uzrokovao je dodatno snižavanje T_g i dodatno poboljšanje međufaznih interakcija kao rezultat esterifikacije, što je detaljnije opisano u poglavlju 5.12. i prikazano u rezultatima u poglavlju 4.13. Naknadno zagrijavanje polilaktida dovodi do rasta aktivnosti makromolekula unutar lanca, što uzrokuje procese restrukturiranja i oslobađanja energije (Garlotta, 2001).

DSC analiza provedena je kako bi se ispitao utjecaj količine amorfnog biorazgradivog termoplastičnog škroba (TPS_Scala) te dodatka limunske kiseline u koncentracijama od 5 %, 10 % i 20 % na termička svojstva mješavina. Kao i prethodnom slučaju, iz DSC krivulja čistog PLA te TPS_Scala/PLA polimernih mješavina različitog udjela određeni su karakteristični fazni prijelazi te je izračunat stupanj kristalnosti, χ_c (%) koristeći istu jednadžbu kao i za sortu SL 13-25 (**Tablica 26**). DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PLA i TPS_Scala/PLA mješavina različitog sastava bez i uz dodatak limunske kiseline prikazane su na **Slikama 80-82**, dok su karakteristične temperature i entalpije za PLA i TPS_Scala/PLA mješavine prikazane u **Tablici 26**. Pregledom DSC termograma TPS-a s i bez dodatka limunske kiseline nisu uočeni jasni karakteristični prijelazi, kao što su temperatura staklastog prijelaza (T_g) ili temperatura taljenja (T_m) što je u skladu s literaturom (Averous i sur., 2004). Plastifikacija škroba dovodi do gubitka kristalnosti, osobito disrupcije polukristalnih lamela amilopektina. DSC termogram TPS-a najčešće prikazuje širok, slab endotermni prijelaz koji se može povezati s gubitkom vode (u intervalu 50–120 °C, prvi ciklus DSC analize), no nedostaje oštra temperatura taljenja, što potvrđuje amorfnost sustava. Staklasti prijelaz TPS-a teško je precizno odrediti zbog preklapanja s ostalim toplinskim procesima i prisutnosti rezidualne vlage te dinamičkog ponašanja glicerola. Na **Slici 80** prikazane su DSC krivulje zagrijavanja TPS_Scala/PLA 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline. Sve mješavine pokazuju karakteristične prijelaze kao i PLA. Zagrijavanjem mješavina TPS_Scala-LK/PLA uočava se dvostruki vrh taljenja, što se pripisuje ponašanju PLA-a, budući da je TPS potpuno amorfan. Taj dvostruki vrh nastaje uslijed taljenja manjih i nesavršenih kristala tijekom rekristalizacije PLA. Postoje dva glavna tumačenja ovog fenomena. Prvo objašnjenje kaže da dvostruki vrh proizlazi iz postojanja dviju različitih kristalnih struktura PLA-a – stabilnijeg α -oblik i rjeđeg, manje savršenog β -oblik, koji ima nižu temperaturu taljenja. Drugo tumačenje temelji se na rekristalizaciji: pri zagrijavanju prvo se tope nesavršeni kristali, a zatim dolazi do stvaranja stabilnijih kristala koji se kasnije također otope, što uzrokuje pojavu dvostrukog vrha (Očelić Bulatović i sur., 2023). Dodatkom limunske kiseline temperatura staklastog prijelaza PLA

smanjila se za 2,5 °C za uzorak TPS_Scala_5 % LK/PLA 50/50, dok se kod uzorka TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50 smanjila za 3,2 °C u usporedbi s polimernom mješavinom bez dodatka limunske kiseline. Na **Slici 81** prikazane su DSC krivulje zagrijavanja TPS_Scala/PLA 50/50 s i bez dodatka limunske kiseline, dok **Slika 82** prikazuje DSC krivulje zagrijavanja TPS_Scala/PLA 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline. Krivulje pokazuju iste karakteristične prijelaze kao i PLA u svim mješavinama. Isti trend utjecaja dodatka limunske kiseline na temperaturu staklastog prijelaza mješavina i posljedično na njihovu mješljivost kao i kod sorte SL 13-25 vidljiv je kod sorte Scala.

5.15. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza provedena je radi utvrđivanja toplinske stabilnosti prirodnog krumpirovog škroba, čistog TPS-a, čistog polilaktida i pripremljenih biorazgradivih polimernih mješavina. Za biorazgradive materijale karakteristična je toplinska razgradnja pri niskim temperaturama, što direktno utječe na temperaturu njihove prerade, odnosno maksimalne temperature pri kojoj se takvi biorazgradivi polimerni materijali razgrađuju. Prema Wilhelm i sur. (2013) maksimalna temperatura razgradnje sintetskih polimera viša je od temperature razgradnje biorazgradivih polimera, ali i od temperature razgradnje mješavina biopolimera sa sintetskim polimerima. Na **Slici 83 a i b** prikazane su TG i DTG krivulje uzoraka polilaktida i limunske kiseline, a **Slika 84 a i b** prikazuje TG i DTG krivulje uzoraka prirodnog škroba te termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 s i bez dodatka limunske kiseline. Početni gubitak mase zabilježen je pri temperaturama ispod 150 °C, a može se pripisati isključivo isparavanju fizički vezane, odnosno higroskopne vode. Ovaj gubitak je vrlo malen te ne ukazuje na početak kemijske razgradnje, već na fizički proces sušenja. Značajnija razgradnja započinje pri temperaturama oko 180 °C i odvija se do približno 320 °C, pri čemu dolazi do najizraženijeg gubitka mase, otprilike 81 % ukupne mase uzorka, uz Tmax pri 220°C. Primarna toplinska razgradnja uključuje složene kemijske reakcije poput dehidracije (odstranjivanja vode iz molekularne strukture) i dekarboksilacije (uklanjanja karboksilne skupine u obliku ugljikova dioksida). Kao rezultat tih procesa dolazi do stvaranja nižih organskih spojeva, među kojima se najčešće spominju akonitna kiselina i citrakonski anhidrid, koji su karakteristični produkti razgradnje limunske kiseline (Wiecinska, 2016). **Slike 85-87 a i b** prikazuju TG i DTG krivulje uzoraka sorte SL 13-25 polimernih mješavina TPS/PLA 40/60, 50/50, 60/40 s i bez dodatka limunske kiseline, a u **Tablici 27** prikazani su parametri očitani iz TG i DTG krivulja za polimerne mješavine.

Iz krivulja očitane su vrijednosti sljedećih parametara: temperatura početka razgradnje, $T_{\text{poč}}$ (°C), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, T_{max} (°C), temperatura kraja razgradnje, T_{kraj} (°C) i ostatak pri 600 °C, $R_{600^{\circ}\text{C}}$ (%). U uskom temperaturnom području od 300 do 350 °C s maksimumom od 345,0 °C odvija se jednostupanjska toplinska razgradnja polilaktida. Ta razgradnja uzrokuje gubitak mase od 99,0 % i neznatan ostatak od 1 %, a pripisuje se cijepanju krajnjih usporednih lanaca makromolekula polilaktida (Garlotta 2001). Ispitivane polimerne mješavine imaju nižu početnu temperaturu razgradnje u usporedbi s polilaktidom, što ukazuje na lošiju toplinsku stabilnost TPS_SL 13-25/PLA mješavina različitih omjera u odnosu na polilaktid. U temperaturnom području od 60 do 120 °C DTG krivulja prirodnog krumpirovog škroba i TPS_SL 13-25 vidljiva je promjena koja se može pripisati isparavanju vezane vode zbog hidrofilnog karaktera škroba. Prilikom isparavanja vode može doći i do gubitka ostalih hlapljivih komponenti, odnosno plastifikatora glicerola upotrijebljenog prilikom pripreme TPS_SL 13-25 (Ke i Sun, 2000). Iz DTG krivulja očitava se temperatura maksimalne brzine razgradnje TPS_SL 13-25 od 284,3 °C i ostatkom od 12,2 % pri 600 °C. U završnoj fazi, koja se proteže do otprilike 600 °C, dolazi do daljnje razgradnje preostalih međuprodukata, što u konačnici rezultira potpunom toplinskom razgradnjom limunske kiseline. Očekivano, temperature početka razgradnje polimernih mješavina nalaze se između temperatura početka razgradnje čistih komponenata, a rastu usporedno s povećanjem udjela polilaktida u mješavinama. Ovakav trend pokazuju i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje. Također je vidljivo da s povećanjem udjela TPS_SL 13-25 u mješavinama raste i masa ostatka što je uzrokovano hidrofilnim karakterom TPS-a i vezanjem anorganskih nečistoća za molekule vode što uzrokuje rast mase ostatka (Baldev i sur., 2004). Širi interval toplinske razgradnje biorazgradivih polimernih mješavina ukazuje na sporiju razgradnju mješavina u odnosu na čiste polimere, što je izraženije u mješavinama s većim udjelom TPS_SL 13-25. Temperature početka razgradnje ispitivanih biorazgradivih polimernih mješavina s dodatkom limunske kiseline nalazile su se između temperature početka razgradnje čistog TPS_SL 13-25 i čistog PLA s iznimkom mješavine TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 60/40. Kod polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA 60/40 i TPS_SL 13-25/PLA 50/50 dodatak limunske kiseline (5 mas. %) je povoljno utjecao na toplinsku stabilnost zbog povećanja vrijednosti temperature početka razgradnje. Najvišu temperaturu početka razgradnje ($T_{\text{poč}}=255,8^{\circ}\text{C}$) imala je mješavina TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 50/50. Povećana toplinska stabilnost može se objasniti O-H supstitucijom citratnih skupina pri tretiranju limunskom kiselinom (Salam i sur., 2010).

Na **Slikama 88-91 a i b** prikazane su TG i DTG krivulje uzoraka prirodnog krumpirovog škroba i čistog TPS-a, sorte Scala i mješavina TPS/PLA 40/60, 50/50, 60/40 i čistog polilaktida. Prvi značajan gubitak mase javlja se pri temperaturama nižim od 100 °C, a pripisuje se oslobađanju slobodne vode zbog vrlo slabih interakcija sa škrobnom matricom. Tako vezana voda je fizički adsorbirana na površinu škrobnih granula i nije usko vezana za škrobnu strukturu. Sličan gubitak mase vidljiv je kod svih uzoraka. Pri temperaturama iznad 100 °C, nastavlja se razgradnja koja se može pripisati oslobađanju vezane vode koja je jačim (vodikovim) vezana povezana s škrobom. Pri temperaturama oko 180 °C vidljiv je izraženiji gubitak mase uzrokovan jakim interakcijama između vode i molekula škroba, osobito u prisustvu glicerola kao plastifikatora. TPS pokazuje maksimalni gubitak mase pri oko 50,6 °C (**Slika 88 b**) i izraženiju prvu promjenu u temperaturnom području od sobne temperature do 120 °C u usporedbi s prirodnim škrobom. Dodatak limunske kiseline u mješavinama uzrokuje smanjenje upijanja vlage, što se vidi i u manjem udjelu vezane vode. Dodatak limunske kiseline u TPS, uz glicerol, dodatno stabilizira strukturu škroba, i smanjuje njegovu sposobnost apsorpcije vlage, čime dolazi do smanjene osjetljivosti na vlažnost. Time se poboljšava toplinska stabilnost u odnosu na prirodni škrob. Daljnjim porastom temperature između 270 i 330 °C nastupa glavna faza razgradnje i pucanje glikozidnih veza u dugim lancima škroba kroz proces depolimerizacije. U spomenutom temperaturnom intervalu, TPS_Scala ima značajan pomak prema višim temperaturama početka razgradnje u odnosu na prirodni škrob, što upućuje na povećanu toplinsku stabilnost, najvjerojatnije kao rezultat plastificiranja i bolje međumolekularne organizacije. Višestruki pikovi na DTG krivulji prirodnog škroba ukazuju na višestruku fazu razgradnje uzrokovanu različitim kemijskim reakcijama, gdje nastaju octene kiseline i furfurali kao nusprodukti razgradnje ostataka šećera. Plastifikacijom škroba, povećavana je fleksibilnost i smanjena kristaličnost materijala zbog dodatka glicerola ili limunske kiseline koji smanjuju intermolekularne sile među molekulama škroba. Time se formiraju amorfne strukture koje nisu toliko podložne toplinskoj razgradnji. Manji udio limunske kiseline u TPS_Scala blago stabilizira strukturu i odgađa početak višestupanjske razgradnje, ali veći udio limunske kiseline snižava pH i dovodi do intenzivnije esterifikacije i hidrolize što uzrokuje bržu razgradnju škroba. Ako se usporedi PLA u odnosu na TPS_Scala/PLA mješavine različitih omjera vidljivo je da PLA ima bolju toplinsku stabilnost jer toplinska razgradnja počinje na višim temperaturama (**Tablica 28**). Kao i kod sorte SL 13-25 temperature početka razgradnje polimernih mješavina kod polimernih mješavina sorte Scala nalaze se između temperatura početka razgradnje čistih komponenata i rastu usporedno s povećanjem udjela PLA u mješavinama osim kod mješavine TPS_Scala/PLA 60/40 (**Slika 89**,

Tablica 28). Masa ostatka ($R_{600^{\circ}\text{C}}$) raste s povećanjem udjela limunske kiseline što se može pripisati hidrofilnom karakteru TPS_Scala i vezanju anorganskih nečistoća za molekule vode. Porast udjela PLA u mješavinama također poboljšava toplinsku stabilnost mješavine, dok porastom udjela TPS-a u mješavinama dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti (**Tablica 28**). Na **Slici 89** prikazane su TG i DTG krivulje polimernih mješavina uzoraka TPS_Scala/PLA 60/40, TPS_Scala_5 % LK/PLA 60/40, TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40 i TPS_Scala_20 % LK/PLA 60/40. Toplinska razgradnja ispitivanih polimernih mješavina odvija se u dvije faze što je karakteristično za polimerne mješavine s izuzetkom mješavine TPS_Scala_10 % LK/PLA 60/40 gdje se razgradnja odvija u jednom stupnju. S povećanjem udjela PLA dolazi do povećanja toplinske stabilnosti, budući da PLA ima višu toplinsku stabilnost u usporedbi s TPS_Scala. Prethodno je dokazano da se stabilnost PLA povećava s višim stupnjem kristalnosti i smanjenjem nečistoća koje ubrzavaju razgradnju. Dobiveni rezultati ukazuju na složeno međudjelovanje između TPS_Scala, PLA-a i LK, pri čemu koncentracije dodataka i sastav mješavine značajno utječu na toplinska svojstva mješavina.

Rezultati pokazuju da dodatak limunske kiseline (LK) smanjuje početnu temperaturu razgradnje polimera, pri čemu je najveće smanjenje toplinske stabilnosti primijećeno kod uzoraka s 20 % mase LK. To se tumači povećanom pokretljivošću polimernih lanaca i mogućim katalitičkim učinkom LK, što potvrđuju i drugi izvori koji ističu ulogu organskih kiselina kao plastifikatora i katalizatora razgradnje (Srisuwan i sur., 2021). Primjerice, studija Srisuwana i suradnika (2021) pokazuje kako LK ubrzava razgradnju škroba i PLA kroz kiselinsku interakciju i promjene mikrostrukture. Zanimljivo je da dodatak 10 % mase LK povećava temperaturu maksimalne brzine razgradnje (T_{max1}) u odnosu na 5 %, što se objašnjava boljim odnosom između omekšavanja i razgradnje, pa se toplina učinkovitije raspodjeljuje. Najviša početna temperatura razgradnje ($276,5^{\circ}\text{C}$) izmjerena je kod mješavine TPS_Scala/PLA 40/60, vrlo blizu vrijednosti čistog PLA-a, koji je poznat po većoj toplinskoj stabilnosti u odnosu na TPS_Scala. To potvrđuju i ranija istraživanja, koja povezuju veću stabilnost PLA-a s višim stupnjem kristalnosti i manjkom nečistoća. Zaključno, utjecaj LK ovisi o njegovoj koncentraciji i sastavu mješavine, a daljnja istraživanja poput kinetike razgradnje ili primjene različitih plastifikatora mogla bi dodatno razjasniti mehanizme toplinske razgradnje ovih biorazgradljivih materijala.

5.16. MEHANIČKA SVOJSTVA PREMA STANDARDU ISO 527

Mehanička svojstva polimernih mješavina (vrijednosti naprezanja) važni su radi potencijalne primjene kao materijala za pakiranje (Piyada i sur., 2013). Na **Slikama 92-94** prikazane su karakteristične vrijednosti prekidne čvrstoće (naprezanja) (Nmm^{-2}), prekidnog istezanja (%) i Youngov modula, odnosno modula elastičnosti (Nmm^{-2}) za uzorke čistog polilaktida, termoplastičnog škroba sorte SL 13-25 i polimernih mješavina u omjerima 60/40, 50/50, 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline. Čisti polilaktid ima najvišu vrijednost prekidne čvrstoće zbog svoje izrazite krutosti i krhkosti, dok s druge strane čisti termoplastični škrob ima najnižu vrijednost prekidne čvrstoće, a također pokazuje i nešto veće vrijednosti prekidnog istezanja i niže vrijednosti modula elastičnosti. PLA je u polimerne mješavine dodan s ciljem poboljšanja slabih mehaničkih svojstava TPS_SL 13-25. Mehanička svojstva polimernih mješavina nalaze se između vrijednosti čistih komponenata: TPS_SL 13-25, TPS_SL 13-25-citrata i PLA. Dodatkom limunske kiseline povećava se fleksibilnost polimernih mješavina, što se može povezati s DSC rezultatima prikazanim u poglavlju 4.15. Naime, limunska kiselina ima sposobnost parcijalne hidrolize okosnice TPS_SL 13-25, što omogućava znatno veće istezanje molekula. Polimerna mješavina TPS_SL 13-25/PLA 60/40 imala je najveće vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja za sve udjele dodane limunske kiseline (TPS_SL 13-25_5 % LK/PLA 40/60, TPS_SL 13-25_10 % LK/PLA 60/40, TPS_SL 13-25_20 % LK/PLA 60/40), što se pripisuje poboljšanoj međufaznoj kompatibilnosti između komponenata. Time su ove mješavine pokazale znatno bolja mehanička svojstva u odnosu na ostale polimerne mješavine. Dobra mehanička svojstva navedenih mješavina, koja posljedično proizlaze iz poboljšane kompatibilnosti potvrđena je i analizom SEM mikrografija što prikazuju rezultati u poglavlju 4.14, gdje je uočen izraženiji stupanj adhezije između termoplastičnog škroba modificiranog limunskom kiselinom (TPS-citrat) i polilaktida (PLA), kao i ravnomjernija i homogenija disperzija TPS_SL 13-25-citrata unutar PLA matrice. Homogena morfologija i smanjena fazna separacija upućuju na efektivne interakcije na granici faza, koje značajno doprinose prijenosu naprezanja i posljedičnom poboljšanju mehaničkih svojstava.

Na **Slikama 95-97** prikazane su karakteristične vrijednosti prekidne čvrstoće (naprezanja) (Nmm^{-2}), prekidnog istezanja (%) i Youngov modula (Nmm^{-2}) za uzorke čistog polilaktida, termoplastičnog škroba sorte Scala i polimernih mješavina u omjerima 60/40, 50/50, 40/60 s i bez dodatka limunske kiseline. Slično kao i kod sorte SL 13-25, i kod sorte Scala vrijednosti prekidne čvrstoće polimernih mješavina nalaze se između vrijednosti prekidne čvrstoće čistih komponenti, gdje čisti polilaktid ima najvišu vrijednost prekidne čvrstoće, a čisti termoplastični

škrob ima najnižu vrijednost prekidne čvrstoće te također nešto veće vrijednosti prekidnog istezanja i niže vrijednosti Youngovog modula. Povećanje fleksibilnosti polimernih mješavina s dodatkom limunske kiseline vidljivo je samo kod polimerne mješavine TPS_Scala/PLA 40/60, dok kod drugih polimernih mješavina taj trend nije bio jasno izražen.

5.17. PROPUSNOST VODENE PARE (PVP) PO HERFELD-U

Slika 98 prikazuju rezultate propusnosti vodene pare (PVP) biorazgradivih polimernih mješavina TPS_SL 13-25/PLA s i bez dodatka limunske kiseline. U usporedbi čistog PLA i termoplastičnog škroba, vidljiva je niska vrijednost propusnosti vodene pare (PVP iznosi $80,435 \text{ gm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$) za PLA, dok čisti termoplastični škrob ima značajno veću propusnost vodene pare ($507,528 \text{ gm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$). Vrijednosti propusnosti vodene pare svih ispitivanih polimernih mješavina nalaze se između vrijednosti čistih komponenata. Najmanju vrijednost imala je polimerna mješavina TPS_SL 13-25/PLA 40/60, što se može pripisati povećanom udjelu PLA u smjesi, dok je najveću vrijednost imala mješavina TPS_SL 13-25/PLA 60/40, što se može pripisati povećanom udjelu termoplastičnog škroba. Povećanjem udjela limunske kiseline u mješavinama može se uočiti smanjenje propusnosti vodene pare. Općenito, propusnost vodene pare ukazuje na barijerna svojstva odnosno primjenjivost za pakiranje lako kvarljive hrane. Niska propusnost vodene pare ukazuje na dobra barijerna svojstva, koja omogućavaju dugotrajnost i stabilnost proizvoda tijekom skladištenja i transporta. Povećanje udjela termoplastičnog škroba dovodi do rasta hidrofilne komponente koja ima veću tendenciju upijanja vodene pare i povećanja propusnosti vodene pare, što dovodi do narušavanja barijernih svojstava. Dodatkom PLA koji ima izražen hidrofobni karakter dolazi do smanjenja propusnosti vodene pare i samim time poboljšanja barijernih svojstava. Također, dodatak glicerola utječe na barijerna svojstva s obzirom da je glicerol hidrofilan, jer sadrži slobodne -OH skupine, što dovodi do vezanja molekula vode vodikovim vezama i povećanju vrijednosti propusnosti vodene pare (Guzmán i Murillo, 2014).

Slika 99 prikazuju rezultate propusnosti vodene pare (PVP) biorazgradivih polimernih mješavina TPS_Scala/PLA s i bez dodatka limunske kiseline. Uspoređujući čisti PLA i termoplastični škrob, može se zaključiti da PLA ima znatno manju propusnost vodene pare, s vrijednošću od $80,435 \text{ gm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$. S druge strane, čisti termoplastični škrob pokazuje znatno veću propusnost od $554,545 \text{ gm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$. U usporedbi sa sortom SL 13-25, čisti termoplastični škrob sorte TPS_Scala ima veću propusnost vodene pare kao i termoplastični škrob s dodatkom

20 mas. % limunske kiseline (TPS_Scala_20 % LK), dok su termoplastični škrobovi s dodatkom manje limunske kiseline (TPS_Scala_5 % LK i TPS_Scala_10 % LK) imali nešto nižu vrijednost propusnosti vodene pare od sorte SL 13-25. Vrijednosti propusnosti vodene pare svih ispitivanih polimernih mješavina sorte Scala nalaze se između vrijednosti čistih komponenata. Najmanju vrijednost imala je polimerna mješavina TPS_Scala_5 % LK/PLA 50/50 što se može pripisati povećanom udjelu PLA u smjesi, dok je najveću vrijednost imala mješavina TPS_Scala_5 % LK/PLA 60/40 što se može pripisati povećanom udjelu termoplastičnog škroba. Za razliku od sorte SL 13-25, kod sorte Scala nije uočen jasan trend smanjenja propusnosti vodene pare s povećanjem udjela limunske kiseline u mješavinama. Naime, pri dodavanju do 5 mas. % limunske kiseline dolazi do smanjenja propusnosti vodene pare, što se može pripisati djelomičnoj esterifikaciji između hidroksilnih skupina škroba i karboksilnih skupina limunske kiseline. Ova reakcija rezultira umrežavanjem koje smanjuje slobodni volumen i mobilnost lanaca, čime se poboljšavaju barijerna svojstva materijala. Međutim, pri daljnjem povećanju udjela limunske kiseline na 10 i 20 mas. % dolazi do porasta propusnosti vodene pare. Ovaj fenomen može se objasniti viškom slobodne limunske kiseline koja ne sudjeluje u umrežavanju, već djeluje kao plastifikator, povećavajući gibljivost lanaca i slobodni volumen unutar matrice. Osim toga, visoke koncentracije limunske kiseline mogu katalizirati hidrolizu glikozidnih veza u škrobu, što dovodi do smanjenja molekularne mase i stvaranja manje kompaktne strukture, povećavajući time propusnost. Rezultati ukazuju na optimalnu koncentraciju limunske kiseline (oko 5 mas. %) kod sorte Scala koja poboljšava barijerna svojstva putem umrežavanja, dok veće koncentracije mogu imati suprotan učinak zbog plastifikacije i potencijalne razgradnje matrice.

5.18. APSORPCIJA VODE

Škrob ima veliki nedostatak jer je vrlo osjetljiv na vodu zbog svog hidrofilnog svojstva. Materijali izrađeni od čistog TPS-a jako bubre u prisutnosti vode, što uzrokuje njihov brzi raspad (Očelić Bulatović i sur., 2018). Istraživana je apsorpcija vode u materijalima različitog sastava TPS/PLA uz dodatak 5, 10 i 20 mas. % limunske kiseline tijekom šest dana na sobnoj temperaturi, uz vaganje svakih 24 sata. Uzorci TPS_SL 13-25, TPS_SL 13-25_5 % LK, TPS_SL 13-25_10 % LK i TPS_SL 13-25_20 % LK raspali su se već prvog dana, što je onemogućilo daljnje praćenje mase. Ispitivanje apsorpcije vode u termoplastičnom škrobu (TPS) pokazalo je da se proces odvija brzo, unutar deset sati, zbog hidrofilne prirode škroba. Škrob sadrži hidroksilne skupine koje lako formiraju vodikove veze s molekulama vode, što

rezultira brzim upijanjem vode i posljedičnim bubrenjem materijala. Ova svojstva čine TPS osjetljivim na vlagu i ograničavaju njegovu primjenu u vlažnim uvjetima. Dodavanje limunske kiseline u TPS smanjuje apsorpciju vode stvaranjem esterskih veza između karboksilnih skupina limunske kiseline i hidroksilnih skupina škroba, čime se formira umrežena struktura koja je manje propusna za vodu. Kemijska modifikacija limunskom kiselinom povećava hidrofobnost materijala i smanjuje njegovu sposobnost upijanja vode, što je potvrđeno smanjenjem stope apsorpcije vode u modificiranim uzorcima. Zbog toga je za ove uzorke apsorpcija vode praćena samo tijekom prvih 10 sati. Rezultati apsorpcije vode na ispitivane materijale su prikazani grafički na **Slikama 100-103**. Iz rezultata je vidljivo da dodatkom limunske kiseline dolazi do smanjenja apsorpcije vode tijekom 10 h ispitivanja dok nema veće razlike između apsorpcije vode za uzorke TPS_SL 13-25_5 % LK, TPS_SL 13-25_10 % LK i TPS_SL 13-25_20 % LK. Dodatkom limunske kiseline smanjuje se topljivost uzoraka u vodi jer limunska kiselina djeluje kao barijera, smanjujući difuziju vode u uzorke. Niža vrijednost apsorpcije vode TPS-a s dodatkom limunske kiseline može se povezati s promjenom u molekulskoj strukturi škroba. U škrobu se stvara mreža poprečnih veza molekula kada se hidroksilna skupina (-OH) zamijeni s karboksilnom skupinom (FTIR analiza), koje inhibiraju apsorpciju vode, jer su te skupine manje hidrofilne u odnosu na -OH skupinu. Navedeni rezultati su u slaganju s rezultatima Tawakaltu-a i sur. (2015), koji su ispitivali utjecaj octene kiseline kao i limunske kiseline kao modifikatora TPS-a na apsorpciju vode. Nadalje, isti zaključci dobiveni su i u radovima Khan i sur. (2014) i Abbasi-a (2012), koji su dobili niže vrijednosti apsorpcije vode modifikacijom kukuruznog škroba i škroba iz tapioke. Na **Slikama 101-104** prikazani su podaci apsorpcije vode kroz 6 dana za čisti PLA, kao i mješavine TPS/PLA različitog sastava s i bez limunske kiseline. Iz grafičkog prikaza vidljivo je kako najmanje vrijednosti apsorpcije vode ima uzorak PLA.

Kod svih ispitivanih uzoraka vidljiv je stalni porast apsorpcije vode tijekom 6 dana ispitivanja. Kod ispitivanih mješavina vidljiva je najveća postignuta vrijednost apsorpcije vode kod polimerne mješavine TPS/PLA 60/40. Apsorpcija vode u polimernim mješavinama ovisna je o težoj, hidrofilnoj komponenti (TPS u ovom slučaju), udjelu hidrofobnog polimera (PLA), termodinamičkoj interakcijskoj energiji između TPS-a i PLA te difuzijskom koeficijentu. Dodatkom limunske kiseline u polimerne mješavine vidljiv je negativan utjecaj na apsorpciju vode ispitivanih mješavina tj. s porastom udjela limunske kiseline opada apsorpcija vode. Također s povećanjem udjela PLA u polimernim mješavinama vidljiv je trend smanjenja apsorpcije vode, bez obzira na udio limunske kiseline. Takvi rezultati su i očekivani s obzirom

na hidrofobni karakter PLA i hidrofilni karakter TPS-a. Pri manjem udjelu TPS-a, TPS djeluje kao punilo u kontinuiranoj matrici PLA. PLA tvori vrlo dobru kontinuiranu fazu koja onemogućuje TPS-u znatnu apsorpciju vode. Porastom TPS-a, PLA postaje diskontinuirana faza, raste broj šupljina unutar takve mješavine kroz koje vode lakše i brže prolazi te biva apsorbirana TPS-om, odnosno dolazi do porasta apsorpcije vode (Ocelić Bulatović i sur., 2018).

Uzorci TPS_Scala, TPS_Scala_5 % LK, TPS_Scala_10 % LK i TPS_Scala_20 % LK su se raspali već nakon prvog dana mjerenja promjene mase, što je onemogućilo daljnje praćenje mase, kao što je dobiveno i za sortu TPS_SL 13-25. Stoga su za uzorke čistog TPS-a kao i modificirane TPS_Scala_5 % LK, TPS_Scala_10 % LK i TPS_Scala_20 % LK praćene apsorpcije vode tijekom 10 sati. Rezultati apsorpcije vode su prikazani grafički na **Slikama 104-107**. Na **Slici 104** grafički je prikazan utjecaj limunske kiseline odnosno modifikacije TPS-a na apsorpciju vode koja se pratila tijekom 10 sati. Iz rezultata vidljivo je da modifikacijom TPS-a limunskom kiselinom dolazi do smanjenja apsorpcije vode tijekom 10 h ispitivanja. Vidljivo je značajno smanjenje apsorpcije modifikacijom TPS-a limunskom kiselinom, dok nema veće razlike između apsorpcije vode za uzorke TPS_Scala_5 % LK, TPS_Scala_10 % LK i TPS_Scala_20 % LK. Na **Slikama 105-107** prikazani su podaci apsorpcije vode kroz 6 dana za čisti PLA kao i mješavine TPS/PLA različitog sastava s i bez limunske kiseline. Iz grafičkog prikaza vidljivo je kako najmanje vrijednosti apsorpcije vode ima uzorak PLA, što je i očekivano zbog njegovog hidrofobnog karaktera (Ocelić Bulatović i sur., 2018). Kao i kod sorte SL 13-25 vidljiv je stalni porast apsorpcije vode tijekom 6 dana ispitivanja. Također, kao i kod prethodne sorte, vidljivo je da povećanjem udjela TPS-a raste apsorpcija vode u svim TPS/PLA mješavinama, što je i očekivano obzirom na izraženi hidrofilni karakter TPS-a. Kao i kod sorte SL 13-25, dodatak limunske uzrokovao je smanjenje apsorpcije vode ispitivanih mješavina tj. s porastom udjela limunske kiseline opada apsorpcija vode. Također kao i u prethodnom slučaju, s povećanjem udjela PLA u polimernim mješavinama došlo je do smanjenja apsorpcije vode, bez obzira na udio limunske kiseline.

5.19. BIORAZGRADIVOST MATERIJALA

Tijekom 56 dana procesa, sve polimerne mješavine kao i čiste komponente podvrgnute su biorazgradnji. Kako je vidljivo na **Slici 108** TPS i TPS s dodatkom limunske kiseline su se potpuno razgradili tijekom sedam dana biorazgradnje, dok se uzorak čistog PLA nije uopće razgradio. Na **Slici 112** prikazani su uzorci sorte SL-13-25 prije i nakon sedam dana biorazgradnje. Nakon procesa

biorazgradnje na uzorcima se formirao biofilm plijesni (**Slika 114**) i bakterija, što ukazuje na potpuno narušenu strukturu TPS-a i TPS-s dodatkom limunske kiseline.

Slika 113a prikazuje uzorak TPS_SL 13-25/PLA 60:40, dok je na **Slici 113b** prikazana mikrografija istog gdje se uočavaju šupljine nastale razgradnjom TPS-a koje olakšavaju pristup mikroorganizmima i time potiču biorazgradnju drugih komponenti u polimernoj mješavini (Karamanlioglu i Robson, 2013). Na **Slici 112** vidljivo je da s povećanjem udjela TPS-a u polimernoj mješavini dolazi do veće promjene mase u odnosu na polimerne mješavine s manjim udjelom TPS-a. Naime, mikroorganizmima je amorfna struktura dostupnija od kristalne, što omogućava bržu biorazgradnju u amorfnom dijelu. S druge strane, polimerne mješavine s većim udjelom PLA imaju manju promjenu mase, zbog veće kristaličnosti PLA, što smanjuje amorfne regije kako je uočeno na SEM mikrografijama (**Slika 75e**) (Weir i sur., 2024; Olewnik-Kruszkowska i sur., 2020).

Dodatak limunske kiseline nije značajno utjecao na proces biorazgradnje uzoraka mješavina sorte SL 13-25 u ispitivanim omjerima (**Slike 108-111**), pri čemu je dodatak limunske kiseline u svim ispitivanim omjerima uglavnom uzrokovao manji postotak biorazgradnje u odnosu na uzorke bez limunske kiseline, što znači da dodatak limunske kiseline u navedenom omjeru pridonosi sporijoj biorazgradnji. To se može objasniti višestrukim mehanizmima. Prvo, limunska kiselina može djelovati kao plastifikator i sredstvo za umrežavanje, stvarajući esterske veze s hidroksilnim skupinama škroba, čime se smanjuje dostupnost hidrofilnih mjesta za apsorpciju vlage i posljedično otežava pristup mikroorganizmima. Drugo, prisutnost karboksilnih skupina limunske kiseline može smanjiti pH okoliša u neposrednoj blizini polimernih mješavina, stvarajući kiselije uvjete koji mogu inhibirati aktivnost određenih mikroorganizama odgovornih za razgradnju. Treće, smanjena sposobnost uzoraka za bubrenje zbog prisutnosti limunske kiseline može dodatno ograničiti pristup vode i mikroorganizama unutarnjim slojevima materijala, čime se usporava ukupna biorazgradnja.

Tijekom 56 dana procesa, sve polimerne mješavine sorte Scala kao i čiste komponente podvrgnute su biorazgradnji. Kako je vidljivo na **Slici 118** TPS i TPS s dodatkom limunske kiseline od 10 mas. % su se potpuno razgradili tijekom 56 dana biorazgradnje. Škrob s dodatkom 20 mas. % limunske kiseline se razgradio nakon 42 dana, dok se škrob s dodatkom limunske kiseline od 5 mas. % se razgradio 61 % kroz 56 dana biorazgradnje.

Na **Slici 122** prikazan je uzorak termoplastičnog škroba sorte Scala tijekom procesa biorazgradnje. Uočena heterogenost u distribuciji poroznosti upućuje na neujednačenu razgradnju unutar materijala, što se može pripisati razlikama u apsorpciji vode i enzimatskoj

aktivnosti u pojedinim regijama. Posebno izražena razlika u stupnju razgradnje između pojedinih područja može biti posljedica lokalnih varijacija u omjeru amiloze i amilopektina – komponenata škroba koje se različito ponašaju u vodenom mediju. Amiloza, s linearnom strukturom, općenito je sklonija stvaranju čvrstih gelova i sporije se razgrađuje, dok amilopektin, s razgranatom strukturom, omogućava bržu hidrataciju i enzimatski je dostupniji.

Nadalje, razlike u stupnju želatinizacije tijekom procesa obrade mogu dodatno doprinijeti uočenim razlikama u mikrostrukтури uzorka. Nepotpuno želatinizirane regije imaju manju sposobnost vezanja vode, što otežava aktivnost mikroorganizama i posljedično usporava lokalnu biorazgradnju. Ovi rezultati naglašavaju važnost kontrole procesa ekstruzije i formulacije sirovina pri izradi termoplastičnih škrobnih materijala za primjene u biorazgradivim sustavima.

Slike 119, 120 i 121 prikazuju biorazgradivost uzoraka polimernih mješavina TPS_Scala/PLA. Sve polimerne mješavine 60/40 bez obzira na udio limunske kiseline su se razgradile na 56 dan, dok je polimerna mješavina bez limunske kiseline se razgradila 68 %, iz čega se uočava da dodatak limunske kiseline pozitivno utječe na biorazgradnju (**Slika 119**). U polimernim mješavinama s 50 i 60 % PLA, utjecaj limunske kiseline na biorazgradnju nije bio toliko izražen. Kod polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 50/50 s 10 % limunske kiseline potpuna biorazgradnja je nastupila 42. dan, a kod polimerne mješavine bez dodatka limunske kiseline i s dodatkom 20 % limunske kiseline je nastupila 52. dan. Polimerna mješavina s dodatkom od 5 % limunske kiseline se razgradila 58 %. Sličan efekt biorazgradnje bio je i kod polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 40/60, gdje su se polimerne mješavine bez limunske kiseline i s dodatkom limunske kiseline od 20 % potpuno razgradile 56. dan. No za razliku od polimernih mješavina TPS_Scala/PLA 50/50, mješavina s dodatkom od 10 % limunske kiseline se razgradila 42. dan, a ona s 5 % limunske kiseline se nije u potpunosti razgradila (58%) kroz 56 dana biorazgradnje. **Slika 123** prikazuje TPS_Scala_20 % LK/PLA 50/50, snimljena 28. dan biorazgradnje svjetlosnim mikroskopom, gdje se jasno uočava plijesan što ukazuje na potpuno narušenu strukturu TPS-s dodatkom limunske kiseline.

Mikroskopska analiza termoplastičnog škroba (TPS) sorte Scala u različitim omjerima s i bez dodatka limunske kiseline tijekom biorazgradnje otkriva značajne strukturne promjene tijekom vremena (**Slike 124 i 125**). Progresivna razgradnja polimernih mješavina, posebno u kombinaciji s limunskom kiselinom, pokazuje utjecaj sastava polimernih mješavina na proces razgradnje. U početnoj fazi, prije biorazgradnje, površina TPS_Scala_5 % LK izgleda kompaktno i relativno jednolično (**Slika 124**). Međutim, na 7. dan očit su jasni znakovi

površinske erozije i prisutnosti mikroorganizama, 14. dan vidljivo je daljnje propadanje, s povećanom fragmentacijom i hrapavošću površine, kao i pojava plijesni kod uzorka TPS_Scala_10 % LK/PLA 50/50, što ukazuje na ubranu razgradnju polimerne matrice (**Slika 124**). Ovaj trend se nastavlja u uzorcima od 28 dana, gdje se može uočiti opsežna dezintegracija i gubitak strukturalnog integriteta. Nakon 42 dana, proces razgradnje je dobro uznapredovao, što se vidi na visoko poroznim i napuknutim površinama (**Slika 125**).

Tijekom 56 dana kod uzorka čistog PLA nije došlo do biorazgradnje, odnosno narušavanja strukture niti stvaranja biofilma (**Slika 126**). Na **Slici 127** vidljivo je da površina čistog PLA izgleda jednolično i ne pokazuje znakove potencijalne biorazgradnje. Slični rezultati su dobiveni u istraživanju Platneiksa i sur. (2020).

6. ZAKLJUČCI

Slijedom rezultata dobivenih u ovom doktorskom radu može se zaključiti sljedeće:

- Na osnovu kemijskog sastava ispitivanih sorti krumpira može se zaključiti kako su sve sorte prikladne za proizvodnju škroba.
- Iz osnovnog kemijskog sastava izoliranih krumpirovih škrobova može se zaključiti kako su uzorci zadovoljavajuće čistoće, što potvrđuju i rezultati analize boje (izrazito bijela boja).
- Kapacitet bubrenja i indeks topljivosti u vodi značajno ovisi o temperaturi, ali i o sorti krumpira iz kojeg je izoliran škrob. Rezultati pokazuju da modificirani škrobni citrati, osobito pri višim udjelima limunske kiseline, imaju niži kapacitet bubrenja, ali veću topljivost u usporedbi s prirodnim škrobom.
- Bistroća škrobnih pasti različita je za pojedine škrobove izolirane iz različitih sorti, ali uvelike ovisi o udjelu dodataka limunske kiseline u škrobnim citratima, pri čemu je primijećeno da viši udjeli limunske kiseline povećavaju bistroću škrobnih citrata.
- Čvrstoća i adhezija škrobnog gela ovise o strukturi škrobnih molekula i dodatku limunske kiseline, pri čemu viši udjeli limunske kiseline povećavaju čvrstoću gela, ali smanjuju njegovu ljepljivost i silu pucanja. Razlike među sortama ukazuju na važnost sastava i udjela funkcionalnih komponenti škroba za teksturalna svojstva gelova.
- Škrobni citrati pokazuju više temperature želatinizacije i retrogradacije u odnosu na prirodni škrob, pri čemu povećanje udjela limunske kiseline dovodi do suptilnih promjena navedenih parametara, što omogućuje finu modulaciju funkcionalnih svojstava i toplinskog ponašanja materijala.
- Reološka svojstva škrobnih pasti ovise o sorti i strukturi škroba, pri čemu je škrob sorte Saprodi pokazao najveću viskoznost i čvrstoću, dok je dodatak limunske kiseline značajno smanjio viskoznost, granicu tečenja i plastični viskozitet škrobnih citrata, omogućujući lakši tok i prilagodbu tehnološkim zahtjevima.
- Indeks tečenja taline ovisi o udjelu PLA i dodatku limunske kiseline, pri čemu viši udjeli PLA povećavaju tečnost mješavina, dok učinak limunske kiseline varira ovisno o sorti škroba i omjeru komponenata. Uočene razlike među sortama Scala i SL 13-25 potvrđuju da izbor sirovine uz dodatak reaktivnih modifikatora poput limunske kiseline, značajno utječe na reološko ponašanje biorazgradivih polimernih mješavina. FTIR-ATR spektroskopija potvrdila je nastanak esterskih veza u ispitivanim biorazgradivim polimernim mješavinama TPS/PLA, nastalih reakcijom limunske kiseline s -OH

- skupinom iz škroba. Nastali kemijski vezani sustavi ukazuju na djelomičnu umreženost škrobne faze, što doprinosi modifikaciji strukturnih i funkcionalnih svojstava materijala.
- SEM mikrofotografije ukazuju na slabu adheziju između polilaktida i termoplastičnog škroba, no dodatak 5 mas. % limunske kiseline poboljšava mješljivost i homogenost mješavine.
 - DSC analiza pokazala je da dodatak amorfnog termoplastičnog škroba i limunske kiseline utječe na toplinsku i kristalnu strukturu PLA matrice. Uočeno sniženje T_g , T_{cc} i T_m , uz istovremeno povećanje stupnja kristalnosti, ukazuje na poboljšanu segmentnu pokretljivost polimernih lanaca i izražen nukleacijski učinak TPS-a. Promjenjivi udjeli limunske kiseline uzrokuju diferencirane učinke na kristalnost i toplinsku stabilnost sustava, što se može pripisati promjenama u međufaznim interakcijama i stupnju homogenosti mješavine.
 - Rezultati termogravimetrijske analize pokazuju da toplinska stabilnost biorazgradivih polimernih mješavina značajno ovisi o sastavu, o udjelu PLA, termoplastičnog škroba i limunske kiseline. Veći udio PLA kao i dodatak limunske kiseline rezultiraju poboljšanom toplinskom stabilnosti materijala. Dodaci poput glicerola i limunske kiseline smanjuju osjetljivost materijala na vlagu te doprinose ubrzanoj razgradnji kroz smanjenje kristalnosti polimernih lanaca. Toplinska razgradnja mješavina odvija se u više faza, pri čemu broj i intenzitet pojedinih faza izravno ovise o kemijskom sastavu mješavine, što ukazuje na složenost mehanizama razgradnje i važnost optimizacije formulacije za specifične primjene.
 - Mehanička svojstva polimernih mješavina ovise o udjelima komponenti i dodatku limunske kiseline, pri čemu mješavine s većim udjelom PLA i dodatkom limunske kiseline pokazuju bolju kombinaciju čvrstoće i fleksibilnosti. Limunska kiselina također poboljšava mehanička svojstva povećanjem prekidnog istezanja i smanjenjem krutosti, uz bolju adheziju i homogenu raspodjelu komponenata.
 - Propusnost vodene pare polimernih mješavina ovisi o udjelima PLA, termoplastičnog škroba i limunske kiseline, pri čemu povećani udio PLA poboljšava barijerna svojstva, s obzirom na njegovu kristaliničnu strukturu i hidrofnu prirodu što rezultira smanjenjem propusnosti vodene pare. Dodavanje limunske kiseline, koja djeluje kao plastifikator i sredstvo za umrežavanje, može imati dvojak učinak: u manjim koncentracijama može poboljšati kompatibilnost između PLA i TPS-a, dok pretjerani udio, osobito kod osjetljivijih sorti poput Scala, može kompromitirati barijerna svojstva zbog narušene mikrostrukture matrice. Propusnost vodene pare raste s povećanjem

udjela TPS-a u polimernim mješavinama zbog njegove hidrofilne prirode i amorfne strukture.

- Apsorpcija vode u polimernim mješavinama značajno ovisi o udjelu TPS-a i PLA, pri čemu veći udio PLA i dodatak limunske kiseline smanjuju apsorpciju vode zbog hidrofobnog karaktera PLA i smanjene topljivosti modificiranog škroba. Modifikacija limunskom kiselinom stvara mrežu manje hidrofilnih veza unutar TPS-a, čime se smanjuje osjetljivost materijala na vlagu i poboljšava njegova stabilnost.
- Rezultati za biorazgradivost materijala pokazuju da dodatak limunske kiseline u različitim udjelima može imati značajan, ali i promjenjiv utjecaj na biorazgradnju termoplastičnog škroba i njegovih mješavina s PLA, pri čemu su TPS i njegove mješavine s dodatkom limunske kiseline pokazale veću sklonost razgradnji u usporedbi s čistim PLA, koji se nije razgradio ni nakon 56 dana.

Istraživanje je naglasilo važnost upotrebe biorazgradivih polimernih mješavina, posebice onih koje sadrže termoplastični škrob i polikamid, kao održive alternative konvencionalnoj plastici u ambalažnoj industriji. Istraživani materijali predstavljaju novu generaciju ekološki prihvatljivih opcija, ističući se bržom razgradnjom i ekonomičnošću. Njihova primjena pomaže u smanjenju štetnog utjecaja plastike na okoliš, osobito u ambalažnoj industriji. Međutim, unatoč njihovoj kompatibilnosti s biološkim ciklusima razgradnje, komercijalna primjena i dalje je ograničena tehničkim izazovima i nedovoljno razvijenom infrastrukturom za gospodarenje biorazgradivim materijalima. Stoga su nužna daljnja interdisciplinarna istraživanja usmjerena na optimizaciju svojstava materijala, kvantifikaciju ugljičnog otiska te detaljnu analizu životnog ciklusa (LCA), kako bi se osigurala znanstveno utemeljena i praktično primjenjiva rješenja u kontekstu kružnog gospodarstva.

7. LITERATURA

- Abbasi Z: Water Resistance, Weight Loss and Enzymatic Degradation of Blends Starch/Polyvinyl Alcohol Containing SiO₂ Nanoparticle. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 264, 2012.
- Adewale P, Yancheshmeh MS, Lam E: Starch modification for non-food, industrial applications: Market intelligence and critical review. *Carbohydrate Polymers*, 119590, 2022.
- Akrami M, Ghasemi I, Azizi H, Karrabi M, Seyedabadi M: A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. *Carbohydrate Polymers*, 144, 254-262, 2016.
- Alcázar-Alay SC, Meireles MAA: Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology*, 35 (2), 215–236, 2015.
- Alvani K, Qi X, Tester RF, Snape CE: Physico-chemical properties of potato starches. *Food Chemistry*, 125, 958–965, 2011.
- Ambigaipalan P, Hoover R, Donner E, Liu Q, Jaiswal S, Chibbar R, Seetharaman K: Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organization and their physicochemical properties. *Food Research International*, 44 (9), 2962-2974, 2011.
- ASTM D 5338-98: *Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- Auras R, Harte B, Selke S: An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4, 835-86, 2004.
- Auras RA, Lim LT, Selke S E, Tsuji H: Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications., Wiley-Blackwell, *John Wiley and Sons*. Inc, 2011.
- Averous L, Boquillon N: Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate polymers*, 56(2), 111-122, 2004.
- Ayu RS, Khalina A, Harmaen AS, Zaman K, Jawaid M, Lee CH: Effect of Modified Tapioca Starch on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PBS Blends for Food Packaging. *Polymers*, 10, 1187, 2018.
- Babić J: Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda“ Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, 2011.
- Babić J: Utjecaj acetiliranja i dodataka na reološka i termofizikalna svojstva škroba kukuruza i tapioke. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2007.
- Baldev R, Sankark U, Siddaramaiah K: Low Density Polyethylene Starch Blend Films for Food Packaging Applications. *Advances in Polymer Technology*, 23, 32-45, 2004.
- Barić G: Biorazgradljivi polimerni materijali. *Polimeri*, 25, 142-144, 2004.
- Bhandari PN, Singhal RS, Kale DD: Effect of succinylation on the rheological profile of starch pastes. *Carbohydrate Polymers*, 47 (4), 365-371, 2002.
- Bota J, Vukoje M, Brozović M, Hrnjak-Murčić Z: Reduced water permeability of biodegradable PCL nanocomposite coated paperboard packaging. *Chemical Engineering Journal*, 31, 417-424, 2017.

- Bou-Francis A, Piercey M, Al-Qatami O, Mazzanti G, Khattab R, Ghanem A: Polycaprolactone Blends for Fracture Fixation in Low Load-bearing Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 48940, 2020.
- Brown CR: Outcrossing rate in cultivated autotetraploid potato. *American Journal of Potato Research*, 70, 363, 1993.
- Buleon A, Colonna P, Planchot V, Ball S: Starch granule: structure and biosynthesis. *International Journal Biological Macromolecules*. 23, 85-112, 1998.
- Butt NA, Ali TM, Hasnain A: Rheological characterization of cold water soluble rice (*Oryza sativa*) starch lactates and citrates prepared via alcoholic-alkaline method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 558–568, 2019.
- Castro JM, Montalbán MG, Domene-López D, Martín-Gullón I, García-Quesada JC: Study of the Plasticization Effect of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate in TPS/PVA Biodegradable Blends Produced by Melt-Mixing. *Polymers*, 15, 1788, 2023.
- Chabrat E, Abdillahi H, Rouilly A, Rigal L: Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blend: Thermal, mechanical and morphological properties, *Industrial Crops and Products*, 37, 238-246, 2012.
- Chamberlain EK, Rao MA: Rheological properties of acid converted waxy maize starches in water and 90 % DMSO/10 % water. *Carbohydrate Polymers*, 40, 251-260, 1999.
- Chi Y, Maitland E, Pascall MA: The effect of citric acid concentrations on the mechanical, thermal, and structural properties of starch edible films. *International Journal of Food Science and Technology*, 59, 1801-1813, 2024.
- Chung HY, Lim HS, Lim ST: Effect of partial gelatinization and retrogradation on the enzymatic digestion of waxy rice starch. *Journal of Cereal Science*, 43, 353-359, 2006.
- Craig SAS, Maningat CC, Seib PA, Hoseney RC: Starch Paste Clarity. *American Association of Cereal Chemists*, 66, 173-182, 1989.
- Cui SW: *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications (1st ed.)*. CRC Press, Boca Raton, SAD, 2005.
- Dammak M, Fourati Y, Tarrés Q, Delgado-Aguilar M, Mutjé P, Boufi S: Blends of PBAT with Plasticized Starch for Packaging Applications: Mechanical Properties, Rheological Behaviour and Biodegradability. *Industrial Crops and Products*, 144, 112061, 2020.
- Denyer K, Johnson P, Zeeman S, Smith AM: The control of amylose synthesis. *Journal Plant Physiology*, 158, 479-487, 2001.
- Din Z, Xiong H, Fei P: Physical and chemical modification of starches: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57 (12), 2691-2705, 2017.
- Djaman K, Koudahe K, Koubodana HD, Saibou A, Essah S: Tillage practices in potato (*Solanum tuberosum* L.) production: a review. *American Journal of Potato Research*, 99 (1), 1-12, 2022.
- Farhat IA, Blanshard JM, Deschamps M, Mitchell JR: Effect of sugars on retrogradation of waxy maize starch-sugar extrudates. *Cereal Chemistry*, 77, 202-208, 2000.
- Farhat IA, Blanshard JMV, Mitchell JR: The retrogradation of waxy maize starch extrudates: Effect of storage temperature and water content. *Biopolymers*, 53, 411-422, 2000.

- Ferrarezi MMF, Taipina M de O, da Silva LCE, Goncalves M do C: Poly(ethylene glycol) as a compatibilizer for poly(lactic acid)/thermoplastic starch blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 151-159, 2013.
- Fonseca-García A, Osorio BH, Aguirre-Loredo RY, Calambas HL, Caicedo C: Miscibility study of thermoplastic starch/polylactic acid blends: Thermal and superficial properties. *Carbohydrate Polymers*, 293, 119744, 2022.
- Gajdosova V, Strachota B, Strachota A, Michalkova D, Krejcikova S, Fulin P, Nyc O, Brinek A, Zemek M, Slouf M: Biodegradable Thermoplastic Starch/Polycaprolactone Blends with Co-Continuous Morphology Suitable for Local Release of Antibiotics. *Materials*, 15, 1101, 2022.
- Garlotta D: A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63-84, 2001.
- Geyer R, Jambeck JR, Law KL: Production, use, and fate of all plastic ever made. *Science Advances*, 3, 25-29, 2017.
- Glavcheva Laleval Z, Kerekov S, Pavlov D, Glavchev I: Obtaining of Modifiers for Reduced Friction by Esterification of Waste Glycerol from Biodiesel Production and Sylfat. *Chemical Science*, 3, 1-6, 2015.
- Goffart JP, Haverkort A, Storey M, Haase N, Martin M, Lebrun P, Demeulemeester K: Potato Production in Northwestern Europe (Germany, France, the Netherlands, United Kingdom, Belgium): Characteristics, Issues, Challenges and Opportunities. *Potato Research*, 65 (3), 503-547, 2022.
- Golachowski A, Drozd W, Golachowska M, Kapelko-Zeberska M, Raszewski B: Production and Properties of Starch Citrates-Current Research. *Foods*, 18, 1311, 2020.
- Govorčin Bajić E: Polimerne mješavine. *Skripta za studente*. Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- Grgić I, Ačkar Đ, Barišić V, Vlanić M, Knežević N, Medverec Knežević Z: Nonthermal methods for starch modification - A review. *Journal of food processing and preservation*, 43 (12), e14242, 2019.
- Grgić I: Primjena visokonaponskog električnog pražnjenja i kemijskih postupaka pri modificiranju škrobova. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2020.
- Grommers HE, Krikken J, Bos BH, van der Krogt DA: Comparison of small hydrocyclones based on total process costs. *Minerals Engineering*, 17(5), 581-589, 2004.
- Grommers HE, van der Krogt DA: Potato starch: production, modifications and uses. In: *Starch – Chemistry and Technology (3rd Edition)* (Be Miller J, Whistler R, Eds.). Academic Press, New York, USA, 511-539, 2009.
- Gryszkin A, Grec M, Ačkar Đ, Zięba T, Jozinović A, Šubarić D, Miličević B, Blažić M, Babić J: Phosphorylation of Maize Starch Enhanced with High-Voltage Electrical Discharge (HVED) Instead of Thermal Treatment. *Polymers*, 13, 3231, 2021.
- Gryszkin A, Zięba T, Kapelko M, Buczek A: Effect of thermal modifications of potato starch on its selected properties. *Food Hydrocolloids*, 40, 122-127, 2014.

- Gulati A, Wardhan H, Sharma P: Tomato, Onion and Potato (TOP) value chains. In: *Agricultural Value Chains in India: Ensuring Competitiveness, Inclusiveness, Sustainability, Scalability, and Improved Finance* (Gulati A, Ganguly K, Wardhan H, Eds.). Springer, Singapore, 33-97, 2022.
- Guzmán M, Murillo E: Funcionalización de polietileno de baja densidad con anhídrido maleico en estado fundido. *Polímeros*, 24, 162-169, 2014.
- Hedayati S, Niakousari M: Microstructure, pasting and textural properties of wheat starch-corn starch citrate composites. *Food Hydrocolloids*, 81, 1-5, 2018.
- Herceg K: Utjecaj visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja na acetiliranje nativnog krumpirovog škroba. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2020.
- Hernandez-Jaimes C, Vernon-Carter EJ, Labato-Calleros C, Bello-Perez LA, Alvarez-Ramirez J: An electrochemical approach for citric acid treatment of corn starch granules. *Starch Stärke*, 68, 558-567, 2016.
- Hoover R: Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 45, 253-267, 2001.
<https://www.pharmacy180.com/article/starch-116/> (pristupljeno 10.01.2025.)
- Huang J, Wang Z, Fan L, Ma S: A review of wheat starch analyses: Methods, techniques, structure and function. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022.
- Ibrahim N, Ab Wahab MK, Ngoc Uylan D, Ismail H: Physical and Degradation Properties of Polylactic Acid and Thermoplastic Starch Blends – Effect of Citric Acid Treatment on Starch Structures. *BioResources*, 12, 3076-3087, 2017.
- Ismail H, Othoman N, Kahar AWM: Morphology and tensile properties of high-density polyethylene/natural rubber/thermoplastic tapioca starch blends: The effect of citric acid-modified tapioca starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 768-775, 2012.
- ISO 14855-2: *Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions - method by analysis of evolved carbon dioxide. Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory scale test (under development)*, ISO/TC61/SC5. International Organization for Standardization, Geneva 2006.
- ISO 527-1:2019: *Plastics Determination of Tensile Properties Part 1: General principles*. International Organisation for Standardisation: Geneva, Switzerland, 2019.
- Ivanič F, Kováčová M, Chodák I: The effect of plasticizer selection on properties of blends poly(butylene adipate-co-terephthalate) with thermoplastic starch. *European Polymer Journal*, 116, 99-105, 2019.
- Iyengar R, McEvily AJ: Anti-browning agents: alternatives to the use of sulfites in foods. *Trends in Food Science and Technology*, 3, 60-64, 1992.
- Jayarathna S, Andersson M, Andersson R: Recent advances in starch-based blends and composites for bioplastics applications. *Polymers*, 14, 4557, 2022.
- Jiménez-Hernández J, Salazar-Montoya JA, Ramos-Ramírez EG: Physical, chemical and microscopic characterization of a new starch from chayote (*Sechium edule*) tuber and its comparison with potato and maize starches. *Carbohydrate Polymers*, 68, 679-686, 2007.

- K-AMYL 06/18: *Amylose/amylopectin assay procedure for the measurement of the amylose and amylopectin contents of starch*. Megazyme, Ireland, 2018.
- Karamanlioglu M, Robson GD: The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2063-2071, 2013.
- Karim AA, Toon LC, Lee VPL, Ong WY, Fazilah A, Noda T: Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. *Journal of Food Science*, 72, 132-138, 2007.
- Kaur L, Singh N, Sodhi NS: Some properties of potatoes and their starches II. Morphological, thermal and rheological properties of starches. *Food Chemistry*, 79, 183-192, 2002.
- Ke T, Sun X: Physical Properties of Poly(Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios. *Cereal Chemistry Journal*, 77, 761-768, 2000.
- Kent NL, Evers AD: *Kent's technology of cereals: an introduction for students of food science and agriculture*. Elsevier, 1994.
- Khan KH, Ali TM, Hasnain A: Effect of chemical modifications on the functional and rheological properties of potato (*Solanum tuberosum*) Starches. *Journal of Animal and Plant Sciences*, 24(2), 550-555, 2014.
- Kiessling T, Hinzmann M, Mederak L, Dittmann S, Brennecke D, Böhm-Beck M, Thiel M: What potential does the EU Single-Use Plastics Directive have for reducing plastic pollution at coastlines and riversides? An evaluation based on citizen science data. *Waste Management*, 164, 106-118, 2023.
- Kovač M, Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ, Amidžić Klarić D, Klarić I, Jozinović A: Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda iz proizvodnje krumpirovog škroba. U: *Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije - Knjiga 4*. (Šubarić D, Jozinović A, Panjićko M, ur.). Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 159-183, 2022.
- Kumar M, Mohanty S, Nayak SK, Parvaiz MR: Effect of glycidylmethacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource Technology*, 101, 8406-8415, 2010.
- Lauer MK, Smith RC: Recent advances in starch-based films toward food packaging applications: Physicochemical, mechanical, and functional properties. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19, 3031-3083, 2020.
- Leja K, Lewandowicz G, Polymer biodegradation and biodegradable polymers - a Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19, 255-266, 2010.
- Li D, Luo C, Zhou J, Dong L, Chen Y, Liu G, Qiao S: The role of the interface of PLA with thermoplastic starch in the nonisothermal crystallization behavior of PLA in PLA/Thermoplastic Starch/SiO₂ Composites. *Polymers*, 15, 1579, 2023.
- Linden G, Lorient G: *New ingredients in food processing*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2000.
- Liu D, Qi ZG, Zhang Y, Xu J, Guo BH: Poly(butylene succinate) (PBS)/ionic liquid plasticized starch blends: Preparation, characterization, and properties. *Starch-Stärke*, 67, 802-809, 2015.

- Liu Q, Thompson DB: Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy-type maize starches. *Carbohydrate Research*, 314, 221-235, 1998.
- Lovera M, Pérez E, Laurentin A: Digestibility of starches isolated from stem and root tubers of arracacha, cassava, cush-cush yam, potato and taro. *Carbohydrate Polymers*, 176, 50-55, 2017.
- Mandić L, Turković A: Utjecaj kompatibilizatora na primjenska svojstva biorazgradljivih PE-LD/TPS mješavina. *Rad za rektorovu nagradu*. Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018.
- Martínez P, Peña F, Bello-Pérez LA, Núñez-Santiago C, Yee-Madeira H, Velezmoro C: Physicochemical, functional and morphological characterization of starches isolated from three native potatoes of the Andean region. *Food Chemistry X*, 2, 100030, 2019.
- Martinez Villadiego K, Arias Tapia MJ, Useche J, Escobar Macías D: Thermoplastic starch (TPS)/polylactic acid (PLA) blending methodologies: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 30, 75-91, 2022.
- Matveev YI, van Soest JGG, Nieman C, Wasserman LA, Protserov VA, Ezernitskaja M: The relationship between thermodynamic and structural properties of low and high amylose maize starches. *Carbohydrate Polymers*, 44, 151-160, 2001.
- McDonagh P: Native, modified and clean label starches in foods and beverages. In *Natural food additives, ingredients and flavourings* (Baines D, Seal R, Eds.). Woodhead Publishing, Philadelphia, USA, 162-174, 2012.
- Mironescu M, Lazea-Stoyanova A, Barbinta-Patrascu ME, Virchea L-I, Rexhepi D, Mathe E, Georgescu C: Green Design of Novel Starch-Based Packaging Materials Sustaining Human and Environmental Health. *Polymers*, 13, 1190, 2021.
- Mitch EL: Potato starch: Production and uses. In: *Starch: Chemistry and Technology (Second Edition)* (Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF, Eds.). Academic Press, San Diego, California, USA, 479-490, 1984.
- Nafchi AM, Moradpour M, Saeidi M, Alias AK: Thermoplastic starches: Properties, challenges and prospects. *Starch*, 65, 61-72, 2013.
- Naser AZ, Deiab I, Daras BM, Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: A review. *RSC Advances*, 11, 17151-17196, 2021.
- Ning W, Jiugao Y, Xiaofei M, Chunmei H: High performance modified thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends in one-step extrusion. *Polymer Composite*, 67, 89-97, 2007.
- Niu Z, Chen F, Zhang H, Liu C: High Ccontent of thermoplastic starch, poly(butylenes adipate-co-terephthalate) and poly(butylene succinate) ternary blends with a good balance in strength and toughness. *Polymers*, 15, 2040, 2023.
- Ocelić Bulatović V, Borković I, Kučić Grgić D, Jozinović A: Thermal and mechanical properties of thermoplastic starch blends. *Kemija u Industriji*, 67, 21-31, 2018.
- Ocelić Bulatović V, Govorčin Bajsić E, Kučić Grgić D, Jozinović A: Thermal properties of biodegradable PLA/TPS blends. *Kemija u Industriji*, 67, 33-42, 2018.

- Ocelić Bulatović V, Kučić Grgić D, Mandić V, Miloloža M, Dybal J, Gajdosova V, Slouf M: Biodegradation of LDPE_TPS blends under controlled composting conditions. *Polymer Bulletin*, 80, 3331-3357, 2023.
- Ocelić Bulatović V, Mandić V, Kučić Grgić D, Ivančić A: Biodegradable polymer blends based on thermoplastic starch. *Journal of Polymers and the Environment*, 2, 492-508, 2021.
- Oduola MK, Akpeji PO: Effect of starch on the mechanical and rheological properties of polypropylene. *American Journal of Chemical Engineering*, 3(2-1), 1-8, 2015.
- Ojogbo E, Ogunsona EO, Mekonnen TH: Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*, 7-8, 100028, 2020.
- Olewnik-Kruszkowska E, Burkowska-But A, Tarach I, Walczak M, Jakubowska E: Biodegradation of polylactide-based composites with an addition of a compatibilizing agent in different environments. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 147, 104840, 2020.
- Pacheco MS, Barbieri D, da Silva CF, de Moraes MA: A review on orally disintegrating films (ODFs) made from natural polymers such as pullulan, maltodextrin, starch, and others. *International Journal of Biological Macromolecules*, 178, 504-513, 2021.
- Palai B, Mohanty S, Nayak SK: A Comparison on Biodegradation Behaviour of Polylactic Acid (PLA) Based Blown Films by Incorporating Thermoplasticized Starch (TPS) and Poly (Butylene Succinate-co-Adipate) (PBSA) Biopolymer in Soil. *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 2772-2788, 2021.
- Parker R, Ring SG: Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal Cereal Science*, 34, 1-17, 2001.
- Pérez Sira EE, Amaiz ML: A laboratory scale method for isolation of starch from pigmented sorghum. *Journal of Food Engineering*, 64, 515-519, 2004.
- Philips GO, Williams PA: *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2000.
- Pietrasik Z: Effect of content of protein, fat and modified starch on binding textural characteristics, and colour of comminuted scaled sausages. *Meat Science*, 51, 17-25, 1999.
- Piyada K, Waranyou S, Thawien W: Mechanical, thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starch nanocrystals. *International Food Research Journal*, 20, 439-449, 2013.
- Plastics – The Facts 2021. Plastics Europe, 2021. Available online: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021> (pristupljeno 08.02.2025).
- Platnieks O, Gaidukovs S, Barkane A, Gaidukova G, Grase L, Thakur VK, Filipova I, Fridrihsone V, Skute M, Laka M: Highly loaded cellulose/poly (butylene succinate) sustainable composites for woody-like advanced materials application. *Molecules*, 25, 121, 2020.
- Rao MA, Tattiyakul J: Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 38, 123-132, 1999.
- Saartrat SC, Puttanlek V, Rungsardthong D, Uttapap: Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. *Carbohydrate Polymers*, 61, 211-221, 2005.

- Sagnelli D, Cavanagh R, Xu J, Swainson SME, Blennow A, Duncan J, Taresco V, Howdle S: Starch/poly (glycerol-adipate) nanocomposite film as novel biocompatible materials. *Coatings*, 9, 482, 2019.
- Salam A, Pawlak JJA, Venditti R, El-Tahlawy K: Synthesis and characterization of starch citrate–chitosan foam with superior water and saline absorbance properties. *Biomacromolecules*, 11, 1453-1459, 2010.
- Sandhu KS, Kaur M, Mukesh: Studies on noodle quality of potato and rice starches and their blends in relation to their physicochemical, pasting and gel textural properties. *LWT - Food Science and Technology*, 43(8), 1289-1293, 2010.
- Sasaki T, Yasui T, Matsuki J: Effect of amylose content on gelatinization retrogradation and pasting properties of starches from waxy and non-waxy wheat and their F1 seeds. *Cereal Chemistry*, 77, 58-63, 2000.
- Sigma - Aldrich: 2024 IR Spectrum Table & Chart | <https://web.archive.org/web/20231118063118/https://www.sigmaaldrich.com/US/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (pristupljeno 23.02.2025.)
- Singh J, Kaur L, Singh N: Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. *Starch-Stärke*, 56, 586-601, 2004.
- Singh N, Singh J, Kaur L, Sing Sodhi N, Singh Gill B: Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81, 219-231, 2003.
- Singh P, Arif Y, Siddiqui H, Upadhyaya CP, Pichtel J, Hayat S: Critical factors responsible for potato tuberization. *The Botanical Review*, 1-17, 2023.
- Sirohi R, Singh S, Tarafdar A, Prakash Reddy NB, Negi T, Gaur VK, Pandey AK, Sindhu R, Madhavan A, Arun KB: Chapter 3 - Thermoplastic starch. In: *Biomass, Biofuels, Biochemicals - Biodegradable Polymers and Composites - Process Engineering to Commercialization* (Binod P, Raveendran S, Pandey A, Eds.). Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 31-49, 2021.
- Sit N, Misra S, Deka SC: Characterization of physicochemical, functional, textural and color properties of starches from two different cultivars of taro and their comparison to potato and rice starches. *Food Science and Technology Research*, 20(2), 357-365, 2014.
- Södergård A, Stolt M: Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, 27, 1123-1163, 2002.
- Srihanam P, Srisuwan Y, Phromsopha T, Manphae A, Baimark Y: Improvement in Phase Compatibility and Mechanical Properties of Poly(L-lactide)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(L-lactide)/thermoplastic Starch Blends with Citric Acid. *Polymers*, 15, 3966, 2023.
- Srisuwan Y, Srihanam P, Phromsopha T, Baimark Y: Effect of citric acid on thermal, phase morphological, and mechanical properties of poly(l-lactide)- b -poly(ethylene glycol)- b -poly(l-lactide)/thermoplastic starch blends. *Polymers*, 212, 123280, 2021.
- Srisuwan Y, Srihanam P, Phromsopha T, Baimark, Y: Effect of citric acid on thermal, phase morphological, and mechanical properties of poly(l-lactide)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(l-lactide)/thermoplastic starch blends. *e-Polymers*, 23(1), 20230057, 2023.
- Steleescu MD, Oprea OC, Sonmez M, Ficai A, Motelica L, Ficai D, Georgescu M, Gurau DF: Structural and thermal characterization of some thermoplastic starch mixtures. *Polysaccharides*, 5, 504-522, 2024.

- Suchao-in K, Koombhongse P, Chirachanchai S: Starch grafted poly(butylene succinate) via conjugating reaction and its role on enhancing the compatibility. *Carbohydrate Polymers*, 102, 95-102, 2014.
- Škrabal S, Ačkar Đ, Babić J, Miličević B, Jozinović A, Šubarić D: Effect of different storage conditions on fat bloom formation in different types of chocolate. *Hrana u zdravlju i bolesti: znanstveno-stručni časopis za nutricionizam i dijetetiku*, 8(2), 97-104, 2019.
- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ: Modificiranje škroba radi proširenja primjene. *Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi*, 247-258, 2012.
- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ: Tehnologija škroba. *Skripta za studente*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2016.
- Šubarić D: Proučavanje promjena reoloških svojstava smjesa hidrokoloida i škrobova pri niskim temperaturama. *Magistarski rad*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1994.
- Tawakaltu ARA, Egwim EC, Ochigbo SS, Ossai PC: Effect of acetic acid and citric acid modification on biodegradability of cassava starch nanocomposite films. *Materials Science and Engineering: B*, 5 (9-10), 372-379, 2015.
- Tester RF, Karkalas JK, Qi X: Starch – composition, fine structure and architecture. *Journal Cereal Science*, 39, 151- 165, 2004.
- Tharanathan RN: Starch-value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 371-384, 2005.
- Van Beynum GMA, Roles JA: *Starch Conversion Technology*. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1985.
- Van Es A, Hartmans KJ: *Structure and Chemical Composition of the Potato*. Pudoc, Wageningen, Netherlands, 1981.
- Van Houten EJ: *Anderhalve eeuw aardappelzetmeel industrie [One and a half centuries of potato starch industry] [AVEBE brochure]*. Dutch, Veendam, Netherlands, 1994.
- Velenturf APM, Archer SA, Gomes HI, Christgen B, Lag-Brotons AJ, Purnell P: Circular economy and the matter of integrated resources. *Science of The Total Environment*, 689, 963-969, 2019.
- Vert M, Schwarch G, Coudane J: Present and Future of PLA Polymers. *Journal of Macromolecular Science*, 32, 787-796, 1995.
- Waigh TA, Gidley MJ, Komanshek BU, Donald AM: The phas transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline. *Carbohydrates Research*, 328, 165-176, 2000.
- Walter RH: *Polysaccharide association structures in food*. Marcel Dekker, Inc., New York, SAD, 1998.
- Wang N, Yu JG, Ma XF, Wu Y: The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. *Carbohydrate Polymers*, 67, 446-453, 2007.
- Weir NA, Buchanan FJ, Orr JF, Dickson GR: Degradation of poly-L-lactide. Part 1: in vitro and in vivo physiological temperature degradation, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: *Journal of Engineering in Medicine*, 218, 307-319, 2004.
- Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF: *Starch, chemistry and technology (Second edition)*. Academic Press, San Diego, California, USA, 1984.

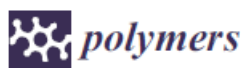
- Wiecinska P: Thermal degradation of organic additives used in colloidal shaping of ceramics investigated by the coupled DTA/TG/MS analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123, 1419-1430, 2016.
- Wilhelm HM, Sierakowski MR, Souza GP, Wypych F: Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, 52, 101-110, 2013.
- Wischmann B, Norsker M, Adler-Nissen J: Food product developed to evaluate starch as a food ingredient. *Nahrung/Food*, 46, 167-173, 2002.
- Zain AHM, Ab Wahab MK, Ismail H: Biodegradation Behaviour of Thermoplastic Starch: The Roles of Carboxylic Acids on Cassava Starch. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 691-700, 2017.
- Zarski A, Bajer K, Kapuśniak, J: Review of the Most Important Methods of Improving the Processing Properties of Starch toward Non-Food Applications. *Polymers*, 13(5), 832, 2021.
- Zdrahala RJ: Thermoplastic starch revisited. Structure/property relationship for "dialed-in" biodegradability. *Macromolecular Symposia*, 65, 113-121, 1997.
- Zhang M, Jia H, Wang B, Ma C, He F, Fan Q, Liu W: A prospective review on the research progress of citric acid modified starch. *Foods*, 12(3), 458, 2023.
- Zięba T, Gryszkin A, Kapelko M: Properties of acetylated adipate of retrograded starch. *Carbohydrate Polymers*, 99, 687-691, 2014.

8. ŽIVOTOPIS PRISTUPNIKA

Mario Kovač rođen je 07. srpnja 1994. godine u Posušju, Bosna i Hercegovina. Osnovnu i srednju školu završio je u Posušju, a 2013. godine upisuje prijediplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija na Agronomskom i prehrambeno-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Mostaru te 2016. godine stječe akademski naziv prvostupnika prehrambene tehnologije. Diplomski studij Prehrambeno inženjerstvo upisuje 2016. godine na istom fakultetu te 2018. godine stječe akademski naziv magistra prehrambenog inženjerstva. Kroz svoj studij na Agronomskom i prehrambeno-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Mostaru istakao je se kao jedan od najboljih studenata fakulteta i to kao dobitnik Dekanove nagrade te nagrade Federalnog ministarstva obrazovanja i znanosti za najboljeg studenta. Nakon završenog diplomskog studija zaposlen je kao asistent (vanjski suradnik) na Agronomskom i prehrambeno-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Mostaru. U svibnju 2019. godine upisuje poslijediplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija i nutricionizam, smjer Prehrambena tehnologija. Do sada je sudjelovao na 15 domaćih i međunarodnih znanstvenih skupova, bio autor i koautor na šest znanstvenih radova iz skupine A1, dva znanstvena rada iz skupine A2, jedan znanstveni rad iz skupine A3 i tri poglavlja u knjizi.

9. PRILOZI

Prilog 1 Pregled znanstvenih radova i poglavlja u knjizi objavljenih iz teme doktorske disertacije



Article

Biopolymeric Blends of Thermoplastic Starch and Polylactide as Sustainable Packaging Materials

Antun Jozinović ¹, Mario Kovač ², Vesna Ocelić Bulatović ^{3,*}, Dajana Kučić Grgić ³, Martina Miloloža ³, Drago Šubarić ¹ and Đurđica Ačkar ^{1,*}

¹ Faculty of Food Technology Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Croatia; ajoyzino@ptfos.hr (A.J.); dsubaric@ptfos.hr (D.Š.)

² Faculty of Agriculture and Food Technology, University of Mostar, Biskupa Čule bb, 88000 Mostar, Bosnia and Herzegovina; mario.kovac11@gmail.com

³ Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Trg Marka Marulića 19, 10000 Zagreb, Croatia; dkucic@kit.unizg.hr (D.K.G.); miloloza@kit.unizg.hr (M.M.)

* Correspondence: vocolicbulatovic@kit.unizg.hr (V.O.B.); dackar@ptfos.hr (D.A.)



Citation: Jozinović, A.; Kovač, M.; Ocelić Bulatović, V.; Kučić Grgić, D.; Miloloža, M.; Šubarić, D.; Ačkar, Đ. Biopolymeric Blends of Thermoplastic Starch and Polylactide as Sustainable Packaging Materials. *Polymers* **2024**, *16*, 1268. <https://doi.org/10.3390/polym16091268>

Academic Editor: Keon-Soo Jang

Received: 27 March 2024

Revised: 19 April 2024

Accepted: 28 April 2024

Published: 1 May 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: The improper disposal of plastics is a growing concern due to increasing global environmental problems such as the rise of CO₂ emissions, diminishing petroleum sources, and pollution, which necessitates the research and development of biodegradable materials as an alternative to conventional packaging materials. The purpose of this research was to analyse the properties of biodegradable polymer blends of thermoplastic potato starch (TPS) and polylactide, (PLA) without and with the addition of citric acid (CA) as a potential compatibilizer and plasticizer. The prepared blends were subjected to a comprehensive physicochemical characterization, which included: FTIR-ATR spectroscopy, morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM), determination of thermal and mechanical properties by differential scanning calorimetry (DSC), water vapour permeability (WVP), as well as biodegradation testing in soil. The obtained results indicate an improvement in adhesion between the TPS and PLA phases due to the addition of citric acid, better homogeneity of the structure, and greater compatibility of the polymer blends, leading to better thermal, mechanical and barrier properties of the studied biodegradable TPS/PLA polymer blends. After conducting the comprehensive research outlined in this paper, it has been determined that the addition of 5 wt.% of citric acid serves as an effective compatibilizer and plasticizer. This supplementation achieves an optimal equilibrium across thermal, mechanical, morphological, and barrier properties, while also promoting material sustainability through biodegradation. In conclusion, it can be stated that the use of thermoplastic starch in TPS/PLA blends accelerates the biodegradation of PLA as a slowly biodegradable polymer. While the addition of citric acid offers significant advantages for TPS/PLA blends, further research is needed to optimize the formulation and processing parameters to achieve the desired balance between mechanical strength, thermal and barrier properties and biodegradability.

Keywords: biomaterials; potato starch; polylactic acid; citric acid; blends; biodegradation

1. Introduction

The staggering global consumption of plastics has reached an alarming 8.3 billion tons over the last seven decades, of which the packaging sector accounts for a significant 40% [1–3]. The high consumption suggests a frightening scenario of an estimated 12 billion tons of long-lasting plastic waste by 2050, contributing significantly to environmental pollution and exacerbating the problem of microplastics [2,4]. An enormous amount of 150 million tons of plastics is annually used for single-use packaging, further increasing the environmental impact. Worryingly, a colossal 8 million tons of plastics enter the oceans every year, exacerbating marine pollution problems. Conventional plastics, which are primarily derived from petroleum, pose an enormous challenge due to the deterioration

Article

Isolation and Characterization of Starch from Different Potato Cultivars Grown in Croatia

Mario Kovač ¹, Boris Ravnjak ^{2,*}, Drago Šubarić ³, Tomislav Vinković ², Jurislaw Babić ³, Durdica Ačkar ³, Ante Lončarić ³, Antonija Šarić ³, Vesna Očelić Bulatović ⁴ and Antun Jozinović ³

¹ Faculty of Agriculture and Food Technology, University of Mostar, Biskupa Čule bb, 88000 Mostar, Bosnia and Herzegovina; mario.kovac11@gmail.com

² Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Vladimira Preloga 1, 31000 Osijek, Croatia; tvinkovic@fzozos.hr

³ Faculty of Food Technology Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Croatia; dsubaric@ptfos.hr (D.Š.); jbabic@ptfos.hr (J.B.); dackar@ptfos.hr (D.A.); ante.loncaric@ptfos.hr (A.L.); antonija.saric@ptfos.hr (A.Š.); ajozinovic@ptfos.hr (A.J.)

⁴ Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia; vocolicbulatovic@kit.hr

* Correspondence: bravnjak@fzozos.hr



Citation: Kovač, M.; Ravnjak, B.; Šubarić, D.; Vinković, T.; Babić, J.; Ačkar, D.; Lončarić, A.; Šarić, A.; Bulatović, V.O.; Jozinović, A. Isolation and Characterization of Starch from Different Potato Cultivars Grown in Croatia. *Appl. Sci.* **2024**, *14*, 909. <https://doi.org/10.3390/app14020909>

Academic Editor: Alessio Adamiano

Received: 20 November 2023

Revised: 16 January 2024

Accepted: 19 January 2024

Published: 21 January 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Starch is a polysaccharide that is widely used in food and other industries; therefore, due to its great potential, it is attempted to be maximally isolated from various foods rich in starch. Commonly, potatoes are used for starch production due to the relatively high starch content in tubers, and the process itself is complex and includes several steps. The aim of this study was to isolate and characterize starch from eight potato varieties. First, the basic chemical composition of the potato samples was determined, and then the isolation was carried out under laboratory conditions. The isolated starch was air dried, then ground and sieved through a 400 µm sieve. The basic chemical composition, amylose content, starch color, swelling capacity and solubility index, clarity of starch pastes, texture of starch gels and thermo-physical properties (gelatinization and retrogradation) were determined in the obtained starch samples. The results showed that the SL 13–25 potato variety had the lowest starch content, while the Stilleto variety had the highest starch content. The content of protein, fat, ash and crude fiber was relatively low in all of the isolated starches, indicating their high purity. Also, the difference in the color of the isolated starches was difficult to see. The highest amylose content had starch from Saprodi, while the lowest was observed in starch from SL 13–25. Starch from the cv. Dartiest had the highest, while starch from the cv. Sereno had the lowest gel strength. The starch of the cv. Dartiest also had the highest clarity value. The retrogradation transition temperatures and enthalpies were lower compared to the gelatinization temperatures and enthalpies. With the increasing temperature, both the swelling capacity and the solubility index of all the samples increased. According to the obtained differences, this study confirmed the significant influence and role of different cultivars on starch characteristics.

Keywords: potato; starch; isolation; characterization

1. Introduction

Potatoes are the fourth most important food crop in the world after wheat, rice and maize, with a global annual production of approximately 300 million tons. The chemical composition and ratio of nutrients differ depending on the potato cultivar, but also on a whole series of ecological and production factors (soil, fertilization, climatic conditions, etc.) and the method of preparation [1–3].

Potato is a raw material rich in starch, which is found in the potato tuber and is formed by dividing the ends of the stolons, after which the cell swells and the tuber develops [4]. Potato starch is an essential product obtained through the process of the separation of the



ZBORNIK RADOVA/PROCEEDINGS

SEKCIJA/TOPIC:
KEMIJSKO I BIOKEMIJSKO INŽENJERSTVO/CHEMICAL AND BIOCHEMICAL ENGINEERING

Poboljšanje kompatibilnosti i toplinske stabilnosti mješavina

TPS/PLA uz dodatak limunske kiseline kao omekšavala

Improvement of compatibility and thermal stability of TPS/PLA blends with the addition of citric acid as a plasticizer

Vesna Očelić Bulatović,^{a*} Mario Kovač,^b Antun Jozinović,^c Dajana Kučić Grgić^a, Drago Šubarić^c

^a Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,

Trg Marka Marulića 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

^a University of Zagreb Faculty of Chemical Engineering and Technology,

Trg Marka Marulića 19, 10000 Zagreb, Croatia

^b Sveučilište u Mostaru, Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet,

Biskupa Čule bb, 88000 Mostar, BiH

^b Faculty of Agriculture and Food Technology, University of Mostar,

Biskupa Čule bb, 88000 Mostar, B&H

^c Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek,

Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

^c Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek,

Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Croatia

*Autor za dopisivanje: izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, vocelicbulatovic@fkit.unizg.hr

Sažetak

Rad istražuje utjecaj amorfnog biorazgradivog termoplastičnog škroba (TPS) i dodatka limunske kiseline (LK) na toplinska svojstva i fazne prijelaze polilaktida (PLA) putem diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). TPS/PLA mješavine sve se više proučavaju zbog njihove biorazgradljivosti i potencijala za zamjenu konvencionalnih polimernih materijala, no zahtijevaju aditive poput limunske kiseline za poboljšanje kompatibilnosti, toplinskih i mehaničkih svojstava. Rezultati DSC analize pokazuju smanjenje temperature staklastog prijelaza (T_g) pri dodavanju TPS-a i LK, čime se poboljšava mješljivost PLA i TPS mješavina. Također, dodavanje TPS-a i LK utječe na pomak temperature hladne kristalizacije (T_{cc}) te povećava stupanj kristalnosti (χ_c) PLA do optimalnog udjela LK (10 mas. %). S druge strane, veći udio LK u mješavinama PLA potiče plastifikaciju, smanjujući kristalnost PLA i utječući na njegov strukturni integritet. Termogravimetrijska

U: Neke mogućnosti iskorištenja
nusproizvoda prehrambene industrije –
Knjiga 4.

ISBN: 978-953-7005-81-8

Urednici: Drago Šubarić
Antun Jozinović
Mario Panjičko

©2022 Sveučilište Josipa Jurja
Strossmayera u Osijeku,
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Poglavlje 7

NEKE MOGUĆNOSTI ISKORIŠTENJA NUSPROIZVODA IZ PROIZVODNJE KRUMPIROVOG ŠKROBA

Mario Kovač^{1*}, Drago Šubarić², Jurislav Babić², Đurđica Ačkar²,
Daniela Amidžić Klarić³, Ilija Klarić⁴, Antun Jozinović²

¹Sveučilište u Mostaru, Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet, Biskupa Čule bb,
88000 Mostar, Bosna i Hercegovina, *mario.kovac11@gmail.com

²Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek,
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

³Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb,
Hrvatska

⁴Javno zdravstvo Brčko Distrikta, Odsjek za zdravstvenu ekologiju, R. Dž. Čauševića 1,
76100 Brčko, Bosna i Hercegovina

SAŽETAK

Škrob je polisaharid koji ima široku primjenu u prehrambenoj i drugim industrijama i stoga se, zbog svog velikog potencijala, nastoji maksimalno izolirati iz različitih namirnica bogatih škrobom. Zbog relativno visokog udjela škroba, krumpir se koristi za njegovu proizvodnju, a sâm proces složen je i uključuje niz koraka. Tijekom prerade krumpira u škrob nastaje značajna količina nusproizvoda, čije zbrinjavanje predstavlja velik problem i trošak industriji, ali i mogućnost za postizanje bolje isplativosti procesa iskorištenjem. Nusproizvodi prehrambene industrije bogati su bioaktivnim i nutritivnim tvarima koje pogoduju ljudskom zdravlju, a njihovom daljnjom obradom može se ostvariti dodatna vrijednost proizvodnog procesa i eventualno razviti novi proizvod. Cilj ovog poglavlja jest opisati svojstva krumpira te škroba, objasniti postupak proizvodnje škroba iz krumpira, kao i njegovu primjenu, ali i detaljno prikazati neke od mogućnosti iskorištenja glavnih nusproizvoda proizvodnje škroba iz krumpira.