

# **Biodegradace polymerních materiálů v anaerobním termofilním prostředí**

Bc. Lukáš Kostka

---

Diplomová práce  
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

akademický rok: 2013/2014

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš Kostka**

Osobní číslo: **T12366**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Biodegradace polymerních materiálů v termofilním anaerobním prostředí**

Zásady pro vypracování:

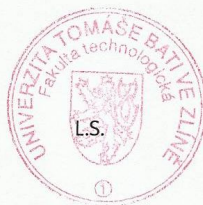
1. Vypracovat rešerši týkající se biodegradace polymerů ve vodném anaerobním termofilním prostředí.
2. Provést test stupně mineralizace syntetických polyesterů (PBS a Ecoflexu a jeho směsi s PLA a škrobem) ve vodném prostředí anaerobního termofilního kalu (55°C). Provést měření změny morfologie, krystalinity, popř. dalších vlastností testovaných polymerů.
3. Veškeré získané výsledky zpracovat do formy DP.

Rozsah diplomové práce:  
Rozsah příloh:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**  
Seznam odborné literatury:  
**Odborné publikace z vědeckých databází.**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.**  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
Datum zadání diplomové práce: **10. února 2014**  
Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2014**

Ve Zlíně dne 10. února 2014

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: Kostka Lukáš

Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 12. 5. 2014

  
.....

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací;

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na testování biorozložitelnosti vybraných polyesterů (polybutylen sukcinát, Ecoflex a Ecoflex s plnivou) v anaerobních podmínkách. Testování bylo uskutečněno v termofilním prostředí při 55 °C.

Degradace polyesterů byla vyhodnocena na základě produkce oxidu uhličitého a metanu v plynné fázi pomocí plynové chromatografie a z hlediska změny kinetiky krystalizace pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Bylo zjištěno, že polybutylen sukcinát je schopen se v anaerobních termofilních podmínkách rozkládat, zatímco Ecoflex vykazuje velmi malé procento rozložitelnosti. Obohacení Ecoflexu o snadno rozložitelná plniva však významně vede ke zlepšení rozložitelnosti.

Sledován byl také vliv zaočkování kalu a vliv různých forem polybutylen sukcinátu (tenká fólie, tlustá fólie, prášek) na výslednou degradaci. Výsledky prokázaly, že zaočkování kalu může vést ke zlepšení procesu biodegradace. Zaočkování se projeví také v počáteční rychlosti rozkladu, kdy se významně zkrátí lagová fáze. U tlusté fólie polybutylen sukcinátu bylo dosaženo většího procenta odstranění než u jiných forem polybutylen sukcinátu.

Vedle testování v anaerobních podmínkách probíhala i hydrolytická degradace polyesterů v prostředí fosfátového pufru při 55 °C. Bylo zjištěno, že polybutylen sukcinát a Ecoflex s plnivou je možné do určité míry hydrolyticky degradovat, zatímco Ecoflex je vůči hydrolyze zcela netečný.

Diferenční skenovací kalorimetrie odhalila změnu v kinetice krystalizace u polybutylen sukcinátu, která byla způsobena proběhlou degradací. Kinetika krystalizace u Ecoflexu zůstala po proběhlém testování degradace beze změny.

Součástí práce jsou snímky pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, které potvrzují výsledky jednotlivých experimentů.

Klíčová slova: polybutylen sukcinát, Ecoflex, biodegradace, anaerobní termofilní podmínky, zaočkování kalu, kinetika krystalizace

## **ABSTRACT**

The thesis is focused on testing the biodegradability of selected polyesters (polybutylene succinate, Ecoflex and Ecoflex with fillers) in anaerobic conditions. Testing was carried out in the thermophilic environment at 55 ° C.

Degradation of the polyesters was evaluated by the production of carbon dioxide and methane in the gas phase by gas chromatography and by changes in the kinetics of crystallization by differential scanning calorimetry. It was found that the polybutylene succinate is able to degrade in anaerobic thermophilic conditions, while Ecoflex has a very small percentage of degradation. The addition of easily degradable fillers can improve the biodegradability of Ecoflex.

Influence of the inoculation of sludge and the influence of different forms of polybutylene succinate (thin film, thick film, powder) was also studied on the resulting degradation. The results showed that the inoculation sludge can improve the process of biodegradation. The inoculation of sludge is also reflected in the initial speed of disintegration which significantly shortens a lag phase. For thick film of polybutylene succinate was achieved greater percentage removal than other forms.

Besides testing in anaerobic conditions was carried out the hydrolytic degradation of polyesters in phosphate buffer at 55 °C. It was found that the polybutylene succinate and Ecoflex with fillers can be to a certain degree hydrolytically degraded while Ecoflex is against hydrolysis completely indifferent.

Differential scanning calorimetry revealed a change in the kinetics of crystallization at the polybutylene succinate which was caused by elapsed degradation. Kinetics of crystallization at the Ecoflex remained after testing of degradation unchanged.

The thesis includes images taken using a scanning electron microscope which confirm the the results of individual experiments.

**Keywords:** poly-butylene succinate, Ecoflex, biodegradation, anaerobic thermophilic conditions, inoculation of sludge, crystallization kinetics

## **Poděkování**

Tímto chci poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za trvalý zájem, odborné vedení, cenné rady a čas, který mi věnovala během zpracovávání mé diplomové práce. Mé poděkování patří také prof. Ing. Petru Svobodovi, Ph.D. za objasnění problematiky neizotermní krystalizace. Děkuji i paní laborantce Věře Zbrankové za pomoc při provádění experimentálních prací. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině za podporu během studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně dne 12. 5. 2014

.....

Podpis studenta



# OBSAH

<b>ÚVOD .....</b>	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>12</b>
<b>1 BIODEGRADOVATELNÉ POLYMERY .....</b>	<b>13</b>
1.1.1 Biodegradovatelné polymery a biodegradace .....	13
1.1.2 Faktory ovlivňující mikrobiální rozklad .....	14
1.1.3 Degradace polyesterů.....	17
1.1.4 Detekce biologické rozložitelnosti .....	18
1.2 ANAEROBNÍ ROZKLAD .....	18
1.2.1 Fáze anaerobního rozkladu .....	19
1.2.2 Skupiny mikroorganismů aktivních při anaerobním rozkladu.....	19
1.2.3 Výhody a nevýhody anaerobních procesů .....	20
1.2.4 Testy degradace polymerů v anaerobním prostředí.....	21
1.2.4.1 Testy biodegradace v termofilním prostředí .....	23
1.3 VYBRANÉ DRUHY BIODEGRADABILNÍCH POLYESTERŮ .....	24
1.3.1 Ecoflex .....	24
1.3.2 Polybutylen sukcinát.....	27
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>35</b>
<b>2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, POMŮCKY A CHEMIKÁLIE .....</b>	<b>36</b>
2.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY .....	36
2.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE .....	36
2.2.1 Příprava biomédia.....	36
2.2.2 Příprava biologického materiálu .....	37
2.2.3 Příprava fosfátového pufru.....	38
2.2.4 Testované materiály.....	38
2.3 JEDNOTLIVÁ STANOVENÍ.....	39
2.3.1 Stanovení sušiny anaerobního kalu .....	39
2.3.2 Stanovení ztráty žíháním.....	39
2.3.3 Měření oxidačně-redoxního potenciálu a pH.....	40
2.3.4 Stanovení biodegradace v anaerobních podmínkách.....	40
2.3.5 Stanovení rozpuštěného uhlíku .....	41
2.3.6 Hydrolýza polyesterů.....	42
2.3.7 Sledování teplotního chování vzorků a jejich krystalizace.....	42
2.3.8 Skenovací elektronová mikroskopie.....	42
<b>3 METODY VYHODNOCENÍ.....</b>	<b>43</b>
<b>4 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>46</b>
4.1 TEST BIOROZLOŽITELNOSTI ECOFLEXU, ECOFLEXU S PLNIVY A PBS .....	46
4.1.1 Převedení mezofilního anaerobního kalu do termofilních podmínek .....	46
4.1.2 Biodegradace Ecoflexu, Ecoflexu s plnivy a PBS v anaerobním termofilním prostředí .....	46
4.2 TEST BIOROZLOŽITELNOSTI PBS V RŮZNÝCH FORMÁCH POMOCÍ ZAOČKOVANÉHO A NEZAOČKOVANÉHO KALU.....	48
4.2.1 Převedení mezofilního anaerobního kalu do termofilních podmínek .....	49
4.2.2 Biodegradace polybutylen sukcinátu v anaerobním termofilním prostředí .....	50

4.3	HYDROLÝZA POLYESTERŮ .....	57
4.4	SLEDOVÁNÍ TEPLOTNÍHO CHOVÁNÍ POMOCÍ DSC.....	57
4.4.1	Analýza PBS .....	58
4.4.2	Analýza Ecoflexu .....	66
4.5	SLEDOVÁNÍ VIZUÁLNÍCH ZMĚN POMOCÍ SEM.....	72
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>79</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>		<b>81</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>		<b>89</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>		<b>91</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>		<b>93</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>		<b>CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.</b>

## ÚVOD

Polymery mohou pocházet z obnovitelných zdrojů (k jejich výrobě se využívají rostlinné a živočišné zdroje) nebo z neobnovitelných (fosilních) zdrojů.

Polymery jsou pro své výhodné vlastnosti, jako např. odolnost vůči korozi, nízká hustota, schopnost vysoké deformace bez porušení struktury či vhodné tepelně-izolační a elektroizolační vlastnosti, již řadu let hojně využívány v rozličných oblastech života.

Před druhou světovou válkou byla celková výroba všech polymerů (tehdy jen celuloidu a bakelitu) jen asi 23 000 tun na celém světě za rok. Z počátku byly plasty chápány jako náhražka nedostatkových materiálů. Po druhé světové válce však došlo k prudkému nárůstu jejich produkce, protože se staly strategickými materiály. V roce 1948 už celosvětová výroba všech polymerů byla 1,3 milionů tun a výrazně předčila výrobu kovů. V současnosti je to více než 260 milionů tun polymerního materiálu na celém světě. [1]

I přes mnohé výhody, které nám polymery přinášejí, je třeba neopomenout podstatné skutečnosti. K výrobě syntetických polymerů je nejvíce využívána ropa. Ropné zdroje nejsou nevyčerpatelné (i když moderní technika umožňuje vytěžit ze stávajících ložisek mnohem více ropy a navíc se stále objevují nová, doposud neobjevená ložiska). Tyto plasty mají navíc omezené možnosti recyklace, ale především jejich rozložitelnost v přírodě je minimální.

I z výše uvedených důvodů se dnes vědecké výzkumy čím dál tím častěji zaměřují na polymery, které lze odbourat biologickým způsobem – objevují se tak zvané biodegradovatelné polymery.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 BIODEGRADOVATELNÉ POLYMERY

## 1.1.1 Biodegradovatelné polymery a biodegradace

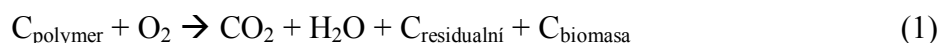
Biodegradovatelné polymery jsou ty polymery, které podléhají biodegradaci. Proces biodegradace je založený na skutečnosti, že mikroorganismy, především bakterie, houby, plísně a řasy, které se běžně vyskytují ve složkách životního prostředí, rozeznají biodegradovatelný polymer jako zdroj živin a spotřebují ho ve svůj prospěch. Mikroorganismy tyto vysokomolekulární organické látky rozkládají na látky jednodušší.

Prvním krokem biodegradace je fragmentace (rozpad na malé částice), která je následována mineralizací. Mineralizací se rozumí přeměna organických uhlíkatých sloučenin na anorganické sloučeniny. Jestliže se vyskytne jen fragmentace, znamená to, že u materiálu nastala degradace (nelze hovořit o biodegradaci). [2]

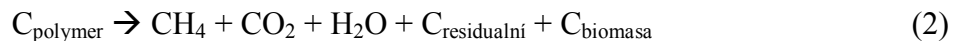
V poslední době jsou velmi propagovány tak zvané oxo-degradabilní plasty. Tyto materiály bývají mylně označovány jako biodegradovatelné a přátelské k životnímu prostředí. Jejich výroba spočívá v přidání speciálních degradačních aditiv (pro-oxidantů) do běžných nebiodegradovatelných plastů. Jako aditivum se používají například kovové oxidy. Polymery se díky těmto přísadám rozpadají působením teploty a slunečního záření na fragmenty, které nejsou v životním prostředí pozorovatelné pouhým okem, avšak nedojde ke kompletní mineralizaci. Probíhá pouze první stupeň degradace. Tuto skutečnost potvrdil např. výzkum California State University, který mimo jiné sledoval i chování oxo-degradabilních plastů v kompostu, vodném mořském prostředí a v termofilním anaerobním kalu z čistírny odpadních vod. Vědci došli k závěrům, že tyto plasty nejsou v žádném z výše uvedených prostředí schopny biodegradace. [3]

Pokud proces biodegradace probíhá za aerobních podmínek, konečnými produkty rozkladu jsou oxid uhličitý a voda, tedy látky, které jsou přijatelné pro životní prostředí. Rozklad v anaerobních podmínkách se vyznačuje navíc produkcí metanu. V obou případech se tvoří biomasa. Podíl vzniklé biomasy se pohybuje mezi 10 – 40 % v závislosti na substrátu, který má být přeměněn. Residuální uhlík zahrnuje nepřeměněný podíl původního vzorku. Viz rovnice (1) a (2).

Aerobní podmínky:



Anaerobní podmínky:



Biologická rozložitelnost je vlastnost materiálů, která velmi závisí na biologických podmínkách v daném prostředí. Testování biodegradability se provádí v různých typech prostředí, kdy v každém jednotlivém typu jsou jiné podmínky (přítomnost mikroorganismů, obsah kyslíku, teplota). Rozlišuje se pět takzvaných mikrokosmů: půdní prostředí, vodní prostředí (říční, jezerní, mořské), kompost, sedimenty a kaly z čistíren odpadních vod (aerobní, anaerobní). V některém typu se polymer může rozkládat dobře, v jiném může být vůči změnám zcela netečný.

Příkladem toho může polyvinyl alkohol PVA, který se v prostředí aktivovaného kalu rozkládá poměrně dobře, kdy za 20 dní lze dosáhnout 68 % degradace, zatímco v anaerobním vyhníle kalu to bylo po 34 dnech jen 8 %. V kompostu bylo dosaženo 8 % degradace po 47 dnech a v půdním prostředí to bylo méně než 1 % za 48 dní. [4] Netečnost PVA vůči rozkladu v půdním prostředí bývá připisována přítomností -OH skupin, které se sorbují na půdní částice, čímž se PVA stává nedostupným pro mikroorganismy [5, 6]. V kompostu se chová podobným způsobem a navíc zde bývají teploty vyšší jak 50 °C, které způsobují úhyn potřebných mikroorganismů. [7]

### 1.1.2 Faktory ovlivňující mikrobiální rozklad

#### Existence lagové fáze

Vlastnímu rozkladu organických sloučenin předchází období, během kterého nedochází ke zjevné destrukci. Toto období bývá označováno jako lagová fáze nebo také fáze přizpůsobování. Jedná se o vymezený časový interval od kontaktu sloučeniny s mikroorganismy až do jejího prvního prokazatelného úbytku, během kterého se koncentrace sloučeniny nemění. Po odeznění této fáze, jež může trvat několik hodin až několik měsíců, dojde k rychlé či pomalé biodegradaci. Délka období je ovlivněna samotnou sloučeninou a její koncentrací, ale také podmínkami prostředí. V anaerobním prostředí bývá tato fáze delší než v aerobním prostředí. Opakovaná kontaminace prostředí stejnou sloučeninou obecně způsobuje zkrácení lagové fáze z důvodu dostatečného počtu degradujících mikroorganismů, které se vytvořily během prvního kontaktu sloučeniny. [8]

#### Biodostupnost

K úspěšnému rozložení organické látky je nutné, aby se tato vyskytovala ve formě, která bude pro mikroorganismy dostupná – důležitou roli hraje kontakt sloučeniny s mikrobiálními enzymy. Sloučeniny dobře rozpustné ve vodě jsou přenášeny dovnitř buňky a zpracovávány cytoplazmatickými enzymy. Sloučeniny špatně rozpustné ve vodě jsou zpracovávány extracelulárními enzymy.

U těchto sloučenin však hrozí riziko například sorpce na anorganické částice či organickou hmotu, což může vést k potlačení procesu biodegradace. [9]

#### Struktura organických molekul

Biodegradabilita je funkcí chemické struktury molekul, což je důvod, proč mohou být syntetické polymery také biodegradovány, pokud se jejich struktura řídí určitými pravidly.

Biologicky rozložitelné polymery obsahují vazby, které lze snadno hydrolyzovat. Esterové vazby jsou zvláště citlivé na esterázy, mikrobiální enzymy, které tyto vazby hydrolyzují. [10, 11]

Samostatná přítomnost esterových vazeb však není postačující podmínkou k biodegradaci. Světově nejpopulárnější polyester, polyetylen tereftalát PET, není biologicky odbouratelný. Důvodem této netečnosti je aromatický charakter polymeru, kdy aromatické jádro blokuje přísun rozkládajících enzymů k esterové vazbě. Mezi poměrně snadno metabolizovatelné struktury patří dále vazba amidová a aminová. Jakékoliv větvení řetězce, jeho metylace či přítomnost kvarterního uhlíku, znevýhodňuje proces biodegradace. [7, 8]

Naopak přítomnost nitroskupiny, diazokupiny, haloskupiny, či sulfokyselin zásadním způsobem stěžuje proces biodegradace, protože tyto substituenty jsou v přírodě neobvyklé a mikroorganismy nevlastní potřebné enzymy k jejich rozkladu. Tyto substituenty jsou označovány jako xenofóry. [8]

Výše uvedené závěry však nelze úplně zobecňovat, protože aerobní procesy se chovají jinak než anaerobní procesy.

#### Míchání systému

Je potřebné k rovnoměrnému rozdělení přiváděných živin a zároveň umožňuje dobrý kontakt s přítomnými mikroorganismy. [12]

#### Teplota

Anaerobní, ale také aerobní přeměny organických látek probíhají v širokém teplotním rozmezí. Psychrofilní pásmo se vyznačuje teplotami nižšími než 20 °C, za mezofilní prostředí se považuje teplotní rozsah 25 – 40 °C, zatímco termofilní prostředí se vyznačuje teplotami v rozmezí 45 – 60 °C. Teplota ovlivňuje růst mikroorganismů, jejich metabolickou aktivitu a jejich přežití. Obecně lze říci, že vyšší teploty zlepšují metabolickou aktivitu. [13]

Teplota má navíc významný vliv na parciální tlak vodíku ve vyhnívacích nádržích, což ovlivňuje činnost syntrofních mikroorganismů (podrobněji vysvětleno v kapitole 1.2.2, která se zabývá anaerobními mikroorganismy). Vyšší teploty poskytují několik výhod. S rostoucí teplotou roste rozpustnost organických látek ve vodném prostředí, zvyšuje se rychlost biologických a chemických reakcí a dochází k úhynu patogenních organismů. [14] Termofilní bakterie také produkují více bioplynu (avšak ukazatel kvality, tj. poměr mezi vzniklým metanem a oxidem uhličitým vyznává lépe pro mezofilní teplotní pásmo). [15]

### pH

pH ovlivňuje aktivitu hydrolytických enzymů a aktivitu samotných mikroorganismů činných v rozkladných procesech. Různé mikroorganismy jsou různě citlivé na hodnotu pH. Tyto vlastnosti jsou více popsány v kapitole 1.2.2.

### Obsah živin

V některých případech se k inokulu přidává uměle připravené médium, které slouží jako zdroj potřebných prvků, vitamínů a dalších podpůrných látek pro správnou činnost a růst mikroorganismů. V médiu nesmí být obsažen organický uhlík, protože by byl upřednostňován mikroorganismy před rozkladem jiných (testovaných) látek.

Dusík je majoritním prvkem v nukleových kyselinách a v aminokyselinách, fosfor je součástí nukleových kyselin a fosfolipidů, síra se nachází v aminokyselinách, acetylkoenzymu A a ve vitamínech, draslík a sodík podporují funkci některých enzymů, hořčík stabilizuje ribozomy, buněčné membrány a nukleové kyseliny, vápník stabilizuje buněčnou stěnu, železo je přítomné v cytochromech.

Někdy se do média přidávají i stopové prvky (chrom, kobalt, měď, mangan, molybden, nikl, selen vanad, zinek, bor), jež jsou nezbytné pro některé specifické enzymy.

Složení média, včetně potřebných chemikálií a jejich koncentrací, bývá součástí odborné literatury nebo může být zakotveno přímo v normě, např. ČSN EN ISO 11734. [16]



### Krystalinita

Stupeň krystalinity udává míru uspořádanosti ve struktuře polymerů a výrazně ovlivňuje proces jejich biologické rozložitelnosti. Biodegradace začíná v oblastech s amorfni strukturou, z čehož plyne, že polymery s vyšším stupněm krystalinity jsou vůči biodegradaci odolnější. Stupeň krystalinity má značný vliv také na absorpci vody a s tím související možnost hydrolýzy. [17]

### Další faktory

Obecně platí pravidlo, že polymery s hydrofobním charakterem, vyšší molekulovou hmotností a krystalinitou jsou méně náchylné k biodegradabilitě. Přítomnost polysacharidů zlepšuje biodegradabilitu. [18]

#### **1.1.3 Degradace polyesterů**

Aromatické polyestery, jako například PET, sice poskytují výborné mechanické vlastnosti, avšak jsou téměř rezistentní vůči hydrolytické nebo enzymatické degradaci. Pouze za použití drastických podmínek (kyselina sírová, 150 °C) může být hydrolýzy PET využito pro účely recyklace, kdy se tímto procesem generuje monomer kyselina tereftalová. [19]

Kombinací alifatických a aromatických částí lze dosáhnout vhodného kompromisu, co se týče mechanických vlastností a schopnosti degradovat, byť větší zastoupení aromatických částí degradaci ztěžuje.

Alifatické polyestery naproti tomu nemají tak výborné užitné vlastnosti jako aromatické, ale většinu jich lze efektivně degradovat – proto je o jejich degradaci nejvíce informací.

Alifatické polyestery se rozkládají zejména prostřednictvím hydrolytické degradace esterových vazeb. Hydrolýzu ovlivňuje množství absorbované vody, difúzní koeficient fragmentů řetězců a rozpustnost vedlejších produktů degradace ve vodném prostředí. [20] Rychlost degradace ale také ovlivňují molární hmotnost, krystalinita, morfologie či přítomnost nečistot a zbytkových monomerů. [21] Absorpce molekul vody a hmotnostní úbytek se snižuje s rostoucím zastoupením methylenového řetězce v polyesteru. [22]

Během abiotické degradace pronikají malé molekuly, jako je voda nebo ionty, do hloubky pevného polymeru. Na začátku degradace vede štěpení řetězců k rapidnímu poklesu molekulární hmotnosti, ale k malým hmotnostním ztrátám. Teprve ve druhé fázi dochází k odštěpení malých oligomerních jednotek, což se projeví na úbytku hmotnosti a ztrátě mechanické pevnosti, kdy dojde ke fragmentaci polymeru. [23]

Degradace semi-krystalických polyesterů ve vodném prostředí je specifická tím, že probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku molekuly vody pronikají do amorfních částí polyesteru, protože mají vyšší absorpční schopnosti než krystalické části. Degradované fragmenty difundují a poté rekrystalizují. Průvodním jevem degradace amorfních částí polyesteru a reorganizace volných konců řetězců může tedy být rostoucí krystalinita. Teprve když jsou amorfní části zdegradovány, může probíhat degradace i v krystalických částech. [20, 24]

Krystalinita je jedním z faktorů, které mají velký význam na enzymatickou degradaci polymerů. Je známo, že degradace alifatických kopolyesterů je rychlejší s ohledem na jednotlivé homopolymery. Rovněž s rostoucí teplotou tání klesá biodegradabilita polymerů. [25]

#### 1.1.4 Detekce biologické rozložitelnosti

K detekci biologické rozložitelnosti ve vodě nerozpustných polymerů patří například:

- skenovací elektronová mikroskopie – lze pozorovat tak zvané degradační zóny, jež odhalují narušení povrchu polymeru
- infračervená spektroskopie – pomocí změn charakteristických píků lze odvodit změny ve struktuře (složení) polymeru
- diferenční skenovací kalorimetrie – odhaluje změny v krystalinitě polymeru a jeho teplotní chování (teplota skelného přechodu, teplota tání, teplota krystalizace, změna kinetiky krystalizace)
- hmotnostní úbytek – nejjednodušší způsob, jak zjistit, zda se daná látka rozkládá
- detekce vznikajícího plynu pomocí plynové chromatografie

## 1.2 Anaerobní rozklad

Anaerobní prostředí striktně vyžaduje bezkyslíkaté prostředí (hodnota oxidačně redukčního potenciálu ORP musí být menší než -200 mV). V přírodě lze anaerobní prostředí nalézt na dnech říčních toků, rybníků, jezer s velkým obsahem organického podílu, dále také na skládkách, v batoru býložravců, apod. Anaerobního prostředí se využívá i cíleně v septičích, anaerobním čištění odpadních vod, ve fermentorech nebo bioplynových stanicích. [26]

Anaerobní rozklad je komplexní systém procesů, který se skládá se ze čtyř fází, které na sebe postupně navazují: hydrolýza, acidogeneze, acetogeneze a methanogeneze. [14]

### 1.2.1 Fáze anaerobního rozkladu

Hydrolyza spočívá v rozkladu vysokomolekulárních rozpuštěných i nerozpuštěných látek (lipidy, polysacharidy, proteiny, nukleové kyseliny) na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě, které jsou schopny transportu dovnitř buněk (například aminokyseliny či mastné kyseliny). [12, 14]

Rychlost procesu hydrolyzy ovlivňuje celkovou rychlost následujících pochodů včetně produkce bioplynu. [15]

Produkty vytvořené v průběhu hydrolyzy jsou v druhé fázi – acidogenezi, která je pojmenována podle organických kyselin, které jsou jejím hlavním produktem, prostřednictvím acidogenních (fermentačních) bakterií rozkládány na další jednodušší látky (alkoholy, organické kyseliny, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). [14, 27]

V třetí fázi – acetogenezi - jsou organické kyseliny a alkoholy vytvořené v předešlém kroku, oxidovány na H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> a kyselinu octovou. Fáze bývá označována také jako „předmetanizační“. [14, 27]

Procesy acidogeneze a acetogeneze jsou výrazně ovlivňovány koncentrací vodíku v prostředí. Vyšší koncentrace vodíku způsobuje snížení rychlosti procesů. [15]

Methanogeneze završuje celý proces, kdy dojde k tvorbě metanu přeměnou některých jednoduhlíkatých látek (metanol, kyselina mravenčí, CO<sub>2</sub>), vodíku a kyseliny octové. [14, 27]

Pro efektivní výrobu bioplynu je nutné dlouhodobě udržovat rovnováhu mezi jednotlivými fázemi, zejména pak rovnováhu mezi acetogenní a methanogenní fází. [15]

### 1.2.2 Skupiny mikroorganismů aktivních při anaerobním rozkladu

K úspěšnému dokončení biodegradace je zapotřebí vzájemná součinnost různých skupin mikroorganismů.

Hydrolytické bakterie provádí během první fáze (hydrolyza) depolymeraci vysokomolekulárních látek, čímž poskytují substrát pro další bakterie. Zhruba 10<sup>8</sup> – 10<sup>9</sup> těchto bakterií se nachází v 1 mililitru anaerobního kalu. [7] Patří zde převážně bakterie z rodů *Clostridium* (*C. butyricum*), *Ruminococcus*, *Bacillus* (*B. cellulosae*), *Paenobacillus* a *Geobacillus*. Jejich aktivita stoupá zvýšením teploty. Jsou většinou termofilní a fakultativně anaerobní. Nejaktivnější jsou při neutrálním pH. [15]

Kyselinotvorné bakterie se dělí do dvou skupin (acidogenní a acetogenní) podle toho, v jaké fázi rozkladu jsou aktivní. Acidogenní bakterie produkují různé organické kyseliny. Patří zde některé druhy rodů *Clostridium*, *Bacillus*, *Propionibacterium*, *Lactobacillus* a *Bacteroides*. Druhou skupinou jsou acetogenní bakterie, které se dále dělí na kvasné bakterie, které produkují kyselinu octovou,  $H_2$  a  $CO_2$  z vyšších mastných kyselin, zatímco homoacetogenní bakterie tvoří kyselinu octovou právě z  $H_2$  a  $CO_2$ . Mezi homoacetogenní bakterie patří např. *Clostridium thermoaceticum* a *Acetobacterium woodii*. Optimální hodnota pH pro kyselinotvorné bakterie se pohybuje mezi hodnotami 5 – 6. [7, 15]

Bakterie aktivní v hydrolýze a acidogenní fázi mají tendenci k rychlému růstu a množení a nejsou příliš citlivé na změny vnějších podmínek. [15]

Mezi jednotlivými skupinami mikroorganismů činných v acidogenní a acetogenní fázi existuje vzájemná závislost jedné skupiny na druhé skupině. Tato vlastnost je označována jako syntrofie. Svou činností vyrovnávají koncentraci vodíku v systému, což je významné především pro produkci kyseliny octové a následně metanu. [7, 15]

Methanogenní mikroorganismy patřící do domény *Archaea* zakončují přeměnu předchozích produktů na metan. Patří mezi nejstarší živé organismy na Zemi. Dělí se na hydrogentrofní, které tvoří metan z  $H_2$  a  $CO_2$  a na acetotrofní, jež tvoří metan z kyseliny octové. Acetotrofní methanogenní mikroorganismy jsou jednou z nejvíce citlivých skupin na zvyšování teploty. Ve vznikajícím bioplynu je metan zastoupen z 30 % činností hydrogentrofních druhů a ze 70 % činností acetotrofních druhů. [7] Mezi methanogenní zástupce patří například *Methanobacterium*, *Methanococcus* a *Methanosarcina*. [28]

Methanogenní mikroorganismy jsou extrémně citlivé vůči změnám pH. Jejich optimum je v rozmezí 6,5 – 7,2. [29] Přítomnost kyslíku již ve velmi malých koncentracích je pro ně silně toxická. [28] Rovněž jsou velmi citlivé na výkyvy teplot. K selhání procesu může dojít při změnách teploty přesahující 1 °C / den. [29]

Pro svou činnost vyžadují vyšší koncentraci stopových prvků (Ni, Co, Mo). [15]

### 1.2.3 Výhody a nevýhody anaerobních procesů

Anaerobní procesy nabízí několik výhod [15, 29], jedná se zejména o tyto:

- produkce metanu, jenž je považován za zdroj využitelné energie; ve většině případů zisk energie při anaerobních procesech převyšuje energii potřebnou pro udržení potřebných podmínek (zejména teploty); získanou energii lze použít pro vytápění bu-

dov či k výrobě elektřiny a její využití při provozu zařízení (provzdušňovací dmychadla v aerobních procesech) nebo prodeji do sítě

- nízká spotřeba energie (nemusí se provzdušňovat)
- snížení celkové hmotnosti kalu prostřednictvím přeměny organické hmoty především na metan, oxid uhličitý a vodu; obvykle bývá odstraněno 30 – 65 % surových pevných látek v kalu, což může podstatně snížit náklady na likvidaci kalu
- zbytky z anaerobního procesu obsahují živiny jako dusík a fosfor, které mohou zlepšit úrodnost a strukturu půdy
- při termofilním průběhu dochází k likvidaci patogenních organismů

Nevýhody anaerobních procesů se dají shrnout do těchto bodů [15, 29]:

- vysoké pořizovací náklady na zařízení
- mikroorganismy účastníci se těchto procesů jsou vysoce citlivé i k malým změnám teplot, pH a přítomnosti toxických látek
- zapracování anaerobních procesů vyžaduje poměrně dlouhý čas
- nutná delší doba zdržení k efektivnímu odbourání polymerů
- uvolňovaný bioplyn zapáchá

#### 1.2.4 Testy degradace polymerů v anaerobním prostředí

##### Anaerobní vodné prostředí

První test biorozložitelnosti v anaerobním vodném prostředí byl prvně publikován v roce 1988 Evropským střediskem pro ekotoxikologii a toxikologii chemických látek jako ECETOC Technical Report No. 28. V roce 1995 byl více méně stejný postup přijat v normě ISO 11734. Česká podoba této normy nese název ČSN EN ISO 11734 – Jakost vod - Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnost organických látek kalem z anaerobní stabilizace – Metoda stanovení produkce bioplynu. Velmi podobný postup je zakotven v normě ASTM D5210-92. V oblasti bioplastů byla vyvinuta ISO TC 61/SC 5/WG 22 s drobnými úpravami, jejíž verze ISO/DIS 14853 se zdá být konečnou podobou pro přijetí mezinárodně uznávané normy. [26]

*Obecný princip testování:* Testovaný materiál je umístěn do vodného minerálního média s přidávkem inokula z anaerobního kalu, jehož sušina bývá někde kolem hodnoty 1 g/l.

Takto je inkubován při mezofilní teplotě 35 °C. Zkoušený materiál musí být jediným zdrojem uhlíku a energie. Minerální médium může poskytovat nezbytné nutrienty, a také pufované prostředí. Při veškeré manipulaci se musí dbát na dodržení anaerobních podmínek (profukování dusíkem). Testy obvykle trvají 60 dnů. Biodegradace se zjišťuje měřením vznikajícího bioplynu a rozpuštěného anorganického uhlíku v médiu. Procento degradace odpovídá množství uhlíku testovaného materiálu, které se přemění na oxid uhličitý a metan.

#### Anaerobní prostředí s vysokým obsahem sušiny

Výše uvedené normy se zaměřovaly na testy ve vodném prostředí (vlhkost > 95 %) a v mezofilním teplotním pásmu. Některé bioplynové stanice však pracují v prostředí, kde je vlhkost < 60 % a navíc se zde mohou vyskytovat teploty kolem 55 °C. Například nižší obsah vlhkosti vede k větší koncentraci mikroorganismů a tím k rychlejší biodegradaci. Byly proto přijaty normy ASTM D5511-94 a ISO/DIS 15985, které tyto skutečnosti zohledňují. [26]

*Obecný princip testování:* Malé množství zkoušené látky se přidá k velkému množství inokula, které bylo stabilizováno před zahájením zkoušky biologické rozložitelnosti. Inokulum, jehož sušina bývá větší než 20 g/l, je získáváno z bioplynových stanic nebo z odvodněného anaerobního kalu. Měří se objem vznikajícího bioplynu, který se používá k výpočtu procenta biodegradace na základě konverze uhlíku.

#### Simulace prostředí skládek

Další kategorií, která se řadí do této skupiny, jsou testy, které simulují prostředí skládek. Biodegradace je hodnocena v důsledku ztráty vlastností po expozici podle ASTM D5525-94a nebo měřením produkce bioplynu podle ASTM D5526-94. [26]

Tabulka 1 poskytuje přehled norem v oblasti anaerobních rozkladů.

*Tab. 1. Přehled norem v oblasti anaerobních rozkladů [26]*

<b>Označení normy</b>	<b>Název normy</b>	<b>Rok vydání</b>
<b>ECETOC No. 28</b>	<i>Evaluation of Anaerobic Biodegradation</i>	1988
<b>ISO 11734</b>	<i>Water Quality – Evaluation of the „Ultimate“ Anaerobic Biodegradability of Organic Compounds in Digested Sludge – Method by Measurement of Biogas Production</i>	1995

Označení normy	Název normy	Rok vydání
ASTM D5210-92	<i>Standard Test Method for Determining the Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Presence of Municipal Sewage Sludge</i>	2000
ISO/DIS 14853	<i>Determination of the Ultimate Anaerobic Biodegradability of Plastic Materials in an Aqueous System – Method by Measurement of Biogas Production</i>	1999
ASTM D5511-02	<i>Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under High-Solids Anaerobic-Digestion Conditions</i>	2002
ISO/DIS 15985	<i>Determination of the Ultimate Anaerobic Biodegradability of Plastic Materials in an Aqueous System – Method by Measurement of Biogas Production</i>	1999
ASTM D5525-94a	<i>Standard Practise for Exposing Plastics to a Simulated Active Landfill Environment</i>	přerušeno 2002
ASTM D5525-94	<i>Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastics Materials Under Accelerated Landfill Conditions</i>	2002

#### 1.2.4.1 Testy biodegradace v termofilním prostředí

Jedním z nejvíce prozkoumaných materiálů z hlediska testování termofilního rozkladu polymerů v anaerobním prostředí, které nejsou tak obvyklé jako mezofilní, se zdá být kyselina polymléčná PLA. Rešerše týkající se rozkladu materiálů, se kterými bylo pracováno v této diplomové práci (PBS a Ecoflex), jsou uvedeny v kapitolách, které se věnují těmto polymerům.

Itävaara a kolektiv [30] se vedle rozkladu PLA v aerobním prostředí o různých teplotách zabývali i rozkladem PLA v anaerobním kalu z čistírny odpadních vod při 37 °C a v inokulu, které bylo získáno ze skládky tuhých odpadů při 52 °C. V aerobních mezofilních podmínkách při 25 °C a 37 °C došlo pouze k 10 % rozkladu. Jakmile se inkubační teplota přiblížila teplotě skelného přechodu  $T_g$ , mineralizace se zvyšovala. Při 60 °C došlo k 90 % rozkladu během 120 dnů, avšak rozkladu předcházela dlouhá lagová fáze (40 dnů). Výzkum prokázal lepší rozložitelnost PLA v anaerobních podmínkách, kdy při použití kalu

při teplotě 37 °C došlo k degradaci z 60 % za 100 dnů, respektive 60 % za 40 dnů při rozkladu v inokulu ze skládky tuhých odpadů při teplotě 52 °C. Ze závěrů lze vyvodit závěr, že PLA může být pro anaerobní mikroorganismy zdrojem energie a uhlíku.

Yagi a kolektiv [31] se pokoušeli o převedení anaerobního kalu z 37 °C na 55 °C a následný rozklad PLA. Během prvních 6 dnů byla produkce bioplynu minimální a produkce metanu klesala až do 10. dne. Od tohoto dne došlo ke zvratu a produkce metanu stoupala. Vědci rovněž vyvodili závěr, že kal se zastoupením metanu nižším jak 60%, není vhodný pro testování biodegradace. U převedeného kalu do termofilních podmínek byla dosažena 90 % degradace PLA po 60 dnech, zatímco u mezofilního kalu byla prokázána pouze cca 15 % degradace po 80 dnech.

Stejný vědecký tým se v jiné studii [32] pokoušel i o rozklad PCL a PLA v podobě prášku pomocí anaerobního kalu, který byl opět převeden z mezofilních do termofilních podmínek. Produkce bioplynu započala u prášku PCL po 10 dnech a biodegradace činila po 47 dnech 90 %. U PLA byl navíc sledován vliv ředění kalu na následnou degradaci. U neředěného kalu započala produkce bioplynu po 10 dnech a bylo dosaženo 93 % degradace po 75 dnech. U ředěného kalu produkce bioplynu započala po 14 dnech a bylo dosaženo 72 % degradace po 90 dnech.

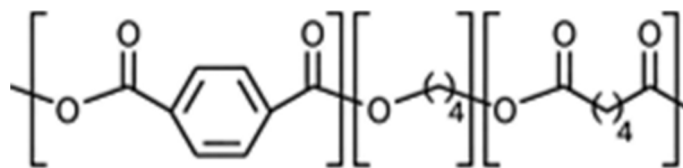
### 1.3 Vybrané druhy biodegradabilních polyesterů

Fyzikální vlastnosti alifatických polyesterů jsou ovlivněny mnoha faktory. Složení opakující se jednotky, ohebnost řetězce, přítomnost polárních skupin, molární hmotnost, orientace molekul, stupeň větvení, stupeň krystalinity jsou některé nejdůležitější vlastnosti. Tyto vlastnosti mohou být různě pozměňovány, aby tak polyestery mohly být využívány v rozličných oblastech. [33]

#### 1.3.1 Ecoflex

Jedná se o alifaticko-aromatický polyester, který je vyrobený z butandiolu, kyseliny adipové a kyseliny tereftalové, přičemž vyšší podíl kyseliny tereftalové ovlivňuje teplotu tání (200°C) a snižuje rychlost degradace. [18]





Obr. 1. Chemická struktura Ecoflexu

Komerčně je vyráběn od roku 1998 firmou BASF. Ecoflex je první kompostovatelný polymer vyrobený z fosilních zdrojů. Díky přítomnosti mikroorganismů a jejich enzymů lze tento polymer rozložit během několika týdnů. Tato skutečnost je doložena certifikačními značkami celosvětových certifikačních organizací. Používá se zejména na mulčovací fólie v zemědělství, kde se po sklizni nemusí tyto fólie složitě sbírat, ale přeorají se společně s půdou, kde pak zůstávají a snadno se rozloží. Dále se z něj vyrábí nákupní tašky, pytle na odpad. [34] Mimo klasické uplatnění se Ecoflex může stát ideální složkou směsi pro výrobu plastů z obnovitelných surovin, např. modifikací Ecoflexu s kyselinou polymléčnou PLA vzniká Ecovio, který se vyznačuje speciálními vlastnostmi, jako je pružnost a houževnatost.

Kopolymerizace alifatických monomerů s aromatickými monomery může sice na jednu stranu vést ke zlepšení mechanických vlastností cílového výrobku, ovšem biodegradabilita těchto kopolymerů se snižuje s rostoucím zastoupením aromatického podílu. Němečtí vědci z Gesellschaft für Biotechnologische Forschung zkoumali vliv zastoupení kyseliny tereftalové v kopolymerech na výslednou biodegradaci. Vědci došli k závěru, že u kopolymerů s polymeračním stupněm kyseliny tereftalové  $n \geq 3$  dochází k velmi malé degradaci v horizontu několika měsíců. Pokud je  $n = 1$  nebo  $n = 2$ , k degradaci dochází již během 4 týdnů. [35]

Tabulka 2 nabízí srovnání mechanických vlastností Ecoflexu s LDPE. Z tabulky plyne, že Ecoflex je oproti LDPE odolnější vůči mechanickému namáhání a proti vodě. [36]

Tab. 2. Mechanické vlastnosti Ecoflexu a LDPE [36]

Vlastnost	Jednotka	Ecoflex	LDPE
Hustota	g/cm <sup>3</sup>	1,25 - 1,27	0,92
Teplota tání T <sub>m</sub>	°C	110 - 120	108
Teplota skelného přechodu T <sub>g</sub>	°C	-30	-120
Tvrdość podle Shorea	-	32	48
Mez pevnosti	N/mm <sup>2</sup>	36/45	-
Propustnost kyslíku	cm <sup>3</sup> (1/m <sup>2</sup> .d.bar)	1200	2900
Propustnost vodná páry	g (1/m <sup>2</sup> .d)	135	1,7

Přes výše uvedené výhody nelze opomenout jeho pořizovací cenu, která je zhruba dva a půl krát vyšší při nákupu ve velkém než nákup srovnatelných výrobků z polyetyleny. Na maloobchodní úrovni je tento rozdíl ještě podstatnější. Např. pytle na odpad z Ecoflexu jsou až čtyřikrát dražší než pytle z polyetyleny. [10]

Výzkum California State University byl zaměřen na testování biodegradability polymerních materiálů v různých podmínkách. Pytle z materiálů Ecoflex jsou stoprocentně kompostovatelné za vzniku oxidu uhličitého, vody a biomasy na rozdíl od oxo-degradabilních plastových materiálů, u kterých nedošlo ani po 180 dnech k žádné degradaci. Součástí rozsáhlého experimentu byl rovněž pokus o rozklad Ecoflexu v anaerobním termofilním kalu z čistírny odpadních vod. Výzkum prokázal, že Ecoflex se v tomto prostředí nerozkládá. [3]

Alifaticko-aromatické kopolyestery typu BTA, mezi něž se řadí i Ecoflex (v odborné literatuře bývá někdy označován jako BTA 45:55), se zdají být v anaerobním prostředí stabilní. Kopolyester BTA 40:60 byl podroben experimentu v anaerobním kalu z čistírny odpadních vod při 37 °C, a také v anaerobním inokulu s vysokou hodnotou sušiny při 50 °C, které bylo získáno ze skládky tuhých odpadů. Experiment, který trval 3 měsíce, zjistil, že teplota nemá značný vliv na biodegradaci BTA, kdy v obou případech biodegradace nepřesáhla 5 % hranici. Tyto ztráty na hmotnosti byly zřejmě způsobeny abiotickými vlivy, jako je migrace nízkomolekulárních sloučenin nebo hydrolýza. Součástí práce byl i pokus o identifikaci vyizolovaných kmenů mikroorganismů, které se podílely na rozkladu polyhydroxyalkanoátů, PCL, polyesteru na bázi 1,3-propandiol a adipová kyselina a BTA kopolyesterů o různém poměru mezi jednotlivými komponenty. Zatímco na rozkladu polyhydroxyalkanoátů, PCL a polyesteru na bázi 1,3-propandiol a adipová kyselina se podílí řada mikrobiálních kmenů, BTA kopolyestery byly napadeny mikroorganismy pouze v případě, že obsah kyseliny tereftalové nepřekročil 20 mol %. Zde lze předpokládat, že tyto mikroorganismy převážně útočí na dlouhé alifatické domény. [37]

Dvořáčková a kolektiv [38] zkoumali schopnost biodegradace různých forem Ecoflexu (tlustá a tenká fólie, prášek) v aerobním vodném (aktivovaný kal z čistírny odpadních vod) a anaerobním vodném prostředí (vyhnílý kal z čistírny odpadních vod). Míra biologického odstranění polymeru byla vyhodnocena na základě produkce oxidu uhličitého v aerobních podmínkách při 25 °C, respektive na základě produkce metanu a oxidu uhličitého v anaerobních podmínkách při 37 °C. Bylo zjištěno, že během 55 dnů došlo v aerobních podmínkách k výrazně malé biodegradaci, jež činila necelé 2 % u všech forem vzorku

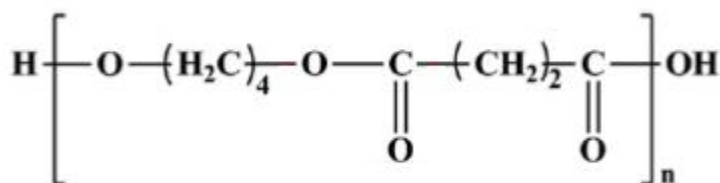
Ecoflex. Stejného výsledku (2 % hranice) bylo dosaženo i v anaerobním prostředí, kde byly vzorky navíc podrobeny rozkladu 120 dnů.

Witt a kolektiv [39] vyizolovali z kompostu individuální kmen *Thermomonospora fusca*, jež se v tomto prostředí podílí na rozkladu Ecoflexu. Tento kmen byl použit pro přípravu speciálního média, udržovaného při teplotě 55 °C. Po 22 dnech se více než 99,9 % polymeru depolymerizovalo na monomery, které byly detekovány pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Rovněž byly provedeny toxikologické testy s perloočkou *Daphnia magna* a bakterií *Photobacterium phosphoreum*, které potvrdily, že neexistují žádná rizika pro životní prostředí, které by mohly souviset s používáním Ecoflexu a jeho následným kompostováním.

Problematika rozložitelnosti Ecoflexu ve vodném prostředí byla řešena i na našem ústavu v rámci diplomových prací. Singrová ve své práci [40] potvrzuje nemožnost rozkladu Ecoflexu, kdy byla zjištěna 4 % degradace v anaerobním mezofilním prostředí během 78 dnů a 3 % degradace v anaerobním termofilním prostředí během 96 dnů. Autorka také zjistila, že rozložitelnost Ecoflexu ve vodném prostředí se může zlepšit přidáním plniva. Ecoflex s plnivem, jehož složení bylo 4,35 % glycerolu, 19,15 % škrobu, 5,7 % PLA a 70,8 % Ecoflexu, se v anaerobním prostředí v mezofilních podmínkách rozkládal z 10 % a v termofilních podmínkách z 15 %.

### 1.3.2 Polybutylen sukcinát

EnPol G4560 je komerční název pro polybutylen sukcinát, který vyrábí korejská firma IRE chemical Ltd. Jedná se o alifatický biologicky odbouratelný polyester s podobnými vlastnostmi jako PET, který je složený z butandiolu a kyseliny butandiové.



Obr. 2. Chemická struktura polybutylen sukcinátu

Pro své vynikající mechanické vlastnosti nachází uplatnění v zemědělství jako mulčovací fólie, vyrábí se z něj nákupní tašky, plastové pohárky, láhve, obalové fólie nebo rybářské náčiní. [41]

V tabulce 3 jsou uvedeny mechanické vlastnosti PBS ve srovnání s nízkohustotním polyethylenem (LDPE), vysokohustotním polyethylenem (HDPE) a polypropylenem (PP). Z tabulky je patrné, že PBS je odolnější vůči mechanickému poškození oproti jiným materiálům. [42] Polybutylen sukcinát se začíná právě pro své výborné mechanické vlastnosti, které navíc doplňují biologická kompatibilita a schopnost organismu jej akceptovat (absorbovat), objevovat i v lékařství. Současné aplikace zahrnují chirurgické implantáty v cévní či ortopedické oblasti nebo také v tkáňovém inženýrství. [43]

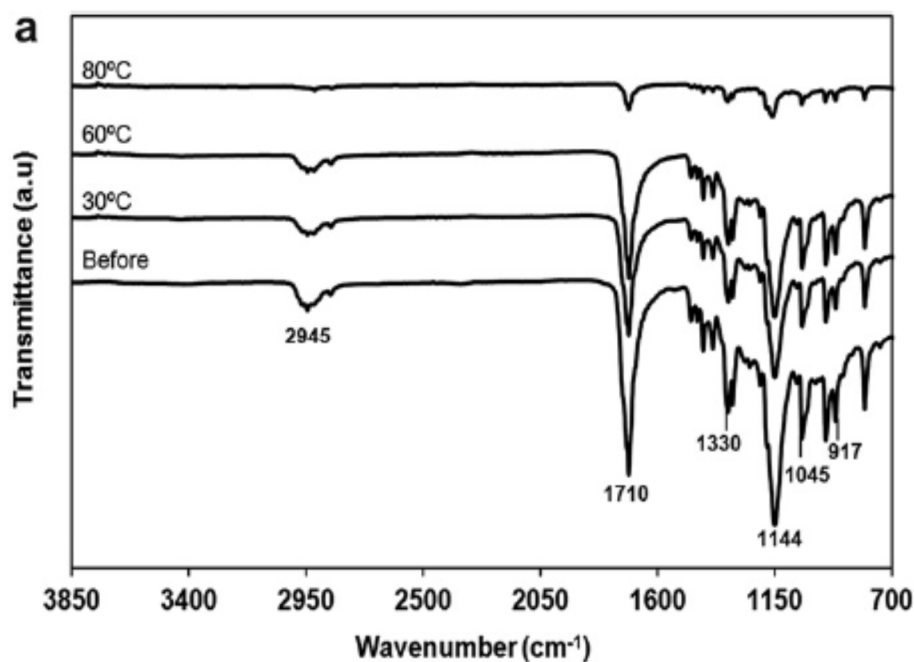
Tab. 3. Mechanické vlastnosti PBS, LDPE, HDPE a PP [42]

Vlastnost	Jednotka	PBS	LDPE	HDPE	PP
Hustota	g/cm <sup>3</sup>	1,26	0,92	0,95	0,9
Teplota tání T <sub>m</sub>	°C	114	108	130	164
Teplota skelného přechodu T <sub>g</sub>	°C	-32	-120	-120	5
HDT	°C	97	49	82	110
Modul pružnosti	MPa	680	180	1100	1400
Mez kluzu	MPa	33	12	28	32
Pevnost v tahu	MPa	58	36	40	45
Pevnost v prodloužení	%	700	400	650	800

### Abiotická degradace PBS

Phua a kolektiv [44] vystavili vzorky PBS a nanokompozity PBS + OMMT (organo-montmorillonit) působení vlhkosti při 30 °C a hydrolýze ve vodní lázni při teplotě 30 °C, 60 °C a 80 °C. Degradace byla hodnocena pomocí změn charakteristických píků ve spektru FTIR, DSC analýzou, SEM snímky a měřením mechanických vlastností. Úbytek molekulové hmotnosti byl sledován gelovou permeační chromatografií. SEM snímky nanokompozitů po působení vlhkosti vykazují menší výskyt děr a trhlin než vzorky čistého PSB. Hydrolýza v různých teplotách prokázala fakt, že intenzivnější štěpení řetězců probíhá při vyšších teplotách. K žádným optickým změnám nedošlo u vzorků, které podléhaly po dobu 60 dnů hydrolýze při 30 °C, naopak u vzorků, které podléhaly hydrolýze při 60 °C, se objevily trhliny. Hydrolýza při 80 °C způsobila, že se vzorky po 16 dnech rozpadly. Diferenční skenovací kalorimetrie navíc u vzorků PBS po hydrolýze zaznamenala vysoký nárůst v krystalinitě, doprovázený poklesem molekulové hmotnosti. Krystalinita PBS před hydrolýzou byla 57,6 %, po hydrolýze při 30 °C pak 60,1 %, respektive 68,5 % po hydrolýze při 60 °C a 79,1 % po hydrolýze při 80 °C. Štěpení řetězce může uvolnit dříve zapletené segmenty řetězce v amorfni fázi. Kratší řetězce, které jsou pohyblivější, se tak mohou více uspořádat do krystalické fáze. Tento jev, který se velmi často objevuje u bioegradabil-

ních polymerů, mezi které patří i PBS, byl popsán Pegoretim a Penatim [45] a byl označen jako chemikrytalizace. U nanokompozitů došlo také k nárůstu krystalizace, avšak díky přítomnosti destiček OMMT nárůst nedosahoval takových hodnot, jako u čistého PBS. Během experimentu došlo k poklesu pH u čistého PBS ze 7,27 na 7,19 při 30 °C, respektive na 4,97 při 60 °C a 3,37 při 80 °C. U nanokompozitů došlo k poklesu ze 7,27 na 7,03 při 30 °C, respektive na 4,03 při 60 °C a 3,34 při 80 °C. Pokles pH je spojen s tvorbou karboxylových skupin (-COOH) v průběhu degradace. FTIR spektra odhalily změny charakteristických píků o vlnových délkách 2945  $\text{cm}^{-1}$  (asymetrické vibrace -CH<sub>2</sub>- skupin v hlavním řetězci), 1710  $\text{cm}^{-1}$  (vibrace esterových skupin), 1330  $\text{cm}^{-1}$  (symetrické vibrace -CH<sub>2</sub>- skupin v hlavním řetězci), 1144  $\text{cm}^{-1}$  (natahování -C-O-C v esterových vazbách), 1045  $\text{cm}^{-1}$  (O-C-C vibrace) a 917  $\text{cm}^{-1}$  (ohýbání -C-OH v karboxylové skupině). Nejvýraznější změny byly zaznamenány u vzorků, které podléhaly hydrolyze při 80 °C. Charakteristické píky se výrazně zmenšily nebo zcela zanikly, jak dokazuje obrázek 3.



Obr. 3. Změny charakteristických píků PBS v FTIR [44]

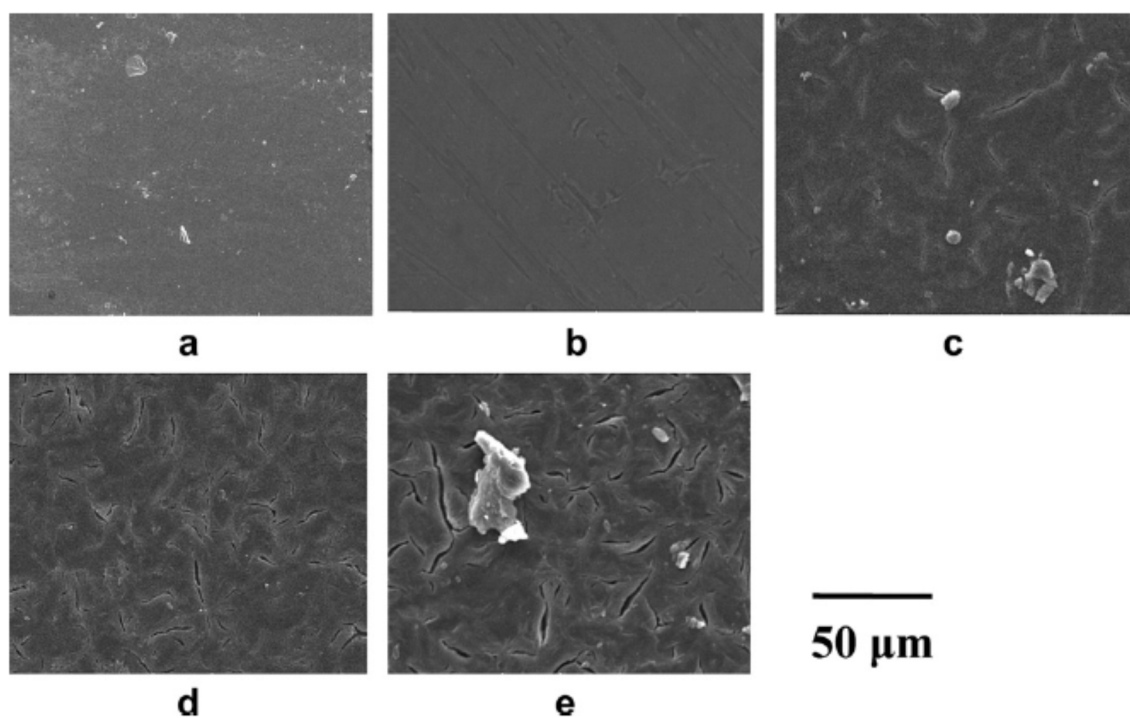
Lindström ve své studii [46] sledoval průběh hydrolyzy lineárního PBS ve vodě a fosfátovém pufru při teplotě 37 °C a 70 °C po dobu 85 dnů. Během experimentu byly odebrány vzorky, které byly podrobeny SPE, a s následným extraktem byla provedena GC-MS analýza produktů degradace. Bylo zjištěno, že nejhojněji jsou zastoupeny původní monomery – 1,4-butandiol a kyselina sukcinová. Po celou dobu byly také detekovány dimery a trimery - hydroxybutyl sukcinát, di(hydroxybutyl) sukcinát a hydroxybutyl disukcinát. Teplota

hydrolyzy ovlivňovala zastoupení těchto frakcí. Při teplotě 37 °C se množství kyseliny sukcinové a 1,4-butandiolu zvyšovalo jen pomalu s rostoucím časem a množství 1,4-butandiolu bylo mírně vyšší než množství kyseliny sukcinové (pravděpodobně z důvodu přebytku 1,4-butandiolu při syntéze PBS). Množství vzniklých monomerů při 70 °C hydrolyzy bylo až 18x větší než množství vzniklých monomerů během hydrolyzy při 37 °C. Poměr vzniklého 1,4-butandiolu ku kyselině sukcinové byl z hlediska látkového množství vyrovnaný, avšak množství vzniklé kyseliny sukcinové v mg bylo větší z důvodu větší molekulové hmotnosti. Hmotnostní úbytek PBS byl různý v různém prostředí. Během 70 °C hydrolyzy ve vodě došlo k cca 20 % hmotnostnímu úbytku oproti cca 12 % úbytku v prostředí pufru. Ve vodě navíc došlo k významnému poklesu pH o 3 - 4 jednotky, zatímco v pufru nastal pokles o 0,5. Hydrolyza esterových vazeb je tedy katalyzována nízkým pH. Ve vodě došlo k 56 % redukci  $M_w$  a  $M_n$ , v pufru k 15 % redukci  $M_n$  a 22 % redukci  $M_w$ . Během 37°C hydrolyzy ve vodě došlo k cca 5 % hmotnostnímu úbytku a v pufru k cca 2 % úbytku. V obou případech nedošlo k významné změně pH a změny v molekulové hmotnosti byly malé.

Li a kolektiv [47] zkoumali hydrolytickou degradaci PBS v prostředí fosfátového pufru po dobu 15 týdnů. Zajímá je především hmotnostní úbytek po proběhlé hydrolyze a změny v molekulové hmotnosti, které byly detekovány pomocí gelové permeační chromatografie. Během 9 týdnů byla hmotnost vzorků téměř konstantní, došlo pouze k cca 10 % úbytku na hmotnosti, avšak poté se hmotnost vzorků dramaticky snížila – po 15 týdnech byl hmotnostní úbytek již 65 %. Na rozdíl od úbytku na hmotnosti, se molekulová hmotnost snižovala okamžitě a tento trend se vyskytoval po celou dobu experimentu. Po 15 týdnech byla molekulová hmotnost na cca 12,5 % původní hodnoty. V různých časových intervalech byla měřena i hodnota pH a bylo zjištěno, že po 3 týdnech nedošlo k žádné změně, po 8 týdnech byl zaznamenán pouze mírný pokles ze 7,4 na 7,15. Od 9. týdne došlo k výraznému poklesu pH až na hodnotu 5,5, která byla naměřena na konci 14. týdne. Poslední týden nebyla zaznamenána žádná změna.

Japonští vědci Kanemura, Nakashima a Hotta ve své studii [48] zkoumali hydrolyzu PBS při teplotě 25 °C a termofilních teplotách 50 °C a 75 °C. Zároveň sledovali změny pevnosti v ohybu u testovaných vzorků v různých časových intervalech po dobu 1500 h. U vzorků, které byly ponořeny do vodního prostředí o teplotě 25 °C, nebyly zaznamenány žádné výraznější změny pevnosti v ohybu. Při teplotě 50 °C však již docházelo ke snížení pevnosti v ohybu po celou dobu experimentu. Při teplotě 75 °C byla naměřena nulová pevnost

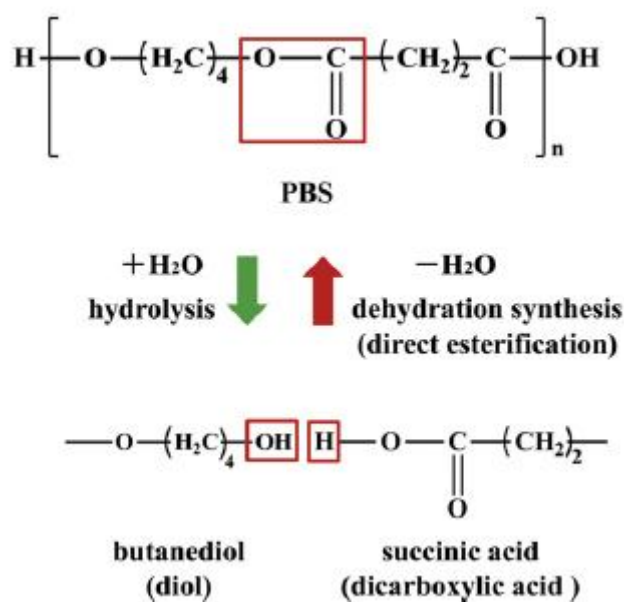
v ohybu již po 550 hodinách. Z výsledků vyplývá, že teplota hydrolyzy významně ovlivňuje mechanické vlastnosti, přičemž dochází k degradaci materiálu, což potvrzují i SEM snímky z různých časových intervalů (viz obrázek 4). Na snímcích se s rostoucím časem hydrolyzy začínají objevovat trhliny, které zapříčinily zhoršující se mechanické vlastnosti vzorků.



Obr. 4. Změny povrchu PBS po působení hydrolyzy při 75 °C v čase (a) 0 hodin, (b) 100 hodin, (c) 500 hodin, (d) 1000 hodin, (e) 1500 hodin [48]

Vzorky v různých časových intervalech byly navíc podrobeny analýze pomocí gelové permeační chromatografie, aby se potvrdila domněnka o snižování molekulové hmotnosti. U vzorků ponořených ve 25 °C vodě bylo zaznamenáno snížení molekulové hmotnosti teprve po 250 hodinách od ponoření. Od této doby však byla hmotnost konstantní až do konce experimentu. U vzorků ponořených v 50 °C se molekulová hmotnost snižovala až do konce experimentu a při teplotě 70 °C bylo dosaženo nejnižší molekulové hmotnosti již po 250 hodinách. Degradace byla potvrzena i metodou FTIR, kdy byl sledován charakteristický pík v okolí 1700  $\text{cm}^{-1}$ , který se u vzorku, který byl ponořen při teplotě 75 °C s rostoucím časem postupně zmenšoval, až nakonec zcela zmizel. V druhé části experimentu se vědci pokoušeli zjistit, zda je PBS materiál vhodný k recyklaci a přepracování. Samotnému přepracování, které probíhalo při 140 °C, předcházela hydrolyza z prvního kroku. Očekávalo se, že takto přepracované vzorky budou náchylnější k degradaci. Přepraco-

vané vzorky byly podrobeny hydrolýze při 75 °C a v různých časových intervalech provedeny zkoušky ohybu a porovnány s nepřepřacovaným PBS ve stejném stádiu hydrolýzy. Po 150 hodinách došlo k výrazné odlišnosti mezi vzorky, kdy přepracované vzorky začaly vykazovat lepší mechanické vlastnosti než vzorky nepřepřacované. Zároveň bylo pomocí gelové permeační chromatografie zjištěno, že v různých časových intervalech mají přepracované vzorky vyšší molekulovou hmotnost než vzorky nepřepřacované – došlo k vytvrzení PBS při procesu přepracování. Tato skutečnost byla potvrzena i SEM snímky, kdy u přepracovaných vzorků nebyl zjištěn výskyt trhlin, na rozdíl od nepřepřacovaných vzorků. Během přepracování při 140 °C došlo k dehydrataci molekul vody a tím i k re-syntéze PBS, jak je znázorněno na obrázku 5. PBS tedy může být považován za slibný biologicky rozložitelný materiál schopný přepracování a recyklace, o čemž svědčí jeho výborné mechanické vlastnosti i po třetím přepracování.



Obr. 5. Hydrolýza a dehydratace (re-syntéza) PBS [48]

Kasuya a spol. ve své studii [49] zabývali degradací PBS v různých typech vodního prostředí. Výsledky ukazují, že nejenom struktura polymeru, ale také zdroj přírodní vody může ovlivnit míru degradace. Bylo zjištěno, že biodegradace klesá v následující posloupnosti: mořská voda ze zátoky > voda z řeky > voda z jezera > mořská voda z Tichého oceánu.

#### Enzymatická degradace PBS



Pranamuda a kolektiv ve své práci [50] prokázali, že PBS a jeho kopolymery mohou být enzymaticky degradovány lipázami produkovanými mikroorganismy *Rhizopus delemar*, *Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei*, *Pseudomonas sp.*, *Aspergillus niger*, *Chromobacterium viscosum*, *Rhizopus orizae* či *Rhizopus niveus*.

Taniguchi a spol. [51] se zabývali enzymatickou hydrolyzou PBS a kopolymeru PBSL, která byla po dva týdny sledována použitím lipázy získané z *Pseudomonas cepacia*. Experiment probíhal při pH = 6,0 a teplotě 50 °C. Bylo zjištěno, že vlákna PBS se během 14 dnů téměř nerozložila, zatímco u vláken PBSL došlo k více než 90 % úbytku hmotnosti. U varianty PBS v podobě filmu došlo k téměř 80 % úbytku, zatímco film PBSL byl rozložen téměř z 85 %. Tento fakt potvrzuje vliv krystalinity na enzymatickou degradaci – u vláken PBS byla krystalinita 47 %, u PBSL 39 % a u filmu PBS 49 %, u PBSL 46 %. U vláken PBS hraje navíc roli i jiná konformace polymerového řetězce, která způsobuje pokles enzymatické aktivity v okolí esterových vazeb.

#### Biodegradace PBS v prostředí půdy a kompostu

Zhao a spol. [52] se zabývali možnostmi biodegradace PBS v různých variantách (prášek, film a granule) v prostředí kompostu. Po 90 dnech v kompostu se nejlépe rozkládala prášková forma (71,9 %) před filmem (60,7 %) a granulemi (14,1 %). Nejvyšší procento odstranění, které bylo zaznamenáno u práškové formy, je připisováno velkému specifickému povrchu. Vědci poté provedli izolaci kmenů bakterií z kompostu a zjistili, že PBS nejlépe degraduje vřecokvýtrusná houba *Aspergillus versicolor*.

Rozložitelnost PBS v prostředí půdy a kompostu potvrzuje také například studie Kima a jeho týmu [53], kteří publikovali studii, ve které lze na snímcích ze skenovací elektronové mikroskopie vyzorovat velké díry a trhliny způsobené degradační činností mikroorganismů po 80 dnech. Vzorek podrobený rozkladu v kompostu vykazoval intenzivnější výskyt degradačních děr a trhlin vlivem vyšší teploty v prostředí kompostu. Ještě intenzivnější výskyt děr a trhlin byl zaznamenán u modifikovaného PBS o částice bio mouky.

Liu a spol. [54] prokázali lepší rozložitelnost modifikovaného PBS o jutové vlákna než samotný PBS, kdy po 180 dnech došlo ke ztrátě hmotnosti u PBS o 31,4 %, zatímco u PBS s jutovými vlákny to byla ztráta již 62,5 % při 10 % zastoupení jutových vláken.

Suyama a kolektiv [55] zjistili, že na degradaci PBS se účastní 0,2 – 6 % z celkového počtu kolonií přítomných v půdním prostředí. Nejvyšší degradační aktivitu vykazovaly bakterie patřící k rodu *Roseateles*.

Biodegradace v aerobním a anaerobním vodném prostředí

Cho a jeho tým [56] se zabývali možnostmi rozkladu PBS a PCL modifikovaného o škrob v aerobních a anaerobních podmínkách. Složení modifikovaného PCL bylo 55 % PCL, 30 % škrob a 15 % alifatické polyestery, Experiment v aerobním aktivovaném kalu z čistírny odpadních vod v mezofilních podmínkách prokázal rozložitelnost PCL ve směsi se škrobem z 88 % během 44 dní a u PBS 31 % rozklad během 80 dní. Anaerobní kal pocházel z anaerobního fermentoru, který byl umístěn v areálu čistírny odpadních vod. Rozložitelnost PCL ve směsi se škrobem dosáhla hodnoty 83 % za 139 dní. Naopak PBS byl vůči rozkladu imunní a prokázaná rozložitelnost činila pouze 2 % během 100 dní.

Další práce kolektivu Yagi a spol. [57] se zabývá anaerobním rozkladem 4 typů polymerů ve formě prášku (PCL, PLA, PHB, PBS) za termofilních podmínek při 55 °C. Anaerobní kal byl získán ze závodu, kde se zpracovává kravský hnůj a rostlinný odpad při 37 °C. Tento kal byl poté laboratorně převeden do termofilních podmínek. Takto převedený kal byl navíc zaočkován jiným kalem, který v předchozím experimentu efektivně rozkládal PLA. Prášek PLA byl během 30 dní rozložen z 24 %, během 40 dní ze 43 % a po 60 dnech byla prokázána 68 % míra degradace. PHB se za 7 dnů rozložil již z 25 %, za 9 dnů ze 47 % a po 11 dnech již míra degradace převyšovala 70 %. PCL byl ze 40 % rozložen za 30 dnů, z 69 % během 40 dnů a z 80 % během 60 dnů. Naopak rozklad PBS nebyl během experimentu prokázán.

Na našem ústavu byl PBS podroben rozkladu v anaerobním mezofilním i termofilním prostředí v rámci diplomové práce Singrové [40], kdy v mezofilních podmínkách bylo dosaženo 5 % degradace během 78 dnů a v termofilních podmínkách pak 16 % degradace během 96 dnů.

## II. PRAKTICKÁ ČÁST

## 2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, POMŮCKY A CHEMIKÁLIE

### 2.1 Použité přístroje a pomůcky

- Plynový chromatograf GC Agilent 7890A (kolona Porapak Q, TCD detektor, nosný plyn helium), výrobce Agilent Technologies, USA
- Injekční stříkačka Hamilton 100 $\mu$ m, Hamilton Bonaduz, Švýcarsko
- Skenovací elektronový mikroskop Vega II/LMU, výrobce Tescan, Česká republika
- Diferenční skenovací kalorimetr Mettler Toledo DSC 1, výrobce Mettler-Toledo, Indie
- Analyzátor uhlíku Shimadzu TOC – 5000A, výrobce Shimadzu Corp., Rakousko
- Ultrazvuková míchačka
- Vodní lázeň WNB, výrobce Gerber Instruments, Švýcarsko
- Biologický termostat BT 120, výrobce Laboratorní přístroje Praha, Česká republika
- Manometr GDH200-13, výrobce Greisinger, Německo
- Váhy Scaltec SPB-41, výrobce Scaltec, Německo
- Analytické váhy Sartorius, výrobce Sartorius AG, Německo
- pH metr ionoLab pH735, výrobce WTW, Německo
- Centrifuga Rotanta 460 R, výrobce Hettich, Německo
- Laboratorní sušárna UM200, výrobce Memmert, Německo
- Laboratorní pec LH09MT LAC, výrobce LAC, Německo
- Elektromagnetická míchačka STIRREP OP-913/3, výrobce Hanna Instruments Canada, Kanada
- Topný stůl Heidolph MR-Hei-End, výrobce Heidolph Instruments, Německo
- Biometrické láhve 100 ml
- Běžné laboratorní sklo a vybavení

### 2.2 Použité chemikálie

#### 2.2.1 Příprava biomédia

Na přípravu biomédia bylo použito:

- bezvodý dihydrogenfosforečnan draselný ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 0,27 g

- dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 1,12 g
- chlorid amonný ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 0,53 g
- dihydrát chloridu vápenatého ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 0,075 g
- hexahydrát chloridu hořečnatého ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0,10 g
- tetrahydrát chloridu železnatého ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 0,02 g
- nonahydrát sulfidu sodného ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 0,10 g

Chemikálie byly rozpuštěny v malém množství destilované vody a následně naředěny do objemu 1000 ml. Před smícháním biomédia s kalem bylo biomédium zbaveno kyslíku probubláním dusíkem po dobu 20 minut. Hodnota pH byla upravena na 7,0. Při přípravě biomédia se postupovalo dle normy ČSN EN ISO 11743 – Jakost vod – Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace – Metoda stanovení produkce bioplynu. [16]

### 2.2.2 Příprava biologického materiálu

K testování rozkladu polymerních materiálů v anaerobních podmínkách byl použit vyhnílý kal z anaerobní stabilizace přebytečného aktivovaného kalu z Čistírny odpadních vod Zlín – Malenovice.

Mezofilní anaerobní kal byl nejprve přecezen přes síto z důvodu odstranění hrubých nežádoucích částí. Kal byl poté cca 20 minut probubláván dusíkem z důvodu odstranění kyslíku. U kalu byla stanovena jeho sušina, ztráta žiháním, hodnota oxidačně-redoxního potenciálu, pH. U prvního pokusu bylo ke kalu, který byl uchovávan při 37 °C, přidáno 300 ml biomédia, které bylo připraveno postupem, který je popsán v kapitole 2.2.1. Kal byl poté uložen do termostatu o teplotě 55 °C za účelem převedení kalu z mezofilních do termofilních podmínek.

U druhého pokusu, který byl zaměřený na porovnávání vlivu zaočkování na výslednou degradaci, byl anaerobní kal nejprve uchovávan po dobu 5 dní ve dvou plastových kanystrch ve vodní lázni při 37 °C. Následně bylo do každého kanystru přidáno 300 ml biomédia a do jednoho z kanystrů také 50 ml tak zvaného adaptovaného kalu, tedy kalu, který byl již v předchozím experimentu využit k rozkladu PBS. Teplota ve vodní lázni byla po provedení těchto úkonů jednorázově zvýšena na 55 °C, čímž mělo dojít k navození termofilních podmínek.

Převedení do termofilních podmínek bylo provedeno skokově. Proces je spojený s poklesem produkce metanu a odumíráním mezofilních mikroorganismů [58], avšak po krátké době dochází ke stabilizaci a zlepšení produkce metanu, což dokazuje např. studie [40]. Kal byl použit k testování biodegradace až ve chvíli, kdy procentuální zastoupení metanu ve vznikajícím bioplynu dosáhlo více než 60 %. Před vlastním zahájením experimentu byla u takto převedeného kalu do termofilních podmínek změřena ztráta žíháním, hodnota oxidačně-redoxního potenciálu a pH. Během veškeré manipulace s kalem bylo dbáno na jeho co nejmenší kontakt se vzduchem.

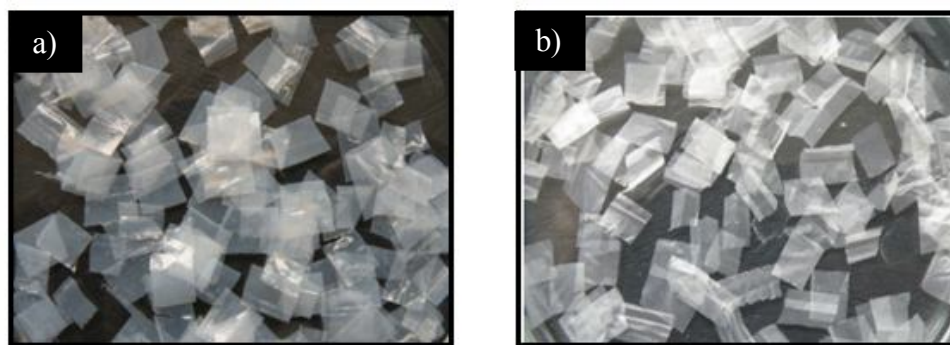
### 2.2.3 Příprava fosfátového pufru

Pro přípravu 1000 ml roztoku fosfátového pufru, který byl využit při hydrolýze polyesterů, bylo 13,61 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  rozpuštěno v destilované vodě a poté doplněno touto vodou na požadovaný objem. Pufr byl následně zneutralizován na  $\text{pH} = 7,0$  a po zneutralizování do něj byly nadávkovány 2 g  $\text{NaN}_3$  k potlačení růstu mikroorganismů.

### 2.2.4 Testované materiály

**Ecoflex** – mléčně zakalená fólie o tloušťce cca 50  $\mu\text{m}$ , vyrobená z granulí Ecoflexu vyfukováním, byla dodána z Institute de Chimie de Clermont – Ferrand (ICCF), Francie. Ecoflex je komerční název pro polyester složený z kyseliny adipové, butandiolu a kyseliny tereftalové. Obsah uhlíku v materiálu, stanovený elementární analýzou, činil 63,53 %.

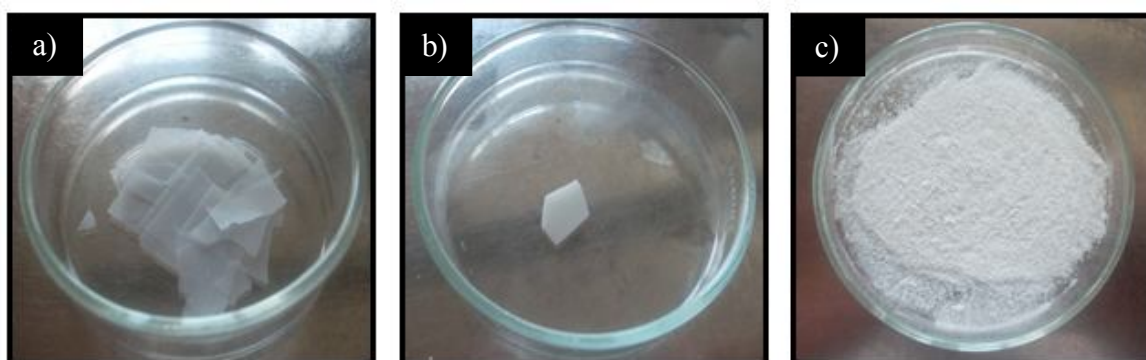
**Ecoflex s plnivý** – varianta Ecoflexu obohacená o škrob, PLA a glycerol ve formě nažloutlé fólie o tloušťce cca 40  $\mu\text{m}$ , byla získána rovněž z ICCF. Složení fólie: Ecoflex 70,8 %, PLA 5,7 %, škrob 19,1 %, glycerol 4,3 %. Tyto součásti by měly podpořit proces biodegradace. Obsah uhlíku v materiálu, stanovený elementární analýzou, činil 53,67 %.



Obr. 6. Testované vzorky a) Ecoflexu, b) Ecoflexu s plnivý

**Enpol G4560J** – polybutylen sukcinát (PBS) v různých formách (tlustá fólie cca 100  $\mu\text{m}$ , tenká fólie cca 10  $\mu\text{m}$ , prášek). Fólie enpolu byly vyrobeny lisováním z granulí. Obsah uhlíku v materiálu, stanovený elementární analýzou, činil 50,52 %.

Práškovitá forma PBS byla získána následujícím způsobem: Nejprve se 1,0993 g tlusté fólie rozpustilo ve 100 ml chloroformu. Takto vzniklý roztok byl převeden do byrety a po kapkách se přikapával ke 250 ml etanolu za míchání ultrazvukovou míchačkou. Po převedení celého objemu byrety k etanolu se směs nechala vysušit v digestoři a vzniklá tenounká fólie se v achátové misce pomocí tloučku podrtila na jemné práškovité částice. Tímto způsobem bylo získáno cca 0,8 g jemného prášku.



Obr. 7. Testované vzorky PBS a) tenká fólie, b) tlustá fólie, c) prášek

## 2.3 Jednotlivá stanovení

### 2.3.1 Stanovení sušiny anaerobního kalu

Pro stanovení sušiny bylo 5 ml anaerobního kalu, který byl zhomogenizován mícháním na elektromagnetickém míchadle, vakuově přefiltrováno přes předem vysušený a zvážený filtrační papír s červenou páskou. Suspenze na filtračním papírku byla následně sušena v sušárně při teplotě 105  $^{\circ}\text{C}$  do dosažení konstantní hmotnosti (cca 3 hodiny). Po vyjmutí ze sušárny byl filtrační papír přemístěn do exikátoru, kde došlo k jeho vychladnutí na laboratorní teplotu. Závěrečným krokem bylo vážení filtračního papíru na analytických váhách. Stanovení sušiny anaerobního kalu bylo provedeno 3x vedle sebe.

### 2.3.2 Stanovení ztráty žíháním

Pro stanovení ztráty žíhání bylo 5 ml anaerobního kalu, který byl zhomogenizován mícháním na elektromagnetickém míchadle, převedeno do předem vyžíhaného a zváženého keramického kelímku. Vzorek byl vysušen v sušárně při 105  $^{\circ}\text{C}$  do konstantní hmotnosti.

Vysušený zbytek na kelímku se vyžíhal při teplotě 550 °C do konstantní hmotnosti (cca 2 hodiny). Kelímek s takto vyžíhaným vzorkem byl přemístěn do exikátoru, kde došlo k jeho vychladnutí na laboratorní teplotu. Na závěr byl kelímek zvážen a stanovil se zbytek po žihání. Stanovení ztráty žiháním bylo provedeno 3x vedle sebe.

### 2.3.3 Měření oxidačně-redoxního potenciálu a pH

Měření těchto parametrů probíhalo na začátku i na konci experimentu pomocí přístroje inoLab pH fy WTW s kombinovanou elektrodou.

### 2.3.4 Stanovení biodegradace v anaerobních podmínkách

Pro stanovení anaerobní biodegradace bylo použito inokulum připravené podle postupu v kapitole 2.2.2. Do skleněných testovacích lahví (bioreaktorů) o objemu 100 ml, opatřených plynotěsnými víčky s otvory pro probublávání dusíkem a septem pro odběr vznikající plyné fáze, byl nadávkován testovaný vzorek materiálu o hmotnosti cca 100 mg. Následně bylo do lahví přidáno 50 ml inokula. Vedle lahví se vzorky byly přichystány i tak zvané slepé pokusy – láhve s 50 ml anaerobního kalu bez přítomnosti vzorku. Láhve se před převedením a po přidání inokula probublávaly dusíkem z důvodu odstranění kyslíku a zabezpečení anaerobních podmínek. Po rychlém uzavření bioreaktorů, byly tyto přemístěny do termostatu se stálou teplotou  $55 \pm 2$  °C. K promíchávání obsahu lahví docházelo ručně v nepravidelných intervalech. Během testování biodegradace byl ve zvolených časových intervalech (1x týdně) prováděn odběr plyné fáze ke stanovení obsahu vyprodukovaného oxidu uhličitého a metanu pomocí plynové chromatografie. Před samotným odběrem plyné fáze se ještě pomocí manometru měřil přetlak v bioreaktorech, který byl využit ke korekci objemu plyné fáze. Všechny pokusy byly provedeny minimálně 3x vedle sebe. Experiment byl ukončen při ustálení produkce bioplynu.

#### Vyhodnocení anaerobní biodegradace - stupně mineralizace - z hlediska produkce metanu a oxidu uhličitého v plyné fázi

Produkce oxidu uhličitého a metanu v plyné fázi byly detekovány plynovým chromatografem Agilent GC 7890A, jenž komunikuje se softwarem ChemStation. Plynová chromatografie pracuje na principu rozdělování složek mezi stacionární fází (Porapak Q) a mobilní fází (nosný plyn helium o průtoku 53 ml/min). Vzorek vzniklého plynu o objemu 100  $\mu$ l byl skrz septum bioreaktorů odebrán pomocí dávkovače Hamilton a nastříknut skrz septum plynového chromatografu do injektoru o teplotě 200 °C. Vzorek byl poté unášen nosným



plynem kolonou o délce 1,828 m. V určitých fázích kolony pak docházelo k zachycení složek na základě různé schopnosti poutat se ke stacionární fázi, přičemž jednotlivé složky byly unášeny kolonou různou rychlostí a po výstupu z kolony byly detekovány tepelně vodivostním detektorem (TCD) při teplotě 250 °C.

TCD je založený na principu měření tepelné vodivosti. Analyzovaný plyn spolu s nosným plynem prochází měřicí celou, vybavenou žhavicím vláknem. Druhá cela (referenční) obsahuje rovněž žhavicí vlákno, ale proudí jí pouze čistý nosný plyn. Pokud je tepelná vodivost měřeného plynu vyšší než tepelná vodivost plynu referenčního, teplota vlákna se sníží a naopak. Změna teploty tedy zapříčiní změnu elektrického odporu. Tato změna je přímo úměrná koncentraci stanovované látky ve vzorku. [59]

Jako kalibrační standard byl použit plyn o složení 4,04 % CH<sub>4</sub> a 0,799 % CO<sub>2</sub> od výrobce Linde Gas a.s. Tento plyn byl odebírán do Tedlarova vaku a odtud bylo pomocí dávkovače Hamilton odebráno 100 µl pro analýzu.

Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě oxidu uhličitého a metanu byly vypočítány podle rovnic uvedených v kapitole 3. Při výpočtech bylo nutné brát v potaz přetlak v lahvích, který byl způsoben zvýšenou teplotou inkubace.

#### Vyhodnocení anaerobní biodegradace z hlediska hmotnostního úbytku vzorků

U vzorků, které šlo po ukončení experimentu zpětně odebrat, bylo provedeno měření hmotnostního úbytku na analytických váhách. Vzorky byly nejprve očištěny destilovanou vodou a vloženy do exikátoru, kde byly vysušeny do konstantní hmotnosti. Na základě známé hmotnosti před provedením experimentu a hmotnosti vysušeného vzorku po ukončení experimentu byl vypočítán hmotnostní úbytek.

#### **2.3.5 Stanovení rozpuštěného uhlíku**

Po ukončení experimentu byl kal z jednotlivých lahví odstředěn při frekvenci 4600 otáček za minutu po dobu 30 minut. Odstředěná kapalná fáze byla přefiltrována a využita ke stanovení rozpuštěného uhlíku. Stanovení bylo prováděno pomocí analyzátoru uhlíku Shimadzu 5000A. Kapalný vzorek byl nastříknut pomocí dávkovače do reaktoru o teplotě 680 °C s platinovým katalyzátorem, na kterém se veškerý anorganický i organický uhlík oxiduje na CO<sub>2</sub>. Ten je poté unášen proudem kyslíku do infračerveného reaktoru. V detektoru dojde k absorpci záření příslušné vlnové délky, což je registrováno jako pík. Výška píku je přímo úměrná celkové koncentraci uhlíku TC ve vzorku. Při stanovení anorganického uh-

líku IC se využívá kyseliny fosforečné, do které je tentýž vzorek nastříknut v proudu kyslíku. Dojde k vytěsnění CO<sub>2</sub>, který je vyhodnocen stejně jako TC. Celkový organický uhlík TOC se zjistí z rozdílu mezi TC a IC. V případě, že koncentrace IC výrazně převyšují koncentrace TOC je výhodnější pro stanovení organického uhlíku využít analýzy tak zvaného netěkavého organického uhlíku NPOC, kdy se vzorek před vlastním nástřikem okyselí kyselinou chlorovodíkovou a probublá kyslíkem, čímž dojde k vytěsnění anorganického uhlíku, ale také současně i těkavého organického uhlíku.

### 2.3.6 Hydrolýza polyesterů

Fólie Ecoflexu, Ecoflexu s plnivem, fólie tenké i tlusté varianty PBS, všechny o navážce cca 100 mg, byly podrobeny hydrolýze v pufrovém fosfátovém prostředí o objemu 100 ml. Láhve, ve kterých byl experiment prováděn, byly umístěny do termostatu se stálou teplotou  $55 \pm 2$  °C. Sledován byl hmotnostní úbytek způsobený hydrolýzou, který byl vyhodnocen z rozdílu hmotnosti vzorku na začátku experimentu a po jeho ukončení a následném vysušení do konstantní hmotnosti. Experiment byl prováděn 3 x vedle sebe.

### 2.3.7 Sledování teplotního chování vzorků a jejich krystalizace

Změny v teplotním chování polymerů a krystalizaci před rozkladem a po rozkladu byly sledovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). DSC pomocí charakteristických píků odhaluje změny v kinetice krystalizace, krystalinitě polymeru a změny teploty skelného přechodu, teploty tání, teploty krystalizace. DSC pracuje na principu měření elektrické energie přídavného zdroje, potřebné k udržení izotermních podmínek mezi zahříváním vzorkem a referenční látkou. Měření probíhalo na přístroji Mettler Toledo. Proces krystalizace byl sledován tak zvanou neizotermní metodou, kdy byly vzorky nejprve roztaveny a poté chlazeny různými rychlostmi v rozmezí 50 – 10 °C/min. Experiment byl prováděn u vzorků PBS a Ecoflex 3 - 4 x.

### 2.3.8 Skenovací elektronová mikroskopie

Povrchy vzorků jednotlivých polyesterů před degradací a po degradaci byly pozorovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega II LMU. Snímky byly pořízeny pomocí detektoru SE (detektor sekundárních elektronů), popř. BSE (detektor zpětně odražených elektronů).

### 3 METODY VYHODNOCENÍ

#### Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě oxidu uhličitého

$$mC_{CO_2} = 1,4447 * \frac{p_a * V_g}{T * 1000} * w_{CO_2} * \frac{S_{vz} * V_{st}}{S_{st} * V_{vz}} * 1000 \quad (3)$$

kde:

$mC_{CO_2}$ .....	množství vyprodukovaného uhlíku ve formě $CO_2$ [mg]
$p_a$ .....	atmosférický tlak v den měření [kPa]
$V_g$ .....	plynný objem láhve [ml]
$w_{CO_2}$ .....	zastoupení oxidu uhličitého v kalibračním plynu [%]
$S_{vz}$ .....	signál detektoru pro vzorek [ $\mu V.S$ ]
$V_{st}$ .....	dávkový objem plynné fáze standardu [ $\mu l$ ]
$S_{st}$ .....	signál detektoru pro standard [ $\mu V.S$ ]
$V_{vz}$ .....	dávkový objem plynné fáze vzorku [ $\mu l$ ]
$T$ .....	termodynamická teplota v den měření [K]

#### Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě metanu

$$mC_{CH_4} = 1,4447 * \frac{p_a * V_g}{T * 1000} * w_{CH_4} * \frac{S_{vz} * V_{st}}{S_{st} * V_{vz}} * 1000 \quad (4)$$

kde:

$mC_{CH_4}$ .....	množství vyprodukovaného uhlíku ve formě $CH_4$ [mg]
$p_a$ .....	atmosférický tlak v den měření [kPa]
$V_g$ .....	plynný objem láhve [ml]
$w_{CO_2}$ .....	zastoupení metanu v kalibračním plynu [%]
$S_{vz}$ .....	signál detektoru pro vzorek [ $\mu V.S$ ]
$V_{st}$ .....	dávkový objem plynné fáze standardu [ $\mu l$ ]
$S_{st}$ .....	signál detektoru pro standard [ $\mu V.S$ ]
$V_{vz}$ .....	dávkový objem plynné fáze vzorku [ $\mu l$ ]
$T$ .....	termodynamická teplota v den měření [K]

**Procentuální odstranění substrátu z hlediska produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v plynné fázi**

$$D_g = \frac{m_{CO_2} + m_{CH_4}}{T_c} * 100 \quad (5)$$

kde:

$D_g$  ..... procentuální odstranění substrátu z hlediska produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v plynné fázi [%]

$m_{CO_2}$  ..... substrátová produkce uhlíku ve formě CO<sub>2</sub> [mg]

$m_{CH_4}$  ..... substrátová produkce uhlíku ve formě CH<sub>4</sub> [mg]

$T_c$  ..... obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu [mg]

**Celkové procento odstranění substrátu z hlediska produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v plynné fázi se započítaným množstvím CO<sub>2</sub> rozpuštěného v kapalně fázi**

$$D_T = D_g + \frac{m_{cIC}}{T_c} * 100 \quad (6)$$

kde:

$D_T$  ..... celkové procento odstranění substrátu z hlediska produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> a množství rozpuštěného uhlíku v kapalně fázi [%]

$m_{cIC}$  ..... množství CO<sub>2</sub> rozpuštěného v kapalně fázi (v 50 ml) [mg]

$T_c$  ..... obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu [mg]

**Procentuální odstranění substrátu na základě hmotnostního úbytku**

$$m = \frac{m_{počátek} - m_{konec}}{m_{konec}} * 100 \quad (7)$$

kde:

$m$  ..... procentuální odstranění substrátu na základě hmotnostního úbytku [%]

$m_{počátek}$  ..... hmotnost vzorku před degradací [g]

$m_{konec}$  ..... hmotnost vzorku po degradaci [g]

**Stanovení sušiny**

$$NL_{105} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (8)$$

kde:

- NL<sub>105</sub> ..... hmotnostní koncentrace nerozpuštěných látek [g.l<sup>-1</sup>]  
m<sub>1</sub> ..... hmotnost prázdného filtru [g]  
m<sub>2</sub> ..... hmotnost vysušeného filtru při 105 °C s nerozpuštěnými  
látkami [g]  
V ..... objem kalu použitý pro stanovení [l]

**Stanovení ztráty žiháním**

$$Z\check{Z}_{550} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} * 100 \quad (9)$$

kde:

- Z $\check{Z}$ <sub>550</sub> ..... ztráta žiháním v sušině [%]  
m<sub>1</sub> ..... hmotnost prázdného porcelánového kelímku [g]  
m<sub>2</sub> ..... hmotnost porcelánového kelímku s odparkem [g]  
m<sub>3</sub> ..... hmotnost porcelánového kelímku se zbytkem po vyžihání [g]

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Test biorozložitelnosti Ecoflexu, Ecoflexu s plnivou a PBS

Experiment, který probíhal od června 2013 do října 2013, byl zaměřen na testování biorozložitelnosti Ecoflexu, Ecoflexu s plnivou a PBS v anaerobním termofilním prostředí.

#### 4.1.1 Převedení mezofilního anaerobního kalu do termofilních podmínek

Anaerobní mezofilní kal, který byl přivezen dne 9. června 2013 z Čistírny odpadních vod Zlín – Malenovice, vykazoval vlastnosti, které jsou uvedeny v tabulce 4.

*Tab. 4. Parametry mezofilního anaerobního kalu*

Vlastnost	Hodnota	Jednotka
Sušina	26,5	g/l
Ztráta žiháním	46,9	%
pH	7,95	-
ORP	-312,4	mV

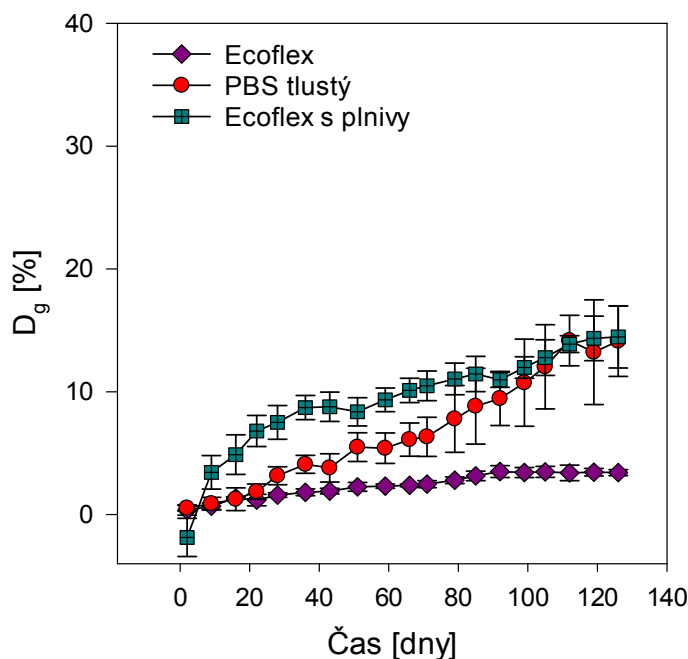
Hodnota ORP -312,4 mV svědčí o tom, že kal zůstal během převozu a následné manipulaci v anaerobních podmínkách, které jsou nutné pro uskutečnění experimentu.

Po proměření výše uvedených parametrů byl kal, který byl uchováván v plastovém kanystru, umístěn do vodní lázně, která byla vytemperována na teplotu  $55 \pm 2$  °C.

#### 4.1.2 Biodegradace Ecoflexu, Ecoflexu s plnivou a PBS v anaerobním termofilním prostředí

Vzorky Ecoflexu, Ecoflexu s plnivou a polybutylen sukcinátu byly nadávkovány do testovacích lahví s inokulem a podrobeny testování biodegradace. Vedle lahví s testovanými vzorky byly testovány i slepé vzorky. Stupeň mineralizace PBS v anaerobním termofilním prostředí byl stanoven z množství uhlíku v bioplynu ve formě metanu a oxidu uhličitého a množství uhlíku v kapalně fázi ve formě anorganického uhlíku vztaženého na teoretické množství uhlíku ve vzorku (podle rovnic 5 a 6). Oxid uhličitý a metan v bioplynu byly stanoveny plynovou chromatografií. Z naměřených hodnot byl sestaven graf průběhů mineralizace substrátů  $D_g$ .

Obrázek 8 znázorňuje průběh procentuálního odstranění substrátu z hlediska produkce oxidu uhličitého a metanu v plynné fázi.



Obr. 8. Průběh mineralizace jednotlivých vzorků

Výsledky potvrzují tvrzení z literární rešerše o obtížnosti rozkladu Ecoflexu v anaerobním vodném prostředí – za 126 dnů se Ecoflex rozložil pouze z 3,4 %. Přidáním plniv ve formě škrobu a PLA dochází k podstatné změně, kdy za stejnou dobu došlo již k rozkladu z 14,5 %. PBS ve formě tlusté fólie byl rozložen z 14,1 %, což se vymyká dosavadním poznatkům o rozložitelnosti PBS v anaerobním prostředí z odborné literatury.

Po ukončení experimentu byly ještě proměřeny parametry ORP, pH a IC, jejichž hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5.

Tab. 5. Sledované vlastnosti po ukončení experimentu

Označení láhve	pH [-]	ORP [mV]	IC [mg.l <sup>-1</sup> ]
Slepý pokus 1	8,02	-389,7	1362,1
Slepý pokus 2	8,15	-398,3	1422,8
Ecoflex 2	8,49	-403,9	1305,6
Ecoflex 3	8,41	-408,7	1290,9
Ecoflex 4	8,31	-385,3	1278,4
PBS 2	8,26	-369,1	1382,7
PBS 3	8,41	-408,2	1353,8
PBS 4	8,11	-372,5	1544,2
Ecoflex s plnivý 1	8,40	-405,8	1205,0
Ecoflex s plnivý 2	8,57	-411,7	1109,6
Ecoflex s plnivý 3	8,31	-382,4	1085,3
Ecoflex s plnivý 4	8,56	-403,3	1143,4

Během experimentu došlo k navýšení hodnoty pH z původních 7,95 na průměrnou hodnotu 8,36. Anaerobní podmínky byly po celou dobu experimentu zachovány, o čemž svědčí velmi nízké záporné hodnoty ORP.

Analýza IC odhalila, že u lahví s PBS byl v kapalně fázi přítomen uhlík ve formě rozpuštěného CO<sub>2</sub>. Celkové procento odstranění substrátu je tedy v tomto případě vyšší – dostane se až na hodnotu 20,1 %.

V tabulce 6 je vyhodnocena biodegradace vzorku PBS, protože fólie Ecoflexu a Ecoflexu s plnivou nebylo možné kvantitativně přemístit z kalu na Petriho misky. Fólie PBS, které během experimentu změnila barvu z původní mléčné na žlutou, byly na konci pokusu odděleny od kalu cezením přes síto a následně promyty destilovanou vodou, vysušeny na vzduchu a v exikátoru. Fólie byly před a po provedení pokusu zváženy na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa.

*Tab. 6. Biodegradace PBS vyhodnocená na základě hmotnostního úbytku*

<b>Označení láhve</b>	<b>m<sub>počátek</sub> [g]</b>	<b>m<sub>konec</sub> [g]</b>	<b>úbytek [g]</b>	<b>úbytek [%]</b>	<b>Ø úbytek [%]</b>
PBS 2	0,2720	0,2075	0,0240	31,1	
PBS 3	0,1180	0,0891	0,0266	32,4	31,6
PBS 4	0,2910	0,2215	0,0265	31,4	

Během experimentu došlo k 31,6 % úbytku na hmotnosti, avšak stupeň mineralizace na základě produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v plynné fázi činil 14,12 %, což může být způsobeno tím, že při degradaci materiálu nedošlo k úplné mineralizaci na oxid uhličitý a metan. Při započítání uhlíku v kapalně fázi bylo dosaženo hodnoty 20,1 %.

#### **4.2 Test biorozložitelnosti PBS v různých formách pomocí zaočkovaného a nezaočkovaného kalu**

Experiment, který probíhal od října 2013 do února 2014, byl zaměřen na testování biorozložitelnosti PBS s ohledem na jeho různé formy v anaerobním termofilním prostředí, a na to, zda zaočkování kalu může zlepšit proces biodegradace.



#### 4.2.1 Převedení mezofilního anaerobního kalu do termofilních podmínek

Přivezený anaerobní mezofilní kal z Čistírny odpadních vod Zlín – Malenovice ze dne 23. září 2013 vykazoval vlastnosti, které jsou uvedeny v tabulce 7.

*Tab. 7. Parametry mezofilního anaerobního kalu*

<b>Vlastnost</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotka</b>
Sušina	23,4	g/l
Ztráta žiháním	48,8	%
pH	7,35	-
ORP	-343,2	mV

Hodnota ORP -343,2 mV svědčí o tom, že během převozu kalu a při následné manipulaci (cezení) nedošlo k potlačení anaerobních podmínek, z čehož vyplývá, že tento kal je vhodný pro experiment.

Následně byl kal obohacen o biomédium a umístěn do vodní lázně, která byla vytemperována na teplotu  $55 \pm 2$  °C. K jedné polovině kalu byl přimíchán kal o objemu 50 ml, který v předchozím experimentu rozkládal PBS (= adaptovaný kal). Kal byl takto ponechán po dobu 20 dní. Těsně před zahájením experimentu byly proměřeny některé vlastnosti, které jsou uvedeny v tabulce 8, respektive v tabulce 9.

*Tab. 8. Parametry anaerobního kalu převedeného do termofilních podmínek*

<b>Vlastnost</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotka</b>
Ztráta žiháním	39,8	%
pH	7,65	-
ORP	-333,3	mV
Zastoupení metanu	71,2	%

*Tab. 9. Parametry anaerobního zaočkovaného kalu převedeného do termofilních podmínek*

<b>Vlastnost</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotka</b>
Ztráta žiháním	45,3	%
pH	7,80	-
ORP	-341,7	mV
Zastoupení metanu	73,5	%

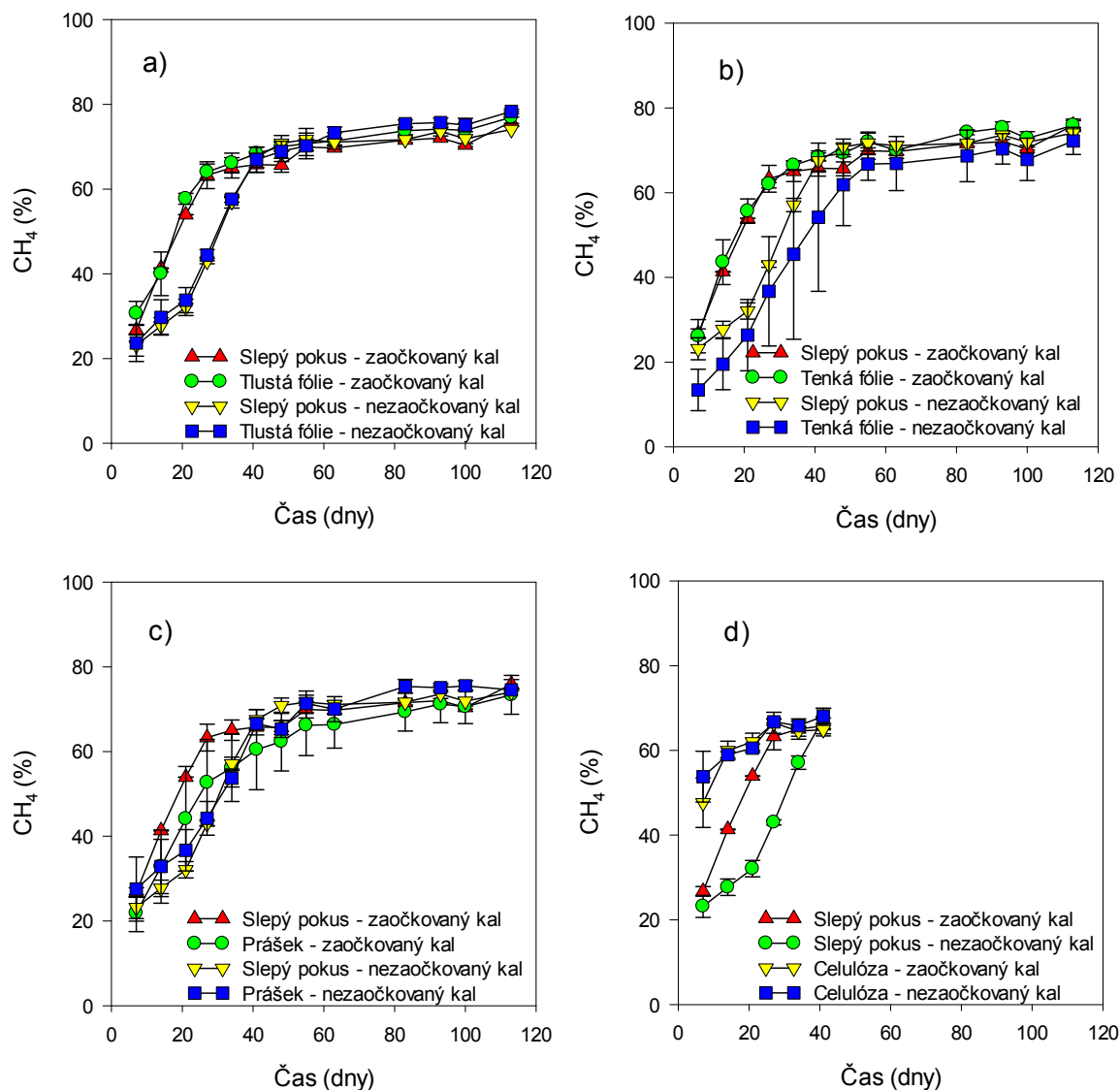
Z tabulek je patrné, že kal těsně před provedením experimentu stále vykazoval anaerobní podmínky a byl v dobré kondici, o čemž svědčí více než 70 % zastoupení metanu v produkováném bioplynu jak u nezaočkovaného kalu, tak u zaočkovaného kalu. Proces převedení kalu do termofilních podmínek je spojen s nárůstem hodnoty pH. Přivezený mezofilní kal měl hodnotu  $\text{pH} = 7,35$ . Po převedení kalu do termofilních podmínek hodnota stoupla na 7,65 u nezaočkovaného kalu, respektive 7,80 u zaočkovaného kalu.

#### 4.2.2 Biodegradace polybutylen sukcinátu v anaerobním termofilním prostředí

Vzorky polybutylen sukcinátu v různých formách (tlustá fólie, tenká fólie, prášek) byly nadávkovány do testovacích lahví s inokulem a podrobeny testování biodegradace. Současně byla sledována i produkce bioplynu ze samotného kalu, takzvaný slepý pokus. Stupeň mineralizace PBS byl stanoven z množství uhlíku v bioplynu ve formě metanu a oxidu uhličitého a množství uhlíku v kapalně fázi ve formě anorganického uhlíku vztaženého na teoretické množství uhlíku ve vzorku (rovnice 5 a 6). Oxid uhličitý a metan v bioplynu byly stanoveny plynovou chromatografií. Z naměřených hodnot byl sestaven graf zastoupení produkce metanu v bioplynu, průběh produkce celkového uhlíku v bioplynu (ve formě metanu a oxidu uhličitého) a průběh procentuálního odstranění substrátu z hlediska produkce oxidu uhličitého a metanu v plynné fázi  $D_g$ .

Obrázek 9 popisuje zastoupení metanu ve vznikajícím bioplynu během celého experimentu. Na začátku experimentu rapidně pokleslo procentuální zastoupení metanu z původních 71,2 %, respektive 73,5 % na cca 20 %. Již po 7 dnech byl v lahvích s celulózou s nezaočkovaným kalem metan ve vznikajícím bioplynu zastoupen z 53,8 %. Hranice 50 % zastoupení metanu ve vznikajícím bioplynu bylo u lahví s testovanými vzorky v zaočkovaném kalu dosaženo dříve (21. den experimentu pro tlustou fólii, tenkou fólii a 27. den experimentu pro prášek) než v nezaočkovaném kalu (34. den experimentu pro tlustou fólii, prášek a 41. den pro tenkou fólii). U lahví se samotným kalem (slepé pokusy) dosáhl metan 50 % zastoupení v bioplynu 21. den experimentu u zaočkovaného kalu a 34. den experimentu u nezaočkovaného kalu.

Během experimentu tedy procentuální zastoupení metanu v bioplynu stoupalo, až nakonec po 113 dnech dosahovalo hodnot v rozmezí 72 – 78 %, což znamená, že kal byl ve výborné kondici a probíhala degradace substrátu. Celulóza, která je snadno rozložitelná, byla sledována jen po dobu 41 dnů z důvodu ověření kondice kalu. V tomto případě bylo dosaženo 65 % zastoupení metanu v bioplynu po 41 dnech.

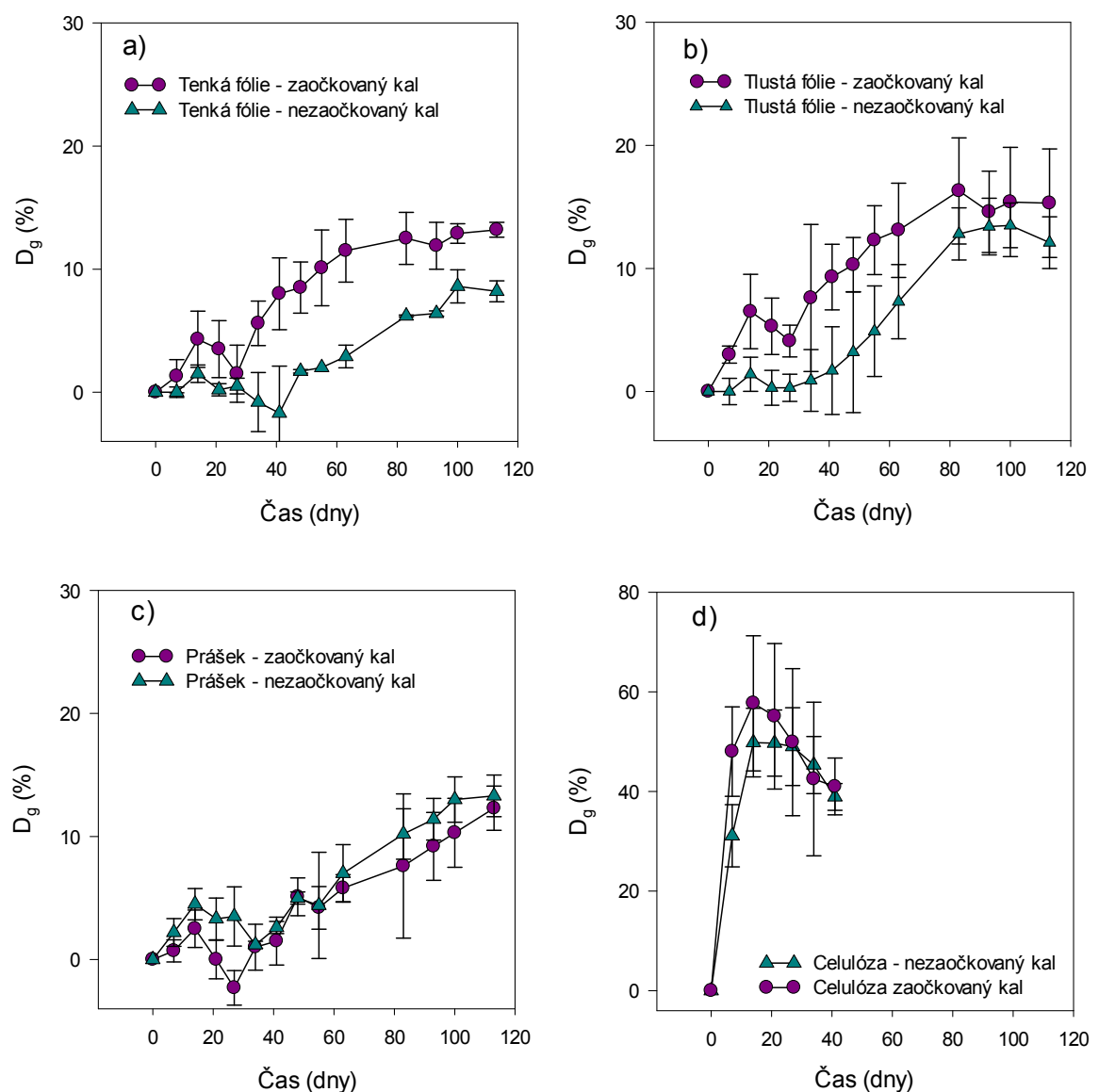


Obr. 9. Procentuální zastoupení metanu v bioplynu a) tlustá fólie, b) tenká fólie, c) prášek, d) celulóza

Obrázek 10 znázorňuje průběh mineralizace vzorků PBS v různých formách z hlediska produkce oxidu uhličitého a metanu v plynné fázi. U zaočkovaného kalu došlo k vyššímu odstranění substrátu s výjimkou práškové formy PBS, což může být způsobeno tím, že k zaočkování kalu se použil kal, který dříve rozkládal PBS ve formě fólie, čímž se mohly mikroorganismy adaptovat právě na tyto struktury, a navíc byl k přípravě práškové formy PBS použit chloroform, který mohl mikroorganismům přítomným v kalu škodit.

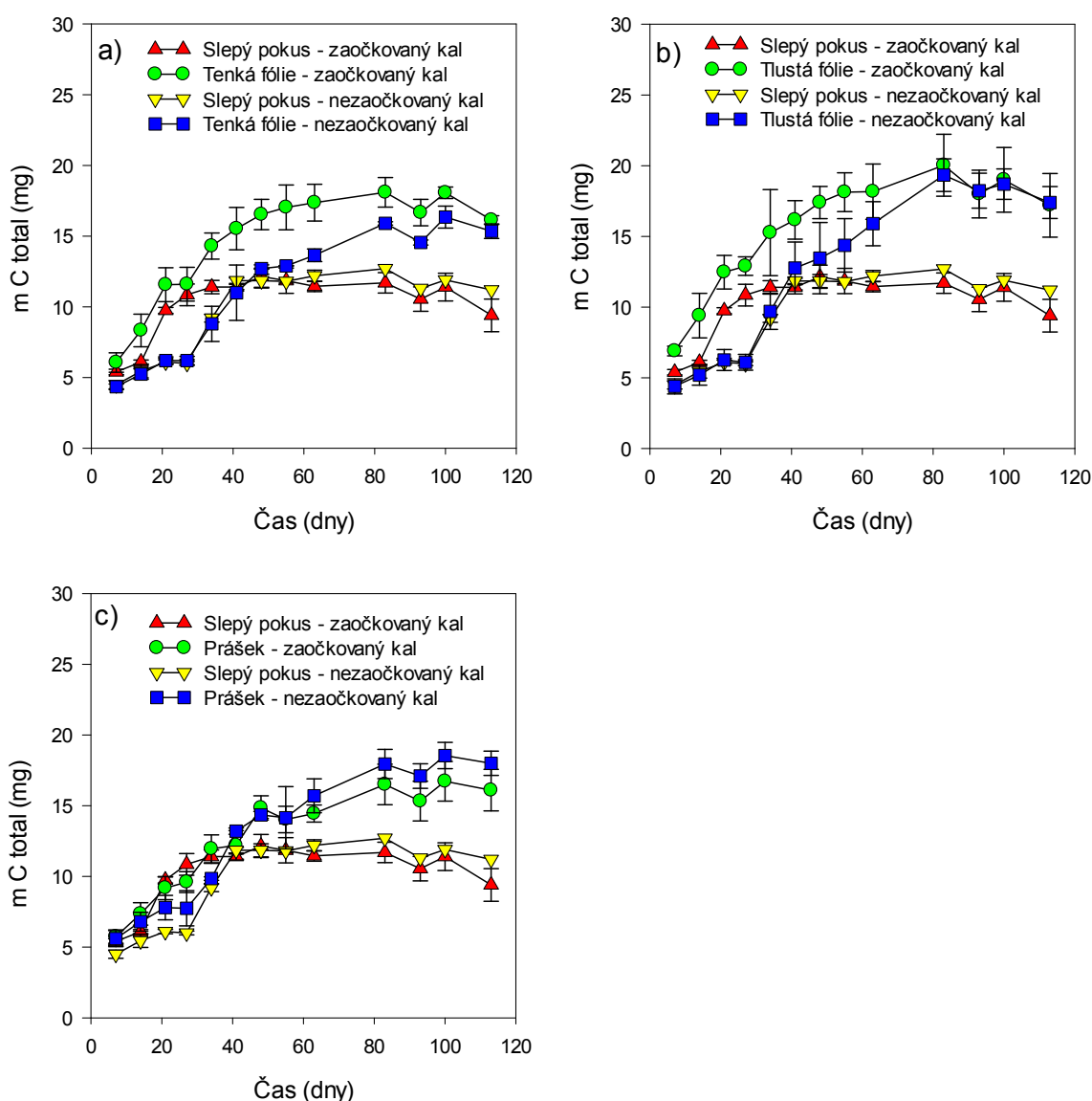
U tenké fólie bylo dosaženo nejvyšší hodnoty mineralizace 13,2 % po 113 dnech u zaočkovaného kalu, oproti 8,6 %, kterých bylo dosaženo po 100 dnech u nezaočkovaného kalu.

U tlusté fólie bylo dosaženo nejvyšší hodnoty mineralizace 16,3 % po 83 dnech u zaočkovaného kalu, oproti 13,5 %, kterých bylo dosaženo po 100 dnech u nezaočkovaného kalu. U prášku bylo dosaženo nejvyšší hodnoty mineralizace 10,3 % po 100 dnech u zaočkovaného kalu, oproti 13,1 %, kterých bylo dosaženo po 113 dnech u nezaočkovaného kalu. V obou případech byla z variant PBS nejlépe odbouratelná tlustá fólie. Nejvyšší hodnota mineralizace celulózy byla u zaočkovaného kalu zaznamenána po 14 dnech, kdy dosahovala 57,7 %. U nezaočkovaného kalu to bylo ve stejný den, kdy mineralizace dosáhla hodnoty 49,8 %. Zároveň si lze také všimnout skutečnosti, že mineralizace celulózy započala prakticky ihned po zahájení experimentu, na rozdíl od vzorků PBS.



Obr. 10. Průběh mineralizace jednotlivých vzorků a) tenká fólie, b) tlustá fólie, c) prášek, d) celulóza

Na obrázku 11 jsou znázorněny grafické průběhy produkce celkového uhlíku v plynné fázi u jednotlivých vzorků v porovnání se slepými pokusy. Z průběhů lze vypožorovat, že produkce celkového uhlíku u slepého pokusu se zaočkováným kalem se od 34. dne příliš neměnila, zatímco produkce celkového uhlíku u lahví s testovanými vzorky nadále stoupala. Podobný trend lze spatřit i u slepého pokusu s nezaočkováným kalem, v tomto případě se produkce celkového uhlíku výrazně neměnila od 41. dne. Z výsledků tedy lze vyvodit závěr, že PBS může sloužit jako zdroj uhlíku pro mikroorganismy přítomné v anaerobním kalu.



Obr. 11. Celková produkce uhlíku v plynné fázi v porovnání se slepými pokusy a) tenká fólie, b) tlustá fólie, c) prášek

Experiment byl ukončen po 113 dnech. U jednotlivých lahví byly proměřeny parametry pH, ORP, TC, IC a NPOC, jejichž hodnoty jsou uvedeny v tabulce 10 pro zaočkovaný kal a v tabulce 11 pro nezaočkovaný kal.

Tab. 10. Sledované vlastnosti po ukončení experimentu – zaočkovaný kal

Označení láhve11	pH [-]	ORP [mV]	TC [mg.l <sup>-1</sup> ]	IC [mg.l <sup>-1</sup> ]	NPOC [mg.l <sup>-1</sup> ]
Slepý pokus 1	8,73	-372,3	1749,6	1198,7	586,2
Slepý pokus 2	8,54	-343,4	1755,0	1551,2	506,6
PBS tenký 1	8,49	-343,2	1697,8	1067,5	608,3
PBS tenký 2	8,46	-338,3	1656,0	1122,9	566,2
PBS tenký 3	8,47	-339,1	1658,4	1152,6	571,2
PBS tlustý 1	8,55	-340,6	1757,6	1398,9	571,7
PBS tlustý 2	8,50	-321,6	1751,6	1094,1	603,7
PBS tlustý 3	8,57	-347,2	1754,8	1675,2	562,1
PBS prášek 1	8,49	-342,5	1895,8	1069,8	604,5
PBS prášek 2	8,31	-347,1	2116,0	1090,4	622,4
PBS prášek 3	8,50	-364,7	2112,0	1238,2	564,0
PBS prášek 4	8,42	-344,1	1668,2	1627,2	470,6

Tab. 11. Sledované vlastnosti po ukončení experimentu - nezaočkovaný kal

Označení láhve	pH [-]	ORP [mV]	TC [mg.l <sup>-1</sup> ]	IC [mg.l <sup>-1</sup> ]	NPOC [mg.l <sup>-1</sup> ]
Slepý pokus 4	8,55	-340,5	1769,2	1294,9	620,8
PBS tenký 4	8,46	-336,7	1685,6	1110,4	551,0
PBS tenký 6	8,52	-334,1	1569,6	1038,6	491,2
PBS tlustý 4	8,56	-332,4	1722,6	1123,5	564,8
PBS tlustý 5	8,45	-331,5	1727,8	1077,1	573,6
PBS tlustý 6	8,54	-343,7	1759,0	1064,6	562,6
PBS prášek 5	8,39	-328,6	1755,4	1146,1	624,6
PBS prášek 6	8,54	-371,8	1751,0	1108,6	601,4

V případě zaočkovaného i nezaočkovaného kalu došlo k nárůstu pH z počáteční hodnoty 7,65 u nezaočkovaného kalu, respektive ze 7,80 u zaočkovaného kalu, na průměrnou hodnotu 8,50. Z hodnot ORP lze vyčíst, že během experimentu nedošlo k narušení anaerobního prostředí. Analýza IC odhalila, že u lahví s tlustými vzorky PBS u zaočkovaného kalu byl v kapalně fázi přítomen i uhlík ve formě rozpuštěného CO<sub>2</sub>. Celkové procento odstranění substrátu se tedy po tomto započítání dostane až na hodnotu 22,0 %. V ostatních případech však hodnoty anorganického uhlíku v kapalně fázi u lahví se samotným kalem (slepé pokusy) převyšují hodnoty lahví s kalem a s testovanými vzorky. V těchto případech

tedy nelze do celkového odstranění substrátu započítat tyto hodnoty. Nutno podotknout, že všechny pokusy probíhaly v kalu, který byl skokovým způsobem převeden do termofilních podmínek, a po tomto převedení, které se vyhodnocovalo podle procentuálního zastoupení metanu v bioplynu, nebyl kal před zahájením testů promyt a sám o sobě již obsahoval vysoké množství anorganického uhlíku. Nárůst netěkavého organického uhlíku NPOC (zejména u práškové varianty) oproti slepému pokusu může být způsoben nedostatečnou filtrací a odstředěním kalu, čímž mohly zrnka prášku, potažmo i značně křehké částičky fólie, zůstat v kapalně fázi, která se následně analyzovala.

V tabulce 12 je vyhodnocena biodegradace testovaných vzorků na základě hmotnostního úbytku. V tabulce jsou zahrnuty pouze data tlusté varianty PBS, protože práškovou formu a tenkou variantu PBS bylo obtížné kvantitativně přemístit z lahvi na Petriho misku. Tlusté fólie byly na konci pokusu odděleny od kalu cezením přes síto a následně promyty destilovanou vodou, vysušeny na vzduchu a v exikátoru. Fólie změnilly barvu z původní mléčné na žlutou a staly se značně křehkými. Fólie byly před a po provedení pokusu zváženy na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa.

Tab. 12. Biodegradace tlusté fólie PBS vyhodnocená na základě hmotnostního úbytku

Označení láhve	$m_{\text{počátek}}$ [g]	$m_{\text{konec}}$ [g]	úbytek [g]	úbytek [%]	Ø úbytek [%]
PBS tlustý 1	0,1001	0,0761	0,0240	24,0	
PBS tlustý 2	0,1012	0,0746	0,0266	26,3	25,4
PBS tlustý 3	0,1017	0,0752	0,0265	26,1	
PBS tlustý 4	0,1020	0,0767	0,0253	24,8	
PBS tlustý 5	0,1000	0,0747	0,0253	25,3	24,8
PBS tlustý 6	0,1040	0,0787	0,0253	24,3	

Vzorky s označením PBS tlustý 1-3 byly degradovány v zaočkovaném kalu a vzorky PBS tlustý 4 - 6 v nezaočkovaném kalu. U zaočkovaného kalu došlo průměrně ke 25,4 % úbytku na hmotnosti, ale prostřednictvím produkce bioplynu byl stanoven stupeň mineralizace 16,3 %. U nezaočkovaného kalu došlo průměrně ke 24,8 % úbytku na hmotnosti, ale prostřednictvím produkce bioplynu byla mineralizace 13,5 %. Rozdíl v procentech zřejmě naznačuje, že při degradaci materiálu nedošlo k úplné mineralizaci na oxid uhličitý a metan, což mohlo vést ke vzniku meziproduktů. Po analýze na IC bylo zjištěno, že část  $\text{CO}_2$  se rozpustila v kapalně fázi a po započítání této skutečnosti bylo dosaženo hodnoty 20,1 % odstranění substrátu.

Následující tabulka nabízí přehledné srovnání výsledků jednotlivých experimentů.

Tab. 13. Souhrnná tabulka výsledků jednotlivých experimentů

Popis	Vzorek	D <sub>g</sub> [%]	D <sub>T</sub> [%]	hmotnostní úbytek [%]
<i>Experiment č. 1</i>	Ecoflex	3,4	3,4	-
	Ecoflex s plnivy	14,5	14,5	-
	PBS – tlustá fólie	14,1	20,1	31,6
<i>Experiment č. 2 nezaočkovaný kal</i>	PBS – tenká fólie	8,6	8,6	-
	PBS – tlustá fólie	13,5	13,5	24,8
	PBS - prášek	13,1	13,1	-
<i>Experiment č. 2 zaočkovaný kal</i>	PBS – tenká fólie	13,2	13,2	-
	PBS – tlustá fólie	16,3	22,0	25,4
	PBS - prášek	10,3	10,3	-

Během prvního experimentu, který trval 126 dnů, bylo u Ecoflexu bylo dosaženo hodnoty 3,4 % D<sub>g</sub>. Singrová ve své diplomové práci testovala Ecoflex i v mezofilních podmínkách, kdy bylo dosaženo 4,2 % D<sub>g</sub>. Zvýšení teploty tedy nemá žádný vliv na konečnou mineralizaci Ecoflexu. U Ecoflexu s plnivy hodnota D<sub>g</sub> vystoupala na 14,5, z čehož vyplývá, že přítomná plniva umožnila lepší odbouratelnost materiálu. Singrová testovala tento materiál i v mezofilních podmínkách s výsledkem 10,2 % D<sub>g</sub>. V tomto případě tedy teplota může zvýhodnit proces mineralizace. U PBS bylo dosaženo hodnoty 14,1 % D<sub>g</sub> (respektive 20,1 % D<sub>T</sub>). V konfrontaci s hodnotou 4,8 % D<sub>g</sub> v mezofilních podmínkách, kterou zaznamenala Singrová ve své práci, lze jednoznačně tvrdit, že rostoucí teplota má významný vliv na konečný stupeň mineralizace.

V rámci druhého experimentu, který trval 113 dnů, bylo zjištěno, že z různých forem PBS je nejlépe odbouratelná tlustá fólie - 13,5 % D<sub>g</sub> v nezaočkovaném kalu, 16,3 % D<sub>g</sub> v zaočkovaném kalu (respektive 22,0 % D<sub>T</sub>). Součástí druhého experimentu bylo i sledování vlivu zaočkování na konečný stupeň mineralizace. Z výsledků lze říci, že zaočkování kalu může vést k vyšší odbouratelnosti materiálu. Zaočkování se projeví také především v počáteční rychlosti rozkladu, kdy se významně zkrátí lagová fáze. Výjimku lze spatřit u práškové formy PBS, kdy bylo dosaženo v nezaočkovaném kalu 13,1 % D<sub>g</sub>, zatímco v zaočkovaném kalu to bylo 10,3 %. Jak již bylo řečeno, tato skutečnost mohla být způsobena nežádoucím chloroformem, kterého se využívalo při přípravě práškové formy, nebo také tím, že k zaočkování byl použit kal, který v předchozím experimentu rozkládal tlustou formu PBS, čímž se mohl adaptovat na tuto strukturu.



### 4.3 Hydrolýza polyesterů

V období od 4. září 2013 do 10. prosince 2013 probíhal také experiment, který byl zaměřen na hydrolytickou degradaci vybraných polyesterů v prostředí fosfátového pufru při 55 °C. V tabulce 14 jsou uvedeny hmotnostní ztráty vzorků po 97 denním působení hydrolýzy.

Tab. 14 Hmotnostní úbytky polyesterů po hydrolýze

Označení láhve	$m_{\text{počátek}}$ [g]	$m_{\text{konec}}$ [g]	úbytek [g]	úbytek [%]	Ø úbytek [%]
PBS tenký 1	0,1008	0,0833	0,0125	14,16	
PBS tenký 2	0,1012	0,0878	0,0134	15,26	15,8
PBS tenký 3	0,1009	0,0856	0,0153	17,87	
PBS tlustý 4	0,1001	0,0893	0,0108	12,09	
PBS tlustý 5	0,1016	0,0906	0,0110	12,14	11,8
PBS tlustý 6	0,1015	0,0914	0,0101	11,05	
Ecoflex 1	0,1009	0,1009	0,0000	0,00	
Ecoflex 2	0,1007	0,1006	0,0001	0,10	0,0
Ecoflex 3	0,1001	0,1001	0,0000	0,00	
Ecoflex s plnivý 1	0,1010	0,0905	0,0105	11,60	
Ecoflex s plnivý 2	0,1003	0,0911	0,0092	10,10	12,0
Ecoflex s plnivý 3	0,1003	0,0877	0,0126	14,37	

Z výsledků lze vyčíst, že Ecoflex je vůči hydrolýze zcela netečný, zatímco u jeho modifikované verze s plnivem byl na konci experimentu zaznamenán 12,0 % úbytek na hmotnosti. U tenké varianty PBS byl zaznamenán 15,8 % úbytek na hmotnosti, což je více než u tlusté varianty PBS, kdy byl zaznamenán 11,8 % úbytek na hmotnosti. Porovnáním hmotnostních ztrát tlustých variant PBS z tabulek 6, 12 a 14 lze vyslovit závěr, že přítomnost anaerobních mikroorganismů hraje důležitou roli při celkovém procesu degradace, kdy nedochází pouze k hydrolýze, i přes skutečnost, že rozklad v anaerobním prostředí probíhal po dobu 126 dnů v prvním experimentu, respektive 113 dnů v druhém experimentu.

### 4.4 Sledování teplotního chování pomocí DSC

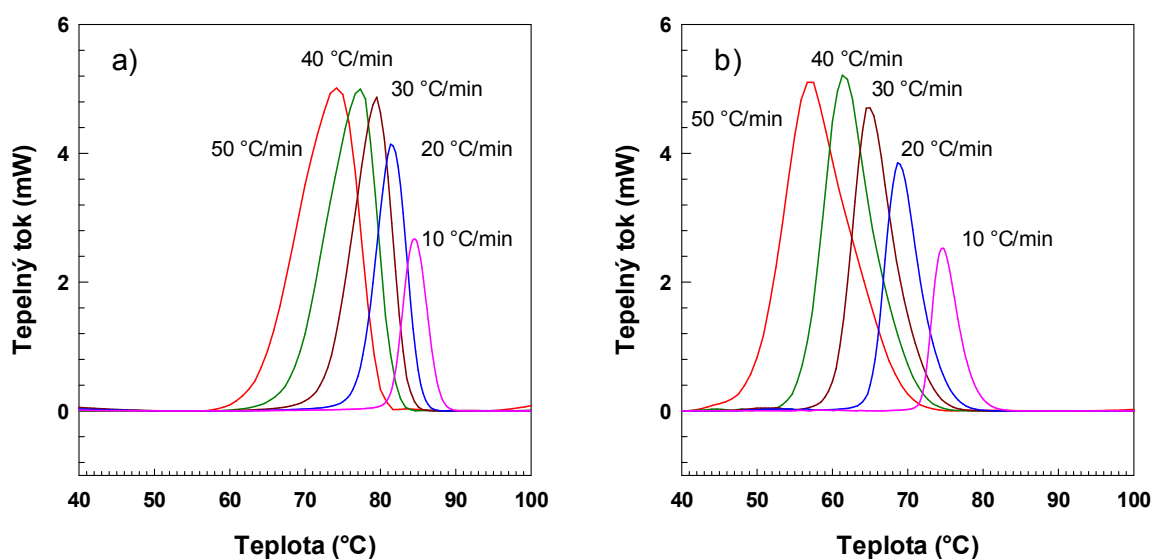
Pro krystalizaci jsou důležité pohyby segmentů, tedy částí jednotlivých řetězců polymerů. Pohyby segmentů jsou ohraničeny dvěma charakteristickými teplotami. První z nich je teplota skelného přechodu  $T_g$ , pod níž se pohyb segmentů zcela zastavuje (dojde k převaze mezimolekulárních sil). Druhou je teplota tání  $T_m$ , nad kterou je pohyb segmentů natolik intenzivní, že se řetězce neudrží ve stabilní poloze. [60]

Proces krystalizace se skládá ze dvou dějů: nukleace, při které dochází ke tvorbě zárodků, a z růstu krystalických útvarů.

U vzorků byla krystalizace sledována tak zvanou neizotermní metodou, kdy byly vzorky nejprve roztaveny a poté chlazeny různými rychlostmi v rozmezí 50 – 10 °C/min. K analýze dat byly zaznamenávány exotermické křivky. Analýza byla prováděna dle postupu, který publikoval Liu a kolektiv ve své práci [61], která se zabývala neizotermní krystalizací.

#### 4.4.1 Analýza PBS

Mechanismus fázové přeměny je závislý na rychlosti ochlazování vzorku. Při vyšších rychlostech ochlazování nastává nukleace až při nižších teplotách, naproti tomu když jsou vzorky chlazeny nižší rychlostí, objevuje se krystalizace již při vyšších teplotách, viz obrázek 12, na kterém jsou DSC termogramy pro neizotermní krystalizaci polybutylen sukcinátu při různých rychlostech chlazení. Při nižší rychlosti ochlazování je tedy více času formovat perfektní krystaly a dosáhnout vyššího stupně krystalinity (X), viz tabulka 15.



Obr. 12. DSC termogramy pro tlustou fólii PBS při různých rychlostech chlazení a) před degradací, b) po degradaci

Tab. 15. Charakteristické parametry PBS při různých rychlostech chlazení

Vzorek	Rychlost ochlazování [°C/min]	T <sub>c</sub> [°C]	X [%]	m <sub>c</sub> [mg]
PBS tlustý před degradací	10	85,04	31,42	2,23
	20	82,10	31,16	2,21
	30	80,32	30,79	2,19
	40	78,07	30,74	2,18
	50	74,83	30,04	2,13
PBS tlustý po degradaci	10	75,12	32,84	2,27
	20	69,29	32,59	2,25
	30	65,68	32,51	2,24
	40	62,01	32,12	2,22
	50	58,09	31,64	2,18

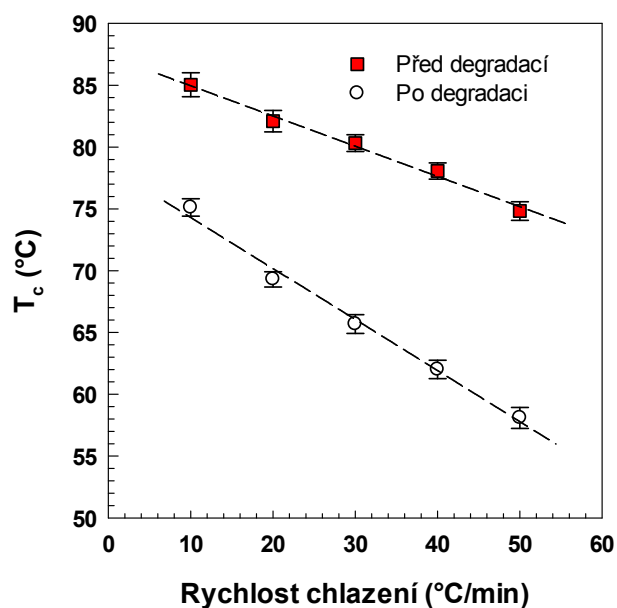
Porovnáním hodnot krystalinity X před degradací a po degradaci si lze všimnout skutečnosti, že krystalinita se po degradaci mírně zvětšila. Tento fakt je v souladu s tvrzeními z literární rešerše [24, 45], která vychází z toho, že degradace se projevuje nejprve v amorfních částech, čímž dojde k jejich úbytku a zároveň ke zvýšení krystalické fáze. Toto tvrzení si lze jednoduše ověřit pomocí následující rovnice 10, ze které lze zjistit hmotnostní zastoupení krystalické a amorfní fáze:

$$X = \frac{m_c}{m_c + m_a} \quad (10)$$

kde X je krystalinita, m<sub>c</sub> je hmotnostní zastoupení krystalické fáze, m<sub>a</sub> je hmotnostní zastoupení amorfní fáze. Navážka vzorku PBS, který nepodleh degradaci, byla 7,1 mg, respektive 6,9 mg u vzorku PBS po degradaci.

Z obrázků 12 a 13 a z tabulky 15 je patrný posun píku krystalizace po proběhlé degradaci. Posun teploty krystalizace může být způsoben dvěma faktory:

- posunem teploty tání T<sub>m</sub>
- změnou kinetiky krystalizace



Obr. 13. Změna teploty krystalizace PBS po degradaci

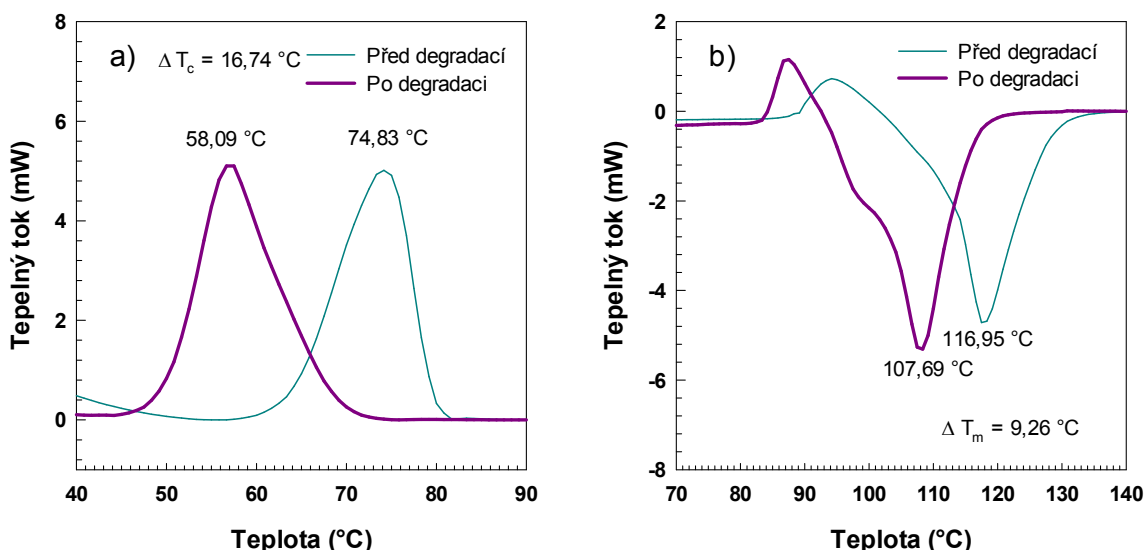
Teploty tání  $T_m$ , které jsou uvedeny v tabulce 16, byly získány během zahřívání vzorků při teplotních intervalech 50 – 10 °C/min.

Tab. 16. Teploty tání PBS při různých rychlostech ohřívání

Vzorek	Rychlost ohřívání [°C/min]	$T_m$ [°C]
PBS tlustý před degradací	10	114,28
	20	114,58
	30	115,05
	40	115,51
	50	116,95
PBS tlustý po degradaci	10	108,05
	20	107,37
	30	107,25
	40	107,23
	50	107,69

Porovnáním posunů teplot krystalizace a teplot tání před degradací a po degradaci z tabulek 15 a 16, lze dospět k názoru, že sice došlo k posunu teploty tání, avšak posunutí teplot krystalizace bylo intenzivnější než posunutí teplot tání, z čehož lze usoudit, že posun

teploty krystalizace musí být způsoben vlivem změny kinetiky krystalizace způsobené degradací. Na obrázku 14 je pro příklad znázorněn posun charakteristických teplot po degradaci při rychlostech ochlazování a zahřívání 50 °C/min. Teplota tání se po degradaci změnila o 9,26 °C, zatímco teplota krystalizace o 16,74 °C.



Obr. 14. Posun a) teploty krystalizace, b) teploty tání u PBS při rychlostech ochlazování a ohřívání 50 °C/min

### Kinetika neizotermální krystalizace

Pro analýzu kinetiky neizotermální krystalizace bylo nutné vypočítat relativní krystalinitu ( $X_t$ ). Vztah mezi  $X_t$  a teplotou krystalizace  $T$  lze vyjádřit následující rovnicí:

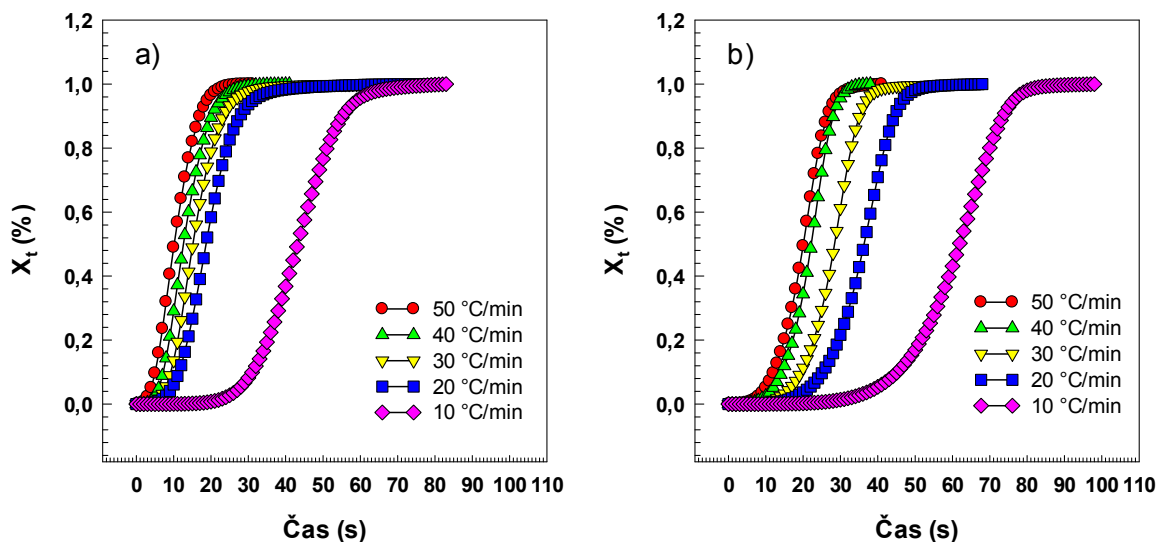
$$X_t = \int_{T_0}^T \left( \frac{dH_c}{dT} \right) dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \left( \frac{dH_c}{dT} \right) dT \quad (11)$$

kde  $T_0$  a  $T_\infty$  jsou teploty nástupu krystalizace, respektive konce krystalizace, a  $dH_c/dT$  je tepelný tok při teplotě  $T$ . Čas proběhlé krystalizace ( $t$ ) lze popsat následujícím vztahem:

$$t = \frac{T_0 - T}{\varphi} \quad (12)$$

kde  $\varphi$  je rychlost chlazení,  $T_0$  teplota nástupu krystalizace a  $T$  teplota krystalizace.

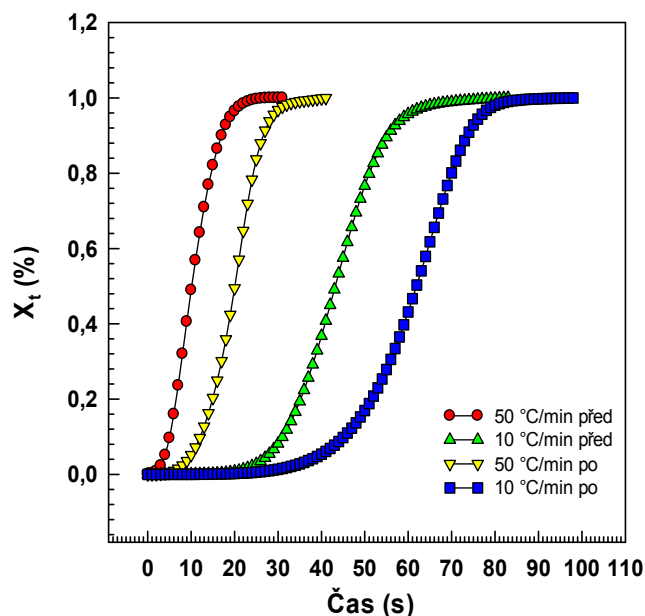
Začleněním rovnice (12) do rovnice (11) lze získat vztah mezi relativní krystalizací a časem krystalizace. Tento vztah znázorňuje obrázek 15.



Obr. 15. Obsah krystalické frakce jako funkce času při neizotermálních podmínkách krystalizace tlusté fólie PBS a) před degradací b) po degradaci

Z obrázků lze vyčíst, že s nižší rychlostí chlazení je zapotřebí více času k dosažení stejného procenta krystalinity. To je způsobeno začátkem procesu krystalizace při vyšších teplotách a delší dobou samotného procesu kvůli malé rychlosti chlazení.

Na obrázku 16 jsou detailněji vidět rozdíly mezi křivkami před degradací a po degradaci při vybraných rychlostech ochlazování. Z obrázků je patrné, že vzorek po degradaci potřebuje více času ke krystalizaci.



Obr. 16. Porovnání relativní krystalinity a času krystalizace před a po degradaci PBS při rychlostech ochlazování 10 °C/min a 50 °C/min

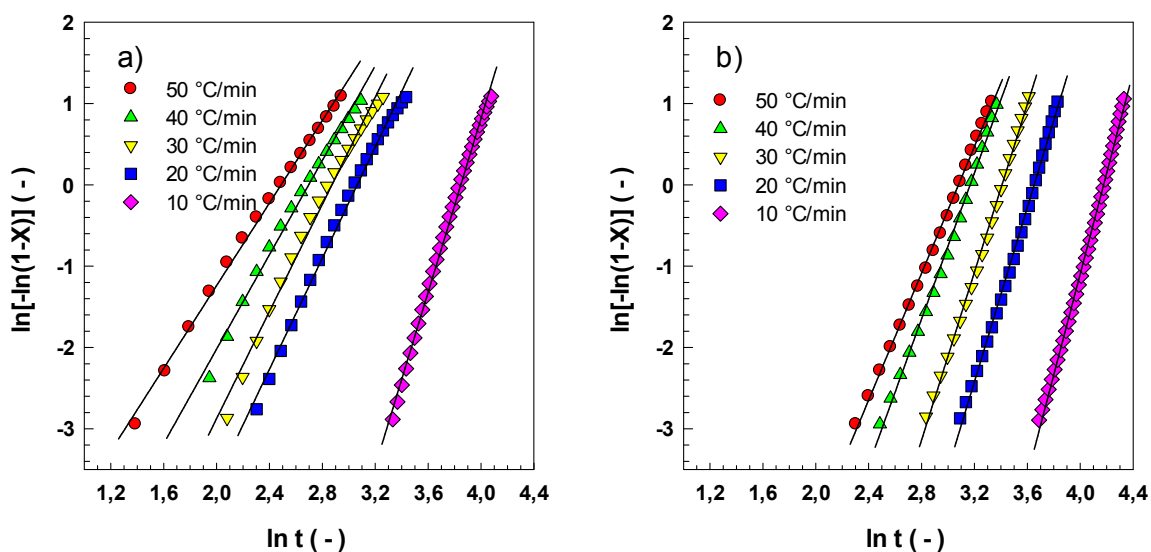
Další analýza kinetiky krystalizace byla sledována pomocí Avramiho metody. Avramiho rovnice předpokládá vývoj relativní krystalizace s časem:

$$1 - X_t = \exp(-Zt^n) \quad (13)$$

kde  $X_t$  je zlomek krystalické frakce v krystalizovaném materiálu v čase  $t$  (relativní krystalizace),  $Z$  a  $n$  jsou konstanty typické pro danou morfologii a typ nukleace.  $Z$  je rychlostní konstanta krystalizace a její tepelné závislosti,  $n$  je Avramiho exponent, který obsahuje informace o nukleaci a strukturu růstu. Dvojitým zlogaritmováním může být rovnice 13 přepsána do podoby:

$$\log(-\ln(1 - X_t)) = \log Z - n \log t \quad (14)$$

Na obrázku 17 jsou vykresleny závislosti  $\ln(-\ln(1-X_t))$  proti  $\ln t$ .



Obr. 17. Avramiho grafy pro tlustou fólii PBS a) před degradací, b) po degradaci

Z lineárních částí jednotlivých křivek (hodnoty z intervalu 5 – 95 %) lze získat jejich směrnice. Parametry  $n$  a  $Z$ , které byly odvozeny ze směrnice jednotlivých křivek, jsou uvedeny v tabulce 17.

Tab. 17. Avramiho parametry neizotermální krystalizace PBS

Vzorek	Rychlost ochlazování [°C/min]	$n$	$Z$ [min <sup>-n</sup> ]	$K$ [min <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$ [min]
PBS tlustý před degra- dací	10	5,3484	1,59e-9	0,0226	41,24
	20	3,4173	2,84e-5	0,0467	19,23
	30	3,2949	7,76e-5	0,0566	15,82
	40	2,9033	3,99e-4	0,0675	13,06
	50	2,5424	1,79e-3	0,0831	10,42
PBS tlustý po degra- daci	10	6,2021	5,62e-12	0,0153	61,41
	20	5,3614	3,15e-9	0,0260	35,99
	30	5,1634	2,28e-8	0,0331	28,13
	40	4,4954	6,56e-7	0,0421	21,88
	50	3,8969	6,16e-6	0,0460	19,78

Rychlostní konstanty  $Z$  se obvykle užívá k vyhodnocení rychlosti krystalizace polymerů, avšak parametr  $n$  nabývá různých hodnot pro různé vzorky, což není žádoucí při porovnávání rychlosti krystalizace různých vzorků. Proto byla zavedena tak zvaná normalizovaná rychlostní konstanta ( $K$ ), která je nezávislá na Avramiho exponentu. Normalizovanou rychlostní konstantu lze získat ze vztahu:



$$K = Z^{1/n} \quad (15)$$

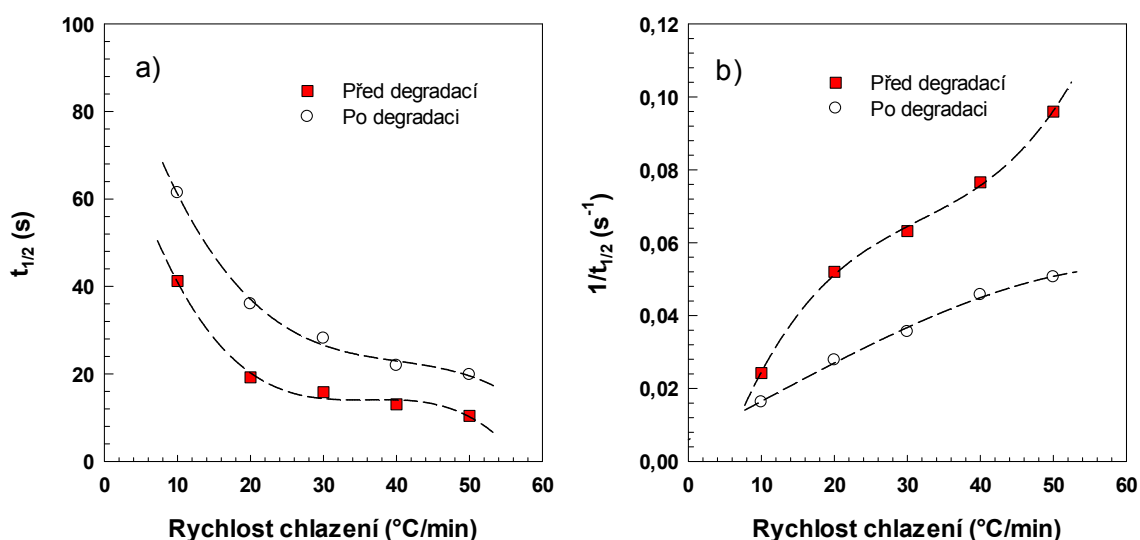
Hodnoty normalizované rychlostní konstanty jsou uvedeny taktéž v tabulce 17. Vyšší hodnoty vykazuje vzorek PBS před degradací, z čehož lze vyvodit závěr, že po degradaci PBS došlo ke změně kinetiky krystalizace tím způsobem, že krystalizace probíhala pomaleji (obtížněji).

Poločas krystalizace  $t_{1/2}$ , který představuje dobu, kdy dosáhne relativní krystalinita hodnotu 50 %, může rovněž vypovídat o rychlosti krystalizace. Parametr  $t_{1/2}$  se vypočítá podle vzta- hu:

$$t_{1/2} = \left( \frac{\ln 2}{Z} \right)^{1/n} \quad (16)$$

Jak je patrné z hodnot z tabulky 17 a obrázku 18 a), vzorek po degradaci potřebuje více času k dosažení 50 % krystalizace. Krystalizace tedy probíhá pomaleji.

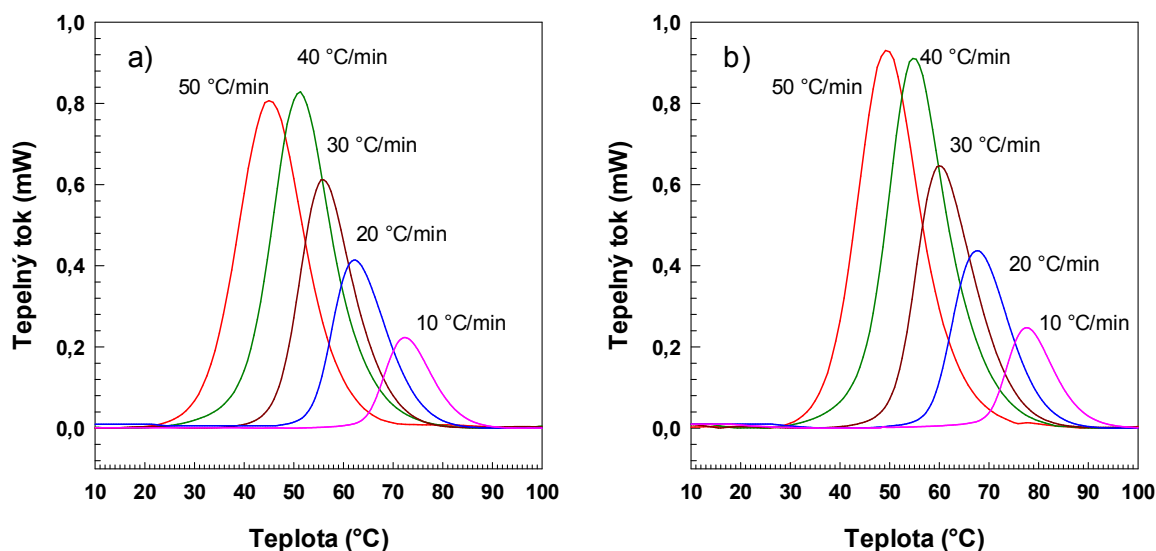
V některých publikacích se využívá převrácené hodnoty  $t_{1/2}$ , tj.  $1/t_{1/2}$  k popisu rychlosti krystalizace. Obrázek 18 b) znázorňuje závislost rychlosti chlazení na  $1/t_{1/2}$  před degradací a po degradaci. Obrázek je v souladu s tvrzeními o pomalejším průběhu krystalizace vy- hodnocené podle normalizované rychlostní konstanty.



Obr. 18. Závislost rychlosti chlazení na a)  $t_{1/2}$  před a po degradaci, b)  $1/t_{1/2}$  před a po degradaci pro PBS

#### 4.4.2 Analýza Ecoflexu

Na obrázku 19 lze u všech vzorků Ecoflexu (před degradací a po degradaci) spatřit stejný trend jako u PBS - s rostoucí rychlostí ochlazování se teplota nástupu krystalizace a pík krystalizace ( $T_c$ ) posouvají k nižší teplotě.



Obr. 19. DSC termogramy pro Ecoflex při různých rychlostech chlazení a) před degradací, b) po degradaci

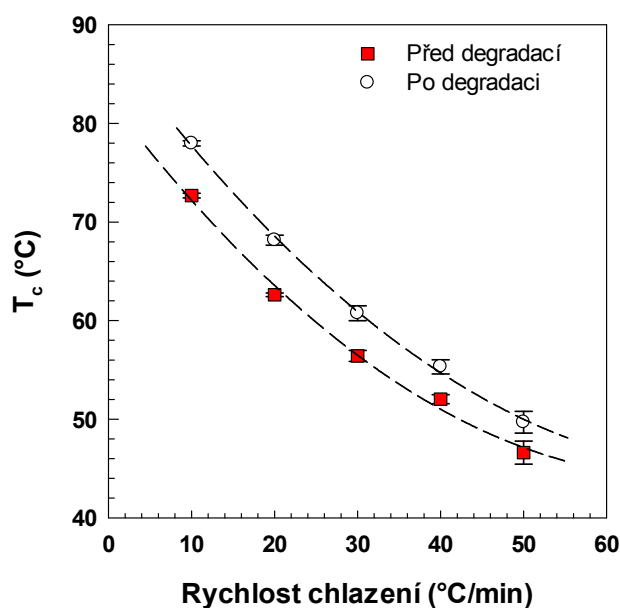
Tab. 18. Charakteristické parametry Ecoflexu při různých rychlostech chlazení

Vzorek	Rychlost ochlazování [°C/min]	$T_c$ [°C]	X [%]	$m_c$ [mg]
Ecoflex před degradací	10	72,69	8,11	0,57
	20	62,61	8,55	0,60
	30	56,42	9,21	0,64
	40	52,03	11,88	0,83
	50	46,61	8,08	0,57
Ecoflex po degradaci	10	77,97	7,81	0,55
	20	68,16	8,25	0,58
	30	60,75	8,96	0,63
	40	55,31	11,15	0,78
	50	49,70	8,80	0,62

Porovnáním hodnot krystalinity X před degradací a po degradaci z tabulky 18 nelze v tomto případě tvrdit, že krystalinita se po degradaci zvětšila. Spíše lze konstatovat, že

krystalinita zůstala téměř stejná, z čehož také vyplývá, že hmotnostní zastoupení krystalické fáze (vypočtené podle rovnice 10) zůstalo více méně na stejné úrovni. Navážka vzorku Ecoflex (před degradací i po degradaci) činila 7,0 mg.

Z obrázků 19 a 20 a z tabulky 18 je patrný posun píku u vzorku po působení anaerobního kalu. Posun teploty krystalizace je však opačným směrem než u PBS.



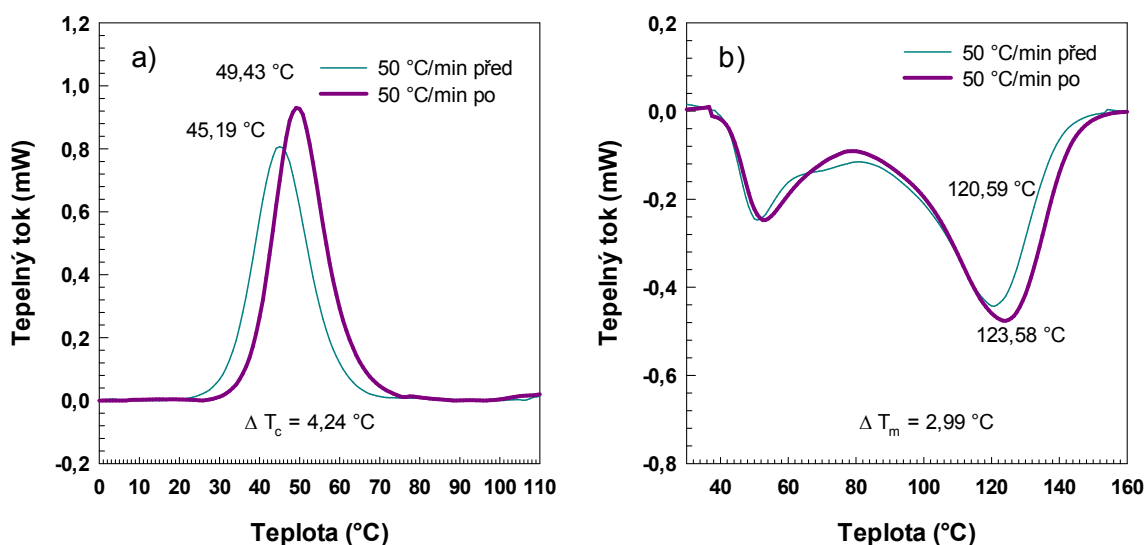
Obr. 20. Změna teploty krystalizace Ecoflexu po degradaci

Teploty tání  $T_m$ , které jsou uvedeny v tabulce 19, byly získány během zahřívání vzorků při teplotních intervalech 50 – 10 °C/min.

Tab. 19. Teploty tání Ecoflexu při různých rychlostech ohřívání

Vzorek	Rychlost ohřívání [°C/min]	$T_m$ [°C]
Ecoflex před degradací	10	122,61
	20	120,47
	30	120,46
	40	120,61
	50	122,03
Ecoflex po degradaci	10	123,46
	20	123,42
	30	123,75
	40	124,17
	50	125,22

Porovnáním posunů teplot krystalizace a teplot tání před degradací a po degradaci z tabulek 18 a 19, lze dospět k názoru, že sice došlo k posunu teploty tání, avšak posunutí teplot krystalizace je téměř totožné nebo jen nepatrně větší jako posunutí teplot tání. Nepatrně větší posun u teploty krystalizace lze pravděpodobně přičíst proběhlému působení anaerobního kalu. Na obrázku 21 je pro příklad znázorněn posun charakteristických teplot po degradaci při rychlostech ochlazování a zahřívání 50 °C/min. Teplota tání se po degradaci změnila o 2,99 °C, zatímco teplota krystalizace o 4,24 °C. Jedná se o výrazně menší posuny než u PBS, což lze přičítat odolnosti Ecoflexu vůči degradaci.

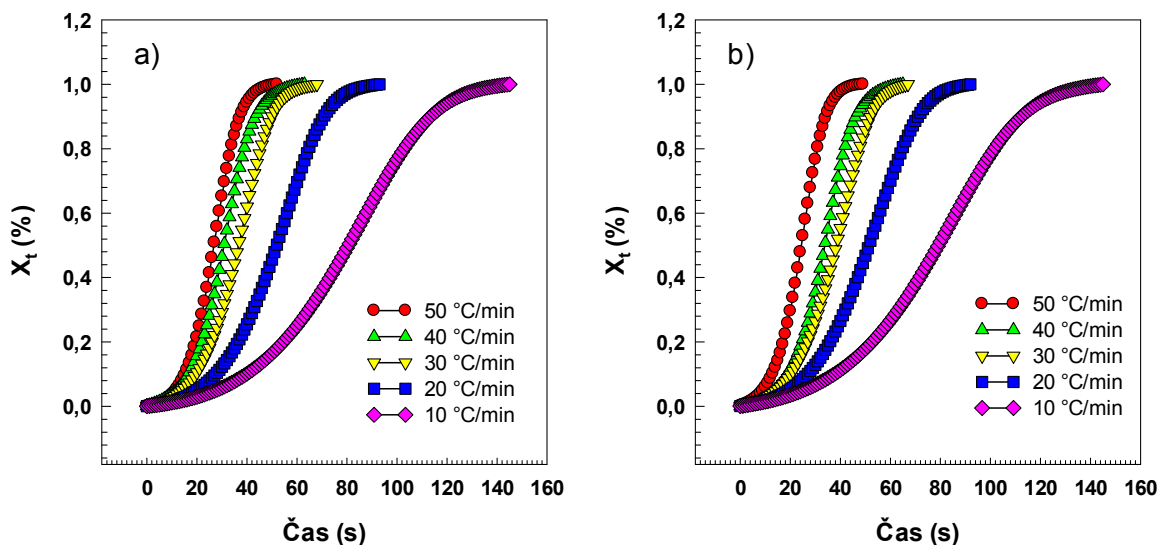


Obr. 21. Posun a) teploty krystalizace, b) teploty tání u Ecoflexu při rychlostech ochlazování a ohřívání 50 °C/min

### Kinetika neizotermální krystalizace

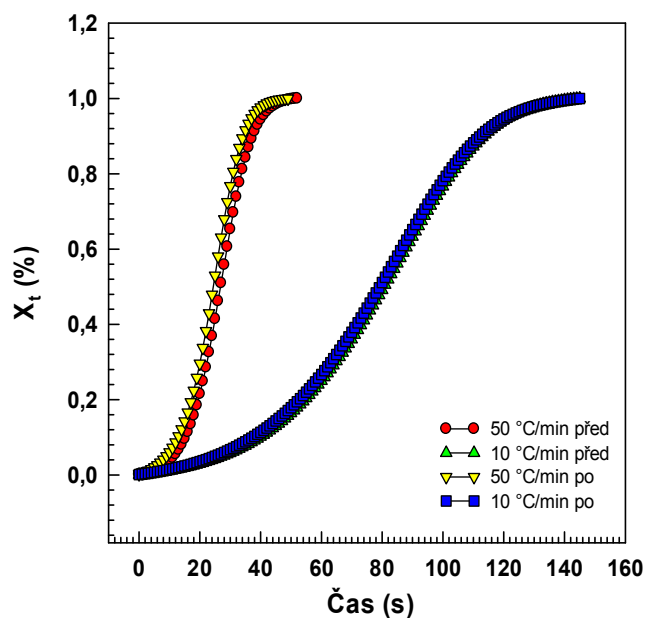
Začleněním rovnice (12) do rovnice (11) byl získán vztah mezi relativní krystalizací a časem krystalizace – jeho grafický průběh znázorňuje obrázek 22.

Porovnáním křivek před degradací a po degradaci vyplývá, že čas potřebný na krystalizaci vzorků se prakticky po degradaci nezměnil, z čehož se lze domnívat, že Ecoflex nepodléhal degradaci.



Obr. 22. Obsah krystalické frakce jako funkce času při neizotermálních podmínkách krystalizace pro Ecoflex a) před degradací b) po degradaci

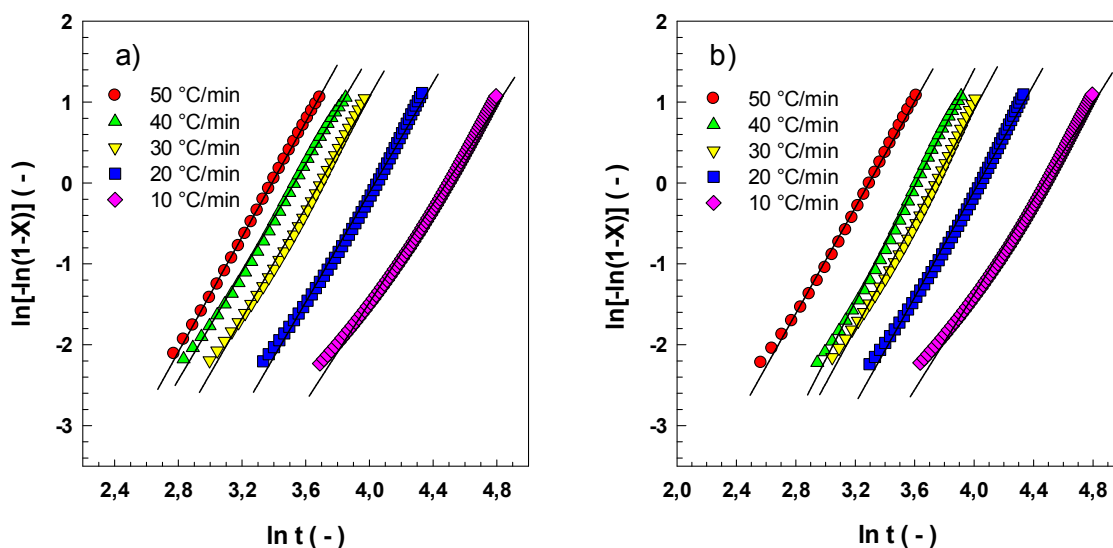
Obrázek 23 nabízí detailnější pohled na křivky před degradací a po degradaci při vybraných rychlostech ochlazování. Z obrázků je patrné, že vzorek po degradaci potřebuje ke krystalizaci téměř stejný čas, což je v souladu s tvrzením, že Ecoflex nedegraduje.



Obr. 23. Porovnání relativní krystalinity a času krystalizace před a po degradaci Ecoflexu při rychlostech ochlazování 10 °C/min a 50 °C/min

Další analýza kinetiky krystalizace byla sledována pomocí Avramiho metody, která je podrobněji popsána u vyhodnocení kinetiky krystalizace PBS.

Na obrázku 24 jsou vykresleny závislosti  $\ln[-\ln(1-X_t)]$  proti  $\ln t$ .



Obr. 24. Avramiho grafy pro Ecoflex a) před degradací, b) po degradaci

Z lineárních částí jednotlivých křivek (hodnoty z intervalu 10 – 95 %) lze získat jejich směrnice. Parametry  $n$  a  $Z$ , které byly odvozeny ze směrnic jednotlivých křivek, jsou uvedeny v tabulce 20.

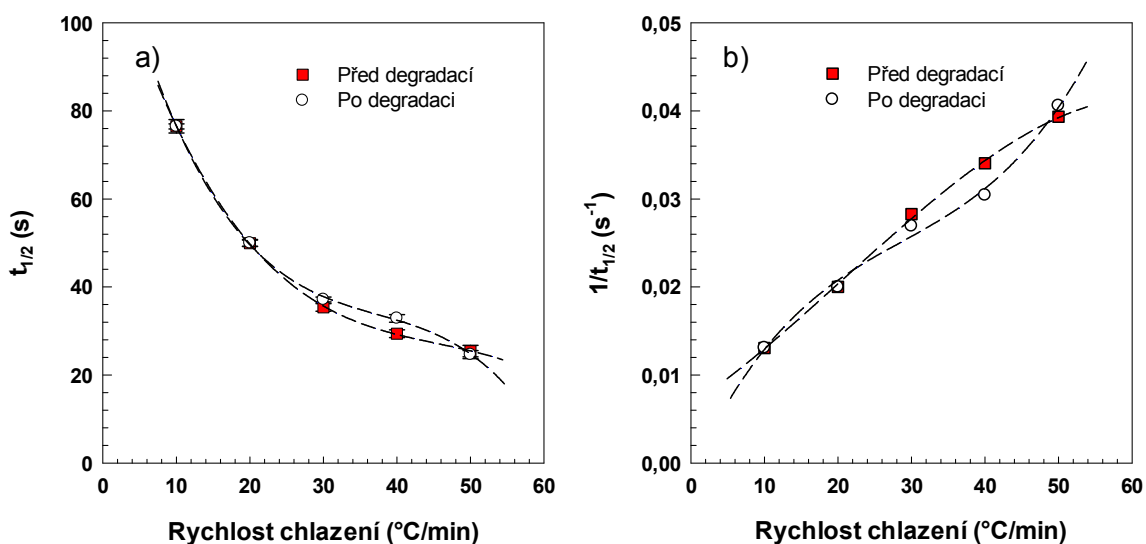
Tab. 20. Avramiho parametry neizotermální krystalizace Ecoflexu

Vzorek	Rychlost ochlazování [°C/min]	$n$	$Z$ [min <sup>-n</sup> ]	$K$ [min <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$ [min]
Ecoflex před degra- dací	10	2,9894	1,66e-6	0,0117	75,51
	20	3,3451	1,58e-6	0,0184	49,97
	30	3,4537	3,56e-6	0,0264	35,36
	40	3,1507	1,94e-5	0,0320	29,36
	50	3,5096	8,72e-6	0,0362	25,42
Ecoflex po degra- dací	10	2,9062	2,36e-6	0,0116	76,48
	20	3,1656	3,10e-6	0,0182	50,01
	30	3,2507	5,81e-6	0,0245	37,14
	40	3,3916	5,73e-6	0,0285	32,86
	50	3,2279	2,47e-5	0,0374	24,64

Hodnoty normalizované rychlostní konstanty, které byly získány postupem shodným jako u PBS, jsou uvedeny taktéž v tabulce 20. Na rozdíl od PBS, kde došlo ke zmenšení hodnot, zde lze tvrdit, že kinetika krystalizace se po degradaci vzorku prakticky nezměnila.

Z hodnot  $t_{1/2}$ , které jsou uvedeny v tabulce 20, a které byly získány totožným způsobem jako u PBS, a z obrázku 25 a) je patrné, že vzorek po degradaci potřebuje téměř stejný čas k dosažení 50 % krystalizace.

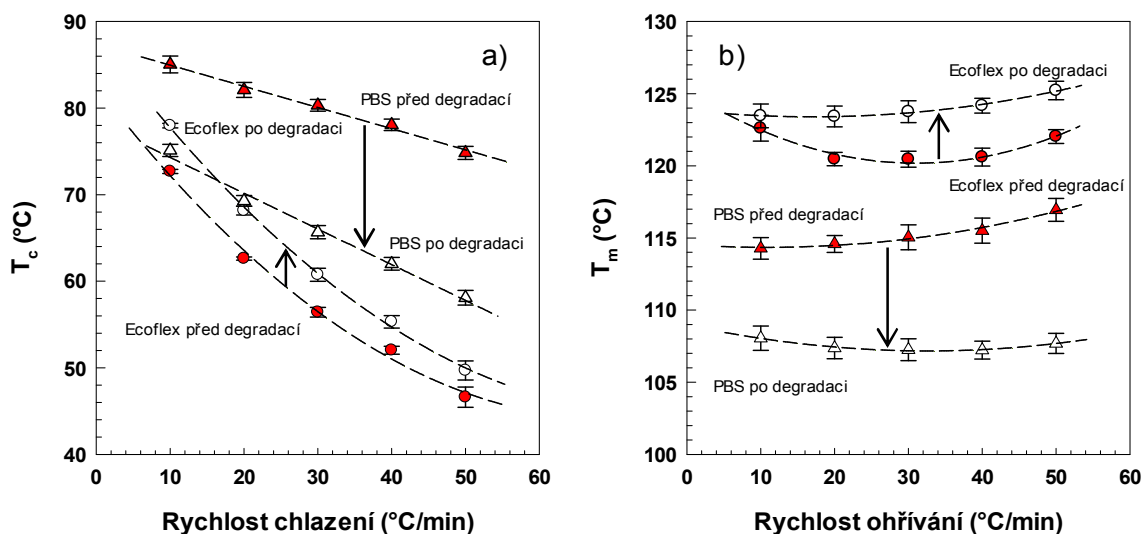
Obrázek 25 b) znázorňuje závislost rychlosti chlazení na převrácené hodnotě  $t_{1/2}$ , tj.  $1/t_{1/2}$  před degradací a po degradaci. Obrázek potvrzuje tvrzení, že u vzorku po degradaci nedošlo k žádné významné změně kinetiky, jak dokázalo porovnání hodnot normalizované rychlostní konstanty.



Obr. 25. Závislost rychlosti chlazení na a)  $t_{1/2}$  před a po degradaci, b)  $1/t_{1/2}$  před a po degradaci pro Ecoflex

Obrázek 26 nabízí souhrnné grafické porovnání změny teploty tání a teploty krystalizace pro vzorky PBS a Ecoflex před degradací a po degradaci. Na obrázku 26 b) si lze všimnout, že teplota tání, která souvisí s velikostí krystalů, se u vzorku PBS po degradaci snížila. Vlivem degradace došlo ke krácení řetězců polymeru, čímž se zmenšily i samotné krystaly. Zcela opačný posun teploty tání, tedy její nárůst, je zaznamenán u Ecoflexu. V tomto případě velikost krystalů nerostla, protože nedošlo k významné degradaci polymeru, ale pravděpodobně došlo k tak zvané re-esterifikaci, která s sebou přinesla lepší uspořádání krystalizovatelných monomerních jednotek, což způsobilo nárůst v teplotě tání. Posun tep-

loty krystalizace je znázorněn na obrázku 26 a). U vzorku PBS došlo ke snížení teploty krystalizace. Tento teplotní posun je však větší než u teploty tání, z čehož lze vyvodit závěr, že degradací došlo ke změně kinetiky krystalizace. U Ecoflexu naopak došlo k mírnému nárůstu teploty krystalizace. Tento nárůst je však srovnatelný s nárůstem teploty tání, a nedošlo tedy ke změně kinetiky krystalizace, což potvrzuje fakt, že Ecoflex téměř nepodléhal degradaci.



Obr. 26. Souhrnné porovnání změny a) teploty krystalizace, b) teploty tání pro PBS a Ecoflex před degradací a po degradaci

#### 4.5 Sledování vizuálních změn pomocí SEM

SEM může být využita jako doplňková metoda při biologických testech, která nachází uplatnění při studiu morfologických změn povrchu polymerů. Díky velké hloubce ostrosti poskytuje trojrozměrný aspekt.

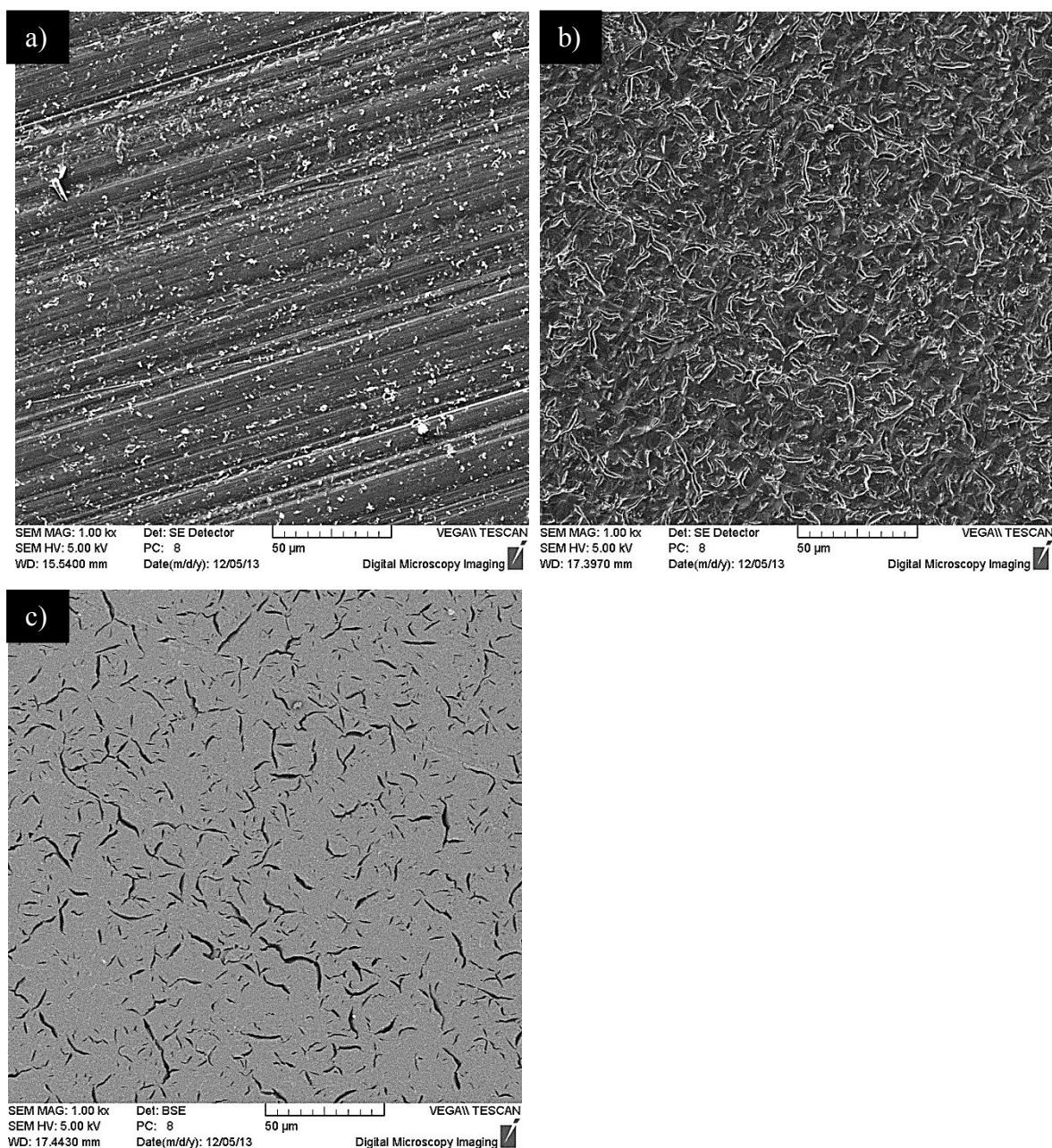
Pozorování pomocí skenovacího elektronového mikroskopu bylo uplatněno u vzorků Ecoflex, Ecoflex s plnivý a PBS v tenké a tlusté formě, vždy před degradací a po proběhlé degradaci.

Před vlastním mikroskopováním se jednotlivé vzorky pokryly velmi tenkou vrstvou platiny a paladia z důvodu zvýšení povrchové vodivosti.



**Tenká varianta PBS – zvětšení 1000 x**

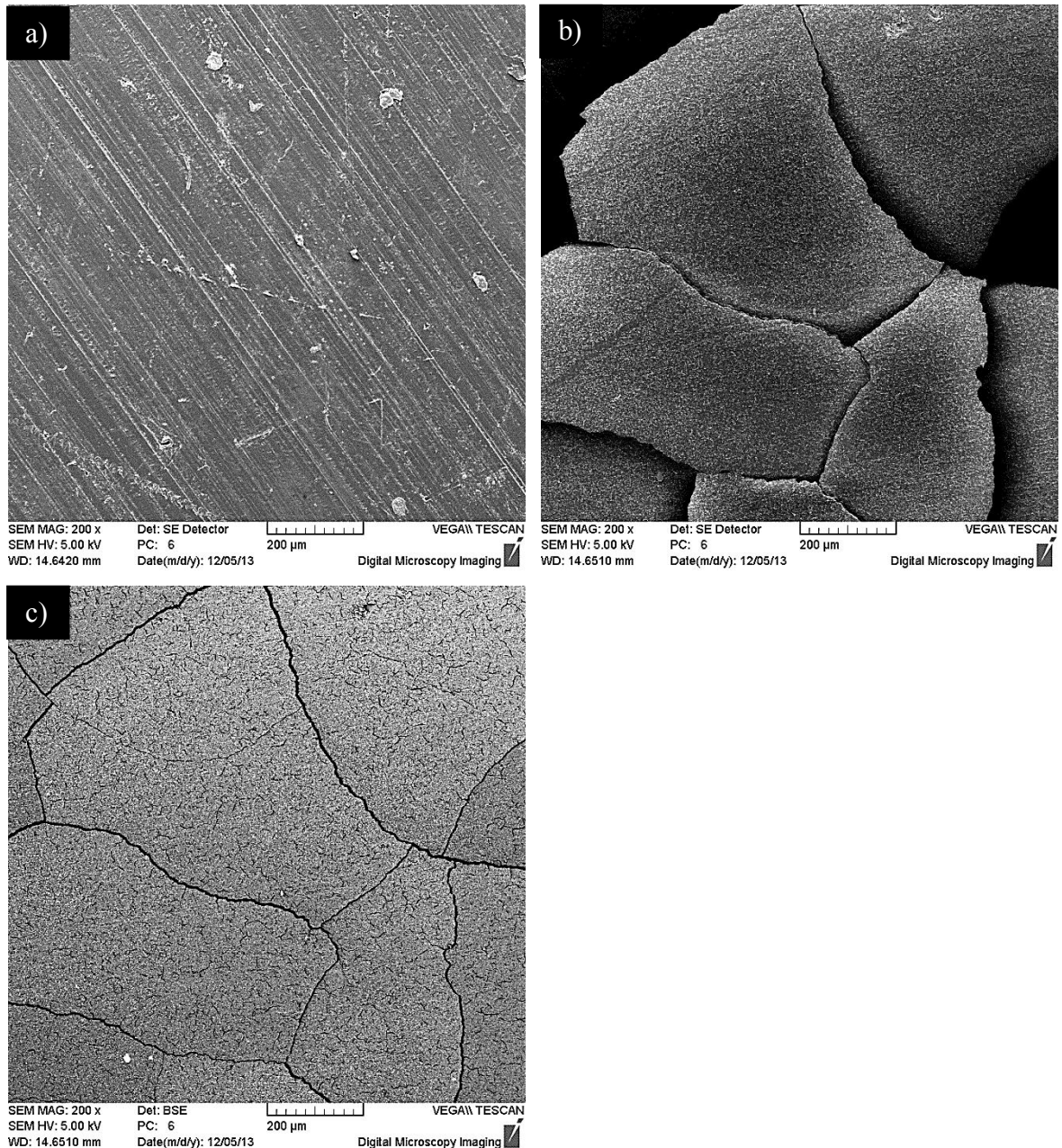
Na obrázku 27 lze spatřit SEM snímky vzorků PBS před degradací a po degradaci. Porovnáním jednotlivých snímků lze zpozorovat změny v povrchové struktuře u vzorku po degradaci, kdy lze rozlišit přítomnost degradačních děr a trhlin.



*Obr. 27. SEM snímky povrchu tenké fólie PBS a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE, c) po degradaci detektorem BSE (vše zvětšeno 1000 x)*

**Thustá varianta PBS – zvětšení 200 x**

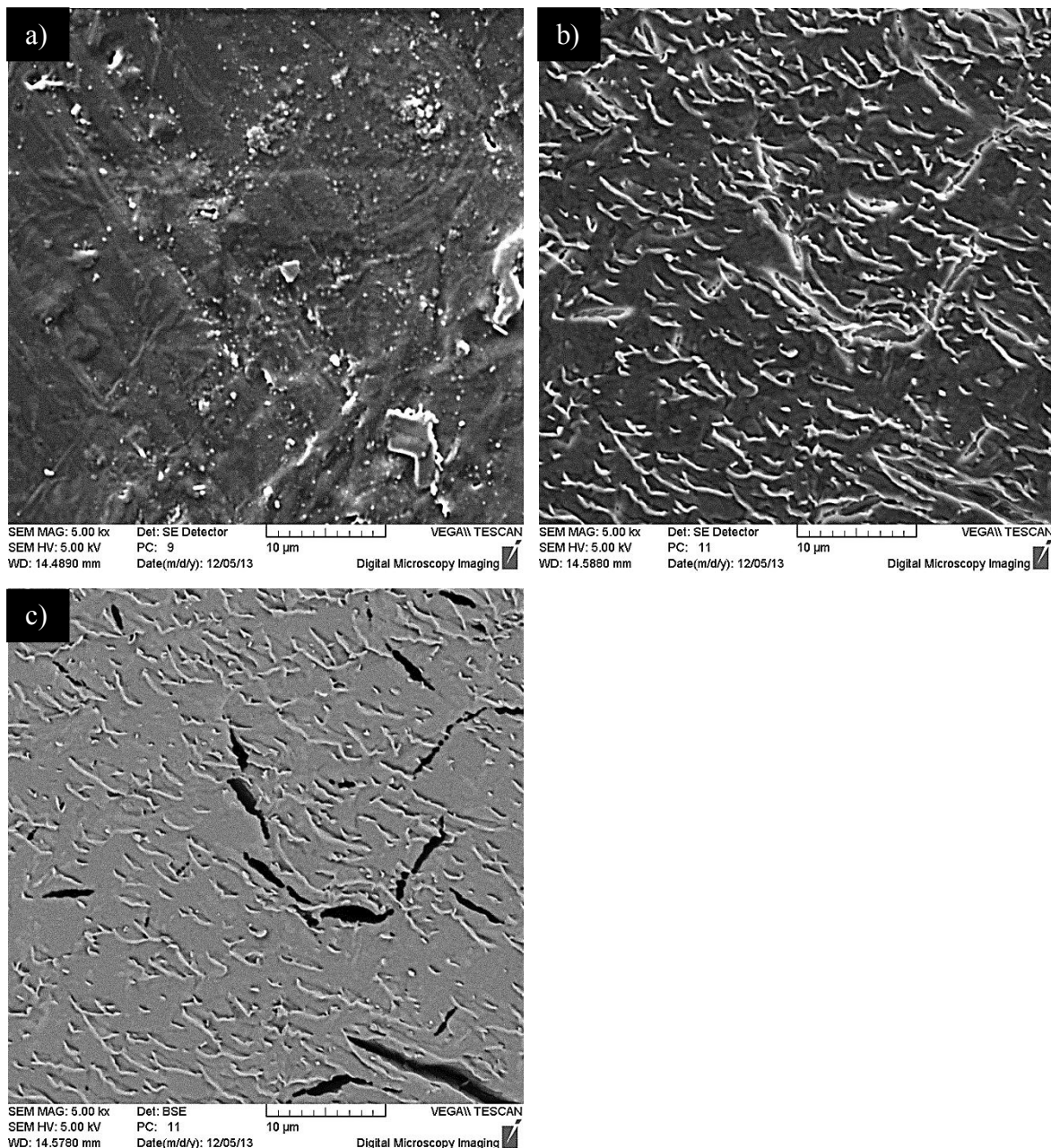
Thustá fólie PBS byla po degradaci značně křehká a lámavá, jak lze spatřit i porovnáním snímků z obrázku 28. Na snímku s označením c) lze vidět degradační trhliny.



*Obr. 28. SEM snímky povrchu tlusté fólie PBS a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE, c) po degradaci detektorem BSE (vše zvětšeno 200 x)*

**Tlustá varianta PBS – zvětšení 5000 x**

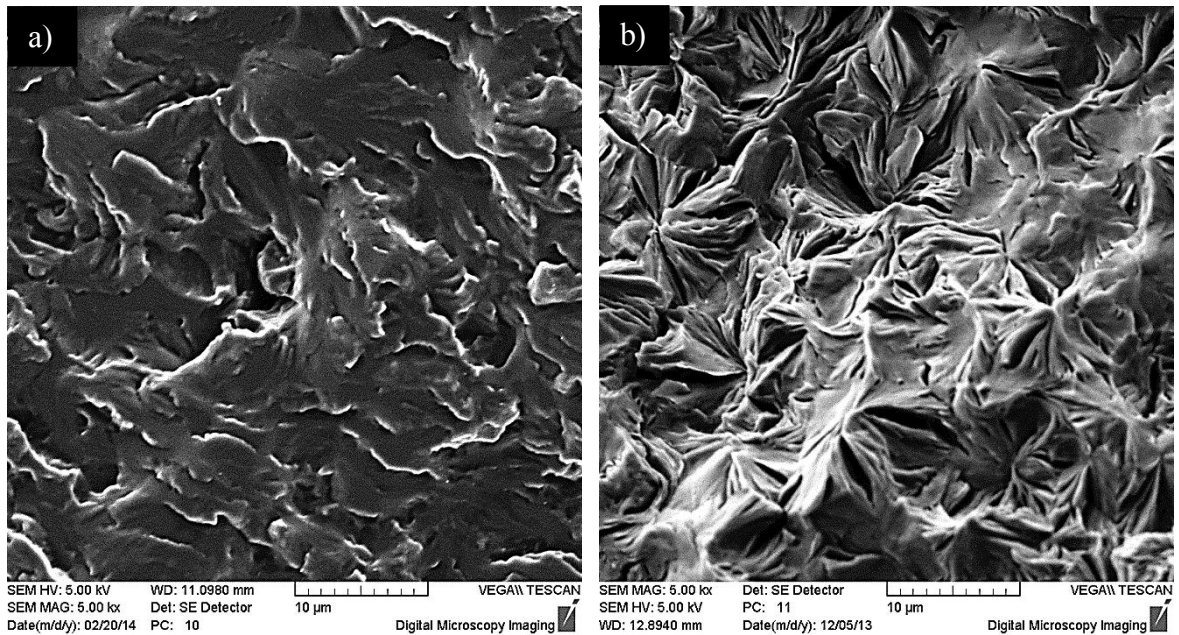
Na obrázku 29 je srovnání SEM snímků tlusté fólie PBS před degradací a po degradaci, tentokrát při zvětšení 5000 x. Na snímcích po degradaci lze vidět degradační díry a trhliny. Na snímku s označením c) je možné rozlišit povrchové trhliny, které mají šedou barvu a hlubší díry, které mají černou barvu, z čehož lze usuzovat, že degradace probíhala nejen na povrchu materiálu, ale i uvnitř něj.



Obr. 29. SEM snímky povrchu tlusté fólie PBS a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE, c) po degradaci detektorem BSE (vše zvětšeno 5000 x)

**Tlustá varianta PBS - lom – zvětšení 5000 x**

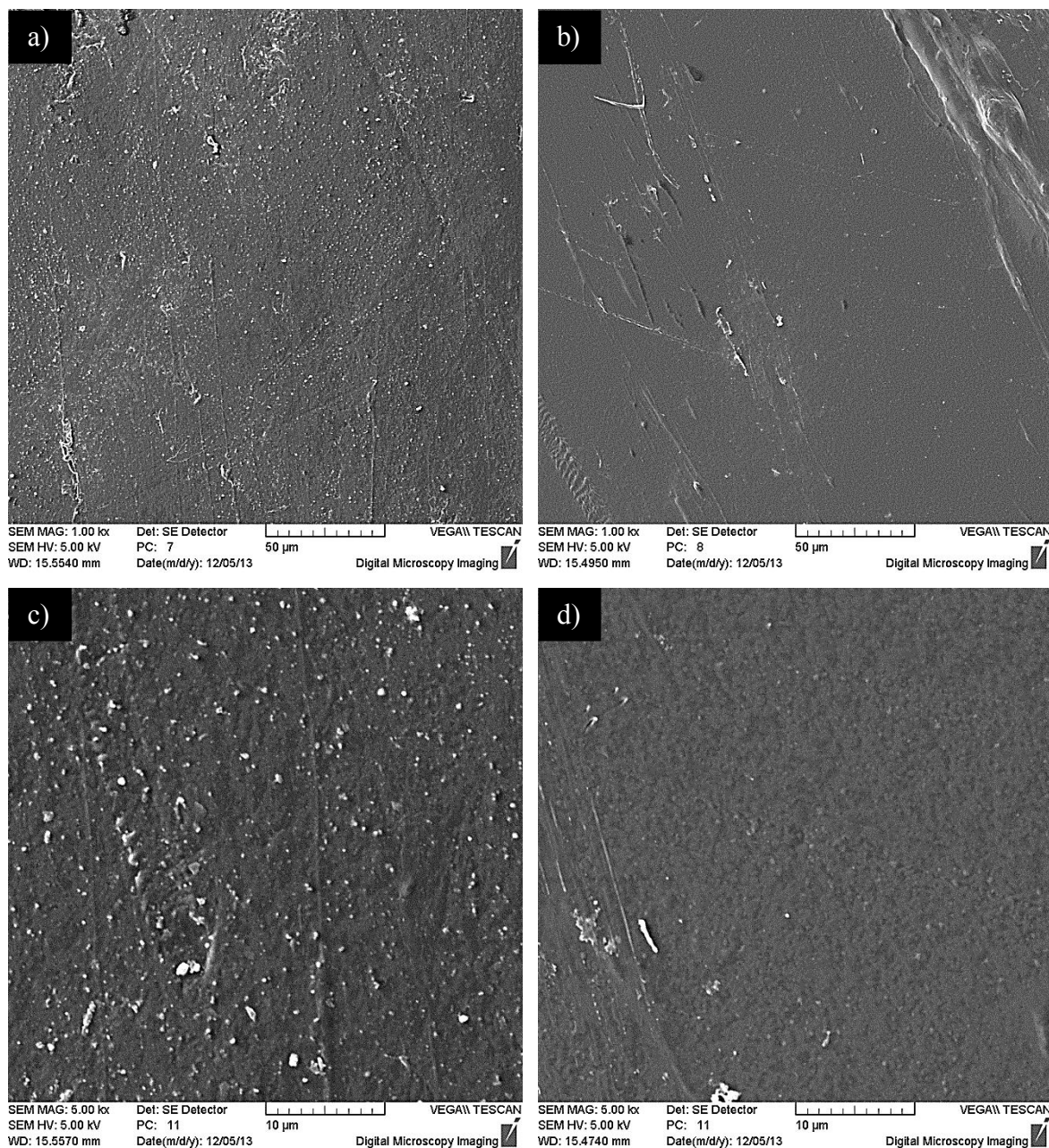
Obrázek 30 potvrzuje domněnku o degradaci PBS nejen na povrchu materiálu, ale i uvnitř něj. Snímky byly pořízeny mikroskopováním lomu – tedy průřezem materiálu. Na snímku po degradaci lze spatřit četné díry a trhliny po degradační činnosti.



*Obr. 30. SEM snímky průřezu tlusté fólie PBS a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE (vše zvětšeno 5000 x)*

**Ecoflex – zvětšení 1000 x a 5000 x**

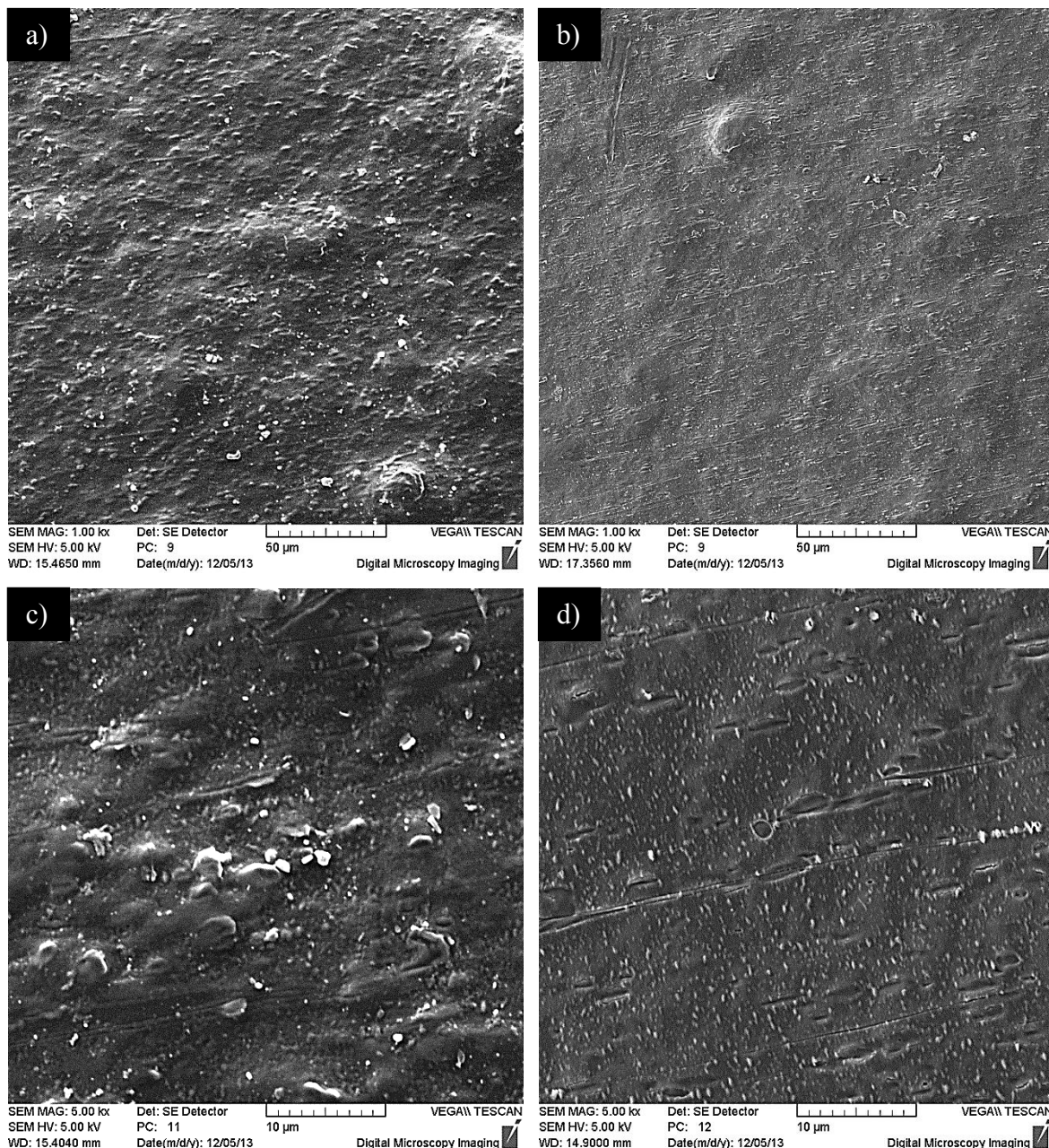
Na obrázku 31 jsou SEM snímky Ecoflexu před degradací a po degradaci při různých zvětšeních. Na snímku po degradaci lze spatřit pouze malé změny na povrchu (jeho vyhlazení), nikoliv degradační díry a trhliny, jako tomu bylo v případě PBS. I SEM snímky tedy potvrzují netečnost Ecoflexu vůči rozkladu v anaerobním prostředí vyhnílého kalu.



*Obr. 31. SEM snímky povrchu Ecoflexu a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE (zvětšení 1000 x), c) před degradací detektorem SE, d) po degradaci detektorem SE (zvětšení 5000 x)*

**Ecoflex s plnivý – zvětšení 1000 x a 5000 x**

Na obrázku 32 jsou znázorněny SEM snímky Ecoflexu s plnivý před degradací a po degradaci při různých zvětšeních. Při bližším pohledu lze u vzorku před degradací spatřit drobné vypukliny, což by mohly být plniva, která jsou snáze rozložitelná, protože u vzorku po degradaci jsou místo těchto vypuklin prohlubně, indikující degradační zóny tohoto materiálu.



Obr. 32. SEM snímky povrchu Ecoflexu s plnivý a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE (zvětšení 1000 x), c) před degradací detektorem SE, d) po degradaci detektorem SE (zvětšení 5000 x)

## ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala biodegradací alifatického polyesteru PBS, aromaticko – alifatického polyesteru Ecoflex a Ecoflexu s plnivý v anaerobním prostředí vyhnílého kalu z Čistírny odpadních vod Zlín – Malenovice. Přivezený mezofilní anaerobní kal byl nejprve skokovým způsobem převeden do termofilních podmínek (55 °C). Vlastní testování bylo zahájeno, jakmile procentuální zastoupení metanu ve vznikajícím bioplynu převýšilo hodnotu 60 %. Po dosažení této hodnoty bylo inokulum přidáno ke vzorkům do testovacích biometrických lahví o objemu 100 ml, které byly opatřeny plynotěsnými septy pro odběr plynné fáze a následnou analýzu pomocí plynové chromatografie. Stupeň degradace byl vyhodnocen na základě vyprodukovaného množství CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v plynné fázi a na základě množství anorganického uhlíku v kapalně fázi. Současně byl sledován i hmotnostní úbytek vzorků způsobený degradací a samotná hydrolyza materiálů v prostředí fosfátového pufru.

Během prvního experimentu, který trval 126 dnů, bylo zjištěno, že míra odstranění Ecoflexu na základě vyprodukovaného množství CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v bioplynu byla 3,4 %. Ecoflex tedy není přizpůsoben rozkladu v anaerobních podmínkách ani při zvýšených teplotách. Vyšší procentuální odstranění 14,5 % bylo dosaženo u modifikované verze Ecoflexu, kdy plniva, jako je škrob, PLA a glycerol, usnadňují degradaci. U PBS bylo dosaženo 14,1 % odstranění substrátu na základě produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v bioplynu. V tomto případě byl v kapalně fázi přítomen i anorganický uhlík, a po jeho započítání se hodnota odstranění dostane až na 20,1 %. U tlusté fólie byl zaznamenán 31,6 % úbytek na hmotnosti.

V rámci druhého experimentu, který trval 113 dnů, byla sledována biorozložitelnost PBS v různých formách (tenká fólie, tlustá fólie, prášek). Experiment byl také zaměřen na sledování vlivu zaočkování kalu na proces degradace. Bylo zjištěno, že z různých forem PBS je nejlépe odbouratelná tlustá fólie. U nezaočkováného kalu bylo dosaženo 13,5 % odstranění z hlediska produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v plynné fázi. Hmotnostní úbytek činil 24,8 %. U zaočkováného kalu to bylo 16,3 % dle produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v plynné fázi a po započítání anorganického uhlíku v kapalně fázi, který byl v tomto případě přítomen, hodnota vystoupala na 22,02 %. Hmotnostní úbytek činil 25,4 %. U tenké fólie v nezaočkováném kalu bylo zaznamenáno 8,6 % odstranění dle produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v plynné fázi, zatímco v zaočkováném kalu to bylo 13,2 %. Z výsledků lze říci, že zaočkování kalu může významně zlepšit odbouratelnost materiálu. Zaočkování se projeví také především v počáteční rychlosti rozkladu, kdy se významně zkrátí lagová fáze. Výjimku lze spatřit u

práškové formy PBS, kdy bylo v nezaočkovaném kalu dosaženo 13,1 % odstranění dle produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v plynné fázi, zatímco v zaočkovaném kalu to bylo 10,3 %. Tato skutečnost mohla být způsobena nežádoucím chloroformem, kterého se využívalo při přípravě práškové formy, nebo také tím, že k zaočkování byl použit kal, který v předchozím experimentu rozkládal tlustou formu PBS, čímž se mohl adaptovat na tuto strukturu.

Hydrolyza polyesterů, která probíhala 97 dnů v prostředí fosfátového pufru při teplotě 55 °C, neodhalila žádný úbytek na hmotnosti u Ecoflexu, zatímco u jeho modifikované verze s plnivem došlo k 12,0 % úbytku. U tenké fólie PBS byl zaznamenán 15,8 % úbytek a u tlusté fólie 11,8 % úbytek. Vyššího odstranění tedy bylo dosaženo v prostředí anaerobního vyhnílého kalu, kde neprobíhala jen samotná hydrolyza.

Další část diplomové práce se věnovala vyhodnocení degradace Ecoflexu a PBS z hlediska změn v teplotním chování a změn v kinetice krystalizace. Analýza pomocí diferenční skenovací kalorimetrie odhalila, že u PBS se po degradaci snížila teplota tání, která úzce souvisí s velikostí krystalů. Vlivem degradace došlo ke krácení řetězců polymeru, což vedlo ke zmenšení samotných krystalů. Teplota krystalizace se po degradaci ještě významněji posunula, a pomocí Avramiho metody bylo zjištěno, že vlivem proběhlé degradace došlo ke změně kinetiky krystalizace. Naopak u Ecoflexu byl zaznamenán nárůst teploty tání. Tato změna je zřejmě spojena s proběhnuvší re-esterifikací, která způsobila lepší uspořádání krystalizovatelných monomerních jednotek a s tím související nárůst v teplotě tání, protože analýza pomocí Avramiho metody neodhalila prakticky žádné změny v kinetice krystalizace, což opět potvrdilo netečnost Ecoflexu vůči degradaci.

V poslední části byly pomocí skenovací elektronové mikroskopie pozorovány změny ve struktuře jednotlivých polyesterů po proběhlých experimentech degradace. U Ecoflexu nebyly zaznamenány téměř žádné vizuální změny povrchu. U Ecoflexu s příměsí plniv bylo zjištěno, že na degradaci tohoto materiálu se podílejí zejména plniva, po nichž zůstávají ve struktuře materiálu prohlubně (jizvy). Na snímcích PBS lze spatřit četná množství trhlin a děr, které lze přisuzovat degradační činnosti anaerobních mikroorganismů.

Pomocí různých metod tedy bylo potvrzeno, že alifatický polyester PBS je schopný degradace v anaerobním termofilním prostředí, zatímco aromaticko – alifatický polyester Ecoflex je vůči rozkladu v tomto prostředí imunní. Zlepšení lze dosáhnout modifikací Ecoflexu s plnivou, která zlepšují výslednou rozložitelnost.

Diplomová práce splňuje kritéria dané zadáním práce.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RAAB, Miroslav. *Podivuhodná historie igelitu*. 2013. Dostupné z: [http://www.rozhlas.cz/leonardo/vstupte/\\_zprava/miroslav-raab-podivuhodna-historie-igelitu--1171066](http://www.rozhlas.cz/leonardo/vstupte/_zprava/miroslav-raab-podivuhodna-historie-igelitu--1171066)
- [2] MOHEE, R., G.D. UNMAR, A. MUDHOO a P. KHADOO. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Management*. 2008, vol. 28, issue 9, s. 1624-1629. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.07.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X07002358>
- [3] GREENE, Joseph P. *Biodegradable, Compostable, and Synthetic Plastics Biodegradation Testing in Compost, Marine, and Anaerobic Environments*. 7.6.2008.
- [4] KOPČILOVÁ, Martina, Jitka HUBÁČKOVÁ, Jan RŮŽIČKA, Marie DVOŘÁČKOVÁ, Markéta JULINOVÁ, Marek KOUTNÝ, Miroslava TOMALOVÁ, Pavol ALEXYS, Peter BUGAJ a Jaroslav FILIP. Biodegradability and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol)-Based Blend Plastics Prepared Through Extrusion Method. *Journal of Polymers and the Environment*. 2013, vol. 21, issue 1, s. 88-94. DOI: 10.1007/s10924-012-0520-8. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-012-0520-8>
- [5] CHIELLINI, Emo, Andrea CORTI, Barbara POLITI a Roberto SOLARO. Adsorption/Desorption of Polyvinyl Alcohol on Solid Substrates and Relevant Biodegradation. *Journal of Polymers and the Environment*. 2000, vol. 8, issue 2, s. 67-79. DOI: 10.1023/A:1011569920349. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1011569920349>
- [6] CORTI, Andrea, et al. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) in soil environment: influence of natural organic fillers and structural parameters. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002, vol. 203, issue 10-11: s. 1526-1531. DOI: DOI: 10.1002/1521-3935(200207)203:10/11<1526::AID-MACP1526>3.0.CO;2-R
- [7] RŮŽIČKA, Jan. *Materiály k přednáškám z předmětu Biotechnologie a technická mikrobiologie*. [2009]. Dostupné z: <http://uiozp.ft.utb.cz/studmat/201021284744/Techmikrowww2009.pdf>

- [8] HORÁKOVÁ, Dana. *Bioremediace*. Brno: Masarykova univerzita, 2006. Dostupné z: [http://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps06/3062932/bioremediace\\_FRVS\\_2006-2.pdf](http://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps06/3062932/bioremediace_FRVS_2006-2.pdf)
- [9] MEGHARAJ, Mallavarapu, Balasubramanian RAMAKRISHNAN, Kadiyala VENKATESWARLU, Nambrattil SETHUNATHAN a Ravi NAIDU. Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective. *Environment International*. 2011, vol. 37, issue 8, s. 1362-1375. DOI: 10.1016/j.envint.2011.06.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412011001681>
- [10] TULLO, Alexander H. Old plastic, fresh dirt. *Chemical & Engineering News*. 2012, vol. 90, issue 3, s. 12-18. DOI: 10.1021/cen-09012-cover.
- [11] SHIMAO, Masayuki. Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology*. 2001, vol. 12, issue 3, s. 242-247. DOI: 10.1016/S0958-1669(00)00206-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166900002068>
- [12] KUPEC, Jan. *Technologie odpadních vod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická v Gottwaldově, 1978.
- [13] ANGELIDAKI, Irini a Wendy SANDERS. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2004, vol. 3, issue 2, s. 117-129. DOI: 10.1007/s11157-004-2502-3. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11157-004-2502-3>
- [14] APPELS, Lise, Jan BAEYENS, Jan DEGRÈVE a Raf DEWIL. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008, vol. 34, issue 6, s. 755-781. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.06.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128508000312>
- [15] TESAŘOVÁ, Marta. *Biologické zpracování odpadů*. Vyd. 1. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2010, 129 s. ISBN 978-80-7375-420-4.
- [16] ČSN EN ISO 11734. *Jakost vod - Honocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace - Metoda stanovení produkce bioplynu*. Praha: ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, 1999.
- [17] CHEN, Yiwang, Licheng TAN, Lie CHEN, Yan YANG a Xiaofeng WANG. Study on biodegradable aromatic/aliphatic copolyesters. *Brazilian Journal of Chemi-*

- cal Engineering*. 2008, vol. 25, issue 2, s. -. DOI: 10.1590/S0104-66322008000200011. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext)
- [18] AVEROUS, L. *Biodegradable polymers (Biopolymers)* [online]. 2007 [cit. 2014-01-24]. Dostupné z: [www.biodeg.net/biopolymer.html](http://www.biodeg.net/biopolymer.html)
- [19] HOFFMANN Jaromír, Iveta ŘEZNIČKOVÁ a Jan RŮŽIČKA. *Technologická cvičení z ochrany prostředí: Část II*. Zlín: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 2000, 91 s. ISBN 80-214-1709-9.
- [20] CHOUZOURI, G. a M. XANTHOS. Degradation of Aliphatic Polyesters in the Presence of Inorganic Fillers. *Journal of Plastic Film and Sheeting*. 2007-01-01, vol. 23, issue 1, s. 19-36. DOI: 10.1177/8756087907076599. Dostupné z: <http://jpf.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/8756087907076599>
- [21] HAKKARAINEN, Minna, Hyun-Joong KIM, Jae-Won LEE a In-Gyu CHOI. Aliphatic Polyesters: Abiotic and Biotic Degradation and Degradation Products. *Degradable Aliphatic Polyesters*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002-2-15, vol. 91, issue 5, s. 113. DOI: 10.1007/3-540-45734-8\_4. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/3-540-45734-8\\_4](http://link.springer.com/10.1007/3-540-45734-8_4)
- [22] NAGATA, Minoru, Tsuyoshi KIYOTSUKURI, Hidehiko IBUKI, Naoto TSUTSUMI a Wataru SAKAI. Synthesis and enzymatic degradation of regular network aliphatic polyesters. *Reactive and Functional Polymers*. 1996, vol. 30, 1-3, s. 165-171. DOI: 10.1016/1381-5148(95)00107-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/1381514895001077>
- [23] HAKKARAINEN, Minna, Ann-Christine ALBERTSSON a Sigbritt KARLSSON. Weight losses and molecular weight changes correlated with the evolution of hydroxyacids in simulated in vivo degradation of homo- and copolymers of PLA and PGA. *Polymer Degradation and Stability*. 1996, vol. 52, issue 3, s. 283-291. DOI: 10.1016/0141-3910(96)00009-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0141391096000092>
- [24] CHU, C. C. Hydrolytic degradation of polyglycolic acid: Tensile strength and crystallinity study. *Journal of Applied Polymer Science*. 1981, vol. 26, issue 5, s. 1727-1734. DOI: 10.1002/app.1981.070260527. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1981.070260527>

- [25] TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada P. CALABIA, Charles U. UGWU a Seiichi AIBA. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences*. 2009, vol. 10, issue 9, s. 3722-3742. DOI: 10.3390/ijms10093722. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/10/9/3722/>
- [26] BASTIOLI, Catia. *Handbook of biodegradable polymers*. Shrewsbury: Rapra Technology, 2005. ISBN 978-185-9573-891.
- [27] KUPEC, Jan. *Zpracování odpadních vod a čistírenských kalů*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Technologická fakulta, 2002, 123 s. ISBN 80-731-8058-8.
- [28] YOSHIOKA, Toshiaki, Tsugio SATO a Akitsugu OKUWAKI. Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150°C for a chemical recycling. *Journal of Applied Polymer Science*. 1994, vol. 52, issue 9, s. 1353-1355. DOI: 10.1002/app.1994.070520919. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1994.070520919>
- [29] TUROVSKIĀ, I a P MATHAI. *Wastewater sludge processing*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2006, xii, 354 p. ISBN 978-047-1700-548.
- [30] ITÄVAARA, Merja, Sari KARJOMAA a Johan-Fredrik SELIN. Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. *Chemosphere*. 2002, vol. 46, issue 6, s. 879-885. DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00163-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653501001631>
- [31] YAGI, Hisaaki, Fumi NINOMIYA, Masahiro FUNABASHI a Masao KUNIOKA. Anaerobic Biodegradation Tests of Poly(lactic acid) under Mesophilic and Thermophilic Conditions Using a New Evaluation System for Methane Fermentation in Anaerobic Sludge. *International Journal of Molecular Sciences*. 2009, vol. 10, issue 9, s. 3824-3835. DOI: 10.3390/ijms10093824.
- [32] YAGI, Hisaaki, Fumi NINOMIYA, Masahiro FUNABASHI a Masao KUNIOKA. Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) and polycaprolactone using new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, vol. 94, issue 9, s. 1397-1404. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391009001827>
- [33] ALBERTSSON, Ann-Christine a Indra K. VARMA. Aliphatic Polyesters: Synthesis, Properties and Applications. *Degradable Aliphatic Polyesters*. Berlin,

- Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002-2-15, s. 1. DOI: 10.1007/3-540-45734-8\_1. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/3-540-45734-8\\_1](http://link.springer.com/10.1007/3-540-45734-8_1)
- [34] RIEGER, Bernhard a M AMANN. *Synthetic biodegradable polymers*. New York: Springer, c2012, xiii, 364 p. Advances in polymer science, 245. ISBN 3642271537.
- [35] WITT, Uwe, Rolf-Joachim MÜLLER a Wolf-Dieter DECKWER. Studies on sequence distribution of aliphatic/aromatic copolyesters by high-resolution <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy for evaluation of biodegradability. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2003, vol. 197, issue 4, s. 1525-1535. DOI: 10.1002/macp.1996.021970428. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1996.021970428>
- [36] BASF. *Ecoflex® F Blend C1200: Biodegradable polyester for compostable film*. 2013. Dostupné z: [http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en\\_GB/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable\\_plastics/Ecoflex\\_F\\_Blend\\_C1200.pdf](http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable_plastics/Ecoflex_F_Blend_C1200.pdf)
- [37] ABOU ZEID, Dunja Manal. *Anaerobic Biodegradation of Natural and Synthetic Polyesters (Anaerober Bioabbau von natürlichen und synthetischen Polyestern)*. Braunschweig (Německo), 2001. Disertační práce. Fakultät der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- [38] DVOŘÁČKOVÁ, Marie, Petr STLOUKAL, Marek KOUTNÝ a Marcela GREGOVSKÁ. Biodegradability of aliphatic-aromatic copolyester in aqueous anaerobis and aerobic environments. *Recent Advances in Environment, Energy Systems and Naval Science*. 2011, s. 141-147. ISBN 978-161-8040-329.
- [39] WITT, U, T EINIG, M YAMAMOTO, I KLEEGERG, W.-D DECKWER a R.-J MÜLLER. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*. 2001, vol. 44, issue 2, s. 289-299. DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00162-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653500001624>
- [40] SINGROVÁ, Lenka. *Biodegradace syntetických polyesterů v anaerobním vodním prostředí*. Zlín, 2013. Diplomová práce. UTB ve Zlíně.

- [41] Ecplaza.net. *EnPol - Ire Chemical Ltd.* [online]. [cit. 2014-01-26]. Dostupné z: <http://irechem.en.ecplaza.net/enpol-g8060-g8060f-g4560-g4560j--199574-1192639.html>
- [42] WANG, H, J JI, W ZHANG, Y ZHANG, J JIANG, Z WU, S PU a P CHU. Bio-compatibility and bioactivity of plasma-treated biodegradable poly(butylene succinate). *Acta Biomaterialia*. 2009, vol. 5, issue 1, s. 279-287. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.07.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706108002225>
- [43] MALAFAYA, Patrícia B., Gabriela A. SILVA a Rui L. REIS. Natural-origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2007, vol. 59, 4-5, s. 207-233. DOI: 10.1016/j.addr.2007.03.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169409X07000257>
- [44] PHUA, Y.J., W.S. CHOW a Z.A. MOHD ISHAK. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, vol. 96, issue 7, s. 1194-1203. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.04.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391011001674>.
- [45] PEGORETTI, Alessandro a Amabile PENATI. Recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behaviour. *Polymer*. 2004, vol. 45, issue 23, s. 7995-8004. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.09.034. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104009061>
- [46] LINDSTRÖM, Annika. *Poly(butylene succinate and Poly(butylene adipate) - Quantitative Determination of Degradation Products and Application as PVC Plasticizers*. Stockholm (Švédsko), 2005. Disertační práce. KTH VETENSKAP OCH KONST, Fibre and Polymer Technology. ISBN 91-7283-942-2.
- [47] LI, Haiyan, Jiang CHANG, Amin CAO a Junying WANG. In vitro Evaluation of Biodegradable Poly(butylene succinate) as a Novel Biomaterial. *Macromolecular Bioscience*. 2005-05-23, vol. 5, issue 5, s. 433-440. DOI: 10.1002/mabi.200400183. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/mabi.200400183>

- [48] KANEMURA, Chiharu, Shigeyuki NAKASHIMA a Atsushi HOTTA. Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, vol. 97, issue 6, s. 972-980. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012000936>
- [49] KASUYA, Ken-ichi, Ko-ichi TAKAGI, Shin-ichi ISHIWATARI, Yasuhiko YOSHIDA a Yoshiharu DOI. Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters. *Polymer Degradation and Stability*. 1998, vol. 59, 1-3, s. 327-332. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00155-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391097001559>
- [50] PRANAMUDA, Hardaning; TOKIWA, Yutaka; TANAKA, Hideo. Microbial degradation of an aliphatic polyester with a high melting point, poly (tetramethylene succinate). *Applied and environmental microbiology*, 1995, vol. 61, no. 5: s. 1828-1832. Dostupné z <http://aem.asm.org/content/61/5/1828.full.pdf+html>.
- [51] TANIGUCHI, Ikuo, Shigeyuki NAKANO, Tetsuro NAKAMURA, Ahmed EL-SALMAWY, Masatoshi MIYAMOTO a Yoshiharu KIMURA. Mechanism of Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate) and Poly(butylene succinate-co-L-lactate) with a Lipase from *Pseudomonas cepacia*. *Macromolecular Bioscience*. 2002, vol. 2, issue 9, s. 447-455. DOI: 10.1002/mabi.200290002. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/mabi.200290002>
- [52] ZHAO, Jian-Hao, Xiao-Qing WANG, Jun ZENG, Guang YANG, Feng-Hui SHI a Qing YAN. Biodegradation of poly(butylene succinate) in compost. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005-09-15, vol. 97, issue 6, s. 2273-2278. DOI: 10.1002/app.22009. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.22009>
- [53] KIM, Hee-Soo, Hyun-Joong KIM, Jae-Won LEE a In-Gyu CHOI. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, vol. 91, issue 5, s. 1117-1127. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005003150>
- [54] LIU, Lifang, Jianyong YU, Longdi CHENG a Xiaojie YANG. Biodegradability of poly(butylene succinate) (PBS) composite reinforced with jute fibre. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, vol. 94, issue 1, s. 90-94. DOI:

- 10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.013. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391008003200>
- [55] SUYAMA, Tetsushi, et al. Phylogenetic affiliation of soil bacteria that degrade aliphatic polyesters available commercially as biodegradable plastics. *Applied and environmental microbiology*, 1998, vol. 64, no. 12: s. 5008-5011. Dostupné z <http://aem.asm.org/content/64/12/5008.full.pdf+html>
- [56] CHO, H.S., H.S. MOON, M. KIM, K. NAM a J.Y. KIM. Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. *Waste Management*. 2011, vol. 31, issue 3, s. 475-480. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.10.029. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X10005830>
- [57] YAGI, Hisaaki, Fumi NINOMIYA, Masahiro FUNABASHI a Masao KUNIOKA. Thermophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters. *Polymer Degradation and Stability*. 2013, vol. 98, issue 6, s. 1182-1187. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.010. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391013000645>
- [58] BOUŠKOVÁ, A., M. DOHÁNYOS, J.E. SCHMIDT a I. ANGELIDAKI. Strategies for changing temperature from mesophilic to thermophilic conditions in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge. *Water Research*. 2005, vol. 39, issue 8, s. 1481-1488. DOI: 10.1016/j.watres.2004.12.042. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004313540500045X>
- [59] THE LINDE GROUP. *Tepelně vodivostní detektor: Plynová chromatografie s HiQ® speciálními plyny*. [2009]. Dostupné z: [http://www.linde-gas.cz/internet.lg.lg.cze/cs/images/TVD\\_4\\_6\\_200979\\_15733.pdf](http://www.linde-gas.cz/internet.lg.lg.cze/cs/images/TVD_4_6_200979_15733.pdf)
- [60] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. Zlín: UTB, 2005, 106 s.
- [61] LIU, Fang-Yang, Chang-Lian XU, Jian-Bing ZENG, Shao-Long LI a Yu-Zhong WANG. Non-isothermal crystallization kinetics of biodegradable poly(butylene succinate-co-diethylene glycol succinate) copolymers. *Thermochimica Acta*. 2013, vol. 568, s. 38-45. DOI: 10.1016/j.tca.2013.06.025. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603113003365>



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

ASTM	Americká společnost pro zkoušení a materiály.
BSE	Detektor zpětně odražených elektronů.
BTA	Polymer na bázi butandiolu, kyseliny tereftalové a kyseliny adipové.
ČSN EN	Česká technická norma.
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie.
ECETOC	Evropské středisko pro ekotoxikologii a toxikologii chemických látek.
FTIR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací.
GC-MS	Plynová chromatografie s hmotnostním detektorem.
HDPE	Vysokohustotní polyethylen.
IC	Anorganický uhlík.
ISO	Jednotná mezinárodní norma.
LDPE	Nízkohustotní polyethylen.
$M_n$	Číselný průměr molární hmotnosti.
$M_w$	Hmotnostní průměr molární hmotnosti.
NPOC	Netěkavý organický uhlík.
OMMT	Organo-montmorillonit.
ORP	Oxidačně-redukční potenciál.
PBS	Polybutylen sukcinát.
PBSL	Kopolymer polybutylen sukcinátu s laktátem.
PCL	Polykaprolakton.
PET	Polyethyltereftalát.
PHB	Polyhydroxybutyrát.
PLA	Kyselina polyléčná.
PP	Polypropylen.

PVA	Polyvinylalkohol.
SE	Detektor sekundárních elektronů.
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie.
SPE	Extrakce pevným sorbentem.
TC	Celkový uhlík.
TCD	Tepelně vodivostní detektor.
TOC	Celkový organický uhlík.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Chemická struktura Ecoflexu.....	25
Obr. 2. Chemická struktura polybutylen sukcinátu.....	27
Obr. 3. Změny charakteristických piků PBS v FTIR [44].....	29
Obr. 4. Změny povrchu PBS po působení hydrolyzy při 75 °C v čase (a) 0 hodin, (b) 100 hodin, (c) 500 hodin, (d) 1000 hodin, (e) 1500 hodin [48].....	31
Obr. 5. Hydrolyza a dehydratace (re-syntéza) PBS [48].....	32
Obr. 6. Testované vzorky a) Ecoflexu, b) Ecoflexu s plnivý .....	38
Obr. 7. Testované vzorky PBS a) tenká fólie, b) tlustá fólie, c) prášek.....	39
Obr. 8. Průběh mineralizace jednotlivých vzorků.....	47
Obr. 9. Procentuální zastoupení metanu v bioplynu a) tlustá fólie, b) tenká fólie, c) prášek, d) celulóza .....	51
Obr. 10. Průběh mineralizace jednotlivých vzorků a) tenká fólie, b) tlustá fólie, c) prášek, d) celulóza .....	52
Obr. 11. Celková produkce uhlíku v plynné fázi v porovnání se slepými pokusy a) tenká fólie, b) tlustá fólie, c) prášek.....	53
Obr. 12. DSC termogramy pro tlustou fólii PBS při různých rychlostech chlazení a) před degradací, b) po degradaci.....	58
Obr. 13. Změna teploty krystalizace PBS po degradaci.....	60
Obr. 14. Posun a) teploty krystalizace, b) teploty tání u PBS při rychlostech ochlazování a ohřívání 50 °C/min .....	61
Obr. 15. Obsah krystalické frakce jako funkce času při neizotermálních podmínkách krystalizace tlusté fólie PBS a) před degradací b) po degradaci .....	62
Obr. 16. Porovnání relativní krystalinity a času krystalizace před a po degradaci PBS při rychlostech ochlazování 10 °C/min a 50 °C/min .....	63
Obr. 17. Avramiho grafy pro tlustou fólii PBS a) před degradací, b) po degradaci.....	64
Obr. 18. Závislost rychlosti chlazení na a) $t_{1/2}$ před a po degradaci, b) $1/t_{1/2}$ před a po degradaci pro PBS .....	65
Obr. 19. DSC termogramy pro Ecoflex při různých rychlostech chlazení a) před degradací, b) po degradaci.....	66
Obr. 20. Změna teploty krystalizace Ecoflexu po degradaci.....	67
Obr. 21. Posun a) teploty krystalizace, b) teploty tání u Ecoflexu při rychlostech ochlazování a ohřívání 50 °C/min .....	68

Obr. 22. Obsah krystalické frakce jako funkce času při neizotermálních podmínkách krystalizace pro Ecoflex a) před degradací b) po degradaci .....	69
Obr. 23. Porovnání relativní krystalinity a času krystalizace před a po degradaci Ecoflexu při rychlostech ochlazování 10 °C/min a 50 °C/min .....	69
Obr. 24. Avramiho grafy pro Ecoflex a) před degradací, b) po degradaci.....	70
Obr. 25. Závislost rychlosti chlazení na a) $t_{1/2}$ před a po degradaci, b) $1/t_{1/2}$ před a po degradaci pro Ecoflex .....	71
Obr. 26. Souhrnné porovnání změny a) teploty krystalizace, b) teploty tání pro PBS a Ecoflex před degradací a po degradaci .....	72
Obr. 27. SEM snímky povrchu tenké fólie PBS a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE, c) po degradaci detektorem BSE (vše zvětšeno 1000 x) .....	73
Obr. 28. SEM snímky povrchu tlusté fólie PBS a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE, c) po degradaci detektorem BSE (vše zvětšeno 200 x) .....	74
Obr. 29. SEM snímky povrchu tlusté fólie PBS a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE, c) po degradaci detektorem BSE (vše zvětšeno 5000 x) .....	75
Obr. 30. SEM snímky průřezu tlusté fólie PBS a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE (vše zvětšeno 5000 x) .....	76
Obr. 31. SEM snímky povrchu Ecoflexu a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE (zvětšení 1000 x), c) před degradací detektorem SE, d) po degradaci detektorem SE (zvětšení 5000 x).....	77
Obr. 32. SEM snímky povrchu Ecoflexu s plnivý a) před degradací detektorem SE, b) po degradaci detektorem SE (zvětšení 1000 x), c) před degradací detektorem SE, d) po degradaci detektorem SE (zvětšení 5000 x).....	78

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1. Přehled norem v oblasti anaerobních rozkladů [26].....</i>	22
<i>Tab. 2. Mechanické vlastnosti Ecoflexu a LDPE [36] .....</i>	25
<i>Tab. 3. Mechanické vlastnosti PBS, LDPE, HDPE a PP [42] .....</i>	28
<i>Tab. 4. Parametry mezofilního anaerobního kalu .....</i>	46
<i>Tab. 5. Sledované vlastnosti po ukončení experimentu .....</i>	47
<i>Tab. 6. Biodegradace PBS vyhodnocená na základě hmotnostního úbytku .....</i>	48
<i>Tab. 7. Parametry mezofilního anaerobního kalu .....</i>	49
<i>Tab. 8. Parametry anaerobního kalu převedeného do termofilních podmínek .....</i>	49
<i>Tab. 9. Parametry anaerobního zaočkovaného kalu převedeného do termofilních podmínek.....</i>	49
<i>Tab. 10. Sledované vlastnosti po ukončení experimentu – zaočkovaný kal .....</i>	54
<i>Tab. 11. Sledované vlastnosti po ukončení experimentu - nezaočkovaný kal .....</i>	54
<i>Tab. 12. Biodegradace tlusté fólie PBS vyhodnocená na základě hmotnostního úbytku .....</i>	55
<i>Tab. 13. Souhrnná tabulka výsledků jednotlivých experimentů.....</i>	56
<i>Tab. 14 Hmotnostní úbytky polyesterů po hydrolyze .....</i>	57
<i>Tab. 15. Charakteristické parametry PBS při různých rychlostech chlazení.....</i>	59
<i>Tab. 16. Teploty tání PBS při různých rychlostech ohřívání.....</i>	60
<i>Tab. 17. Avramiho parametry neizotermální krystalizace PBS.....</i>	64
<i>Tab. 18. Charakteristické parametry Ecoflexu při různých rychlostech chlazení .....</i>	66
<i>Tab. 19. Teploty tání Ecoflexu při různých rychlostech ohřívání.....</i>	67
<i>Tab. 20. Avramiho parametry neizotermální krystalizace Ecoflexu .....</i>	70