

Biologická rozložitelnost obalových materiálů na bázi termoplastifikovaného škrobu.

Bc. Jana Kavečková

Diplomová práce
2014

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav analýzy a chemie potravin

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Jana Kavečková
Osobní číslo: T12550
Studijní program: N2901 Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin
Forma studia: kombinovaná

Téma práce: Biologická rozložitelnost obalových materiálů na bázi termoplastifikovaného škrobu.

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma: Biologický rozklad materiálů na bázi termoplastifikovaného škrobu.
2. U zadaných vzorků provedte testy biologické rozložitelnosti v aerobním biotickém prostředí. Jako vzorky použijte fólie z termoplastifikovaného škrobu modifikované různými typy plniv.
3. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. **Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.**

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

2. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

děkan




Ing. Jiří Mlček, Ph.D.

ředitel ústavu

Příjmení a jméno:Jana Kavečková.....

Obor:

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 ¹⁾;
- 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít 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

.....

¹⁾ 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 nevydělečně 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 nahlížení 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.

²⁾ 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).

³⁾ 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). Odpirá-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 se zabývá vlivem organického a anorganického plniva na biologickou rozložitelnost obalových materiálů na bázi termoplastifikovaného škrobu.

V praktické části byla sledována biodegradace těchto materiálů ve vodném aerobním prostředí. Pro testování byly použity filmy materiálů plněných odpadní celulórou a komerčně dostupnými jíly o velikosti částic v nano rozměrech. Důvodem plnění škrobových bází je vylepšení mechanických a užitných vlastností obalů. Z důvodu snížení adsorpce vlhkosti byly některé filmy plněné celulórou hydrofobizované fermeží. Tyto filmy byly rovněž otestovány na biodegradaci.

Klíčová slova: termoplastifikovaný škrob, jíl, celulóza, biodegradace

ABSTRACT

This thesis examines the influence of organic and inorganic fillers on the biodegradability of packaging materials based on thermoplastic starch.

The practical part was monitored biodegradation of these materials in aqueous aerobic environment. To test were used materials filled with waste cellulose and commercially available clays with a particle size in nanometer dimensions. This performance enhancement starch base is mechanical and utility packages. To reduce the moisture adsorption of some films were filled with hydrophobic cellulose varnish. These films were also tested for biodegradation.

Keywords: thermoplastic starch, clay, cellulose, biodegradation

Děkuji touto cestou vedoucí své diplomové práce Ing. Markétě Julinové PhD za její odborné rady, pomoc a vedení při zpracování této diplomové práce. Rovněž bych ráda poděkovala konzultantce Ing. Martině Vyoralové.

Motto:

„Jen to je ztraceno, čeho se sami vzdáváme.“

(Gotthold Ephraim Lessing)

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

OBSAH

ÚVOD	8
1 BIODEGRADACE	10
1.1 KŘITÉRIA PRO BIODEGRADACI PLASTŮ	11
1.2 BIOLOGICKÁ ROZLOŽITELNOST PLASTŮ	11
2 TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB	14
2.1 TESTOVÁNÍ BIODEGRADACE ŠKROBOVÝCH BÁZÍ	16
3 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	27
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
4.1 TESTOVANÉ MATERIÁLY	29
4.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A BIOLOGICKÝ MATERIÁL	32
4.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	34
4.4 METODIKA TESTŮ	35
4.4.1 Respirometrické testy	35
4.4.2 Zahen-Wellensův test	37
4.4.3 Abiotické testy	37
4.4.4 Nasákavost	38
4.4.5 Rozpustnost	38
4.4.6 Stanovení celkového organicky vázaného uhlíku	39
4.4.7 Stanovení CHSK _{Cr}	39
4.4.8 Stanovení sušiny	40
4.4.9 Stanovení pH	41
4.5 VÝSLEDKY A DISKUZE	41
4.5.1 Respirometrické testy	42
4.5.1.1 Kompozity s anorganickými plnivými	42
4.5.1.2 Kompozity s organickými plnivými	47
4.5.2 Zahen-Wellensův test	50
4.5.3 Abiotické testy	55
4.5.4 Nasákavost	58
4.5.5 Rozpustnost	59
4.6 ZÁVĚR	61
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	62
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	66
SEZNAM OBRÁZKŮ	69
SEZNAM TABULEK	71
SEZNAM PŘÍLOH	73

ÚVOD

Spotřeba plastů činí v globálním měřítku v posledních letech až 150 milionů tun ročně, přičemž největší použití je zaznamenáno v obalovém průmyslu [1]. Hlavní funkcí obalů je ochrana zboží před znečištěním, poškozením nebo znehodnocením, optimalizace nákladů na skladování a distribuci výrobku a poskytnutí informací o produktu. V zemích Evropské unie je ročně vyprodukováno více než 67 milionů tun odpadu tvořeného obaly, což činí asi jednu třetinu veškerého tuhého komunálního odpadu. Až 60 % všech obalů v rozvinutých zemích tvoří obaly pro potraviny. Tyto obaly se tak stávají největším zdrojem znečištění. Recyklace plastových obalů, vzhledem k tomu, že jsou vyrobeny z množství různých druhů polymerů a přísad, jako jsou plastifikační činidla, plniva a barviva, je nesnadná a nákladná. V roce 2005 bylo v USA vyprodukováno 28 900 000 t plastových obalů, z toho asi jen 5,7 % bylo recyklováno a 94,3 % skončilo ve spalovnách nebo na skládkách, kde může přežívat bez výrazných změn desítky let. V České republice je v současnosti recyklováno přibližně 20 % všech vyrobených plastů [2, 3,4,5].

V uplynulých letech byl zaznamenán až 25% nárůst počtu obalů vyrobených ze syntetických polymerů (plastů). [6]. Tyto polymery pochází z neobnovitelných petrochemických zdrojů a téměř všechny jsou v enviromentálním prostředí neodbouratelné [2, 3,4,5]. Dopad nerozložitelných plastů na životní prostředí způsobuje rostoucí obavy, proto se zpřísnují předpisy v oblasti životního prostředí. Plastikářský průmysl je nucen zabývat se novými materiálovými technologiemi. Jsou vyvíjeny nové materiály, pocházející z obnovitelných zdrojů, schopné rozkladu v přirozeném přírodním prostředí. Velké chemické společnosti vynakládají značné částky peněz na vývoj a výrobu těchto materiálů. V Evropě jsou v tomto směru prioritou biologicky rozložitelné obaly pro potraviny a nápoje [1]. Již od poloviny 70. let minulého století se na trhu začaly objevovat polyetylenové fólie plněné škrobem. Byly určeny pro výrobu odnosných tašek, mulčovacích fólií, pytlů na odpad [5]. „Bioplasty“ na bázi škrobu stále více pronikají do všech oblastí komerčních aplikací. Své místo našly jak v balení, tak v automobilovém průmyslu, ve stavebnictví, zemědělství, či elektronice. Rozmanitý sortiment a rychlý nárůst rozvoje byl zaznamenán především v průmyslových a potravinářských obalech. S kladným ohlasem spotřebitelů se v EU setkaly bio – obaly pro bio – potraviny [1].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADACE

Biodegradace je rozklad působením biologických činitelů. Uváděna je hlavně činnost mikroorganismů (bakterií a plísní), i když se na ní mohou podílet i vyšší formy života. Probíhá v biologickém systému jakým je například kompost, kal z čistírny odpadních vod, mořská voda a souvisí se schopností hydrolytického štěpení a následnou oxidací. Činností mikrobiálních enzymů nejprve dochází ke snížení molekulové hmotnosti tak, aby vznikající meziprodukty mohly procházet přes buněčné membrány. V přítomnosti kyslíku se polymery rozkládají na vodu a oxid uhličitý, případně amoniak (pokud polymer obsahoval dusík). Anaerobním rozkladem vzniká voda, metan a oxid uhličitý. V některých případech může aerobní i anaerobní rozklad probíhat současně. Díky velmi různorodému zastoupení mikroorganismů je především kompost velmi slibným prostředím pro biologický rozklad. [5,6].

Odbouratelné polymery lze členit na biologicky odbouratelné a fotodegradovatelné, u nichž je rozklad iniciován působením světla o vlnové délce nižší než 320 nm. Rychlost rozkladu je závislá na intenzitě s jakou okolní vlivy (mikroorganismy, vlhkost, teplo, kyslík, sluneční záření) působí na daný polymer. Tato intenzita se mění se zeměpisnou šířkou, nadmořskou výškou, ročním obdobím, různým způsobem skladování apod. Např. obal s programovanou životností jeden rok, vyrobený s polyetylenem, se může vlivem podmínek prostředí rozložit na horách nebo v tropickém přímořském klimatu již během několika dnů. [5,7].

V průběhu rozkladu v biotickém prostředí dochází u polymerů k biofyzikálním a biochemickým změnám. Mikroorganismy spotřebovávají z řetězců uhlík, snižuje se molekulová hmotnost a s úbytkem substrátu se zvyšuje množství biomasy. Sledováním těchto změn, fyzického poškození testovaného materiálu, úbytku hmotnosti, rozrůstání mikrobiálních populací, množství vznikajícího CO_2 a podobně lze určit průběh nebo míru biodegradace. Množství vznikajících specifických produktů je měřitelné pomocí standardizovaných metod. Nejčastěji je využíváno bilance mezi uhlíkem a vznikajícím oxidem uhličitým. Při anaerobní degradaci je nutno začlenit do bilanční rovnice také metan. Vhodným referenčním materiálem pro degradaci polymerů je celulóza, jejíž rozklad ve vodném nebo půdním prostředí činí více, než 70 %. Splňuje tak podmínky na referenční materiál dané normou. Aby byl polymer označen jako biologicky rozložitelný, musí být testování prováděno pomocí několika metod [6].

1.1 Kritéria pro biodegradaci plastů

Vedle podmínek prostředí (teplota, pH, redox. potenciál, vlhkost), které musí odpovídat růstovým podmínkám daných mikroorganismů, významně ovlivňují degradaci i vlastnosti samotného plastu. Nejdůležitějším kritériem je chemická struktura, vlastnosti povrchu, hydrofilita, přítomnost hydrolyzovatelných vazeb, distribuce částic, molární hmotnost plastu apod. Vlastnosti povrchu (plocha, přítomnost hydrofilních skupin aj.) ovlivňují adheenci mikroorganismů. Degradovány jsou prvotně amorfní struktury. Naopak čím vyšší stupeň krystalinity, tím více je plast vůči rozkladu odolný. Taktéž vyšší molární hmotnost snižuje schopnost degradace plastu. Hydrolyzovatelné vazby, jako například amidová, esterová, uretanová, jsou přístupnější enzymům a umožňují snadnější štěpení řetězců polymerů. Teplota tání, modul pružnosti a teplota skelného přechodu hrají při rozkladu také nemalou roli. Nižší teplota tání usnadňuje degradační proces [9].

1.2 Biologická rozložitelnost plastů

Plast je ve vodě nerozpustný termoplastický polymerní materiál s vysokou molekulovou hmotností, a jako takový se považuje za biologicky nerozložitelný. Mezi běžné mikrobiálně nerozložitelné plasty patří například polyetylen, polypropylen, polystyren, poly (vinylchlorid), poly (etylen – tereftalát). Podle autorů některých studií běžná obalová fólie z polyetyleny ztrácí po 2,5 letech v biologickém prostředí jen 0,35 hmot. % ze své původní hmotnosti. [5,9].

Biologicky degradovatelné plasty

Vzhledem k původu biologicky rozložitelných polymerů uvádí Dogossyl a Cziganl čtyři kategorie polymerů:

1. Biopolymery – například škrob ze zemědělských zdrojů
2. Polymery získané mikrobiální produkcí – poly (hydroxyalkany)
3. Chemicky syntetizované polymery odvozené od monomerů ze zemědělských zdrojů - poly (kyselina mléčná)
4. Chemicky syntetizované polymery z monomerů získaných chemickou syntézou - polymery na bázi kopolymeru, butandiol, kyselina adipová, kyselina thereftalová [2].

Bakteriální polymery

Bakteriální polymery jsou získávány fermentací, nejčastěji glukózy, kyseliny pentanové nebo propanové. Zdroje uvádí, že naprostý rozklad (zmizení) fólie o tloušťce 50 μm lze pozorovat v provzdušněném aktivním kalu po 7. týdnech expozice, v mořské vodě po 50. týdnech. Genetickou modifikací řepky olejné bylo dosaženo ukládání tohoto typu polymeru v jejich semenech jako zásobní látky. Další výhodou bakteriálních polymerů je srovnatelnost jejich fyzikálních a mechanických vlastností s vlastnostmi polypropylenu. Nevýhodou je vysoká cena v porovnání s komoditními polyoleofiny. [5].

Biopolymery

Biopolymery, jejichž původ je v přírodě, vykazují velmi dobrou schopnost rozkladu v biologickém prostředí, ovšem pro obalový průmysl jsou v původním stavu nevyužitelné. Důvodem jsou nevyhovující mechanické a bariérové vlastnosti potřebné pro zachování funkce obalu. Určitým řešením je jejich chemická modifikace, ta ale může snižovat jejich rozložitelnost mikroorganismy. Důkazem je srovnání biodegradace celulózy jako biopolymeru a celofánu, který vzniká chemickou modifikací celulózy. Oproti celofánu, jehož rozklad není zřejmý ani po deseti letech, je celulóza dobře rozložitelná za aerobních i anaerobních podmínek. [5].

Biopolymery jsou často využívány jako plniva v plastech. Prvními „plněnými“ plasty byly konvenční polyoleofiny plněné nejčastěji škrobem. V biologickém prostředí dochází většinou k rozpadu takovýchto materiálů a rozkladu plniv mikroorganismy. Samotné polymery v prostředí zůstávají a rozkládají se pomalu působením vzdušného kyslíku a slunečního záření. [5].

K biologicky odbouratelným polymerům z neobnovitelných zdrojů lze přiřadit polyvinylalkohol – (PVA), alifatické polyestery a kopolyestery, aromatické kopolyestery, polyesteryamid (PEA), polykaprolakton (PCL) [10].

Zcela odbouratelné polymery

Mezi nejvýznamnější zcela biologicky odbouratelné polymery patří například polyhydroxyalkanoáty (PHB), kyselina polymléčná (PLA), termoplastické škroby (TPS), celulózy, bílkoviny, chitosan [10].

Obaly

V obalové technice jsou nejvíce využívány polymery typu PVA, poly (esteramidy), alifatické polyestery na bázi dikarboxylových kyselin (Bionolle) a aromaticko-alifatické kopolyestery (Ecoflex). Dalším používaným polymerem je poly- ϵ -kaprolakton (PCL) ve směsi se škrobem s obchodním názvem Mater – Bi. [5]. Ukázka tohoto obalu je na obrázku 1.



Obr. 1: Obalové materiály na bázi kompozitů škrobu a PCL využívané v potravinářském průmyslu [11]

Vysoká hydrofilnost biologicky rozložitelných polymerů nebo rozpustnost ve vodě zvyšuje jejich dostupnost pro mikroorganismy, avšak na druhé straně snižuje možnost jejich využití pro obalové materiály. Hydrofobizací může však být potlačena schopnost biologického rozkladu. [5].

2 TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB

Největší pozornost při výrobě biodegradovatelných plastů z obnovitelných zdrojů je bezpochyby věnována škrobu. Škrob vzniká procesem fotosyntézy a je ukládán v rostlinách ve formě zásobního polysacharidu. Tento přírodní polymer splňuje podmínku úplného biologického rozkladu a to v široké škále prostředí. Pozornost vzbudil také pro svou snadnou dostupnost a nízké náklady na jeho získávání. Přídavek škrobu do matrice plastového polymeru, nejenže snižuje cenu syntetického polymeru, ale především kombinuje výhody škrobu a dobré mechanické vlastnosti komoditních polymerů [12]. Jejich mísitelnost je však snižována hydrofilitou škrobu a hydrofobním charakterem plastu. Z tohoto důvodu mohou být při přípravě polymerů na bázi plast/škrob použity kondenzační činidla, která mohou ovlivnit mikrobiologický rozklad polymeru. Velký vliv na biodegradaci má i množství plniva. Jako optimální koncentrace vzhledem k biodegradaci i pro vyhovující mechanické vlastnosti se udává 30 hmot. % škrobu. Ramsey a spol. uvádí, že biologická rozložitelnost plastové fólie z poly-(hydroxy butyrát co- hydroxy valerátu) byla zvýšena přidávkem 50 hmot. % škrobu. Zároveň došlo ke snížení pevnosti v tahu a zvýšení pružnosti [13].

Zpočátku bylo využití škrobu omezeno pouze na plnění plastových matric (o koncentraci škrobu přibližně 6 – 15 %). Termoplastifikovaný škrob může být vyroben za použití stejné technologie jaká je použita při výrobě syntetického plastu [12,14]. Zpracováním v extrudéru za pomoci smyku a zvýšené teploty dochází k destrukci původní struktury (granulí nativního škrobu). Během extruze je škrob měkčen, nejčastěji vodou a glycerolem, kdy dochází k oslabení mezimolekulárních a intramolekulárních vazeb [2,12]. Filmy jsou pak tvarovány vyfukováním, vstříkáním nebo litím. [14].

Způsob zpracování, především teplota skelného přechodu T_g (teplota, kdy dochází ke změně zpracovávaného materiálu z křehkého na tvárný), typ a množství použitého změkčovadla může ovlivňovat biodegradaci i vlastnosti plastifikovaného produktu. T_g TPS nemá dosahovat vysokých hodnot, aby nedocházelo ke křehnutí plastové fólie vlivem nízkých teplot například při skladování v chlazených prostorech. Teplota tání by neměla přesáhnout hodnotu 1000°C. V opačném případě dochází k odpařování vody při zpracování. [15]. Obsah glycerolu může ovlivnit jak biodegradaci, tak poměr indexu rozpustnosti ve vodě a indexu absorpce vody. Ideální TPS filmy vykazují nižší rozpustnost a vyšší nasáka-

vost. Dle výsledků několika experimentů se ukazuje jako ideální poměr škrobu a glycerolu 80: 20 s přídavkem 6 % vody. [15].

Špatné bariérové a mechanické vlastnosti a silně hydrofilní charakter ve srovnání se syntetickými polymery omezuje uplatnění TPS jak při výrobě obalů, tak v jiných aplikacích. Filmy TPS se vyznačují křehkostí, nedostatečnou rozměrovou stabilitou, absorpcí vody a rychlou retrogradací. Citlivost na vlhkost prostředí je umocněna zvyšováním poměru velikosti povrchu k objemu konečného produktu při přípravě filmů. Vlastnosti škrobu je možno zlepšit jeho fyzikální nebo chemickou modifikací (oxidací, esterifikací apod.) [14,15]. Evangelista a spol. porovnávali biodegradaci nativního a modifikovaného kukuřičného škrobu (oktenyljantaranem) ve směsi s nízkohustotním polyetylenem (LDPE). Degradace vzorků s obsahem modifikovaného škrobu probíhala pomaleji oproti vzorkům s nativním škrobem [13]. Opačný závěr učinili Thakore, Desai, Sarawade a Devi [16], když během své práce zjistili zvýšení biodegradace přídavkem esterifikovaného škrobu k LDPE. Polymer na bázi LDPE/ ftalát škrobu s 30 % ftalátu vykazoval vyšší biodegradaci v půdě oproti LDPE se stejným množstvím nemoifikovaného škrobu. V případě termoplastických kopolymerů škrob – g – PCL, škrob – g – PLA dochází k vylepšení mechanických vlastností a kopolymerů mohou být zcela degradovány za přírodních podmínek [12,16].

Další možností pro zlepšení vlastností plastových fólií je použití TPS ve směsi se syntetickým, nejlépe v biologickém prostředí rozložitelným polymerem nebo začlenění organického nebo minerálního plniva do škrobové matrice. Již bylo zkoušeno mnoho typů plniv jako jíly, vlákna, bílkoviny, popílek, uhlíkové nanotrubičky a další. Některá plniva nejsou biologicky degradovatelná a vykazují hydrofobní charakter, což opět způsobuje problémy se začleněním do TPS matrice. Použití biopolymerů může znamenat zvýšení míry biodegradace a větší kompatibilitu plniva a TPS [14,17]. Nejúčinnějším z přírodních polymerů pro vylepšení mechanických vlastností TPS se zdá být celulóza. Extruzí kukuřičného škrobu ve směsi s mikrokrytalickou celulózą se vyrábí „jedlé filmy“ pro zvýšení údržnosti potravin. Navyšováním obsahu celulózy se zvyšuje pevnost filmů a snižuje se jejich propustnost pro vodní páry. Hojně je pro výrobu biodegradabilních filmů využívána také karboxymethylcelulóza. [2,12].

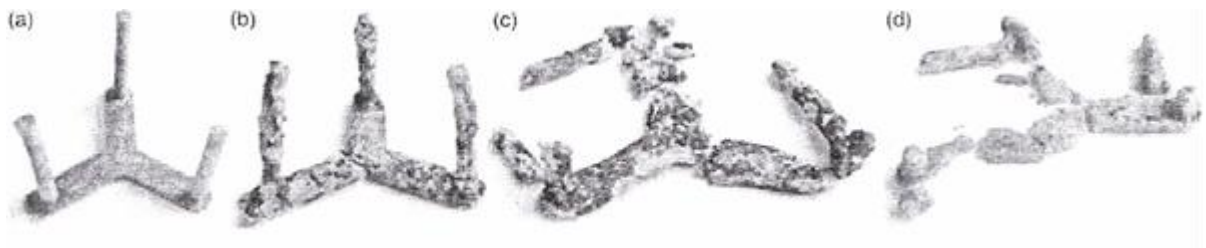
Vznik homogenní směsi částic plniva v matrici je ovlivněn silou interakcí mezi komponenty. Rovnoměrná distribuce plniva a silné interakce zlepšují mechanické vlastnosti jako pevnost, tažnost a optické vlastnosti filmů. Lepší rozložení částic je umožněno jejich malými rozměry. V tomto ohledu je velmi výhodné použití nanokompozitů. Nejvíce používa-

nými komponenty v nano - rozměrech jsou různé typy jílu [14]. Jedná se o směsi jemně zrnitých minerálů s vrstevnatou strukturou a výhodnými povrchovými vlastnostmi (plocha povrchu je větší, než $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). [18,19]. Expandovaný jíl ztrácí vrstevnatou strukturu a částice jsou rovnoměrně distribuovány do matrice. Mezi nejčastěji používanými jíly jsou montmorillonit, kaolinit, hektorit a saponit [6,20]. Používají se buď nativní, nebo modifikované formy. Již dříve provedené testy biologické rozložitelnosti ukázaly vyšší degradaci u nanokompozitů PCL/jíl ve srovnání s čistou PCL. Hong a Rhim došli během svého experimentu k závěru, že organojíl Cloisite 30B snižuje biodegradaci nanokompozitů PBS a PHB v důsledku bakteriostatické aktivity vůči Gram – negativním bakteriím a silné baktericidní aktivity vůči Gram - pozitivním bakteriím [19].

2.1 Testování biodegradace škrobových bází

Dogossyl a Cziganl ve své práci [2] zkoumali mechanické vlastnosti a biologickou rozložitelnost polymerních kompozitů na bázi škrobu vyztužených kukuřičnými vlákny získanými ze stonku rostliny a bagasou (vyslazené řízky cukrové třtiny). Matricí byl nativní kukuřičný škrob (Amyzet 100) termoplastifikovaný pomocí glycerolu a maltitolu. Kukuřičná vlákna a bagasa byly rozdraceny na laboratorním řezacím mlýně a propasírovány sítím o velikosti ok 0,5 mm. Jako vzorky byly vybrány podpěrné nožky do krabice na pizzu běžně vyráběné z HDPE, pro účel této studie vyrobené ze zkoumaného materiálu. Rozmíxovaný kukuřičný stonk nebo bagasa byly smíchány s plastifikovaným škrobem a směsi byly homogenizovány v dvoušnekovém extrudéru při teplotě 90°C , 120°C , 105°C a 90°C , dále peletizovány a z pelet vstříkáním a lisováním pod tlakem 1200 barů byly připraveny vzorky. Referenčním materiálem pro vyztužené TPS kompozity byl zvolen Eraclene MQ70 polyethylen o vysoké hustotě (HDPE). Byly připraveny směsi s různým složením. Testování biodegradace probíhalo v půdě o pH v rozmezí 6,5 – 7 a o složení: rašelina, humus a říční písek. Zvážené vzorky byly zahrabány do půdy v hloubce 5 cm. Půda byla jedenkrát denně prolita 1 dl vody z vodovodu a po celou dobu udržována při pokojové teplotě. Po uplynutí stanovené doby byly očištěné vzorky sušeny 24 hodin při teplotě 40°C . Efekt biologické degradace byl hodnocen gravimetricky na základě úbytku hmotnosti v čase. Rozklad TPS/bagasa zřejmě vzhledem k rovnoměrnému rozptýlení bagasy v matrici a vyššímu obsahu celulózy a ligninu (což způsobovalo lepší adhezi mezi TPS a bagasou) probíhal pomaleji, než u škrobu. Nicméně po 16 týdnech došlo k rozkladu 90 %

materiálu včetně plniva. Postupný rozklad vzorků lze vidět na obrázku 2. Vzorky vyztužené stonkem kukuřice vykazovaly nehomogenní distribuci plniva, což ukazuje na neuspokojivou adhezi mezi plnivem a TPS. Výsledky studie potvrdily možnost nahradit HDPE biologicky odbouratelnými polymery na bázi škrobu vyztuženými bagasou při výrobě podpěrek do krabic od pizzy [2].



Obr. 2: Degradace vzorků na bázi TPS/bagasa v půdním prostředí : (a) na začátku, (b) po 2 týdnech, (c) po 6 týdnech, a (d) po 12 týdnech [2].

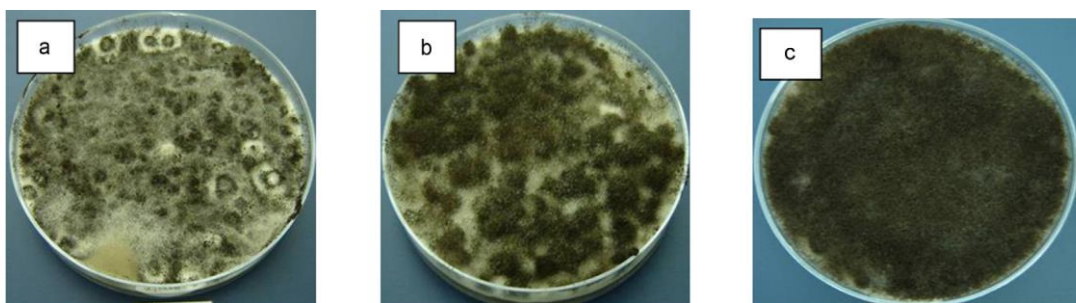
Vlivem oxidace škrobu na jeho biologický rozklad se zabývá studie Du a spol. [7], která srovnává biodegradaci chování TPS a termoplastifikovaného dialdehydu škrobu (TPDAS). TPDAS byl získán oxidací škrobu použitím jodistanu sodného jako oxidačního činidla a následnou plastifikací přísadkou 25 % hmot. glycerolu. Biodegradace probíhala za aerobních podmínek v kompostu připraveném z organického podílu tuhého komunálního odpadu. Složení kompostu: obsah pevných látek 49 %, obsah těkavých látek v sušině 28,38 %, pH 7,2, poměr C/N 14,1. Vzorky zkoušeného materiálu byly ponechány v testovacím prostředí při optimální teplotě (přibližně 58°C), vlhkosti (65 %) a za neustálého provzdušňování během celého experimentu (30 ml/min) po dobu minimálně 45 dní. Biologická rozložitelnost v % byla stanovena na základě množství uvolněného CO₂, které bylo zjištěno titrací standardním roztokem kyseliny chlorovodíkové. Výchozí surovinou pro TPS a TPDAS byl kukuřičný škrob a jako referenční materiál byla použita mikrokrytalická celulóza. Pro test bylo připraveno pět vzorků TPDAS s různým obsahem karbonylu: TPDAS6, TPDAS30, TPDAS50, TPDAS70, TPDAS95. Koncová čísla udávají obsah karbonylu. Stupeň biologického rozkladu mikrokrytalické celulózy po 45 dnech činil 74,05 %, což odpovídá normě ISO 14855, která stanovuje, že stupeň biologického rozkladu referenčního materiálu po 45 dnech je vyšší než 70 %. Biodegradace u zkoušených materiálů činila pro TPS 73,11 %, TPDAS6 65,91 %, TPDAS30 55,52 %, TPDAS50 45,12

%, TPDAS70 25,60 % a pro TPDAS95 6,079 %. Procento biodegradace bylo stanoveno po 56 dnech. Studie prokázala závislost rychlosti a míry biodegradace na stupni modifikace škrobu. Škrob s vyšším stupněm oxidace vykazuje nižší míru biodegradace a rozklad probíhá pomaleji. Tato skutečnost je způsobena inter a intramolekulárním zesílením DAS, které stoupá v závislosti na stoupajícím stupni oxidace a zvyšuje hydrofóbnost polymeru. Na mineralizaci se podílely hlavně *Micromonospora*, *Nocardia* a *Streptomyces*, z nichž *Nocardia* vykazovala největší schopnost asimilace modifikovaných škrobů. [7].

Materiálům na bázi TPS vyztužených jílem věnovali pozornost Magalhães a Andrade [21]. Kukuřičný škrob (26 – 30 % amylozy, 70 – 74 % amylopektinu, do 0,5 % lepku a 12 % vlhkosti) byl plastifikován s přidavkem 25 hmot. % glycerolu a vytlačován s různým množstvím nanokompozitních částic organicky modifikovaného jílu montmorilonitu (Cloisite 30B), kvartérními amonnými kationty. Pro zpracování směsí škrobu s glycerolem a škrobu s glycerolem a jílem byl použit jednošnekový extrudér vybavený čtyřmi topnými zónami 90°C, 105°C, 105°C a 90°C. Materiál byl extrudován do fólie přes otvory 25,0 x 1,0 mm. Vyztužené kompozity obsahovaly 0,34 hmot. %, 6,0 hmot. % a 11,65 hmot. % jílu. Vzorky určené pro biodegradační test v půdě byly nastříhány na kousky o rozměrech 25 x 25 x 1,0 mm (přibližná hmotnost 0,70 g) a zasypány černozemí smíchanou s 30 hmot. % hovězího hnoje o hodnotě pH 7,3 a vlhkosti 16 hmot. %. Test probíhal za laboratorních podmínek (průměrná teplota 23°C) v plastových nádobách o objemu 10 l, po dobu 210 dnů. Na konci testu dosáhlo pH půdy hodnoty 6,3. Vzorky byly vyjímány z půdy pravidelně v intervalech 15 nebo 30 dní a zváženy. Vyhodnocení míry degradace se uskutečnilo na základě úbytku hmotnosti vzorků v čase. Nejvyšší rychlost úbytku hmotnosti se projevovala od 60. dne inkubace u nanokompozitů s obsahem 0,34 hmot. % Cloisite 30B, a to pravděpodobně díky vyšší hydrofilnosti a nižší relativní krystalinitě. Vzorky TPS filmů vykazovaly rozklad 87 % po 180 dnech inkubace, zatímco degradace filmů vyztužených 0,34 hmot. % nanokompozitního jílu činila již po 120 dnech inkubace 85 hmot. %. Autoři v závěru uvádí, že přidavkem organicky modifikovaného jílu, Cloisite 30B, došlo k výraznému zvýšení rychlosti biodegradace v půdě oproti rychlosti rozkladu samotného TPS [21].

Studie Escamillova a spol [22] sledovala vliv kopolymerizace škrobu na mechanické a termické vlastnosti a na biodegradaci termoplastifikovaného materiálu získaného z tohoto modifikovaného škrobu v porovnání s vlastnostmi a biodegradací TPS připraveného z nativního škrobu. Kukuřičný škrob byl kopolymerizován akrylem reakcí s methyl -

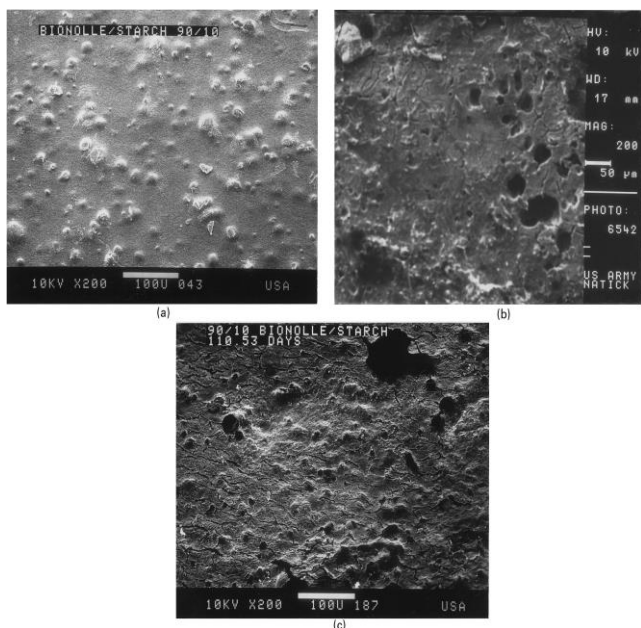
methakrylátem (MMA) nebo se směsí methyl - methakrylátu (MMA) a butyl akrylátu BA). Do reakce vstupovalo 750 g škrobu a 750 g monomeru MMA nebo MMA -BA směsi. Výsledný kopolymer (GS) i homopolymer (S) byly termoplastifikovány vodou s následným přidavkem glycerolu. Zpracování proběhlo při teplotě 170°C a 40 otáčkách za minutu. K přípravě byly použity směsi o poměrech škrob nebo modifikovaný škrob: glycerol: voda - 70:10:20 nebo 70:20:10. Vzorky polymerů byly podrobeny biologickému rozkladu v přítomnosti plísňe *Aspergillus niger*. Rozklad probíhal na Petriho miskách při pokojové teplotě bez přístupu světla. Vzorky umístěné na zatuhlé vrstvě média byly přelity suspenzí spor plísňe a odebrány po 4, 8, 12 a 45 dnech inkubace. Vizuálním pozorováním byl hodnocen růst houby. U všech vzorků se tvořily zóny mycelia a zóny spor. U TPS vzorků bylo pozorováno více zón mycelia, naproti tomu u TPGS se projevila vyšší produkce spor, což svědčí o omezení vývoje a růstu plísňe u vzorků TPGS. Nárůst plísňe je vidět na obrázku 3. Rovněž ztráta hmotnosti byla podstatně vyšší u vzorků TPS (po 12 dnech inkubace ztráta 60 % hmotnosti), než u vzorků TPGS (po 12 dnech inkubace ztráta 20 a 30 % hmotnosti). Škrob jako zdroj uhlíku byl degradován účinkem enzymů *A. niger*. Naproti tomu biologicky nerozložitelné polymery (PMMA nebo PBA - co - PMMA) snižovaly přístupnost plísňe ke škrobu [22]



Obr. 3: Nárůst *A. niger* po 45 dnech kultivace (a) TPS vzorky, (b) škrob /PMMA (c) škrob/(50PBA -co - 50PMMA). Bílé zóny - mycelia, černé zóny – spóry [22].

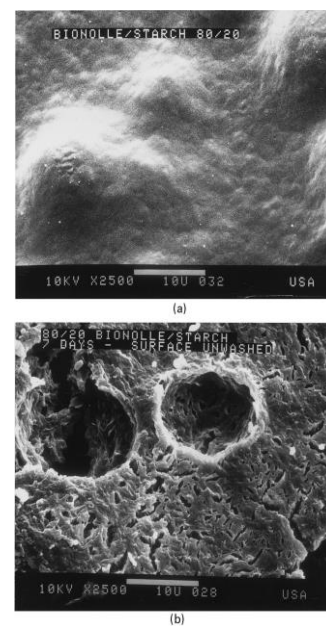
Ratto, Stenhouse, Auerbach, Mitchell a Farrell [13] testovali směsi škrobu a poly (butylen sukcinát adipátu) (PBSA). Byly připraveny polymery PBS plněné škrobem o koncentraci škrobu 5, 10, 15, 25 a 30 hmot. % škrobu a TPS plastifikovaný 23 % ethylen glykolu s obsahem 70 % PBSA. PBSA je komerčně dostupný, zcela biologicky rozložitelný alifatický polyester (obchodní název Bionolle). Zpracováním na jednošnekoám extrudéru

se čtyřmi topnými zónami (160°C , 165°C , 175°C , 180°C), protlačením přes štěrbinu o velikosti 0,05 mm a vyfukováním byly připraveny fólie s tloušťkou v rozmezí 0,07- 0,18 mm. Kousky fólie velikosti 10 x 10 mm byly zahrabány do směsi půdy, kompostovaného hnoje a písku o (vlhkost přibližně 60 %, pH 7,0, teplota 30°C). Biodegradace byla testována v půdě za aerobních podmínek respirometrickou metodou, kdy hodnotícím kritériem bylo stanovení produkce CO₂. Filmy s různým obsahem škrobu degradovaly různě dlouhou dobu. Zatímco čistý PBSA degradoval 231 dnů, degradace filmu s 5 % obsahem škrobu byla zastavena po 80 dnech. Navyšováním obsahu škrobu až do 20 % docházelo ke zkrácení poločasu rozpadu, navýšení na 25 % a 30 % však již další zkrácení nepřineslo. Snímky elektronové mikroskopie (obr. 4 a obr. 5) pořízené na vzorcích po rozkladu ukazují ve filmu otvory po škrobových granulích. Ve filmech ze směsi 90/10 PBSA /škrob se objevily četné otvory velikosti škrobových zrn po 28 dnech, po 110 dnech se objevují otvory se zlomeninami po celém povrchu filmu. Vzorky ze směsi 80/20 PBSA /škrob vykazovaly otvory již po sedmidenní expozici v půdě. Po 28 dnech expozice v půdě došlo u čistého PBSA ke snížení molekulové hmotnosti o 4 %, u směsi se škrobem se molekulová hmotnost snížila o více, než 25 %. Pokles na konci expozice znamenal pro čistý PBSA 54 % za dobu jednoho roku. Výsledky testu potvrdily zvýšení rychlosti biodegradace směsi PBSA/škrob v závislosti na množství přidaného škrobu. [13].



Obr. 4: SEM fotografie filmů PBSA/škrob 80:20

- (a) před degradací
- (b) po 28 dnech testu
- (c) po 110 dnech testu



Obr.5: SEM fotografie filmů PBS/škrob 90:10

- (a) před degradací
- (b) po sedmi dnech testu

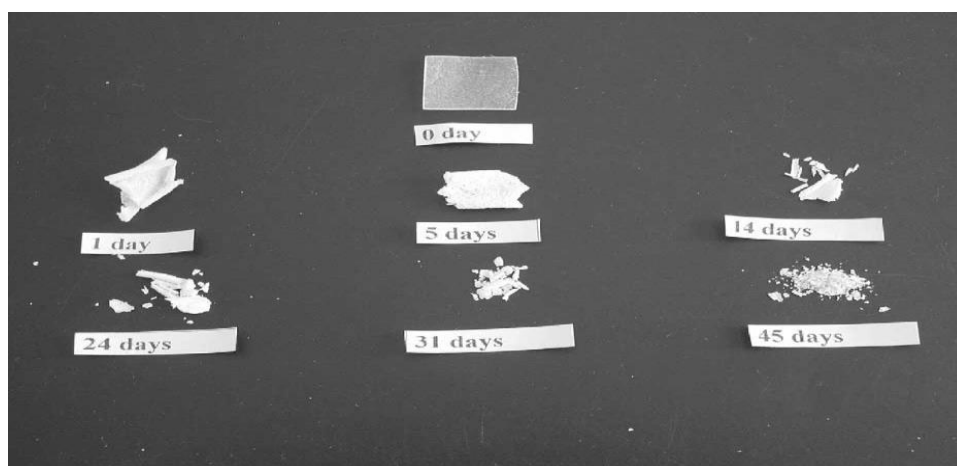
Bootklad a Kaewtatip [17] ve své práci prověřovali možnosti využití vaječných skořápek jako levného plniva do TPS. Chování směsi TPS/skořápka (TPS/VS) bylo srovnáváno s chováním směsi TPS/komerční uhlíčitan vápenatý (TPS/CaCO₃). Zhomogenizované směsi škrobu manioku, glycerolu a skořápek nebo komerčního CaCO₃ v množstvích 0, 10, 20, 30, 40 a 50 hmot. % na sušinu škrobu byly lisovány pod tlakem 200 kg/cm² při teplotě 160°C. Skořápky byly předem omyty, rozemlety na velikost částic 26,26 ± 9,48 μm a vysušeny do konstantní hmotnosti. Vaječná skořápka obsahuje 95 % uhlíčitanu vápenatého a 5 % organických složek (sulfátové polysacharidy, kolagen a další proteiny). Test na biologickou rozložitelnost byl proveden v přírodních podmínkách v půdě ve městě Hat Yai, Songkhla, Thajsko. Přibližná průměrná relativní vlhkost v tomto prostředí činí 50 – 60 % a teplota se zde pohybuje na 30 ± 5°C. Vzorky o rozměrech 15 mm×15 mm×1 mm byly zahrabány do hloubky 7 cm. Z vyhodnocení úbytku hmotnosti po 15 dnech rozkladu v půdě je zřejmé, že kompozity TPS/VS degradovaly rychleji (úbytek hmotnosti 52,28 %), než kompozity TPS/CaCO₃ (35,37 % ztráta hmotnosti). Čistý TPS ztratil po 15 dnech inkubace 71,55 % ze své hmotnosti. Po 30 dnech byly TPS i kompozity zcela degradovány. U kompozitů s 50 % plniva byla ztráta hmotnosti pro TPS/CaCO₃ 61,89 % a pro TPS/VS

víc, než 90 %. Během rozkladu se v kompozitech tvořily otvory po škrobových zrnech. Z toho vyplývá, že přídavek plniva ať už ve formě komerčního CaCO_3 nebo vaječné skořápky prodlužuje dobu rozkladu TPS a to pro svou hydrofóbní povahu. Přesto kompozity s obsahem skořápky degradovaly rychleji a zároveň díky organickým složkám vykazovaly lepší disperzi a silnější interakce ve škrobové matici oproti směsi TPS/ CaCO_3 . Studie uvádí, že vaječné skořápky mohou být použity jako plnivo do TPS [17].

Ramsay a spol. [23] připravili směsi poly - (β - hydroxybutyrát - Co - β - hydroxyvalerát) (19,1 mol % HV) [P (HB - co- HV) (19,1 mol % HV) a pšeničného škrobu jako plniva, které obsahovaly 0 – 50 hmot. % škrobu. Směsi byly plastifikovány a lisovány při 160°C na materiál o tloušťce 150 nebo 800 μm . Filmy byly vyrobeny litím nebo lisováním. Degradace filmů (velikosti 2,5 cm x 1 cm x 0,1 mm) probíhala za aerobních i anaerobních podmínek v médiu s obsahem minerálních solí (4 g glukózy, 0,5 ml polypropylenglykolu) a inokulum pocházelo z kalu z čistírny odpadních vod. Neplněný [P (HB - co- HV) s tloušťkou 150 μm se rozkládal přibližně měsíc, zatímco filmy se stejnou tloušťkou o obsahu 50 hmot. % škrobu zcela degradovaly za méně, než 8 dní a filmy o obsahu škrobu 50 hmot. % s tloušťkou 800 μm za 21 dní inkubace. Škrobová zrna vzorků o tloušťce filmu 800 μm s obsahem 50 hmot. % škrobu byla rozložena za méně, než 8 dní. Po 15. dni zmizela škrobová zrna u všech ostatních vzorků. Úbytek hmotnosti vzorků exponovaných v aerobním prostředí po 15 dnech představoval 80 %, což znamená, že zmizela všechna škrobová zrna a přibližně asi polovina P (HB - co- HV). Zatímco v anaerobním prostředí činila ztráta po 15 dnech jen 10 % z celkové hmotnosti. Nárůst biomasy v aerobním reaktoru představoval 1,6 g. l⁻¹, v anaerobním reaktoru dosáhlo množství biomasy 1,0 g. l⁻¹. Anaerobní degradace směsí probíhala pomaleji, než rozklad za přístupu vzduchu, což bylo pravděpodobně způsobeno vyšší aktivitou PHA depolymerázy v aerobním prostředí. P(HB - co- HV) plněný škrobem je zcela biologicky odbouratelný polymer. Rychlost degradace je ovlivněna množstvím přidaného škrobu. Jiná studie Wool a spol [23] uvádí, že pod 31 obj. % škrobových granulí (o průměru 10 μm) dochází k zapouzdření granulí v materiálu, což vede ke snížení rozsahu degradace. Rychlejší ztráta škrobu, vzhledem k jeho větší rozpustnosti ve vodě nebo vlivem enzymatické hydrolyzy, vytváří povrch, který je lépe přístupný biodegradaci [23].

Biologický rozklad v různém prostředí sledovali během své práce Gattin, Copinet, Bertrand, Couturier [8]. Materiál, který byl podroben rozkladu byl složen ze tří vrstev, obě vnější vrstvy byly vytvořeny poly (kyselinou mléčnou) (PLA) a uprostřed byl TPS. Využi-

to bylo kapalné, půdní a pevné inertní médium. Vyhodnocení všech měření proběhlo pomocí respirometrických metod na základě analýzy obsahu uhlíku. Ze směsi PLA, měkčené 10 hmot. % ethylenglykolu, a škrobu, měkčeného 35 % glycerolu, zpracované v jednošnekovém extrudéru byly vytvořeny kopolymery TPPLA/TPS/TPPLA. V tekutém médiu s naočkovaným extraktem z kompostu došlo během prvního dne k rozpadu materiálu, škrob byl rozkládán a v průběhu 7 dní byl zcela mineralizován, vrstva PLA zůstala po rozpadu ve formě listu a do konce 14. dne se rozpadla na jemný prášek. Postupný rozklad je zachycen na obrázku 6. Konečné procento rozkladu činilo 78 %. Degradace vzorků v médiu z organického podílu z 2 měsíce starého komunálního odpadu o vlhkosti přibližně 71 % vykazovala podobný vývoj, jen PLA se začala rozkládat až na konci testu. Procento rozkladu činilo 71 %. V inertním pevném médiu (železo, hliník, hořčík) dosáhlo procento rozkladu hodnoty 67 %. Pro iniciaci hydrolýzy byla nutná vysoká relativní vlhkost až 100 % (přídavek tekutého média a kompostu o relativní vlhkosti 100 %) a zvýšená teplota (58°C). V kapalných médiích rostou hlavně bakteriální kmeny, zatímco v pevných médiích se daří především houbám. Biologický rozklad PLA je uskutečňován přednostně činností plísní. Škrob může být asimilován jak bakteriálními kmeny, tak kmeny hub. Na základě tohoto předpokladu, by k nejlepšímu rozkladu kopolymeru PLA/TPS mělo docházet v pevném médiu. Experiment však prokázal nejvyšší míru biodegradace v tekutém médiu. Pravděpodobně díky možnosti vyššího stupně hydrolýzy a lepšího přístupu mikroorganismům [8].



Obr. 6: Rozklad TPPLA/TPS/TPPLA v tekutém médiu [8]

PLA při své studii použili rovněž Iovino , Zullo , Rao, Cassar , Gianfreda [24]. Sledovali biodegradaci kompozitu PLA s přídavkem a bez přídavku anhydridu kyseliny malei-

nové (MA), TPS z kukuřičného škrobu a kokosových vláken. Anhydrid kyseliny maleinové plní funkci kondenzačního činidla pro zlepšení adheze mezi hydrofobním charakterem PLA a polárním škrobem. Kokosové vlákno má využití jako termoplastická výztuž. Pro přípravu byla použita MA v množství 1 hmot. % na množství PLA a 30 hmot. % na směs materiálů. Aerobní degradace v kompostu z rostlinného odpadu (relativní vlhkost 50 %) trvala celkem 90 dní. Působení mikroorganismů byly vystaveny vzorky filmů o tloušťce 1 mm a ploše 1 cm². Zkouška byla hodnocena respirometrickými metodami. Nejdříve docházelo k rozkladu referenčního materiálu, čistého TPS. Množství CO₂ uvolněného rozkladem TPS stouvalo přibližně do 20. dne inkubace. Zhruba 40. den nastala stacionární fáze. Nejvyšší míra degradace PLA byla dosažena mezi 12. a 50. dnem inkubace. Část PLA na začátku inkubace zkrystalizovala a stala se tak odolnější vůči mikroorganismům oproti amorfní části. Přítomnost kokosových vláken neměla pro rozklad žádný zvláštní význam. Oproti tomu v přítomnosti anhydridu MA vznikaly v polymeru silnější interakce, matrice se stala odolnější proti průniku vody a hydrolytickým reakcím. Došlo ke zhoršení přístupu polymeru mikroorganismům. Nicméně testované materiály prokázaly rozklad v biotickém prostředí [24].

Schlemmer, Prodej, Resck [25] porovnávali degradaci polymerů na bázi polystyren (PS) /TPS s použitím různých druhů změkčovadel. Byly připraveny směsi měkčené glycerolem, směsi měkčené přírodním olejem „Buriti“ [25] a směsi s různým množstvím TPS manioku. Olej Buriti je získáván z ovoce a má vysoký obsah kyseliny olejové, karotenoidů a tokoferolů. Polystyren je syntetický, hydrofobní, biologicky neodbouratelný polymer. Směs škrobu, vody a glycerolu nebo oleje Buriti byla připravena v poměru 50:15:35. Směsi PS/ TPS byly míchány v poměrech 90:10 70:30, 50:50 a 30:70 (hmotnost/hmotnost). Vzorky filmů o tloušťce 200 – 300 μm připravených litím byly vloženy do perforované krabice a zasypány půdou. Test byl ukončen po uplynutí 6 měsíců a vyhodnocen termogravimetricky pomocí úbytku hmotnosti v čase. Směsi s glycerolem vykazovaly degradaci při nižších teplotách, než směsi s olejem. Úbytek hmotnosti ve směsi souvisel spíše s množstvím přítomného škrobu. NMR spektra měřená po degradaci vykazovala snížení intenzity signálu v souvislosti s rozkladem škrobu. U směsí s glycerolem zmizela (nebo snížila intenzitu) spektra pro škrob u koncentrací TPS 50 % a 70 %. U TPS měkčeného Buriti olejem došlo ke ztrátě (nebo snížení intenzity) škrobových spekter pro všechny koncentrace TPS. Experiment prokázal, že použití oleje Buriti jako změkčovadla zvyšuje de-

gradaci škrobu, v porovnání s glycerolem jako nejčastěji používaným změkčovadlem při výrobě TPS [25].

Prachayawarakorn, Ruttanabus, Boonsom [26] zkoumali vliv obsahu a délky bavlněného vlákna na vlastnosti kompozitů TPS připravených z rýžového (TPS) nebo Waxy rýžového škrobu (TPVS). Bavlněné vlákno bylo použito pro snížení absorpce vody škrobem a zlepšení mechanických vlastností polymeru. Rýžový Waxy škrob obsahuje přibližně jen 5 – 7 % amylozy. Oproti běžnému rýžovému škrobu (asi 14 – 22 % amylozy), který je křehký a drobný, je voskový rýžový škrob protáhlý a lepkavý. Pro testování byly připraveny kompozity TPS a TPVS s 5, 10 a 15 % bavlněných vláken a kompozity s délkou vláken 2,11 mm a 5,27 mm. Byl proveden půdní test biodegradace, který probíhal 22 dní (pH 7,0, teplota přibližně 32°C, vlhkost 30 – 40 %). Vzorek TPVS vykazoval vyšší nasákavost, nižší teplotní stabilitu a byl rychleji asimilován mikroorganismy v porovnání se vzorkem TPS. Obohacení TPS i TPVS o bavlněná vlákna znamenalo snížení nasákavosti, prodloužení doby biodegradace a zlepšení mechanických vlastností. Délka a množství bavlněného vlákna mělo vliv spíše na mechanické vlastnosti, než na využití mikroorganismy [26].

Vlivem mikrobiálního prostředí se zabývali autoři Julinová a spol. [27], kteří ke své práci použili lignin (LI), škrob (S), poly (vinyl alkohol) PVA, proteinový hydrolyzát (PH). Použité materiály: PVA (Poval 205), PH hydrolyzát kolagenu (Hykol E), S (Meritena 100). Bylo připraveno několik směsí o různém obsahu PVA, G, TPS, S, PH, LI. TPS byl získán ze směsi škrob: glycerol 2:1 zpracované při 130°C. Filmy byly tvarované foukáním. Vzorky byly rozkládány v aerobním vodním prostředí s inokulem z aktivovaného kalu z čistírny odpadních vod (počáteční sušina 500 mg · l⁻¹). Směsi vzorků byly rozpuštěny v minerálním médiu o pH 7,0 ± 0,5. K rozkladu byly použity dvě metody s neupraveným inokulem s přidavkem allyl thiomocoviny (potlačení nitrifikačních procesů). Množství uvolněného CO₂ bylo stanoveno respirometricky. Vyhodnocení proběhlo na základě stanovení procenta rozkladu. Druhá metoda byla s aplikací PVA do aktivovaného kalu. Pomocí spektrofotometrie byl sledován úbytek PVA, množství CO₂ bylo stanoveno acidimetricky. Výsledky prokázaly degradaci samotného S a zvýšení míry biologické rozložitelnosti PVA v důsledku přidavku škrobu. PH vylepšil technologické vlastnosti PVA, patrně díky reakcím proteinu se složkami PVA. Na druhé straně prodloužil lag fázi a snížil podíl biodegradace oproti PVA. Tato skutečnost se však neprojevila v inokulu přizpůsobeném PVA. Za přítomnosti inokula neadaptovaného na PVA trvala lagová fáze degradace PVA 140 – 290

h (což přináší prodloužení doby degradace), zatímco v inokulu adaptovaném na PVA došlo ke zkrácení lag fáze na 24 h. Během degradace ligninu nebyla pozorována prakticky žádná lag fáze (5 h). LI urychluje degradaci všech směsí, ale jeho rozkladem vznikají huminové sloučeniny, které přináší komplikace při likvidaci v čistírně odpadních vod. Přídavek glycerolu do PVA znamenal snížení biodegradace o 10% a prodloužení lag fáze o 72 h v neadaptovaném inokulu. V adaptovaném inokulu G prodloužil lag fázi o 10 – 50 h, degradace byla srovnatelná s degradací čistého PVA. Ke snížení účinku změkčovadla došlo po přidání S, TPS nebo LI. Použití adaptované mikrobiální kultury výrazně urychlilo rozklad PVA. Stejně jako přídavek škrobu a ligninu. Z toho vyplývá, že efekt biodegradace je ovlivněn mikrobiálním prostředím [27].

Russo a spol. [28] zkoumal anaerobní rozklad směsi TPS/PVA jako potenciálního biologicky odbouratelného materiálu pro balení potravin. Experiment byl proveden na směsích o složení TPS: PVA 90:10, 75:25, 50:50 a čisté PVA. Ze směsi chemicky modifikovaného kukuřičného škrobu s vysokým obsahem amylózy, PVA a vody byly za použití teploty 125°C, komprese a lití vyrobeny filmy. Jejich vzorky byly rozkládány v anaerobních vyhřívacích nádržích nebo v bioreaktoru. Jako inokulum v bioreaktoru posloužila směs z domácích kalů a odpadu z potravin. Škrob byl rychle degradován, zatímco degradace PVA byla pomalá. S vyšším přídatkem škrobu docházelo jak ke zvýšení rychlosti, tak k navýšení procenta rozkladu. Po 900 hodinách zůstalo 10 % pevných částic z celkové hmotnosti, převážně PVA. Přístupnost mikroorganismů ke škrobovým zrnům ovlivňuje fakt, že dochází k zapouzdření škrobu v PVA a snížení míry a rychlosti biodegradace. [28].

Xiong, Weng Tang, Huali Tang, Zou [29] testovali plastové filmy na bázi škrob/PVA plněné nano – SiO₂. Dřívější studie prokázaly, že použitím nano – SiO₂ jako plniva, lze vylepšit vlastnosti plastů. Nano SiO₂ je pro své malé rozměry, vysokou povrchovou energii a přítomnost nenasycených hydroxylových skupin na povrchu snadno dispergovatelný v matrici. Experiment byl proveden na filmech kukuřičný škrob/ PVA (SP) a kukuřičný škrob/ PVA/ nano SiO₂ (SPN). V SPN filmu došlo ke zvýšení kompatibility, k tvorbě vodíkových vazeb mezi molekulami a k vytvoření husté struktury sítě. I přesto byla biodegradace obou filmů po 100 dnech srovnatelná. SP filmy vykazovaly jen mírně vyšší míru rozkladu. Nano SiO₂ neprojevil žádný vliv na rychlost biologického rozkladu [29].

3 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Obaly na bázi škrobu mohou být vhodnou alternativou pro balení potravin, je však nutno překonat některé nedostatky, jako například špatné mechanické a bariérové vlastnosti při zachování biologické rozložitelnosti. Proto jsou vyvíjeny nové báze. Slibný potenciál představují kompozity na bázi škrob/ jílu.

Cílem diplomové práce je posoudit vliv anorganického a organického plniva na biologickou rozložitelnost filmů (obalových materiálů) na bázi termoplastifikovaného škrobu ve vodném aerobním prostředí. Jako anorganická plniva jsou použity komerčně dostupné jíly s velikostí částic v nano rozměrech. Nanoplňiva tohoto typu zlepšují mechanicko-uživatelské vlastnosti, a rozšiřují tak možnosti aplikace těchto materiálů. Jako organické plnivo byla zvolena odpadní celulóza, která je levná a snadno dostupná. Jedná se tak o zpracování odpadních materiálů. Vzhledem ke skutečnosti, že termoplastifikované škroby plněné odpadní celulóзой jsou více náchylné k adsorpci vlhkosti, byly připraveny a otestovány také filmy hydrofobizované fermeží.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Testované materiály

Vzorky testovaných materiálů byly dodány Západočeskou univerzitou v Plzni - Katedra materiálů. Výroba probíhala podle postupu uvedeného v diplomové práci Martince [30] metodou přípravy kompozitu v roztoku. Směsi byly míchány spirálovým míchadlem při teplotě 80°C a 180 ot/min. Jako plastifikátor byl použit glycerol. Filmy byly tvarovány litím. Pro přípravu TPS matrice byl použit nativní bramborový škrob (25 hmot. % amylozy, 75 hmot. % amylopektinu) [30]. Kompozity byly plněny anorganickými (jíly) nebo organickými plnivými (celulóza, bambusová vlákna). Složení jednotlivých vzorků, které byly podrobeny testování je uvedeno v tabulce 1.

Tab. 1: Složení testovaných materiálů uvedené dodavatelem

Označení	škrob	glycerin	plnivo		hydrofo- bizace
	hm %				
			anorganické		
TPS	70	30			
TPS/Na+	70	30	5 % Cloisite Na+	MMT ("zeolit" - Al, Si)	
TPS/Lu-B	70	30	5 % Lutilla - Bentonit	MMT - neaktivovaný	
TPS/Ka	70	30	5 % Kaolin	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	
TPS/Kř	70	30	5 % Křemelina	Al ₂ O ₃ - přírodní	
TPS/SiPow	70	30	5 % Silika Powder	SiO ₂	
TPS/S-B	70	30	5 % Sabenil - Bento- nit	MMT - aktivovaný	
			organické		
TPS/OC/F	70	30	8 % Odpadní celulóza		fermeží
TPS/OC/BV/F	70	30	8 % Odpadní celulóza + bambusová vlákna		fermeží
TPS/OC/1	70	30	Odpadní celulóza		
TPS/OC/2	70	30	Odpadní celulóza		

Anorganická plniva - připravena o velikosti částic v nano – rozměrech:

Cloisite Na⁺ -

Cloisite Na⁺ je obchodní název jílového minerálu montmorillonitu (MMT) s kationtem Na⁺ v mezivrsteví. Montmorillonit vykazuje silně polární charakter. Pro přípravu byla použita pouze nemodifikovaná forma, mezivrstevná vzdálenost $d_{001} = 11,7 \text{ \AA}$. Výrobce: Southern Clay Products [30].

Bentonit

a) Sabenil

hornina s vysokým obsahem MMT (65 – 80 hmot. %). Navíc obsahuje oxid křemičitý (SiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid železitý (Fe_2O_3) a stopová množství dalších sloučenin. Mezivrstevná vzdálenost $d_{001} = 12,6 \text{ \AA}$, výrobce Keramost a.s. Most [30].

b) Lutila

hornina, která rovněž obsahuje velké množství MMT (75 hmot. %). Lutila nebyla upravena (aktivována), mezivrstevná vzdálenost $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$. Výrobce Keramost a.s. Most [30].

Kaolin

Hornina s vysokým zastoupením jílového minerálu kaolinitu (74 hmot. %). Kaolin dále obsahuje podíl slídy (14 hmot. %), křemene (11 hmot. %) a malé množství dalších sloučenin. Hornina byla použita v přírodní formě, označení kaolinu DS, mezivrstevná vzdálenost $d_{001} = 7,12 \text{ \AA}$. Výrobce LB Minerals s.r.o., Horní bříza. [30].

Silika

Syntetický oxid křemičitý (SiO_2) neboli křemen. Jemné částice SiO_2 tvoří amorfní strukturu. Silika vykazuje výborné sorpční vlastnosti a často je využívána jako zahušťovadlo. Vzhledem k vysokým hodnotám specifického povrchu se zdá být její použití jako plniva při přípravě kompozitů velmi vhodné. Povrch částic je hydrofiní. Byla použita silika ve formě sypkého prášku o velikosti částic $0,2 - 0,3 \text{ \mu m}$ kulovitého tvaru [30].

Křemelina

Přírodní zdroj SiO_2 (89,5 hmot. %) v amorfní formě. Dále obsahuje Al_2O (3,9 % hmot. %), CaO (1 hmot. %). Hornina je tvořena schránkami rozsivek (více než 40 hmot. %). Specifický povrch křemeliny, díky své pórovitosti, dosahuje ve srovnání s ostatními anorganickými plnivými velmi nízkých hodnot. Pro své sorpční vlastnosti je však používána například jako plnivo pro sorpční kolony. Použita byla křemelina z ložiska Borovany u Českých Budějovic. [30].

Organická plniva

Jako organické plnivo byl použit odpadní materiál – celulóza a bambusové vlákno. Pro vysokou hydrofilnost kompozitů s obsahem celulózy byly pro testování připraveny dva typy těchto kompozitů, a to hydrofobizované fermeží a kompozity bez hydrofobizace.

Bližší informace nebyly dodavatelem vzorků poskytnuty.

Další zkoušené materiály:

Meritena 100

Přírodní kukuřičný škrob - obsahuje 38,38 % uhlíku, obsah vlhkosti je 13 %. Velikost částic 5-20 μm , specifický povrch 1,79 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tvar zrn – typická škrobová zrna, $\text{pH} = 6,7$; $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 979 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, výrobce Amylum Slovakia, SR.

Glycerol

Byl použit glycerol od společnosti Lach-Ner s.r.o., Neratovice (obsah $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ je min. 99 hmot. %). [30]

Fermež

Byla připravena na Katedře materiálů (Západočeská univerzita v Plzni), blíže nespecifikováno. Pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie byly identifikovány následující toxické kovy obsažené ve fermeži - olovo, kadmium a kobalt.

Charakteristika testovaných materiálů je uvedena v tabulce 2.

Tab.2: Charakteristika testovaných vzorků

vzorky	TOC [%]	CHSK [mg. g ⁻¹]
TPS	39,37	1064,9
TPS/Na+	36,91	1087,7
TPS/Lu-B	37,22	1007,1
TPS/Ka	36,98	987,3
TPS/Kř	37,37	1022,6
TPS/SiPow	40,68	1058,1
TPS/S-B	39,07	952,8
TPS/OC/F	52,78	920,7
TPS/OC/BV/F	53,06	844,9
TPS/OC/1	40,37	1111,7
TPS/OC/2	40,24	1118,1
meritena	40,07	979,0
glycerol	39,12	-
fermež	67,37	-

4.2 Použité chemikálie a biologický materiál

Pro veškeré testy prováděné při sledování biologické rozložitelnosti byly použity chemikálie v p.a. (pro analýzu) čistotě vyrobené firmou Sigma Aldrich s.r.o. a firmou Lachema a.s. Česká republika.

Byly použity následující chemikálie:

- heptahydrát síranu hořečnatého ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
- dihydrát chloridu vápenatého ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)
- hexahydrát chloridu železitého ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
- síran amonný $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$
- dihydrogenfosforečnan draselný (KH_2PO_4)
- hydrogenfosforečnan draselný (K_2HPO_4)
- dihydrát hydrogenfosforečnanu sodného ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)
- kyselina boritá (H_3BO_3)
- heptahydrát síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

- heptahydrát síranu zinečnatého ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
- tetrahydrát síranu manganatého ($\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)
- pentahydrát síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)
- heptahydrát síranu kobaltnatého ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
- tetrahydrát molybdenanu amonného [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$]
- chlorid amonný (NH_4Cl)
- chlorid rtuťnatý (HgCl_2)
- hydrogenftalan draselný ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$)
- dvojjchroman draselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
- síran rtuťnatý (HgSO_4)
- kyselina sírová (H_2SO_4)
- síran stříbrný (Ag_2SO_4)

Pro přípravu suspenze aktivovaného kalu, roztoků zkoušených látek a veškerá ředění bylo použito minerální médium (biomédium)

Biomédium

1 ml roztoku $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ($22,5 \text{ g.l}^{-1}$)

1 ml roztoku CaCl_2 ($27,5 \text{ g.l}^{-1}$)

1 ml roztoku $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($0,25 \text{ g.l}^{-1}$)

5 ml roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($10,0 \text{ g.l}^{-1}$)

20 ml fosfátového pufru

1 ml roztoku stopových prvků

Složení fosfátového pufru:

$8,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$

$21,75 \text{ g.l}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$

$33,4 \text{ g.l}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$0,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$

Složení roztoku stopových prvků:

0,75 g.l⁻¹ H₃BO₃

3 g.l⁻¹ FeSO₄ · 7 H₂O

1 g.l⁻¹ ZnSO₄ · 7 H₂O

0,5 g.l⁻¹ MnSO₄ · 4 H₂O

0,05 g.l⁻¹ CuSO₄ · 5 H₂O

0,1813 g.l⁻¹ CoSO₄ · 7 H₂O

0,05 g.l⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O

Odměřená množství zásobních roztoků byla doplněna na objem 1 litr předem provzdušněnou destilovanou vodou. Provzdušnění bylo prováděno po dobu 24 hodin.

Inokulum

Jako inokulum byla použita zásobní suspenze neadaptovaného aktivovaného kalu (AK) z čistírny komunálních odpadních vod Malenovice v koncentraci 5 g.l⁻¹ biomédia (celková koncentrace v reaktoru 500 mg.l⁻¹). Ta byla připravena následujícím postupem: AK bylo nutno nejprve přefiltrovat přes síto, 3 x dekantovat pitnou vodou a provzdušňovat ve fermentorech po dobu 24 hodin. Pomocí centrifugy (3000 ot.min⁻¹) byl AK odstředěn, supernatant byl odlit a biomasa AK byla dispergována v biomédiu na požadovanou koncentraci. Kontrola byla provedena stanovením sušiny.

4.3 Použité přístroje

Během provádění experimentů na testovaném materiálu byly použity následující přístroje:

pH metr WTW pH /ION metr 735, IonLab, Německo

Laboratorní centrifuga Jouan MR23i, Francie

Sušárna Memmert, 200UM, SRN

Laboratorní analytické váhy R 180D, Santorius, Německo

Respirometr MicroOxymax, Columbus Ins., Ohio, USA

Analyzátor organicky vázaného uhlíku TOC-5000 A Schimadzu, Rakousko

Termostat DR lange LT 1W

Spektrofotometr HACH DR/2010

Spektrometr Nicolet iS10 s ATR nástavcem a diamantovým krystalem

X-Ray Fluorescence Spektrometer Elva X, Elvatech Ltd. Kyjev, Ukrajina

Elektromagnetická míchačka STIRRER OP-913/3

Dále byly použity biometrické lahve, exsikátor a běžné laboratorní sklo a vybavení.

4.4 Metodika testů

4.4.1 Respirometrické testy

Testování biologické rozložitelnosti zkoušeného materiálu za přítomnosti směsné mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu z městské čistírny odpadních vod (ČOV) za aerobních podmínek bylo prováděno pomocí uzavřeného respirometru Micro Oxymax.

Respirometrické testy byly prováděny dle modifikované metody stanovené normou ČSN EN ISO 9408 (Jakost vod – hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí stanovením spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru).

Zkouška probíhala v uzavřených skleněných zkušebních nádobách - reaktorech o objemu suspenze 50 ml. Předem zvážené vzorky jednotlivých testovaných materiálů (přibližně 10 mg) byly vloženy do reaktorů, do kterých byla následně nadávkována reakční suspenze o složení 45 ml biomédia a 5 ml inokula tak, aby výsledná koncentrace aktivovaného kalu byla 500 mg.l^{-1} a vzorku 200 mg.l^{-1} .

Testovaná látka jako taková představovala pro aerobní mikroorganismy jediný zdroj uhlíku a energie. Teplota byla během pokusu udržována na hodnotě $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Automaticky v pravidelných intervalech (po 8 hodinách) byla měřena a zaznamenávána spotřeba kyslíku a produkce CO_2 . Jako hodnotící kritérium biologického rozkladu byla zvolena produkce CO_2 , na základě které bylo vypočteno procento biologického rozkladu /1/ a vyhodnocena míra biologické rozložitelnosti.

Stanovení proběhlo pro každou testovanou látku 3 x vedle sebe. Konečné procento biologického rozkladu je tedy průměrem z těchto tří stanovení. Současně proběhl slepý pokus (reaktor byl naplněn pouze suspenzí AK a biomédia) vyjadřující endogenní respiraci mikroorganismů. Jako referenční látka byl použit čistý termoplastifikovaný škrob.

Z naměřených hodnot produkce CO₂ byly odečteny limitní hodnoty biologického rozkladu jako je doba rozkladu a lagová fáze. Za dobu biologického rozkladu je považován čas od konce lagové fáze do doby, kdy bylo dosaženo cca 90 % maximálního stupně rozkladu. Po této fázi následuje prodleva (plató). Lagová fáze označuje čas od započetí zkoušky do doby, kdy je dosaženo 10 % maximálního stupně rozkladu testované látky [31].

Respirometrickým testům byly podrobeny vzorky všech materiálů uvedených v kapitole 4.1. Testy proběhly ve dvou sériích. V první sérii byly testovány filmy kompozitů s anorganickými plnivými a druhá série zahrnovala testy provedené na filmech kompozitů plněných organickými plnivými. Spolu s kompozity plněnými organickými plnivými byl studován biologický rozklad přírodního kukuřičného škrobu Meritena 100, glycerolu a fermeže.

Před započtím testů a po jejich ukončení bylo změřeno pH suspenze a bylo stanoveno množství TOC v suspenzi.

Procento biologického rozkladu testovaných vzorků a referenční látky z hlediska bilance CO₂ v čase bylo vypočteno podle rovnice: /1/

$$D_{CO_2} = \frac{(n_{CO_2vz} - n_{CO_2sl})}{Th_{CO_2}} \cdot 100 \quad /1/$$

n_{CO_2vz} změřené množství CO₂ připadající na rozklad vzorku [mol]

n_{CO_2sl} změřené množství CO₂ připadající na endogenní respiraci [mol]

Th_{CO_2} teoretické množství vyprodukovaného CO₂ [mol]

Teoretické množství vyprodukovaného CO₂ se vypočítá ze vztahu /2/

$$Th_{CO_2} = \frac{m_{vz} \cdot \frac{TOC}{100}}{Mh_C} \quad /2/$$

m_{vz} navážka vzorku [g]

TOC.....obsah organicky vázaného uhlíku v testovaném vzorku [%]

Mh_C molární hmotnost uhlíku [g . mol⁻¹]

4.4.2 Zahen-Wellensův test

Biologický rozklad vzorků v přítomnosti směsné mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu z městské čistírny odpadních vod (ČOV). Test probíhal za aerobních podmínek.

Byly připraveny zkušební tělíska vzorků fólií o rozměrech 1 x1 cm, celkem po pěti kusech od každého kompozitu. Vzorky byly zváženy a ponořeny do suspenze biomédia a inokula, připravené z aktivovaného kalu, o celkovém objemu 500 ml. Sušina kalu činila 500 mg . l⁻¹ Obsah biometrických lahví byl po celou dobu testu provzdušňován. Pomocí proudění vzduchu docházelo zároveň k promíchávání suspenze. Testování probíhalo za laboratorní teploty.

Testované fólie byly z reakčního prostředí v pravidelných časových intervalech vyjímány, opatrně umyty destilovanou vodou a sušeny do konstantní hmotnosti (72 hodin) na volném vzduchu za laboratorní teploty podle Martince [30]. Gravimetrickou metodou byl stanoven úbytek hmotnosti v procentech Δm . Výpočet byl proveden podle vztahu /3/. Biodegradace filmů v čase byla fotograficky zdokumentována. Změna v chemické struktuře filmů byla sledována pomocí Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Zahen – Wellensův test byl proveden se vzorky všech kompozitů uvedených v tabulce 1 (kromě vzorku TPS/S-B).

$$\Delta m = 100 - \frac{100 \cdot m_x}{m_0} \quad /3/$$

m_x hmotnost vzorku po x dnech expozice v reakční suspenzi

m_0 hmotnost vzorku nultý den testu

4.4.3 Abiotické testy

Studium změn vlastností materiálů v důsledku případné hydrolyzy bylo prováděno pomocí abiotických testů. Účelem abiotických testů je sledování vlivu abiotických činitelů na rozklad testovaných kompozitů. Zkušebním médiem byla destilovaná voda s přidavkem HgCl₂. Hodnotícím kritériem byla změna hmotnosti (gravimetricky), FTIF spektroskopie, monitorování změn ve vzhledu testovaných vzorků.

Testy proběhly u vzorků TPS, TPS/Na⁺, TPS/Lu-B, TPS/Ka, TPS/Kř, TPS/SiPow, TPS/OC/F, TPS/OC/BV/F, TPS/OC/1, TPS/OC/2.

Test byl proveden ve 250 ml Erlenmayerových baňkách, v nichž bylo nadávkováno 200 ml destilované vody a 3 ml roztoku HgCl_2 ($2,5 \text{ g.l}^{-1}$). Do každé Erlenmayerovy baňky byl vložen vzorek filmu velikosti $1 \times 1 \text{ cm}$ (5 zkušebních tělísek). Experiment byl proveden jednak za dynamických podmínek, kdy baňky byly umístěny na třepačce s kontinuálním provozem a jednak za statických podmínek - volně bez míchání. Experiment probíhal v temnu při teplotě 25°C . Z Erlenmayerových baňek, v nichž probíhal abiotický test fólií, byly v předem stanovených časových intervalech postupně odebírány vzorky a po omytí destilovanou vodou a vysušení do konstantní hmotnosti (72 hodin na vzduchu za laboratorní teploty [30]) byly provedeny další analýzy. Úbytek hmotnosti testovaných tělísek v dynamickém i statickém prostředí Δm [%] byl vypočítán s využitím vztahu /3/. FTIR spektra byla rovněž měřena u vzorků z obou prostředí.

4.4.4 Nasákavost

Podrobení vzorků účinkům působení vysoké relativní vlhkosti vzduchu. Hodnotícím kritériem byla změna hmotnosti (gravimetricky). Test probíhal do ustálení rovnováhy hmotnosti vzorků. Testu byly podrobeny všechny kompozity.

Nasákavost byla testována v exsikátoru se 100% vlhkostí. Spodní část exsikátoru byla naplněna vodou, nad hladinu byly umístěny testované fólie o rozměrech $1 \times 1 \text{ cm}$. Vyhodnocení proběhlo pomocí gravimetrie. Vzorky byly váženy jedenkrát za 24 hodin až do ustálení rovnováhy. Byl určen přírůstek hmotnosti Δm dosazením získaných hodnot do vztahu /3/.

4.4.5 Rozpustnost

Test byl proveden ve 250ml Erlenmayerových baňkách, v nichž bylo nadávkováno 100 ml destilované vody a 3 ml roztoku HgCl_2 ($2,5 \text{ g.l}^{-1}$). Do každé baňky byl volně umístěn jeden zvážený exemplář testovaného filmu o velikosti $1 \times 1 \text{ cm}$. Pokus byl stejně jako u abiotických testů prováděn za dynamických podmínek při umístění na třepačce a za statických podmínek bez míchání. Podmínky experimentu byly rovněž stejné – teplota 25°C a uložení v temnu. Rozpustnost byla hodnocena pomocí chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Cr}) stanovené z vodného média. Na rozpustnost byly rovněž testovány všechny kompozity.

4.4.6 Stanovení celkového organicky vázaného uhlíku

Celkový organicky vázaný uhlík byl stanoven pomocí analyzátoru TOC 5000A. Uhlík obsažený v testovaných vzorcích byl oxidován na Pt katalyzátoru ve spalovací trubici analyzátoru v proudu kyslíku. Spalováním vznikalo CO_2 , který byl unášen do infračerveného (IČ) detektoru, kde docházelo k vyhodnocení signálu. Plocha zaznamenaného píku byla přímo úměrná koncentraci uhlíku ve vzorku. Obsah TOC byl stanoven v reakční suspenzi na počátku a na konci experimentu.

4.4.7 Stanovení CHSK_{Cr}

Stanovení proběhlo dle metody dané normou ČSN ISO 15705 (Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku – Metoda ve zkumavkách).

Hodnota CHSK vyjadřuje hmotnost kyslíku spotřebovaného na úplnou chemickou oxidaci organických látek ve vodě. [32]

Norma udává následující definici:

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Cr}) je hmotnostní koncentrace kyslíku ekvivalentní množství dichromanu spotřebovaného rozpuštěnými a nerozpuštěnými látkami ve vzorku vody za podmínek specifikovaných v této normě. [32]

Ke stanovení byla využita dvojchromanová metoda. Vzorek roztoku odebraný z testu rozpustnosti byl oxidován dichromanem draselným v kyselém prostředí za přítomnosti kyseliny sírové. Katalyzátorem reakce byly stříbrné ionty.

Byl připraven oxidační a katalyzátorový roztok a roztok hydrogenftalanu draselného ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$).

Oxidační roztok:

5,1080 ± 0,005 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (předem vysušený při teplotě 105°C, 2 h)

16,65 g HgSO_4

83,5 ml koncentrované H_2SO_4

Roztok byl doplněn na celkový objem 500 ml.

Katalyzátorový roztok:

1 l koncentrované H_2SO_4

10 g Ag_2SO_4

Standardní roztok hydrogenftalanu draselného o $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$:

0,4255 g $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ (sušený při teplotě 120°C , jemně rozetřený) se rozpustí v 500 ml vody.

Voda pro přípravu roztoků byla zbavena oxidovatelných látek pomocí reverzní osmózy.

Postup stanovení:

Do mineralizační zkumavky byla napipetována následující množství vzorku a činidel:

2 ml vzorku

1 ml oxidačního roztoku

3 ml katalyzátorového roztoku

Obsah zkumavky byl promíchán a zkumavka byla vložena do reaktoru a vyhřívána při teplotě 150°C po dobu 2 hodin. Vychladlá zkumavka byla vložena do spektrofotometru a byla změřena absorbance při vlnové délce $\lambda = 600 \text{ nm}$ oproti slepému pokusu – destilované vodě. Výsledky stanovení byly určeny pomocí regresní rovnice kalibrační křivky (4) [33]

Výpočet CHSK_{Cr} pomocí regresní rovnice:

$$A = 0,00035 \cdot \text{CHSK}_{\text{Cr}} + 0,00006 \quad (4)$$

Infračervená spektroskopie pomocí Fourierovy transformace (FTIR)

Infračervená spektra vzorků (fólií) byla měřena pomocí infračerveného spektrometru Nicolet iS10 s ATR nástavcem a diamantovým krystalem ve spektrálním rozsahu 4000 až 550 cm^{-1} při rozlišení 4 cm^{-1} a s počtem skenů 32. Získaná spektra byla zpracována programem Omnic 8 (Thermo Science, USA). Měření infračervených spekter proběhlo u vzorků podrobených abiotickým testům a Zahen – Wellensovu testu.

4.4.8 Stanovení sušiny

Z rozdílu obsahu sušiny v čase 0 (sušina AK) a po ukončení testu je možno sledovat nárůst biomasy po rozkladu jednotlivých vzorků v bioreaktoru. Rovněž bylo nutno pro kontrolu stanovit obsah sušiny AK před provedením testu Zahen – Wellens.

10 ml suspenze AK bylo přefiltrováno pomocí tlakové filtrace přes zvážený filtrační papír. Filtrační papír byl předem promytý a vysušený. Sušení filtračního papíru se vzorkem proběhlo při teplotě 105°C po dobu přibližně 3 hodin do konstantní hmotnosti. Po vychladnutí byly filtrační papíry se sušinou AK znovu zváženy a byl vypočten obsah sušiny v AK podle vztahu /4/.

$$X = \left(\frac{m_{AK} - m_0}{m_{AK}} \right) \cdot \frac{1}{V_{pip}} \quad /4/$$

Xsušina [g. l⁻¹]

m_{AK} hmotnost AK po vysušení [g]

m_0 hmotnost filtračního papíru [g]

V_{pip} pipetovaný objem AK [l]

4.4.9 Stanovení pH

pH bylo měřeno laboratorním pH metrem, který byl před vlastním měřením nakalibrován pomocí komerčních kalibračních pufrů o hodnotě pH 4 a 7.

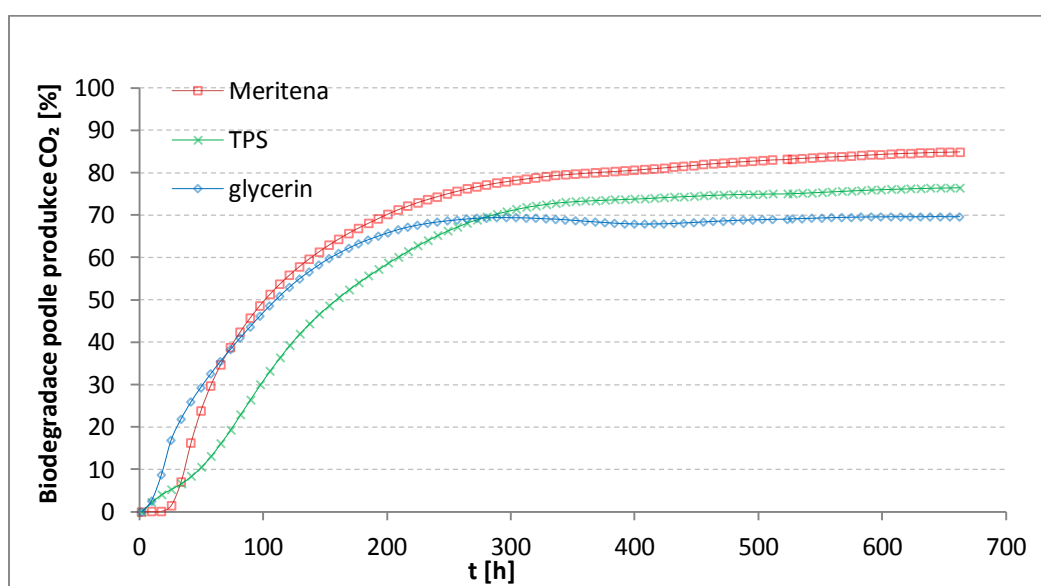
Grafické a tabelární zpracování všech dosažených hodnot proběhlo pomocí počítačových programů Microsoft Excel a Microsoft Word.

4.5 Výsledky a diskuze

Vzhledem k velkému množství zpracovaných dat jsou v této kapitole uvedeny pouze ukázky grafického zpracování výsledků jednotlivých testů. Zbývající grafy jsou k diplomové práci vloženy jako příloha. Výchozí data odečtená po naměření z přístrojů nejsou v práci uvedena. Všechna data jsou uložena na UTB, FT ve Zlíně, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí.

4.5.1 Respirometrické testy

Grafické srovnání biodegradace nativního škrobu, termoplastického škrobu a glycerolu podle produkce CO_2 v závislosti na čase (obr. 7), ukázalo zkrácení lagové fáze u TPS ve srovnání s nativním kukuřičným škrobem, pravděpodobně přítomností glycerolu, jehož rozklad vykazoval nejkratší lagovou fází. Procento biologického rozkladu bylo naopak nejvyšší u nativního škrobu a nejnižší u glycerolu.



Obr. 7: Srovnání biodegradace nativního a termoplastifikovaného škrobu podle produkce CO_2

4.5.1.1 Kompozity s anorganickými plnivý

TPS/ Na^+ , TPS/Lu-B, TPS/Ka, TPS/Kř, TPS/SiPow, TPS/S-B

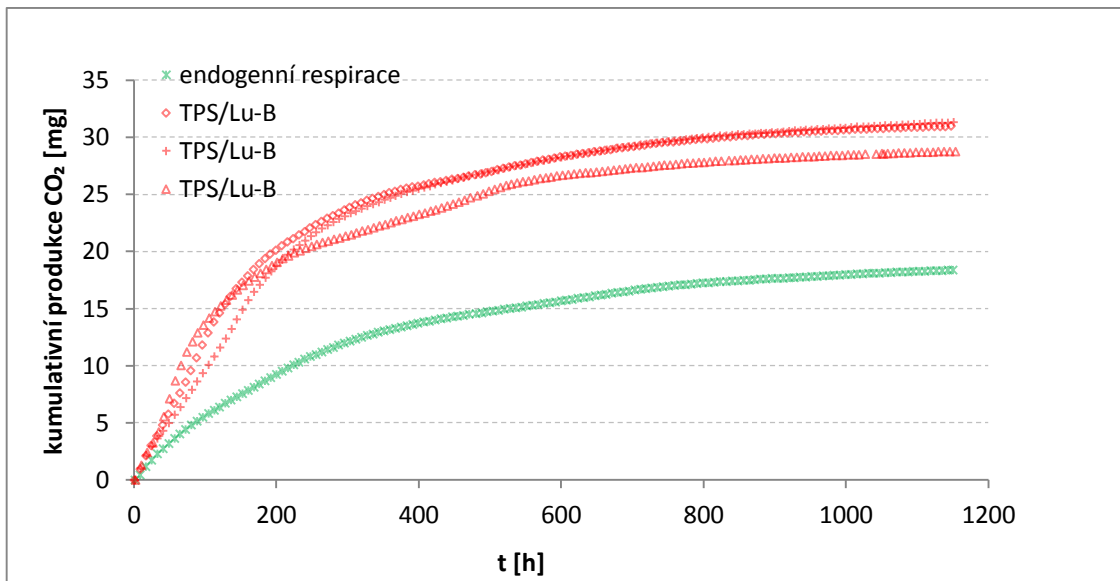
První série testů, provedená na vzorcích kompozitů s anorganickými plnivý byla ukončena po 49 dnech. V této sérii byly rovněž testovány kompozity s organickými plnivý hydrofobizované fermeží. Jejich rozklad však probíhal velmi pomalu, proto byly ponechány v bioreaktoru ještě dalších 28 dní. Slepý pokus byl proveden pouze za přítomnosti směsné mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu z ČOV. Pro posouzení vlivu plniv na škrobové báze byl použit čistý TPS. Hodnota pH na začátku

experimentu byla 7,26, na konci experimentu se pohybovala v rozmezí 6 – 7. Byl hodnocen obsah sušiny v jednotlivých reaktorech na začátku a na konci pokusu. Pro kontrolu úplného biologického rozkladu byl na konci testu stanoven TOC. Hodnoty se pohybovaly okolo hodnot slepého pokusu. Na konci testu byl patrný pokles obsahu sušiny ve všech reaktorech. K úbytku sušiny došlo zřejmě v důsledku prodloužení fáze „plató“, kdy již byl ze substrátu vyčerpán uhlík a mikroorganismy metabolizovaly „z vlastních zásob“. Nicméně největší obsah sušiny (předpokládá se největší nárůst nové biomasy) po rozkladu zůstal v reaktoru se vzorkem TPS/Ka. Nejmenší obsah sušiny po rozkladu byl stanoven v reaktoru s čistým TPS (Tab. 3).

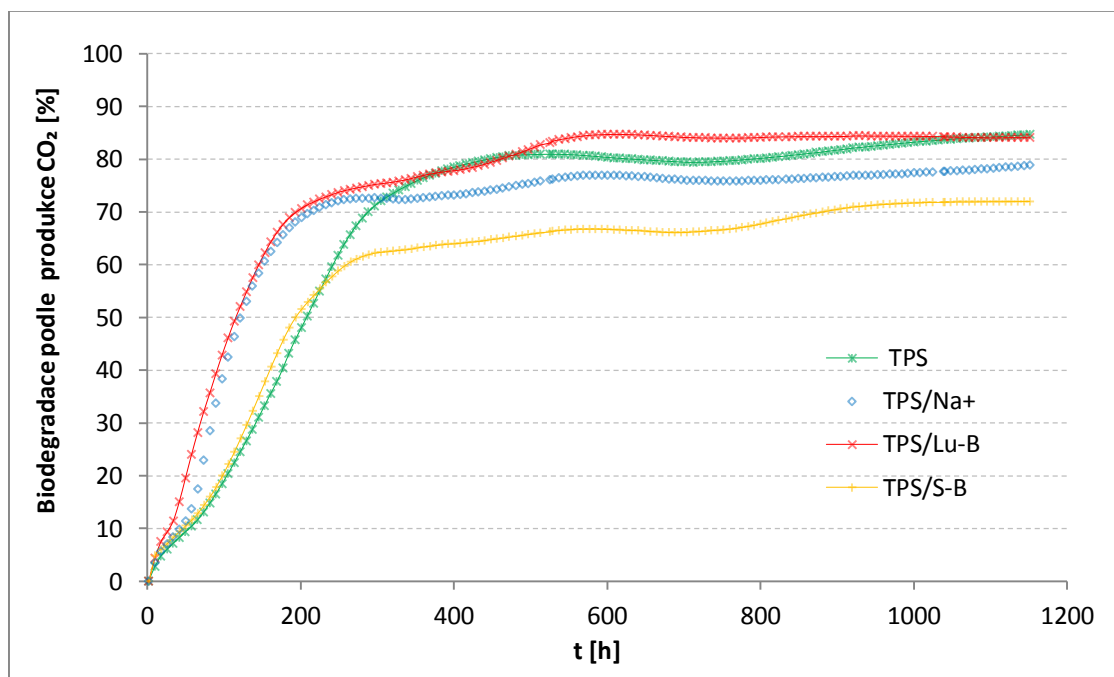
Tab. 3: Obsah sušiny a TOC v kompozitech s anorganickými plnivými

vzorek	sušina _{poč}	sušina _{kon}	TOC _{poč}	TOC _{kon}
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
AK	500,1	158,6	8,74	8,82
TPS	500,1	252,0	81,00	8,18
TPS/Na+	500,1	277,5	78,27	8,94
TPS/Lu-B	500,1	286,0	77,64	9,08
TPS/Ka	500,1	355,3	74,75	9,28
TPS/Kř	500,1	316,3	78,11	7,80
TPS/SiPow	500,1	322,5	84,15	7,63
TPS/S-B	500,1	289,5	79,10	9,98

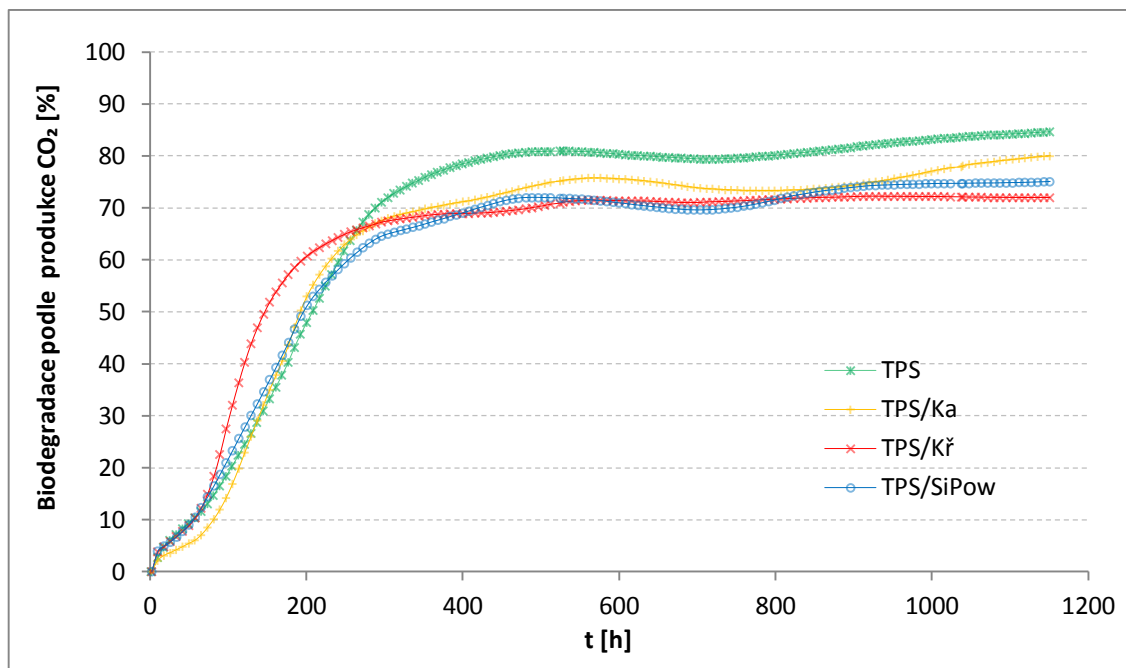
Srovnání biodegradace podle produkce CO₂ (Obr. 9, Obr. 10) ukázalo pokles procenta biologického rozkladu plněných kompozitů oproti čistému TPS (84,7 %), nutno však brát v potaz velkou směrodatnou odchylku vypočítaného procenta biodegradace u vzorku TPS (Obr. 11). Ukázka kumulativní produkce CO₂ jednoho z testovaných vzorků (TPS/Lu-B) je na obrázku 8. U ostatních vzorků vykazovaly křivky kumulativní produkce CO₂ obdobný průběh.



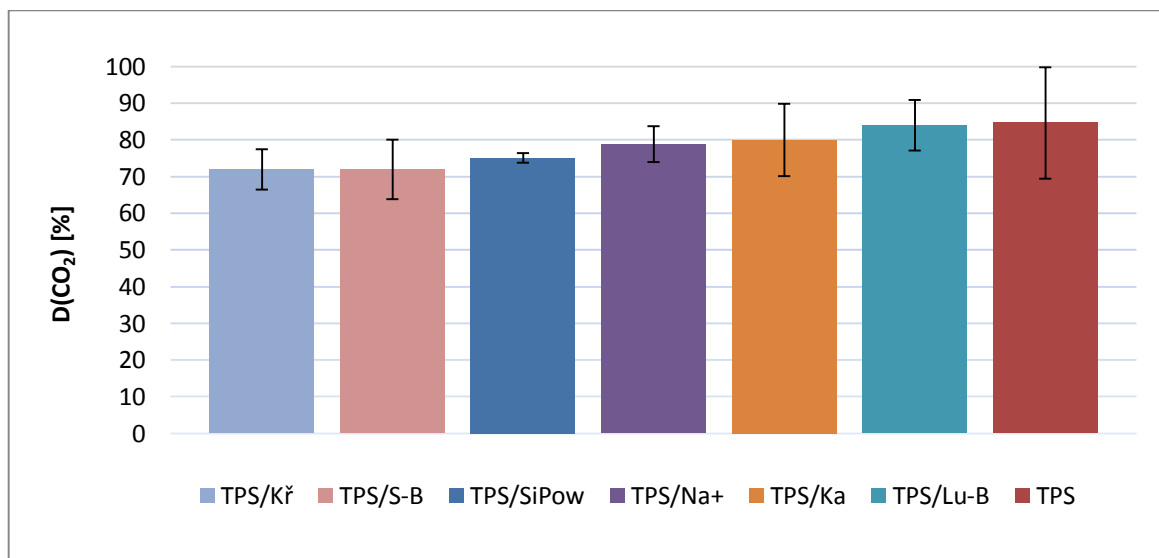
Obr.8: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS/Lu-B



Obr. 9: Srovnání biodegradace kompozitů s anorganickými plnivy podle produkce CO₂ – vzorky TPS, TPS/Na⁺, TPS/Lu-B, TPS/S-B



Obr. 10: Srovnání biodegradace kompozitů s anorganickými plnivý podle produkce CO₂ – vzorky TPS, TPS/Ka, TPS/Kř, TPS/SiPow



Obr. 11: Srovnání D_{CO₂} [%] u kompozitů s anorganickými plnivý se znázorněním směrodatné odchylky

Nejvyšší hodnota % biodegradace, pokud se kompozitů týká, byla naměřena u TPS/Lu – B (84,1 %), nejmenší % biodegradace vykazoval film plněný křemelinou, TPS/Kř (72,0 %), stejně jako TPS/S – B. Následoval vzorek TPS/SiPow (75,1 %) (Tab.4). Nejdelší doba

degradace byla pozorována u kompozitu s plnivem Sabenil – Bentonit, nejrychleji degradoval film plněný Cloisite Na⁺. Čistý TPS degradoval jako čtvrtý v pořadí. Doba degradace (Tab. 5) v porovnání s čistým TPS byla zkrácena rovněž u kompozitů TPS/Kř a TPS/Lu – B. Filmy s obsahem kaolinu vykazovaly prodloužení lagové fáze oproti čistému TPS, naopak u filmů, které obsahovaly Cloisite Na⁺ a Lutilu – Bentonit proběhla lagová fáze rychleji, než u čistého TPS. Délka lagové fáze biodegradace všech vzorků (kromě kompozitu TPS/Ka, u kterého lagová fáze trvala přibližně 21 hodin) byla kratší, než 8 hodin. V tabulce 4-5 jsou uvedeny statisticky zpracované limitní hodnoty biologického rozkladu jednotlivých filmů.

Tab. 4: Limitní hodnoty biologického rozkladu kompozitů s anorganickými plnivy ve vodném aerobním prostředí za přítomnosti AK - D(CO₂) [%]

D(CO ₂) [%]							
vzorek	průměr	int. spolehlivosti		min.	max.	rozptyl	směr. odchylka
		-95,00%	95,00%				
TPS	84,7	81,40	87,90	67,3	104,2	230,4	15,18
TPS/Na ⁺	78,8	77,74	79,92	73,0	85,0	24,1	4,9
TPS/Lu-B	84,1	82,59	85,54	75,3	92,1	47,5	6,9
TPS/Ka	80,0	77,85	82,18	71,1	93,8	97,6	9,9
TPS/Kř	72,0	70,73	73,28	67,2	79,7	30,5	5,5
TPS/SiPow	75,1	74,77	75,40	73,2	76,6	1,9	1,4
TPS/S-B	72,0	70,11	73,87	60,7	79,0	65,1	8,1

Tab. 5: Limitní hodnoty biologického rozkladu kompozitů s anorganickým plnivem ve vodném aerobním prostředí za přítomnosti AK – doba rozkladu

t rozkladu [dny]							
vzorek	průměr	int. spolehlivosti		min.	max.	rozptyl	směr. odchylka
		-95,00%	95,00%				
TPS	13,8	13,4	14,3	13	15	0,7	0,8
TPS/Na ⁺	8,2	7,7	8,6	7,5	9	0,4	0,6
TPS/Lu-B	13	13,1	13,9	13	14,5	0,5	0,7
TPS/Ka	16,8	16,6	17,1	16,5	17,5	0,2	0,5
TPS/Kř	9,3	9,0	9,6	9	10	0,2	0,5
TPS/SiPow	14,3	14,0	14,7	13,5	15,0	0,4	0,6
TPS/S-B	18,7	18,4	18,9	18	19	0,2	0,5

4.5.1.2 Kompozity s organickými plnivý

TPS/OC/F, TPS/OC/BV/F, TPS/OC/1, TPS/OC/2

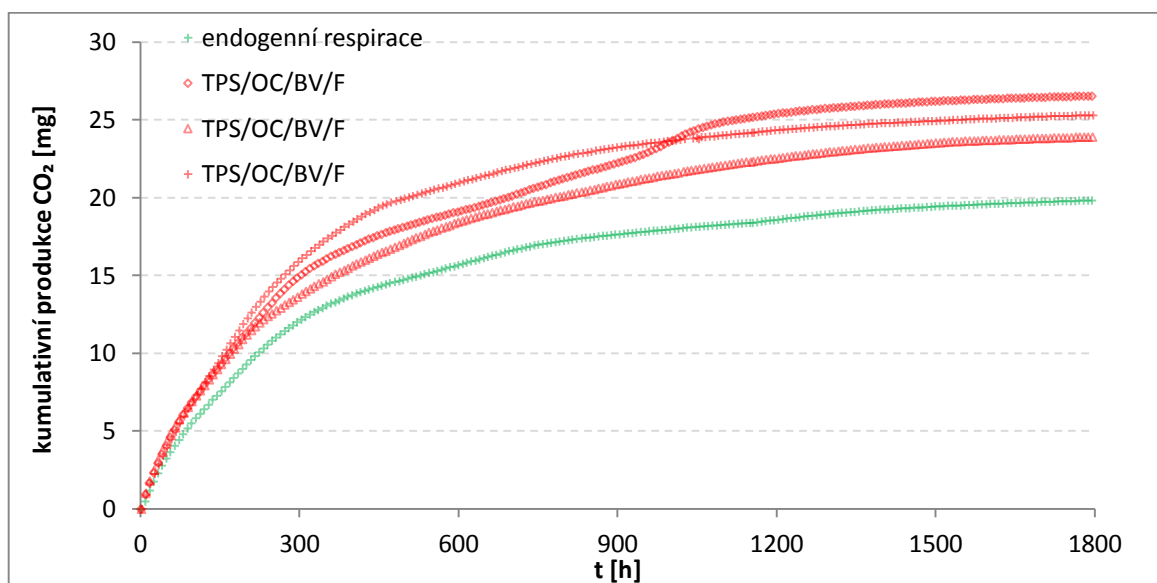
Druhá série testů, pro vzorky nehydrofobizovaných kompozitů plněných organickými plnivý, probíhala po dobu 28 dní. Testován byl rovněž nativní škrob - Meritena 100, glycerin a fermež. Slepý pokus byl opět proveden pouze za přítomnosti směsné mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu z ČOV. Pro posouzení vlivu plniv na škrobové báze byl rovněž použit čistý TPS. Hydrofobizované filmy byly podrobeny testu celkem po dobu 77 dní. Obsah sušiny v jednotlivých reaktorech (Tab. 6) byl na konci testu opět nižší, než na počátku. Patrně opět vlivem fáze „plató“. U hydrofobizovaného filmu bez obsahu bambusových vláken, byl na konci testu v porovnání s ostatními filmy nižší úbytek sušiny v reaktoru. Hodnota pH na začátku pokusu činila 7,01, na konci testu se pohybovala v rozmezí 6 – 7.

Tab. 6: Obsah sušiny a TOC v kompozitech s organickými plnivý

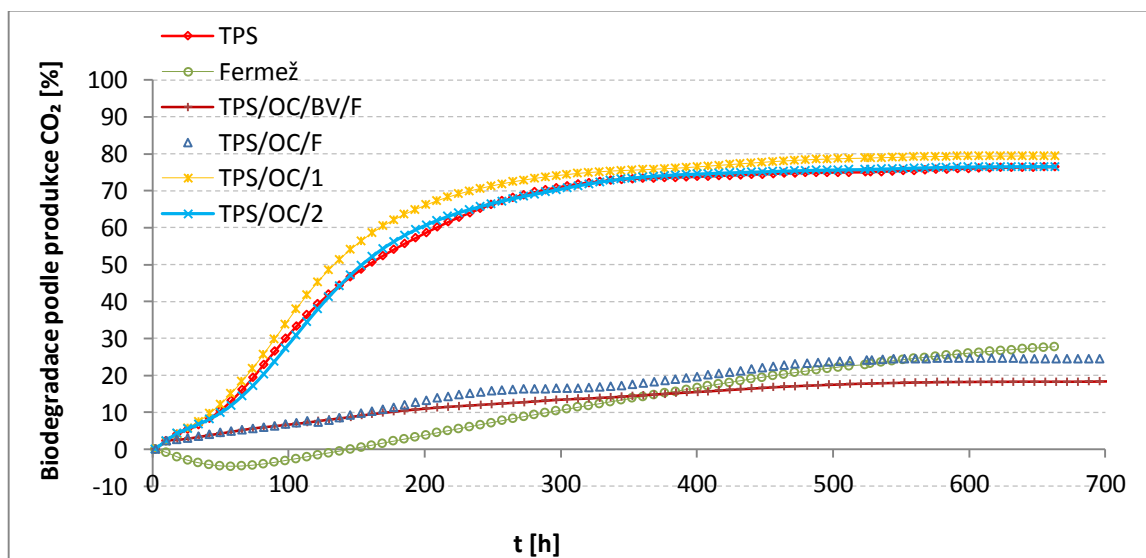
vzorek	sušina _{poč}	sušina _{kon}	TOC _{poč}	TOC _{kon}
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
AK Slepý pokus 1	500,1	158,6	8,74	8,82
AK Slepý pokus 2	488,2	249,3	8,96	9,98
TPS	488,2	318,2	83,68	10,79
TPS/OC/F	500,1	400,3	109,65	12,64
TPS/OC/BV/F	500,1	320,5	114,20	14,73
TPS/OC	488,2	221,8	83,53	12,35
TPS/OC	488,2	212,7	89,41	18,42
meritena	488,2	212,9	87,51	14,24
glycerol	488,2	275,6	77,89	16,11
fermež	488,2	223,6	143,32	12,94

Srovnání míry biodegradace (Obr. 13, 14) ukázalo jen mírné navýšení procenta biologického rozkladu u kompozitů s organickými plnivý bez hydrofobizace oproti čistému TPS. Naopak procento biodegradace filmů hydrofobizovaných fermeží nedosahovalo ani poloviční hodnoty procenta biodegradace čistého TPS (Tab. 7). Tento fakt byl způsoben pravděpodobně částečnou inhibicí mikroorganismů přítomností fermeže. Kvalitativní analýzou (rentgenová fluorescenční spektroskopie) byla ve vzorku fermeže zjištěna přítomnost olova, kadmia a kobaltu. S tímto faktem zřejmě souvisí i prodloužení lag fáze u hydrofobizovaných filmů i u fermeže samotné (Obr. 15). U vzorku fermeže trvala lagová fáze přibližně 158 hodin. Pro rozklad Meriteny 100 byla pozorována lagová fáze v trvání

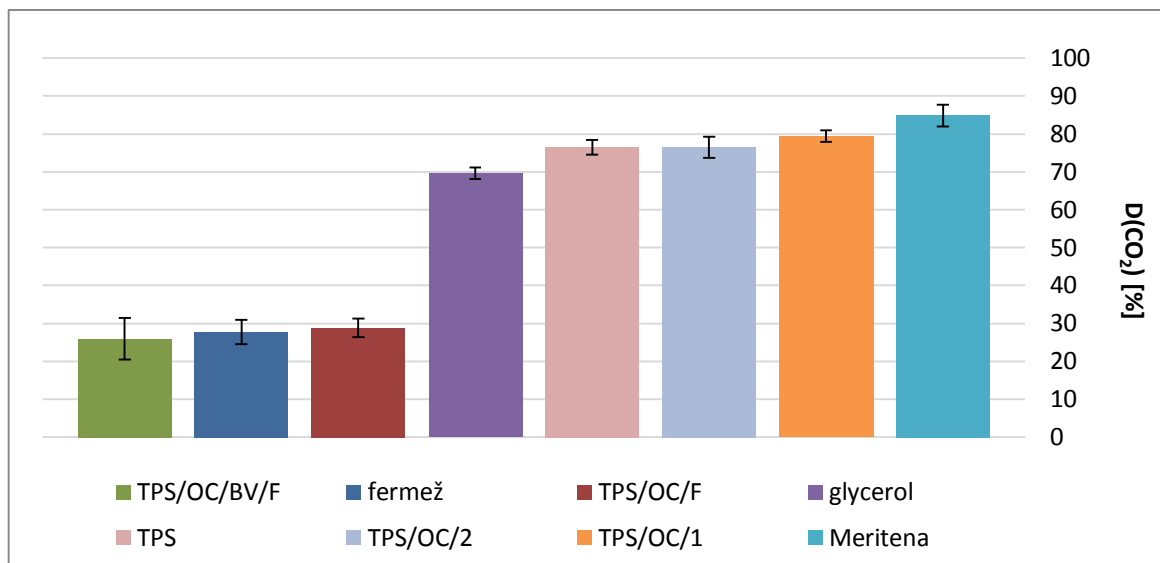
asi 19 hodin. Lagová fáze ostatních filmů byla srovnatelná s lagovou fází čistého TPS a vykazovala dobu kratší, než 8 hodin. Samotná fermež dosáhla jen 27,7 % biodegradace. Překvapivě biodegradace hydrofobizovaného filmu s přidavkem bambusových vláken nedosáhla ani procenta biodegradace samotné fermeže. Filmy TPS/OC/F degradovaly až 32 dní, TPS/OC/BV/F až 40 dní, zatímco filmy TPS/OC degradovaly asi 10 dní, přibližně stejně jako čistý TPS (Tab.8). Ukázka kumulativní produkce CO₂ jednoho ze vzorků (TPS/OC/BV/F) je na obrázku 12. Křivky u ostatních vzorků vykazovaly obdobný průběh.



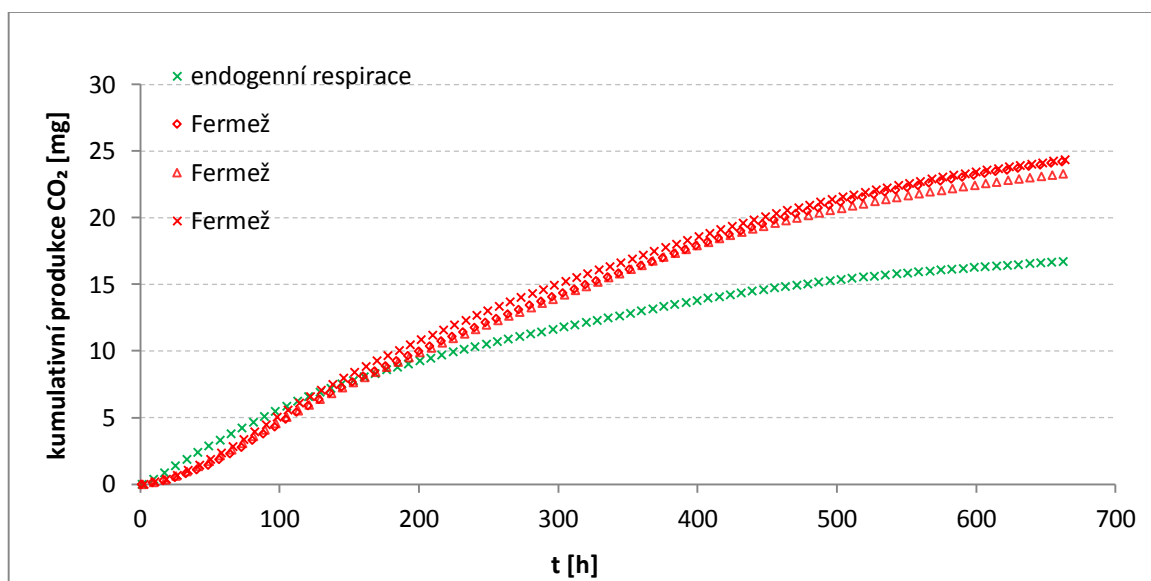
Obr. 12: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS/OC/BV/F



Obr. 13: Srovnání biodegradace kompozitů s organickými plnivý podle produkce CO₂



Obr.14: Srovnání D_{CO2} [%] u kompozitů s organickými plnivými se znázorněním směrodatné odchylky



Obr. 15: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku fermeže

Statistické zpracování limitních hodnot biologického rozkladu jednotlivých filmů je uvedeno v tab. 7-8.

Tab. 7: Limitní hodnoty biologického rozkladu kompozitů s organickými plnivý
ve vodném aerobním prostředí za přítomnosti AK - DCO₂ [%]

DCO ₂ [%]							
vzorek	průměr	int. spolehlivosti		min.	max.	rozptyl	směr. odchylka
		-95,00%	95,00%				
meritena	84,9	84,3	85,5	81,2	88,2	8,2	2,9
glycerol	69,6	69,3	70,0	67,8	71,6	2,4	1,6
TPS	76,4	76,0	76,9	74,6	79,1	3,6	1,9
TPS/OC/1	79,4	79,1	79,8	77,5	81,3	2,5	1,6
TPS/OC/2	76,5	75,9	77,1	72,7	79,3	7,7	2,8
TPS/OC/F	28,8	27,9	29,8	27,0	32,4	6,3	2,5
TPS/OC/BV/F	25,9	23,8	28,1	19,3	32,8	30,1	5,5
fermež	27,7	26,5	29,0	24,2	32,1	10,6	3,3

Tab. 8: Limitní hodnoty biologického rozkladu kompozitů s organickými plnivý
ve vodném aerobním prostředí za přítomnosti AK – doba rozkladu

t rozkladu [dny]							
vzorek	průměr	int. spolehlivosti		min.	max.	rozptyl	směr. odchylka
		-95,00%	95,00%				
meritena	10,3	10,0	10,6	10,0	11,0	0,2	0,5
glycerol	6,5	6,1	6,5	6,0	6,5	0,06	0,2
TPS	10,7	10,5	10,8	10,5	11,0	0,06	0,2
TPS/OC/1	10,3	10,1	10,4	10,0	10,5	0,04	0,2
TPS/OC/2	10,6	10,5	10,6	10,5	10,7	0,01	0,1
TPS/OC/F	32,7	32,5	32,8	32,0	33,0	0,2	0,5
TPS/OC/BV/F	40,7	40,6	40,7	40,5	41,0	0,06	0,2
fermež	16,5	16,3	16,7	16,0	17,0	0,2	0,4

4.5.2 Zahen-Wellensův test

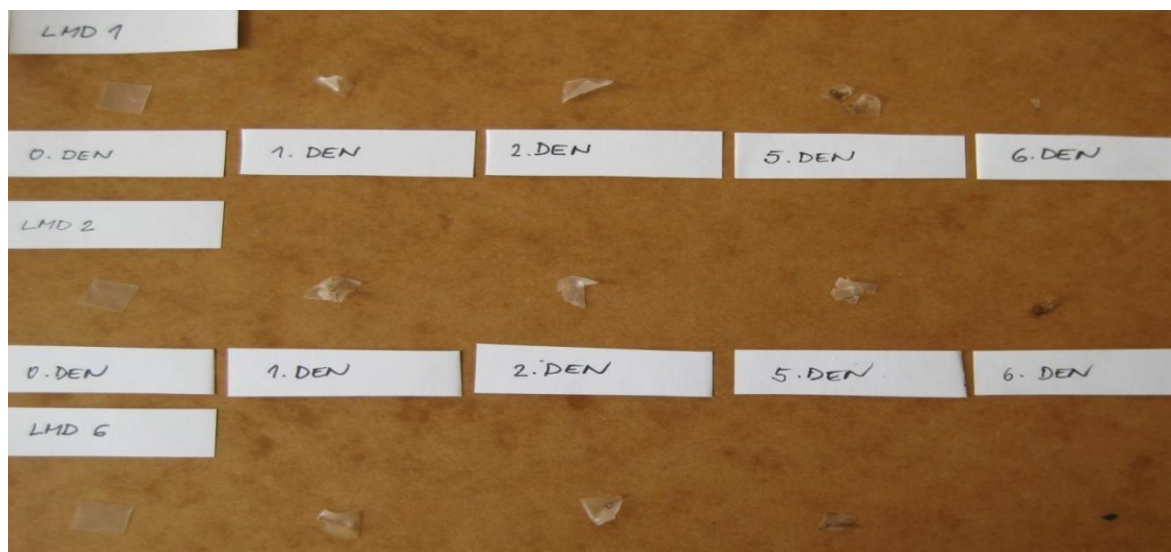
Pomocí Zahen-Wellensova testu byl monitorován postupný rozklad filmů ve vodném aerobním prostředí v přítomnosti AK. Vzorky byly postupně vyjímány z reakčního prostředí a to po 1., 2., 5., 6., a 7. dni inkubace. Nejrychlejší nástup degradace, dle úbytku hmotnosti (Tab. 9), se projevil u vzorku TPS/SiPow. Již po prvním dni inkubace byla naměřena 62% ztráta hmotnosti filmu. Druhá nejvyšší ztráta hmotnosti po prvním dni inkubace byla u čistého TPS. Vysoký stupeň defragmentace filmu TPS/Kř po 6. dni testu již neumožňoval

měření hmotnosti. Po sedmém dni expozice v AK byl pozorován u čistého TPS a u všech filmů s anorganickým plnivem, s výjimkou filmu TPS/Ka, 100% rozklad. TPS/Ka se však nacházel v takovém stupni defragmentace, který opět již neumožňoval měření. Filmy plněné organickým plnivem bylo možno měřit i po sedmi dnech rozkladu v AK. Hydrofobizované filmy dosáhly po 7. dni expozice pouze přibližně 35% úbytku ze své původní hmotnosti.

Tab. 9: Úbytek hmotnosti filmů vlivem biodegradace v aerobním vodném prostředí v přítomnosti AK

vzorky	úbytek hmotnosti [%]				
	1. den	2. den	5. den	6. den	7. den
TPS	35,01	46,43	50,05	73,83	-
TPS/Na ⁺	18,95	26,99	31,68	62,11	-
TPS/Lu-B	29,47	35,67	59,19	79,88	-
TPS/Ka	28,70	31,85	33,40	54,20	-
TPS/Kř	34,94	43,48	59,89	-	-
TPS/SiPow	62,35	70,88	72,97	73,12	-
TPS/OC/1	29,73	33,46	51,97	60,09	72,97
TPS/OC/2	17,93	24,69	44,01	58,17	62,08
TPS/OC/F	5,94	12,71	24,37	30,73	34,24
TPS/OC/BV/F	9,41	-	23,09	28,35	35,23

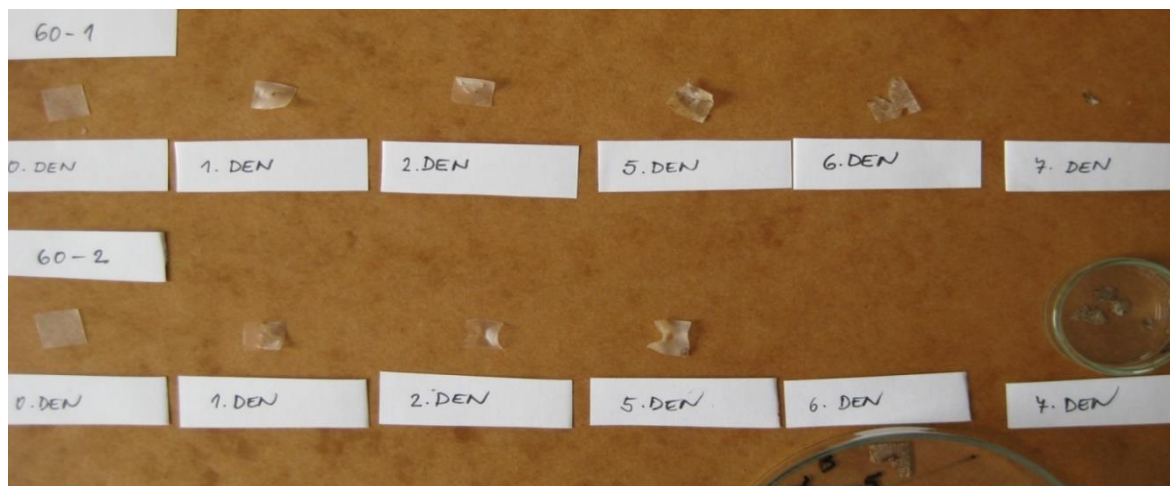
Vzorky filmů již po 1. dni expozice v AK ztratily svůj tvar (Obr. 16 – 18) a přibližně po 2. až 5. dni došlo ke ztrátě průsvitnosti a zdrsnění povrchu. Po 5. dni začínaly vzorky šednout až černat vlivem tvorby biofilmu na povrchu a rozpadat se. Filmy hydrofobizované fermeží (Obr. 19) si podržely svůj tvar a vzhled oproti ostatním vzorkům poněkud déle.



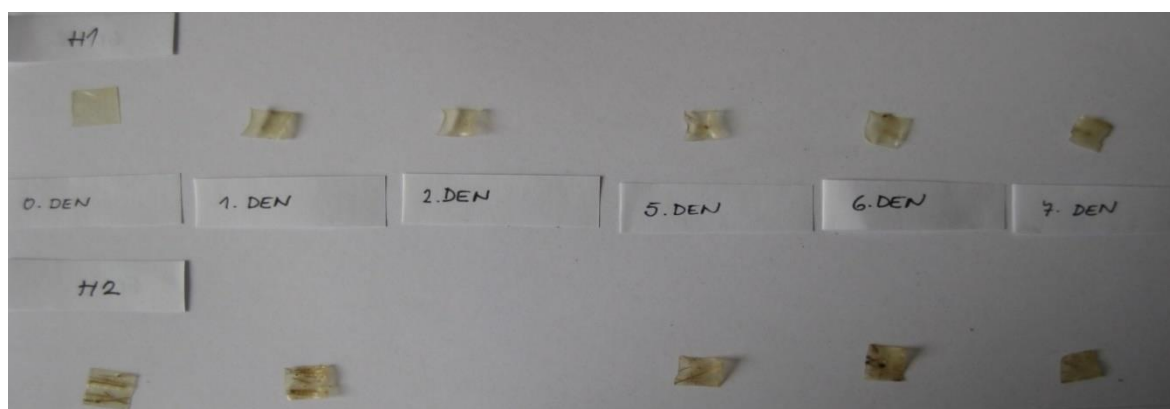
Obr.16: Postupná biodegradace filmů v přítomnosti AK – shora: TPS, TPS/Na⁺ a TPS/Lu-B



Obr.17: Postupná biodegradace filmů v přítomnosti AK – shora: TPS/Ka, TPS/Kř a TPS/SiPow



Obr.18: Postupná biodegradace filmů v přítomnosti AK – shora: TPS/OC/1, TPS/OC/2



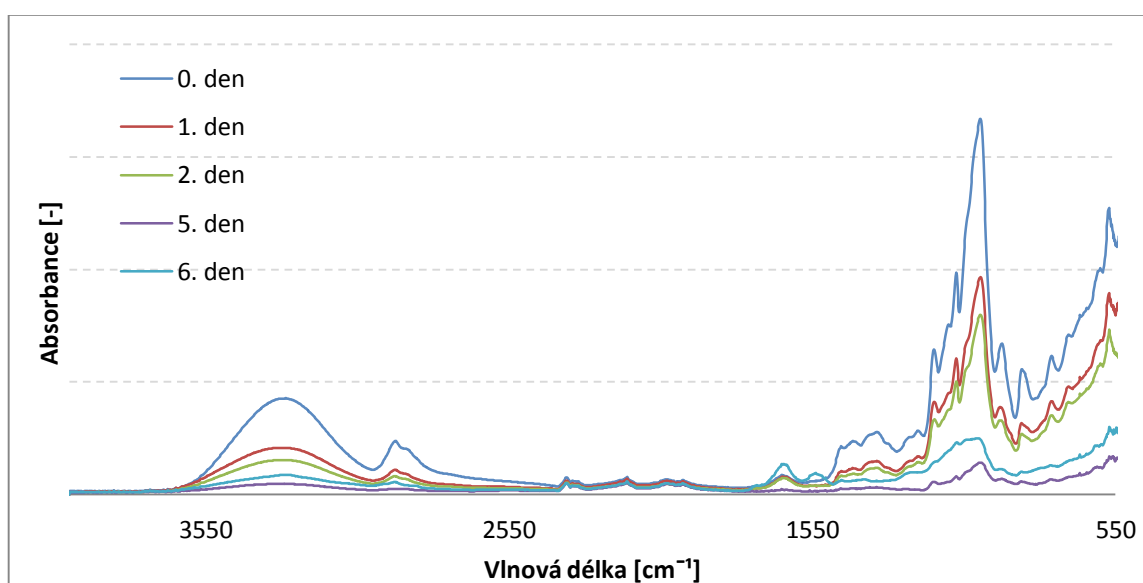
Obr.19: Postupná biodegradace filmů v přítomnosti AK – shora: TPS/OC/F, TPS/OC/BV/F

FTIR spektra vzorků TPS byla porovnána s FTIR spektry vzorků vystavených působení mikroorganismů aktivovaného kalu. Vzhledem k značnému množství naměřených spekter jsou na obr. 20 uvedena ukázková spektra jednoho z testovaných vzorků (TPS/Si/Pow), další naměřená spektra jsou součástí přílohy této diplomové práce.

Ve FTIR spektrech TPS jsou patrné charakteristické adsorpční pásy při: 3290 cm^{-1} odpovídající valenčním vibracím -OH skupin a to intra- a intermolekulárním, 2929 cm^{-1} které přísluší valenčním vibracím -CH a -CH₂ skupin pyranosového kruhu neúčastnícího se termoplastifikace. Adsorpční pás při 1644 cm^{-1} odpovídá obsahu vody pevně vázané ve škrobu. Adsorpční pásy v oblasti 1148 a 1077 cm^{-1} odpovídají valenčním vibracím -COH,

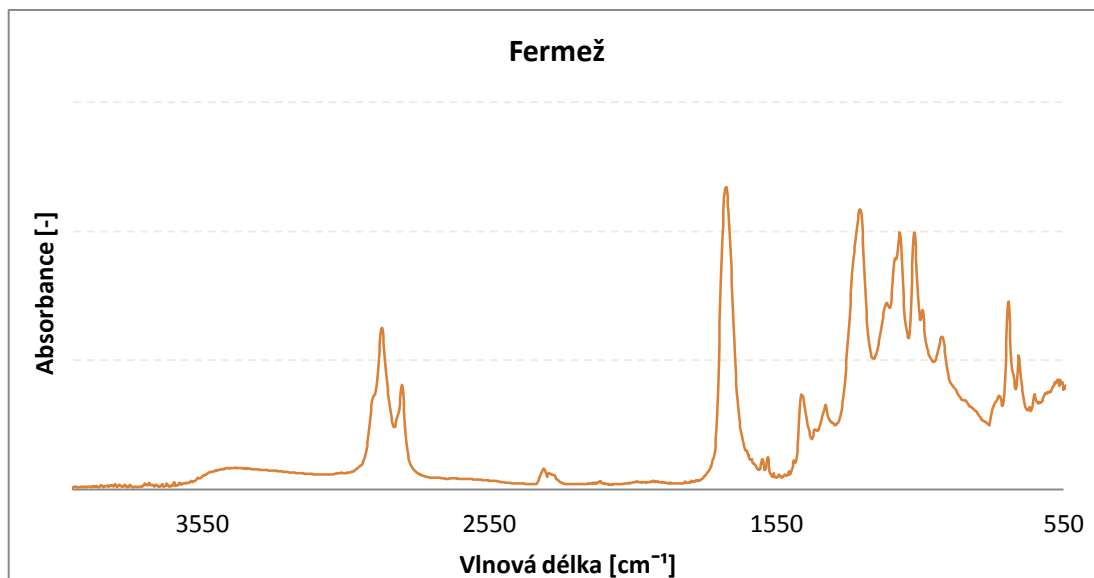
přičemž -OH skupiny se podílí na tvorbě vodíkových vazeb. Adsorpční pás při 995 cm^{-1} náleží valenčním vibracím -CO z -COC pyranosového kruhu a absorpční pásy v oblasti 1543 a 1647 cm^{-1} náleží vibracím skupiny -CO-NH- indikují přítomnost biomasy na povrchu fólie.

Porovnáním FTIR spekter nehydrofobizovaných TPS materiálů před, v průběhu a po biodegradaci můžeme pozorovat snížení intenzity výše zmíněných charakteristických pásů termoplastifikovaného škrobu s časem, tedy s dobou působení mikroorganismů aktivovaného kalu na materiál. Výsledky FTIR analýzy tak korespondují s výsledky respirometrických testů.

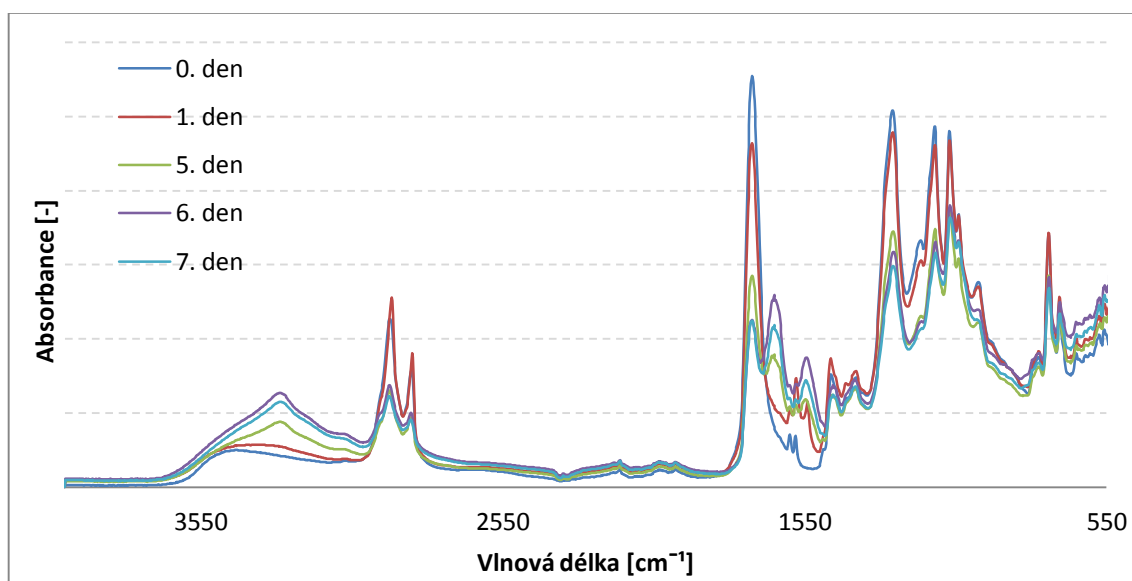


Obr. 20: TPS/Si/Pow - Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase

Při porovnání FTIR spekter TPS vzorků hydrofobizovaných fermeží byly zaznamenány výraznější změny v charakteristických pásech typických pro fermež (Obr. 21) a to pokles intenzity absorpce při vlnětu 1722 cm^{-1} odpovídajících vibracím C=O skupin, nárůst intenzity při vlnětu 3287 cm^{-1} odpovídající -OH skupinám, a vzniku píku při 1653 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . Ukázka FTIR spektra jednoho z hydrofobizovaných vzorků (TPS/OC/BV/F) je na obrázku 22. Zaznamenané spektrální změny naznačují, že v důsledku působení mikroorganismů na hydrofobizované TPS materiály dochází k primárnímu rozkladu. Nicméně pro vyslovení přesných závěrů bude třeba dalších analýz.



Obr. 21: IČ spektrum fermeže



Obr. 22 : IČ spektrum vzorku TPS/OC/BV/F

4.5.3 Abiotické testy

Filmy byly podrobeny hydrolyze ve vodném prostředí a hodnoceny dle úbytku hmotnosti po 2, 9, 15, 21 a 30 dnech experimentu. Výsledky byly srovnatelné jak u jednotlivých filmů v různých časech, tak pro jednotlivé filmy mezi sebou. Znatelné rozdíly nebyly patrné ani mezi výsledky testu provedeného za statických podmínek (Tab. 10) a za podmínek dynamických (Tab. 11). Úbytek hmotnosti se pohyboval v rozmezí 20 - 28 %. Pouze pro filmy hydrofobizované fermeží se ztráta hmotnosti pohybovala v rozmezích přibližně 11 – 15

%). Nicméně největší ztráta hmotnosti byla sledována u čistého TPS. Z uvedených výsledků vyplývá, že vzorky nepodléhají hydrolyze, dochází pouze k rozpouštění za studena vodou rozpustných složek – glycerolu.

Tab. 10: Úbytek hmotnosti filmů v čase vlivem rozpouštění vodou rozpustných složek za statických podmínek testu

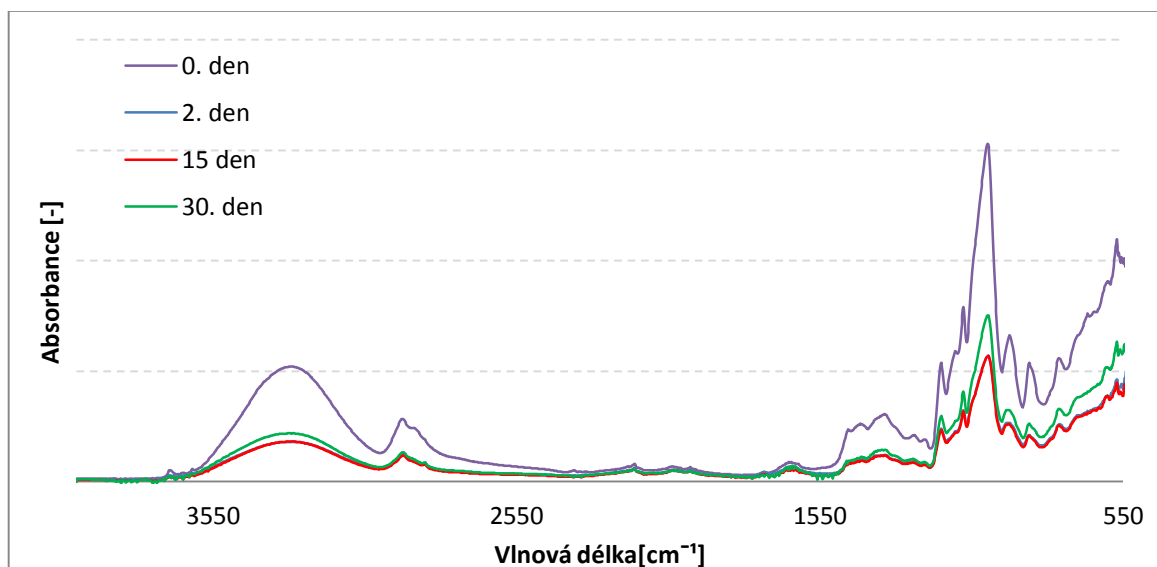
vzorky	úbytek hmotnosti v čase [%]				
	2 den	9 den	15 den	21 den	30 den
TPS	27,9	27,9	27,7	28,1	23,3
TPS/Na ⁺	23,4	21,5	22,1	20,8	21,4
TPS/Lu-B	22,4	25,0	20,6	20,3	23,7
TPS/Ka	23,7	26,6	24,2	27,1	22,1
TPS/Kř	28,2	26,3	21,3	26,1	24,5
TPS/SiPow	25,1	25,0	24,7	24,8	25,7
TPS/OC/F	15,8	14,5	14,2	12,2	13,9
TPS/OC/BV/F	12,3	14,2	12,6	13,5	11,1
TPS/OC/1	25,6	23,9	26,5	25,3	24,0
TPS/OC/2	24,9	28,7	24,9	23,3	24,7

Tab. 11: Úbytek hmotnosti filmů v čase vlivem rozpouštění vodou rozpustných složek za dynamických podmínek testu

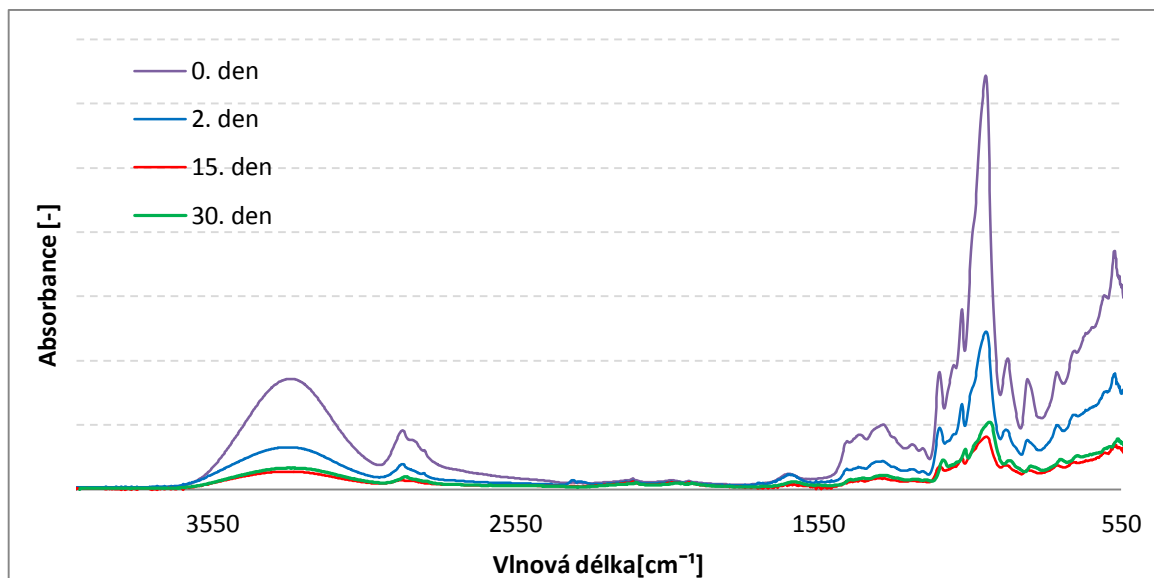
vzorky	úbytek hmotnosti [%]				
	2 den	9 den	15 den	21 den	30 den
TPS	24,8	28,7	25,0	21,5	27,3
TPS/Na ⁺	23,2	20,4	21,9	19,7	21,1
TPS/Lu-B	24,6	24,6	23,9	23,9	23,0
TPS/Ka	23,4	25,1	22,8	23,8	22,7
TPS/Kř	22,4	20,3	24,0	23,8	22,9
TPS/SiPow	23,9	24,6	24,7	24,7	24,0
TPS/OC/F	12,5	13,7	14,4	14,5	12,6
TPS/OC/BV/F	13,8	12,4	14,1	12,8	11,3
TPS/OC/1	22,7	25,4	23,7	23,3	24,4
TPS/OC/2	25,1	25,2	24,8	25,4	23,9

Při porovnání infračervených spekter před, v průběhu a na konci testu lze sledovat pouze snížení intenzity všech charakteristických adsorpčních pásů. Nedošlo však k žádným změnám ve struktuře, což koresponduje se závěry z gravimetrické analýzy.

Ukázka porovnání FTIR spekter jednoho ze vzorků testovaných za statických podmínek (TPS/Ka) je na obrázku 23. Největší pokles intenzity spekter byl pozorován u kompozitů TPS/Kř, na obrázku 24 jsou FTIR spektra měřená u vzorku podrobeného testu za dynamických podmínek, a TPS/OC/1.



Obr. 23: TPS/Ka - změna IČ spektra v čase vlivem rozpouštění vodou rozpustných složek za statických podmínek testu



Obr. 24: TPS/Kř - změna IČ spektra v čase vlivem rozpouštění vodou rozpustných složek za dynamických podmínek testu

4.5.4 Nasákavost

Ustálení rovnováhy hmotnosti nastalo po 24 hodinách testu.

Nejvyšší schopnost přijímat vodu byla prokázána u kompozitů s anorganickými plnivý (Tab. 12), konkrétně u vzorku TPS/Ka. Schopnost absorpce klesala v pořadí TPS/Ka, TPS/Na⁺, TPS/Lu-B, TPS/S-B, TPS, TPS/Kř, TPS/SiPow. Následovaly kompozity plněné odpadní celulózu, nejmenší schopnost přijímat vodu vykazovaly dle očekávání hydrofobizované filmy (Tab. 13).

Tab.12: Přírůstek hmotnosti filmů s anorganickými plnivý po 24 h testu nasákavosti

přírůstek hmotnosti Δm [%]	vzorky						
	TPS	TPS/Na ⁺	TPS/Lu-B	TPS/Ka	TPS/Kř	TPS/SiPow	TPS/S-B
	50,02	58,96	57,59	62,42	47,88	46,53	52,71

Tab. 13: Přírůstek hmotnosti filmů s organickými plnivými po 24 h testu nasákavosti

přírůstek hmotnosti Δm [%]	vzorky			
	TPS/OC/1	TPS/OC/2	TPS/OC/F	TPS/OC/BV/F
	33,22	45,48	26,87	29,96

4.5.5 Rozpustnost

Důvod rozdělení testu na statické a dynamické podmínky souvisí s aplikací obalů v praxi. Například obaly tablet do myček jsou vystaveny dynamickým podmínkám rozpouštění, zatímco třeba secí pásy používané v zemědělství se rozpouští za podmínek statických.

V roztoku z testů rozpustnosti byla stanovena hodnota $CHSK_{Cr}$ a na jejím základě bylo určeno procento rozpustnosti. Rozpustnost se u nehydrofobizovaných filmů pohybovala za statických podmínek (Tab. 14 - 15) v rozmezí přibližně 22 – 30 %. Tuto hodnotu a zároveň hodnotu rozpustnosti čistého TPS překračovaly filmy TPS/Na⁺ (41,5%) a TPS/OC/1 (32,6 %). Rozpustnost hydrofobizovaných filmů se pohybovala kolem hodnoty 20 % (17,0 %, 20,3 %). Za dynamických podmínek testu se rozpustnost pohybovala v rozmezí 30 – 40 % (Tab. 16 - 17). Hodnoty rozpustnosti filmu TPS/Kř a TPS/Ka byly srovnatelné s rozpustností čistého TPS, rozpustnost ostatních nehydrofobizovaných kompozitů převyšovala rozpustnost čistého TPS. Nejvyšší hodnoty rozpustnosti dosahoval opět film TPS/Na⁺. Stanovené procento rozpustnosti odpovídá přibližně obsahu za studena vodou rozpustné složky – glycerolu (30 %).

Tab. 14: CHSK_{Cr} a procentuální úbytek hmotnosti filmů vlivem rozpustnosti u filmů s anorganickými plnivy za statických podmínek

	vzorky						
	TPS	TPS/Na ⁺	TPS/Lu-B	TPS/Ka	TPS/Kř	TPS/SiPow	TPS/S-B
CHSK_{Cr} [mg/g] vzorku	1064,9	1087,7	1007,1	987,3	1022,6	1058,1	952,8
CHSK_{Cr} [mg/g] roztoku	320,7	497,5	385,4	221,4	255,5	266,5	280,5
% rozpustnosti	30,1	41,5	28,9	22,4	24,9	25,2	29,4

Tab. 15: CHSK_{Cr} a procentuální úbytek hmotnosti filmů vlivem rozpustnosti u filmů s organickými plnivy za statických podmínek

	vzorky			
	TPS/OC/1	TPS/OC/2	TPS/OC/F	TPS/OC/BV/F
CHSK_{Cr} [mg/g] vzorku	1111,7	1118,1	920,7	844,9
CHSK_{Cr} [mg/g] roztoku	430,5	409,5	187,0	143,5
% rozpustnosti	32,6	28,4	20,3	17,0

Tab. 16: CHSK_{Cr} a procentuální úbytek hmotnosti filmů vlivem rozpustnosti u filmů s anorganickými plnivy za dynamických podmínek

	vzorky						
	TPS	TPS/Na ⁺	TPS/Lu-B	TPS/Ka	TPS/Kř	TPS/SiPow	TPS/S-B
CHSK_{Cr} [mg/g] vzorku	1064,9	1087,7	1007,1	987,3	1022,6	1058,1	952,8
CHSK_{Cr} [mg/g] roztoku	322,00	451,50	290,50	302,00	305,50	354,50	346,33
% rozpustnosti	30,2	45,7	38,3	30,6	29,9	33,5	36,4

Tab. 17: CHSK_{Cr} a procentuální úbytek hmotnosti filmů vlivem rozpustnosti u filmů s organickými plnivy za dynamických podmínek

	vzorky			
	TPS/OC/1	TPS/OC/2	TPS/OC/F	TPS/OC/BV/F
CHSK_{Cr} [mg/g] vzorku	1111,7	1118,1	920,7	844,9
CHSK_{Cr} [mg/g] roztoku	362,00	409,50	250,50	153,50
% rozpustnosti	38,7	36,6	27,2	18,2

4.6 Závěr

Po ukončení experimentů a srovnání výsledků bylo možno provést celkové zhodnocení biologické rozložitelnosti testovaných filmů v rámci provedených testů.

Filmy hydrofobizované fermeží projevovaly celkově nejmenší ochotu rozkládat se v přítomnosti mikroorganismů aktivovaného kalu. Velkou roli zde hrála pravděpodobně fermež, která, jak již bylo uvedeno, obsahovala olovo, kadmium a kobalt, čímž mohlo dojít k částečné inhibici mikroorganismů. Filmy degradovaly podstatně delší dobu oproti ostatním vzorkům. Také lagová fáze byla v porovnání s ostatními filmy prodloužena. Zkoušené vzorky vykazovaly nejnižší rozpustnost a nejnižší schopnost absorpce vody, což byl u vzorků upravených hydrofobizací očekávaný výsledek. Nicméně dle dosaženého procenta biologického rozkladu nelze kompozity TPS/OC/F a TPS/OC/BV/F jednoznačně označit za zcela biologicky rozložitelné. K vyslovení jednoznačných závěrů by bylo vhodné tyto materiály podrobit dalšímu testování.

Filmy plněné odpadní celulózou neprokázaly žádné výrazné změny oproti čistému TPS. Výsledky testů těchto kompozitů byly srovnatelné s výsledky zkoušek provedených na TPS. Jen po zhodnocení testů nasákavosti byla patrná větší schopnost absorpce vody oproti čistému TPS.

U vzorků obsahujících anorganické plnivo došlo celkově k poklesu procenta biodegradace ve srovnání s mírou rozkladu TPS. Nejlepší výsledky, vzhledem k biologické rozložitelnosti, bylo možno pozorovat u vzorků TPS/Na⁺ a dále u TPS/Lu.B. Kompozit TPS/S-B vykazoval nejdelší dobu rozkladu s nižším procentem rozkladu. Nižší celková míra rozkladu byla sledována i u kompozitu TPS/Kř. Filmy TPS/Kř a TPS/SiPow prokázaly také nižší schopnost absorpce vody. Na základě provedených testů však lze tyto kompozity označit za dobře a zcela biologicky rozložitelné.

Filmy daných kompozitů byly testovány na biologickou rozložitelnost jako možná alternativa v současnosti používaných biologicky nerozložitelných obalových materiálů. Na základě provedených testů je možno potvrdit vhodnost jejich využití. Pokud však bude snaha využít pro hydrofobizaci těchto materiálů fermeže, bylo by vhodné provést další testování takto hydrofobizovaných materiálů. K celkovému závěru nutno podotknout, že provedené testy byly pouze zkouškou biodegradace. Práce se nezabývala hodnocením mechanických ani užitných vlastností daných materiálů

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SAIN, M. M. a M. PERVAIZ. Biocrude to bioplastics; a global perspective on emerging bioproducts. In *Chemické listy*. 2007, č. 101, s. 12 – 15
- [2] DOGOSSYL, G. a T. CZIGANL. Thermoplastic starch composites reinforced by agricultural by-products: properties, biodegradability, and application. In *Reinforced Plastics and Composites*. č. 30, s. 1819 - 1825
- [3] DAVIS, G. a J.H. SONG. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. In *Industrial Crops and Products*. 2006, č. 23, s. 147 – 161.
- [4] ZHAO, Ruixiang, Peter TORLEY a Peter J. HALLEY. Emerging biodegradable materials: starch- and protein-based bio-nanocomposites. In *J Mater Sci*. 2008, č. 43, s. 3058 - 3071
- [5] SUKOVÁ, Irena. Biodegradovatelné polymery v obalové technice. In *Agronavigátor, Obal a věda* [online]. 2009, roč. 33, č. 3, s. 11 - 13. Dostupné z <http://www.agronavigator.cz/UserFiles/File/AgroNavigator/Sukova2/biopolymery.pdf>
- [6] JAYASEKARA, Ranjith, Ian HARDING, Ian BOWATER and Greg LONERGAN. Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation. In *Journal of Polymers and the Environment*. 2005, č. 3, s. 231 - 251
- [7] DU, Yan-Li, Yu CAO, Fang LU, Yi CAO, Xiu-Li Wang and Yu-Zhong Wang. Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions. In *Polymer Testing*. 2008, č. 27, s. 924 – 930.
- [8] GATTIN, Richard, Alain COPINET, Céline BERTRAND and Yves COUTURIER. Biodegradation study of a starch and poly(lactic acid) co-extruded material in liquid, composting and inert mineral media. *International Biodegradation: biodegradation*. 2002, č. 50, s. 25 - 31
- [9] TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada P. CALABIA, Charles U. UGWU and Seiichi AIBA. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences*. 2009, č. 10, s. 3722 - 3742

- [20] SUKOVÁ, Irena. Biologicky degradovatelné materiály. In *Agronavigátor*, [online]. 2009, roč. 33, č. 3 [cit.2014-02-15], s. 159 – 162. Dostupné z: <http://www.agronavigátor.cz/default.asp?typ=1:val=91322>
- [31] VOLEK, Vlado. Obaly vyrobené z obnovitelných zdrojů a související problematika. *Envikongres 2006 Brno* [online]. 2006, s. 30, [cit.2014-02-15], Dostupné z: <http://www.download.mpo.cz/get/28262/30149/324157/priloha009.pdf>
- [42] LU, D. R., C.M. XIAO a S. J. XU. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *eXPRESS Polymer Letters*. 2009, č. 6, s. 366 – 375,
- [53] RATTO, Jo Ann, Peter J. SSTENHOUSE, Margaret AUERBACH, John MITCHELL a Richard FARRELL. Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch systém. *Polymer*. 1999, č. 40, s. 6777 - 6788
- [64] CASTILO, Luciana, Olivia LOPÉZ, Cintia LOPÉZ, Noemi ZARITZKY, M. Alejandra GARCÍA, Silvia BARBOSA a Marcelo VILLAR. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. 2013, č. 95, s. 664 - 674
- [75] JANSSEN, Leon P. B. M. a Leszek MOŠCICKI. Thermoplastic starch as packaging materiál. *Acta Sci. Pol. Technica Agraria*. 2006, č. 5, s. 19 - 25
- [86] THAKORE, I. M., Sonal DESAI, B.D. SARAWADE a Surekha DEVI. Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends. *European Polymer Journal*. 2001, č. 37, s. 151 - 160
- [97] BOOTKLAD, Munlika a Kaewta KAEWTATIP. Biodegradation of thermoplastic starch/eggshell powder composites. *Carbohydrate Polymers*. 2013, č. 97, s. 315 - 320
- [108] PLACHÁ, Daniela, Grażyna Simha MARTYNKOVÁ a Marta VALAŠKOVÁ. Význam jílu a jílových minerálů v nanotechnologiích. *Chemické listy*. 2010, č. 104, s. 582 - 583
- [119] RHIM, Jong-Whan, Hwan-Man PARK, Chang-Si HA. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*. 2013, č. 38, s. 1629 - 1652

- [20] CHEN, Biqiong a Julian R:G: EVANS. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*. 2005, č. 61, s. 455 - 463
- [21] MAGALHÃES, N.F. a C. T. ANDRADE. Thermoplastic corn starch/clay hybrids: Effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydrate Polymers*. 2009, č. 75, s. 712 - 718
- [22] CANCHÉ-ESCAMILLA, G., M. CANCH-CANCHÉ, S. DUARTE-ARANDA, M. CÁCERES-FARFÁN a R. BORGES-ARGÁEZ. Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics. *Carbohydrate Polymers*. 2011, č. 86, s. 1501 - 1508
- [23] RAMSAY, Bruce A., Vincent LANGLADE, Pierre j. CARREAU a Juliana A. RAMSAY. Biodegradability and Mechanical Properties of Poly-(β -Hydroxybutyrate-Co- β -Hydroxyvalerate)-Starch Blends. *Applied and environmental microbiology*. 1993, s. 1242 - 1246
- [24] IOVINO, R., R. ZULLO, M.A. RAO, L. CASSAR a L. GIANFREDA. Biodegradation of poly (lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, č. 93, s. 147 - 157
- [25] SCHLEMMER, Daniela, Maria J. A. SALES a Inés S. RESCK. Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends in soil. *Carbohydrate Polymers*. 2009, č. 75, s. 58 - 62
- [26] PRACHAYAWARAKORN, Jutarat, Pornnipa RUTTANABUS, Pimvilai BOONSOM. Effect of Cotton Fiber Contents and Lengths on Properties of Thermoplastic Starch Composites Prepared from rice and Waxy Rice Starches. *J. Polym. Environ.* 2011, č. 19, s. 274 - 282
- [27] JULINOVÁ, Markéta, Jan KUPEC, Pavol ALEXYS, Jaromír HOFFMANN, Vladimír SEDLAŘÍK, Tomáš VOJTEK, Jitka CHROMČÁKOVÁ a Peter BUGAJ. Lignin and starch as potential inductors for biodegradation of films based on poly(vinyl alcohol) and protein hydrolysate. *Polymer degradation and Stability*. 2010, č. 95, s. 225 - 233
- [28] RUSSO, Melissa A. L., Cathryn OSullivan, Beth ROUNSEFELL, Peter J. Halley, Rowan TRUSS a William P. CLARKE. The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials. *Bioresource Technology*. 2009, č. 100, s. 1705 - 1710

- [29] XIONG, HanGuo, ShangWen TANG, HuaLi TANG a Peng ZOU. The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*. 2008, č. 71, s. 263 - 268
- [30] MARTINEC, Lukáš. *Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kompozitních materiálech*. Plzeň, 2012/2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita, fakulta strojní. Vedoucí diplomové práce Petr Duchek
- [31] ČSN EN ISO 9408. *Jakost vod – Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí stanovením spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2000. Třídící znak 757770
- [32] ČSN ISO 15705. *Jakost vod – stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Cr}) – metoda ve zkumavkách*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2008. Třídící znak 757521
- [33] Stanovení CHSK Dvojjchromanovou a Kubelovou metodou. In: *T7TOV01 Stanovení CHSK – UIOZP* [online]. 2012 [cit.2014-02-28]. Dostupné z: http://uiozp.ft.utb.cz/studmat/2012921151118/%C3%9Aloha_1_Stanoven%C3%AD_CHSK_2012.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAS	Atomová absorpční spektroskopie
AK	Aktivovaný kal
<i>A. niger</i>	<i>Aspergillus niger</i>
ATR	Attenuated Total Reflectance – zeslabený úplný odraz
BA	Butyl akrylát
BSK	Biologická spotřeba kyslíku
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
ČOV	Čistírna odpadních vod
ČSN EN	Česká technická norma, Evropská norma
DAS	Dialdehyd škrobu
D _{CO2}	Procento biologického rozkladu
EM	Erlenmayerova
EU	Evropská unie
FTIR	Infračervená spektroskopie pomocí Fourierovy transformace
G	Glycerol
HDPE	vysokohustotní polyethylen
HV	Hydroxyvalerát
IČ	Infračervený
ISO	International Standards Organisation
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
LI	Lignin
MA	Kyselina maleinová
MMA	Methyl – methakrylát
MMT	Montmorillonit

NMR	Nukleární magnetická rezonance
p.a.	purity for analysis
PBA	poly (butyl akrylát)
PBS	poly (butylen sukcinát)
PBSA	poly (butylen sukcinát adipátu)
PCL	poly- ϵ -kaprolakton
PEA	polyesteramid
pH	Potential of hydrogen – vodíkový exponent
PH	Proteinový hydrolyzát
PHA	Polyhydroxyalkanoát
PHB	poly - (β - hydroxybutyrát)
PLA	Kyselina polymléčná
PMMA	poly(methyl –methakrylát)
PVA	Polyvinylalkohol
PS	Polystyren
S	Škrob
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
SP	škrob/PVA
SPN	škrob/PVA/nano SiO ₂
Tg	Teplota skelného přechodu
TOC	Celkový obsah organicky vázaného uhlíku
TPDAS	Termoplastifikovaný dialdehyd škrobu
TPPLA	Termoplastifikovaná kyselina polymléčná
TPS	Termplastifikovaný škrob
TPS/CaCO ₃	termoplastifikovaný škrob/uhličitan vápenatý
TPS/VS	termoplastifikovaný škrob/vaječná skořápka

TPVS	termoplastifikovaný Waxy škrob
USA	United States of America
XRFS	X-Ray Fluorescence Spectroscopy

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Obalové materiály na bázi kompozitů škrobu a PCL využívané v potravinářském průmyslu [O]	13
Obr. 2: Degradace vzorků na bázi TPS/ bagasa v půdním prostředí [A]	17
Obr. 3: Nárůst <i>A. niger</i> po 45 dnech kultivace [F]	19
Obr. 4: SEM fotografie filmů PBSA/škrob 90:10 [G]	21
Obr. 5: SEM fotografie filmů PBSA/škrob 80:20 [G]	21
Obr. 6: Rozklad TPPLA/TPS/TPPLA v tekutém médiu [X]	23
Obr. 7: Srovnání biodegradace nativního a termoplastifikovaného škrobu podle produkce CO ₂	42
Obr. 8: Kumulativní produkce CO ₂ v čase u vzorku TPS/Lu – B	44
Obr. 9: Srovnání biodegradace kompozitů s anorganickými plnivý podle produkce CO ₂ – vzorky TPS, TPS/Na ⁺ , TPS/Lu-B, TPS/S-B	44
Obr. 10: Srovnání biodegradace kompozitů s anorganickými plnivý podle produkce CO ₂ – vzorky TPS, TPS/Ka, TPS/Kř, TPS/SiPow.....	45
Obr. 11: Srovnání D _{CO2} u kompozitů s anorganickými plnivý se znázor- něním směrodatné odchylky	45
Obr.12: Kumulativní produkce CO ₂ v čase u vzorku TPS/OC/BV/F	48
Obr. 13: Srovnání biodegradace kompozitů s organickými plnivý podle produkce CO ₂	48
Obr.14: Srovnání D _{CO2} u kompozitů s organickými plnivý se znázor- něním směrodatné odchylky	49
Obr. 15: Kumulativní produkce CO ₂ v čase u vzorku fermeže	49
Obr. 16: Postupná biodegradace filmů v přítomnosti AK – vzorek TPS, TPS/Na ⁺ a TPS/Lu-B.....	52

Obr. 17: Postupná biodegradace filmů v přítomnosti AK – vzorek TPS/Ka, TPS/Kř a TPS/SiPow.....	52
Obr. 18: Postupná biodegradace filmů v přítomnosti AK – vzorek TPS/OC/1, TPS/OC/2	53
Obr. 19: Postupná biodegradace filmů v přítomnosti AK – vzorek TPS/OC/F, TPS/OC/BV/F	53
Obr. 20: TPS/Si/Pow - Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase	54
Obr. 21: IČ spektrum fermeže	55
Obr. 22: TPS/OC/BV/F- Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase.....	55
Obr. 23: TPS/Ka - změna IČ spektra v čase vlivem rozpouštění vodou rozpusných složek za statických podmínek testu	57
Obr. 24: TPS/Kř - změna IČ spektra v čase vlivem rozpouštění vodou rozpusných složek za dynamických podmínek testu.....	58

SEZNAM TABULEK

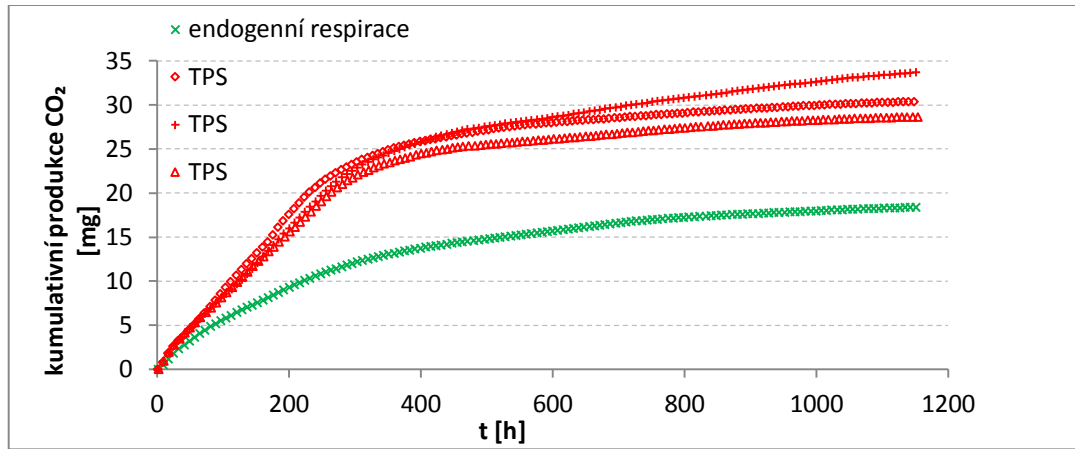
Tab. 1: Testované materiály	29
Tab. 2: Charakteristika testovaných vzorků	32
Tab. 3: Obsah sušiny a TOC v kompozitech s anorganickými plnivy	43
Tab. 4: Limitní hodnoty biologického rozkladu kompozitů s anorganickými plnivy ve vodném aerobním prostředí za přítomnosti AK	46
Tab. 5: Limitní hodnoty biologického rozkladu kompozitů s anorganickými plnivy ve vodném aerobním prostředí za přítomnosti AK.....	46
Tab. 6: Obsah sušiny a TOC v kompozitech s organickými plnivy	47
Tab. 7: Limitní hodnoty biologického rozkladu kompozitů s organickými plnivy ve vodném aerobním prostředí za přítomnosti AK	50
Tab. 8: Limitní hodnoty biologického rozkladu kompozitů s organickými plnivy ve vodném aerobním prostředí za přítomnosti AK.....	50
Tab. 9: Úbytek hmotnosti filmů vlivem biodegradace v aerobním vodném prostředí v přítomnosti AK	51
Tab. 10: Úbytek hmotnosti filmů v čase vlivem rozpouštění vodou rozpustných složek za statických podmínek testu	56
Tab. 11: Úbytek hmotnosti filmů v čase vlivem rozpouštění vodou rozpustných složek za dynamických podmínek testu	56
Tab.12: Přírůstek hmotnosti filmů s anorganickými plnivy po 24 h testu nasákavosti	58
Tab. 13: Přírůstek hmotnosti filmů s organickými plnivy po 24 h testu nasákavosti	59
Tab. 14: $CHSK_{Cr}$ a procentuální úbytek hmotnosti filmů vlivem rozpustnosti u filmů s anorganickými plnivy za statických podmínek.....	60

Tab. 15: CHSK _{Cr} a procentuální úbytek hmotnosti filmů vlivem rozpust- nosti u filmů s organickými plnivy za statických podmínek	60
Tab. 16: CHSK _{Cr} a procentuální úbytek hmotnosti filmů vlivem rozpust- nosti u filmů s anorganickými plnivy za dynamických podmínek	60
Tab. 17: CHSK _{Cr} a procentuální úbytek hmotnosti filmů vlivem rozpust- nosti u filmů s organickými plnivy za dynamických podmínek	60

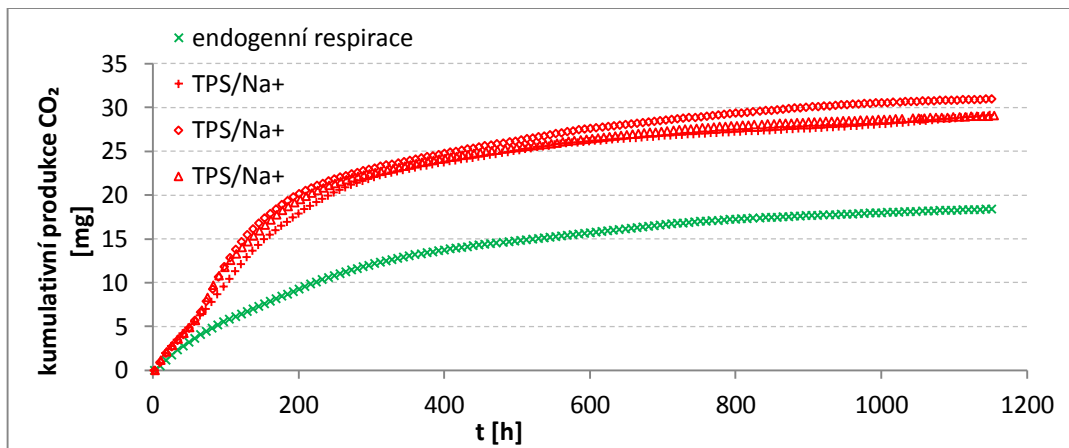
SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Respirometrické testy – kumulativní produkce CO ₂	70
Příloha P II: Zahen Wellens test - FTIR spektra.....	74
Příloha P III: Abiotické testy - změna spektra vlivem rozpouštění vodou rozpustných složek.....	77

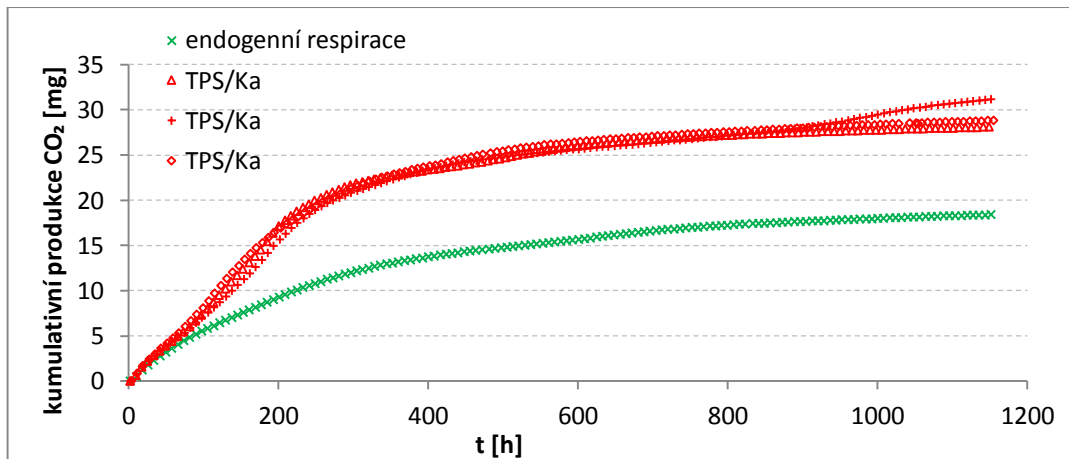
PŘÍLOHA P I: Respirometrické testy – kumulativní produkce CO₂



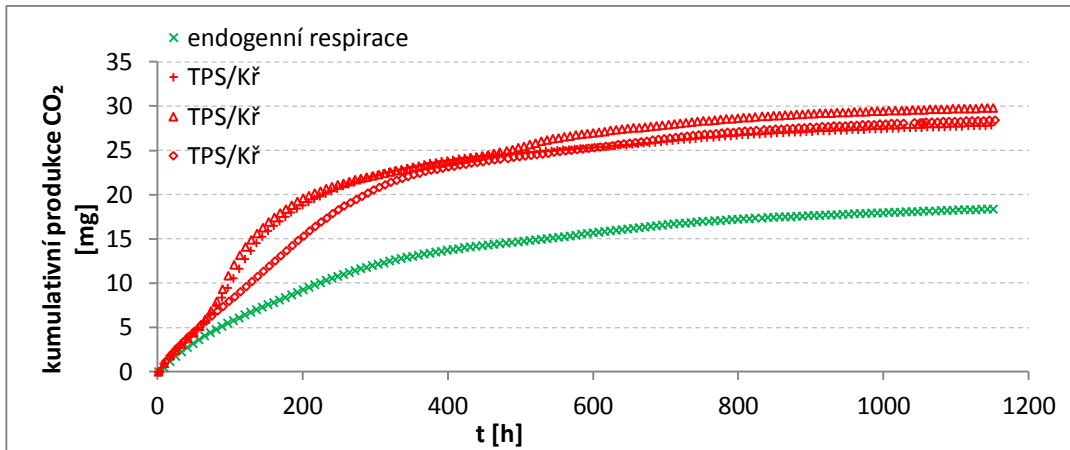
Obr.1: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS



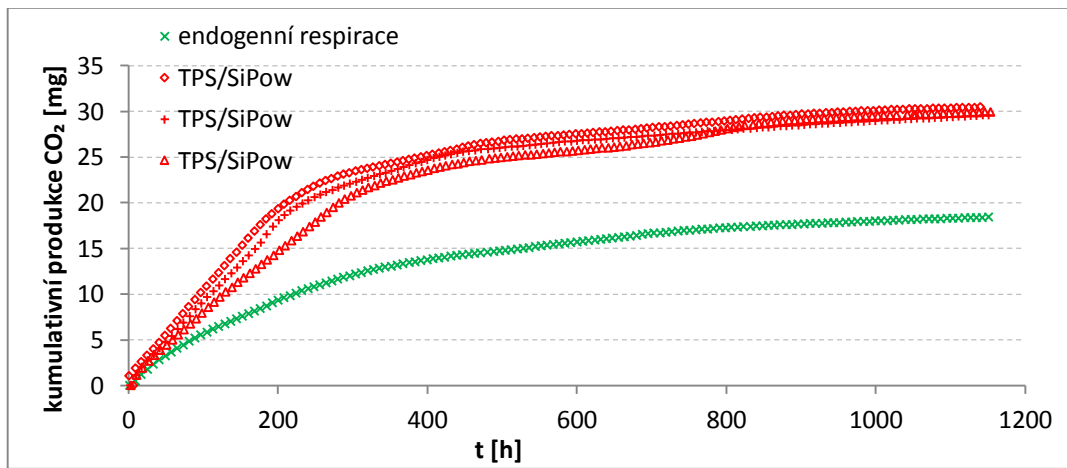
Obr.2: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS/Na⁺



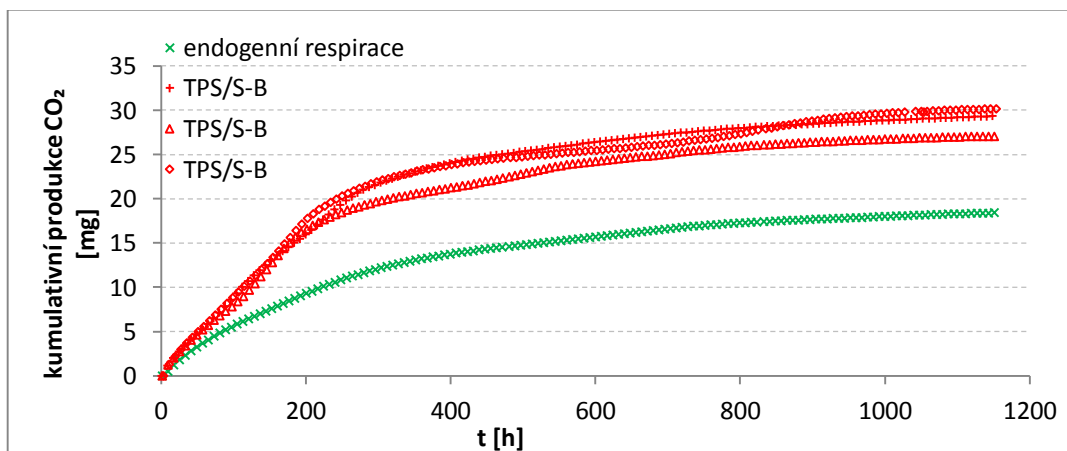
Obr.3: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS/Ka



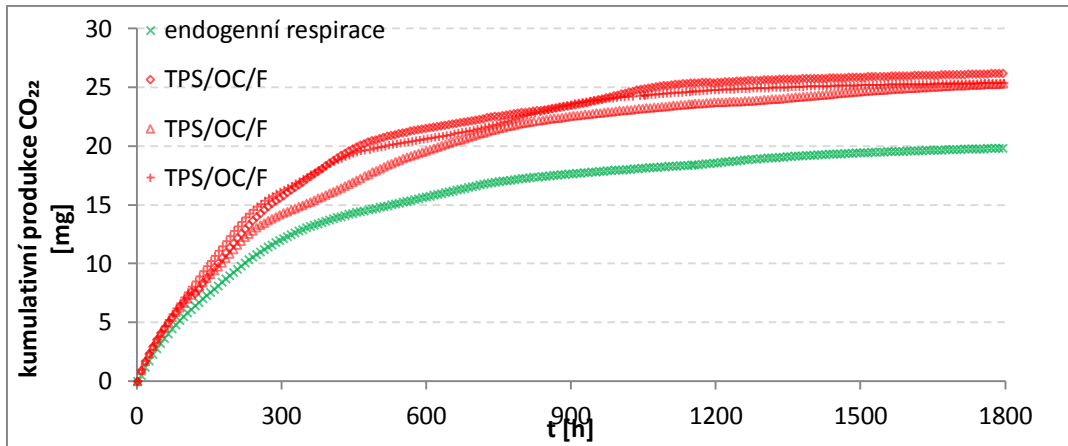
Obr.4: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS/Kř



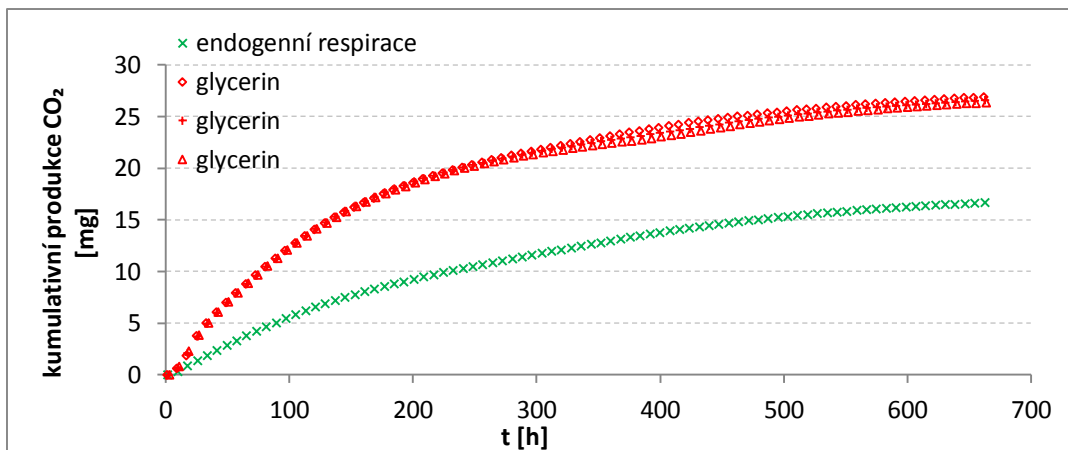
Obr.5: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS/SiPow



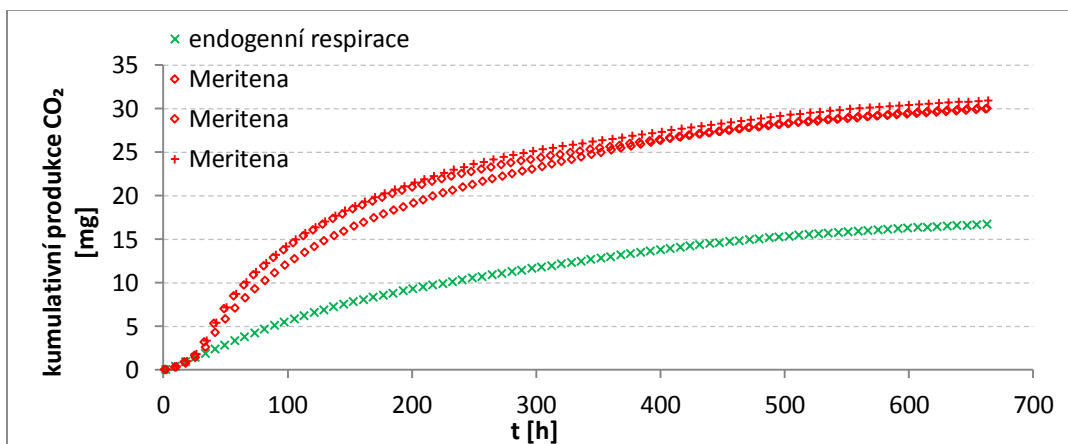
Obr.6: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS/S-B



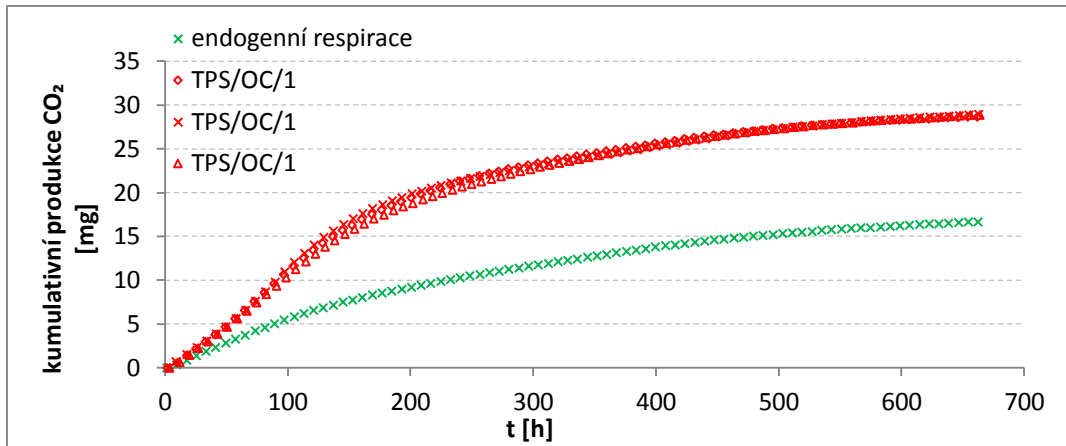
Obr.7: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS/OC/F



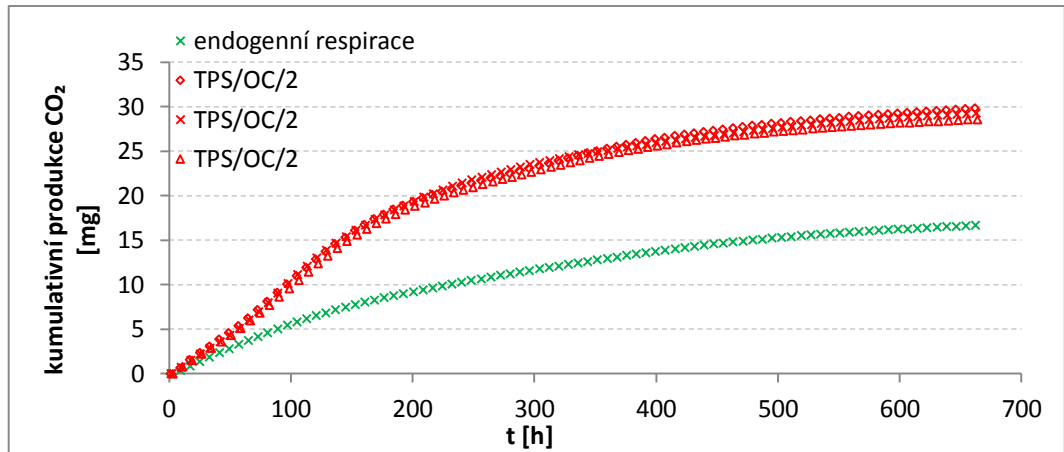
Obr.8: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku glycerolu



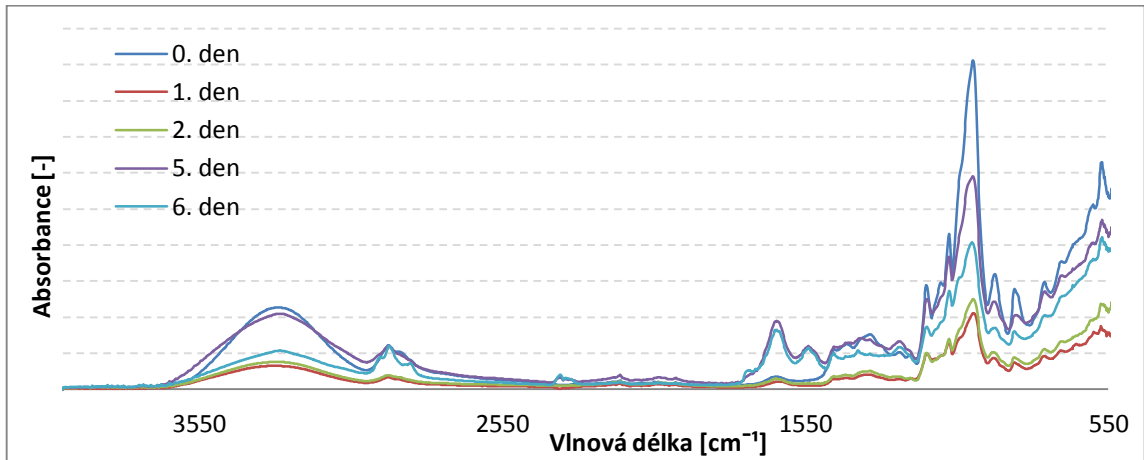
Obr.9: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku Meritena 100



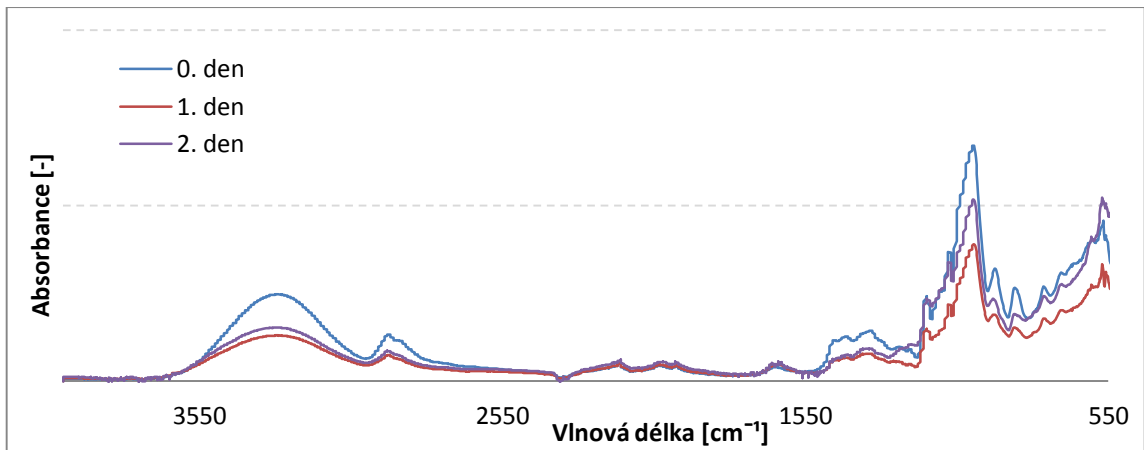
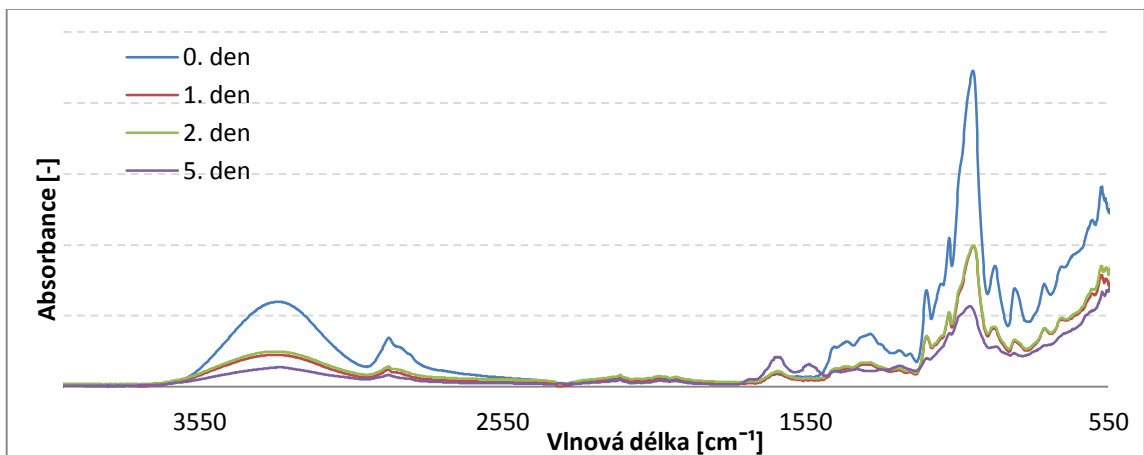
Obr.10: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS/OC/ 1



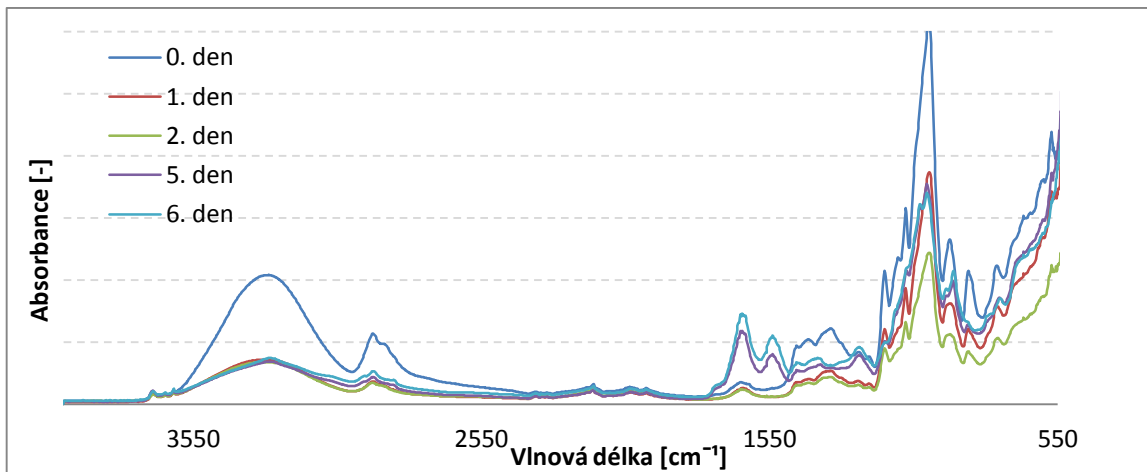
Obr.11: Kumulativní produkce CO₂ v čase u vzorku TPS/OC/2

PŘÍLOHA P II: Zahen Wellens test - FTIR spektra

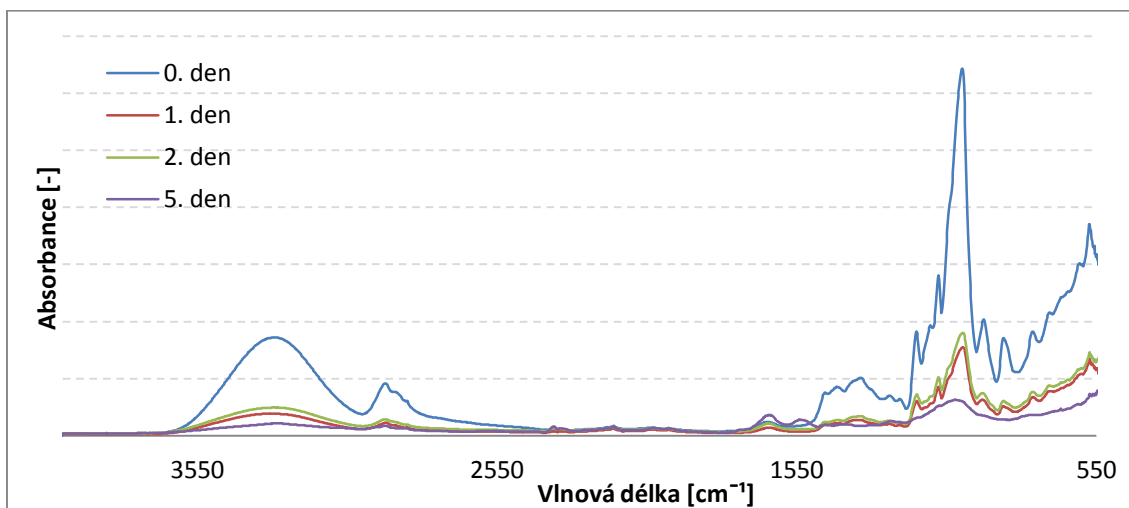
Obr. 1: TPS - Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase

Obr. 2: TPS/Na⁺ - Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase

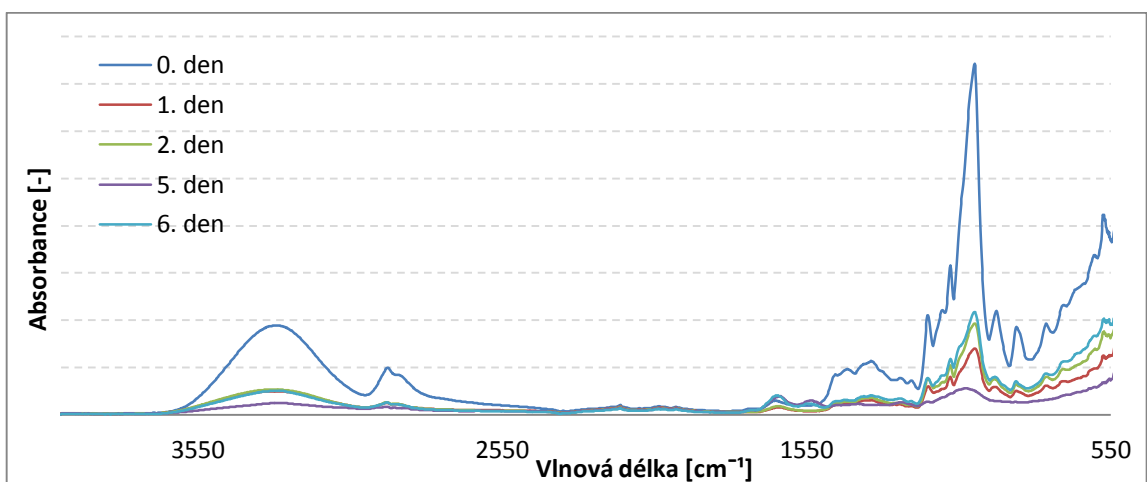
Obr. 3: TPS/Lu-B - Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase



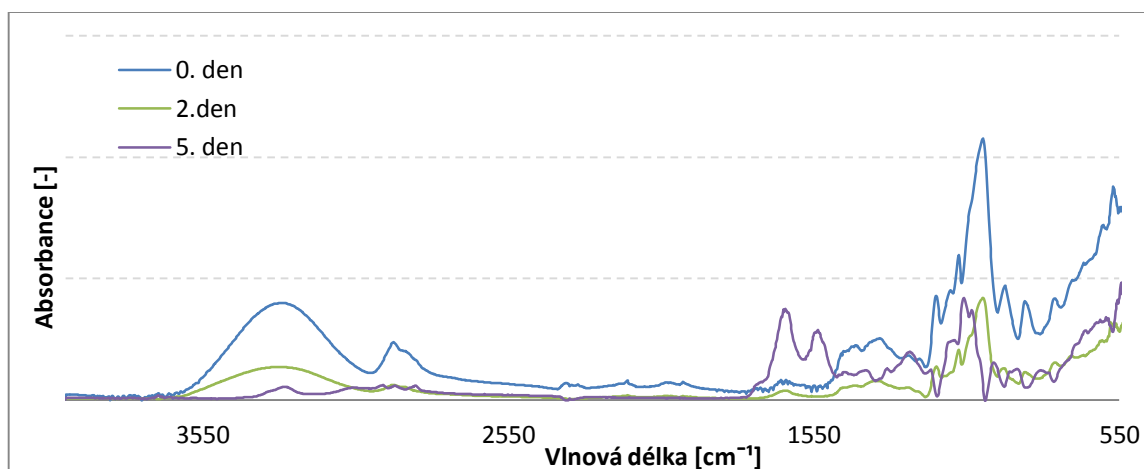
Obr. 4: TPS/Ka - Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase



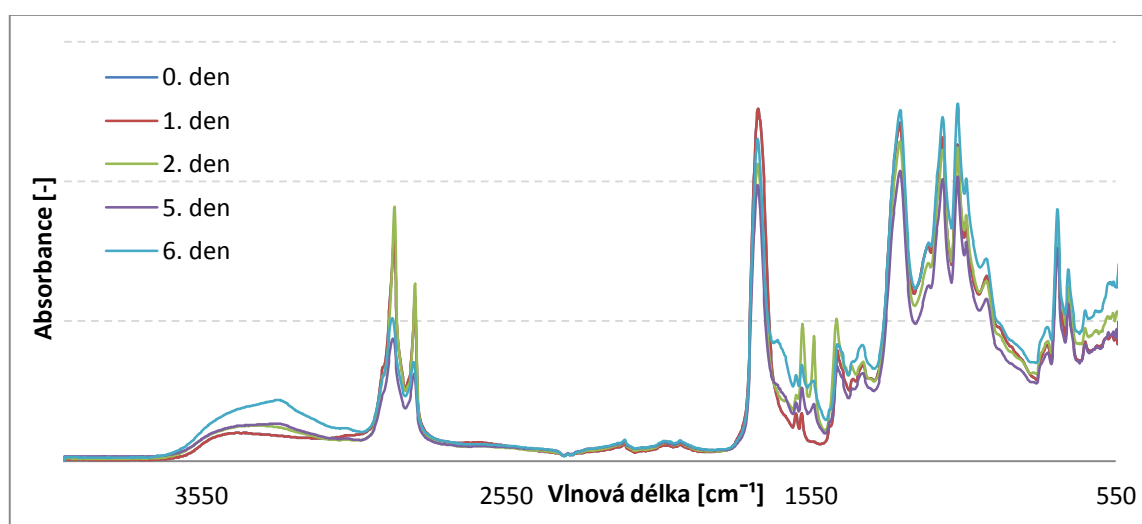
Obr. 5: TPS/Kř - Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase



Obr. 6: TPS/OC/1 - Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase

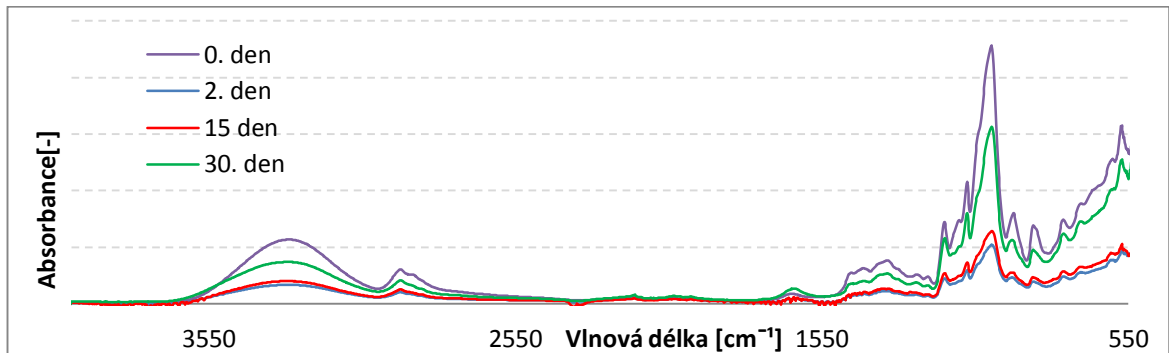


Obr. 7: TPS/OC/2- Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase

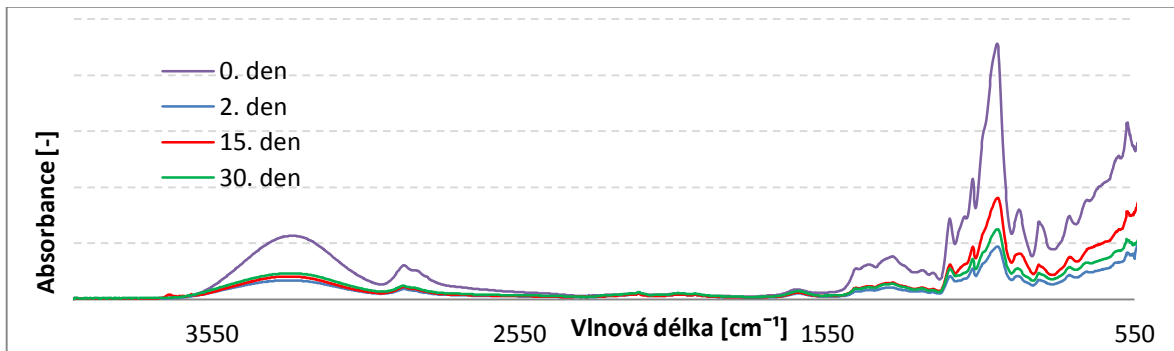


Obr. 8: TPS/OC/F - Změna IČ spektra vlivem biologického rozkladu v závislosti na čase

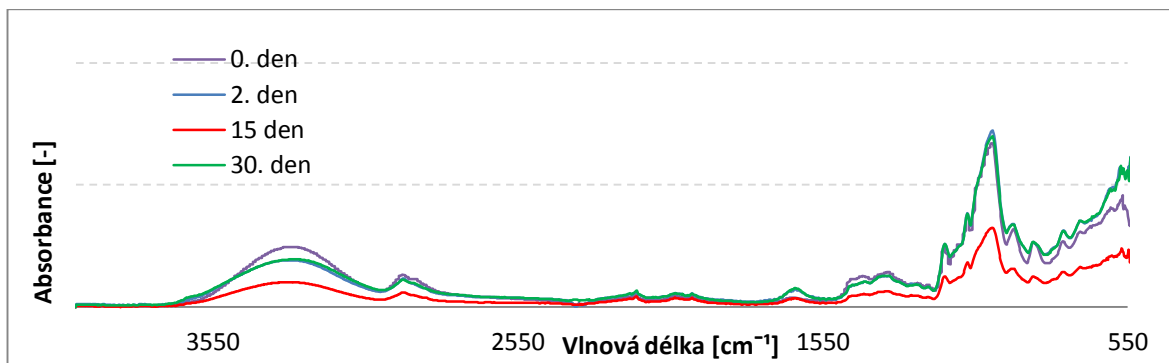
PŘÍLOHA P II: Abiotické testy – změna spektra vlivem rozpouštění vodou rozpustných složek



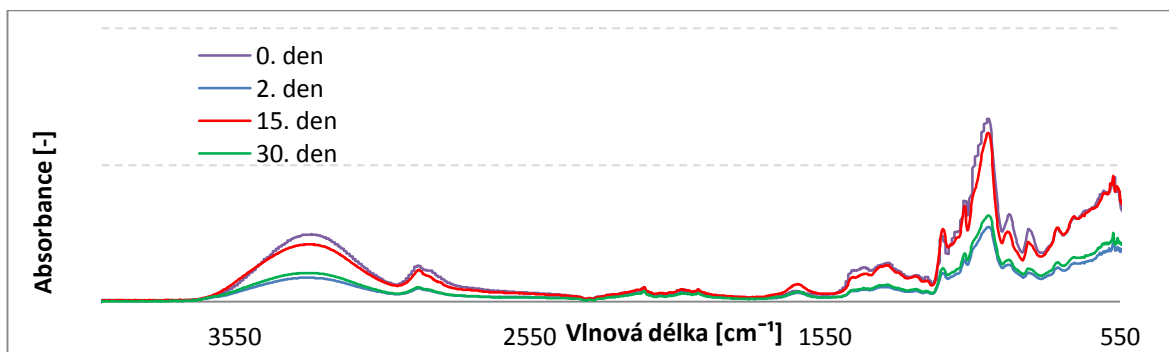
Obr. 1: TPS - za statických podmínek



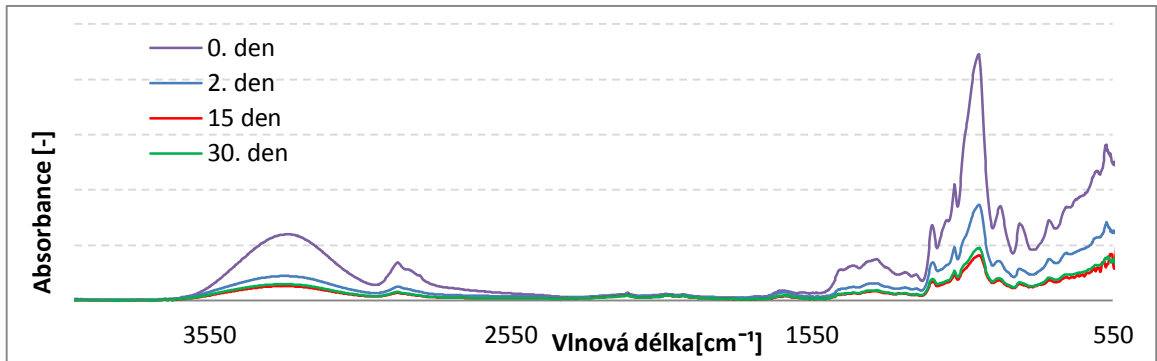
Obr. 2: TPS - za dynamických podmínek



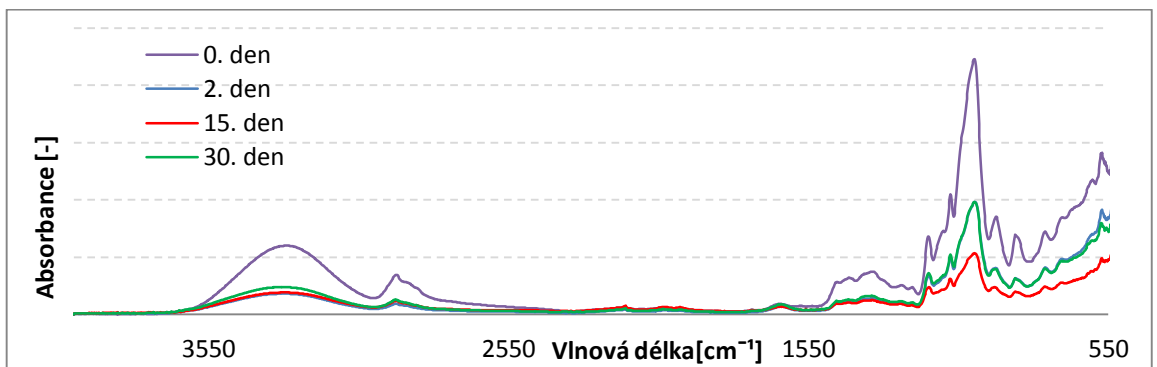
Obr. 3: TPS/Na⁺ - za statických podmínek



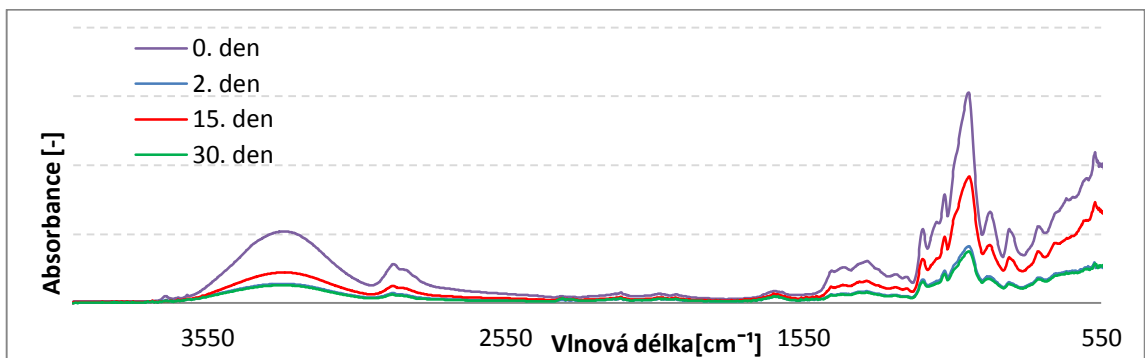
Obr.4: TPS/Na⁺ - za dynamických podmínek



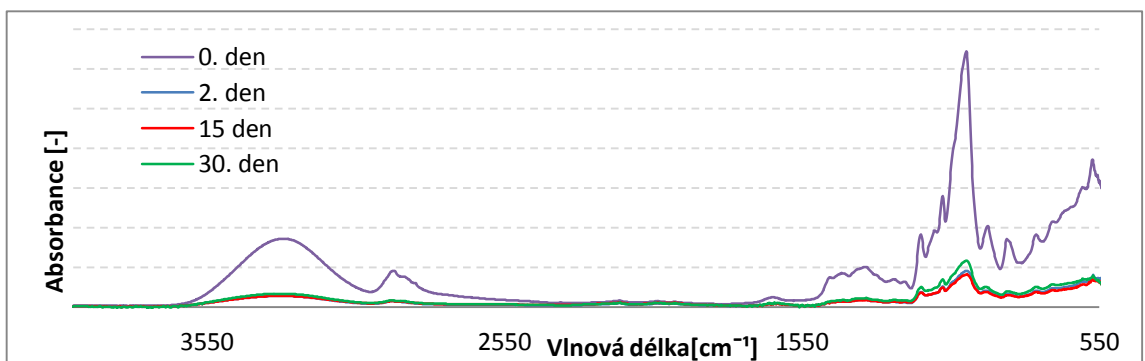
Obr. 5: TPS/Lu-B - za statických podmínek



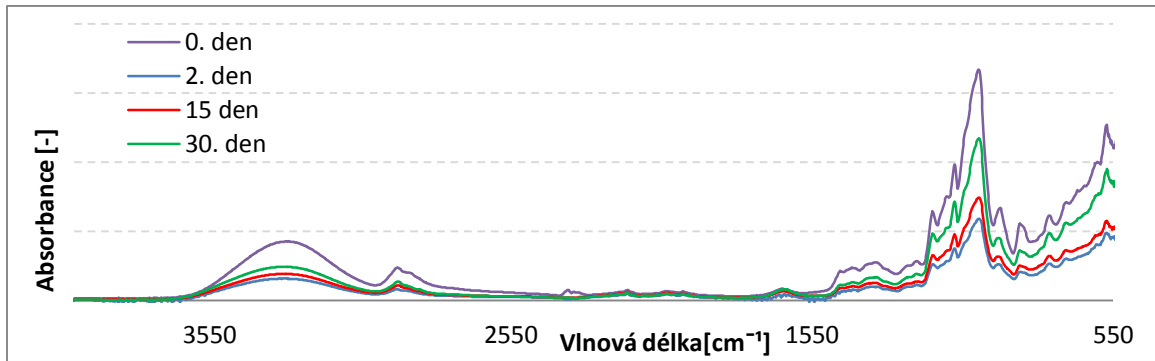
Obr. 6: TPS/Lu-B - za dynamických podmínek



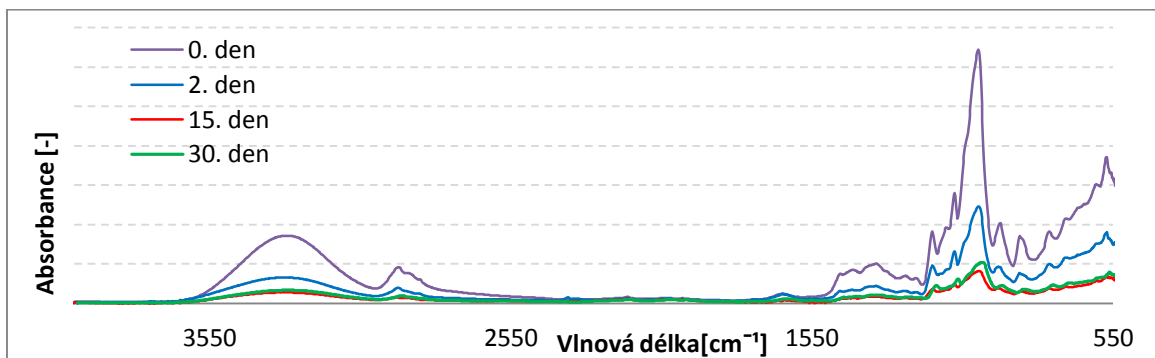
Obr.7 : TPS/Ka –za dynamických podmínek



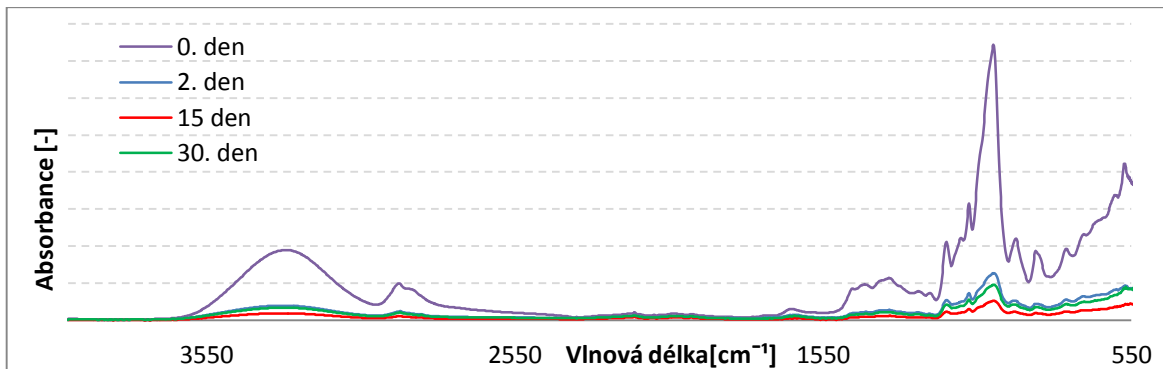
Obr. 8: TPS/Kř – za statických podmínek



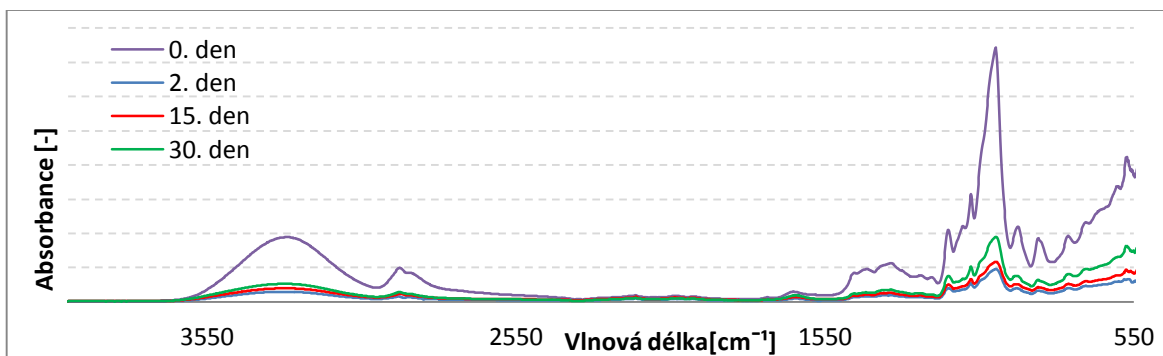
Obr. 9: TPS/SiPow - za statických podmínek



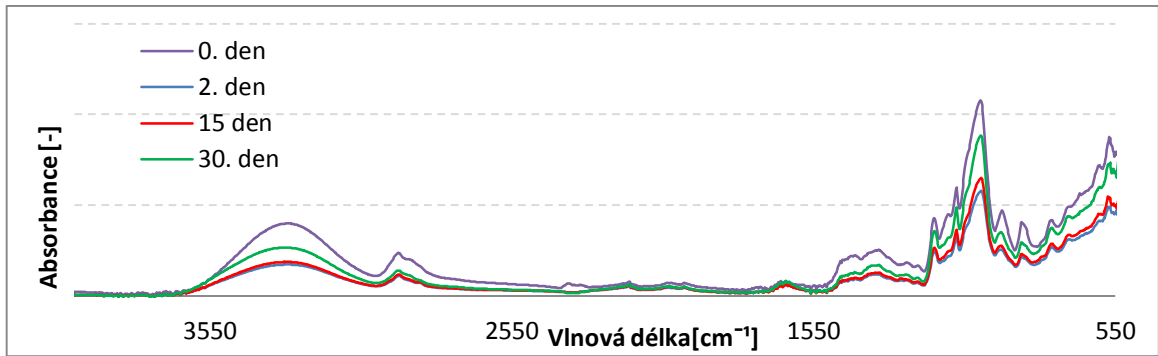
Obr. 10: TPS/SiPow - za dynamických podmínek testu



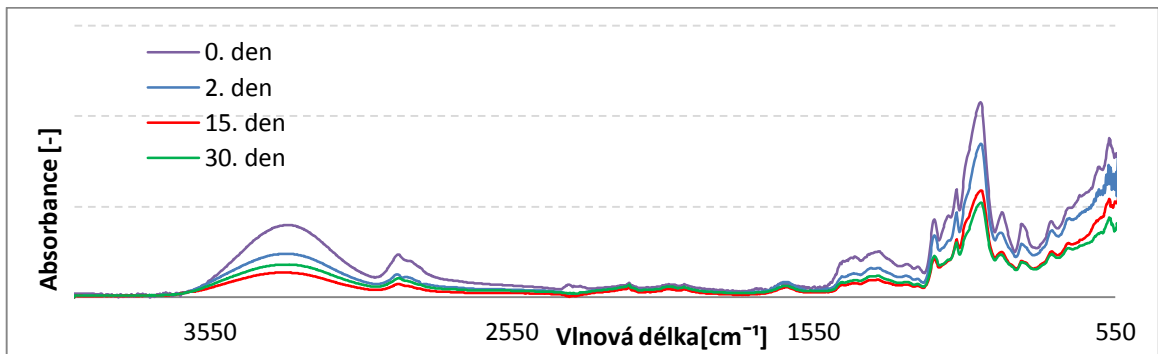
Obr. 11: TPS/OC/1 - za statických podmínek



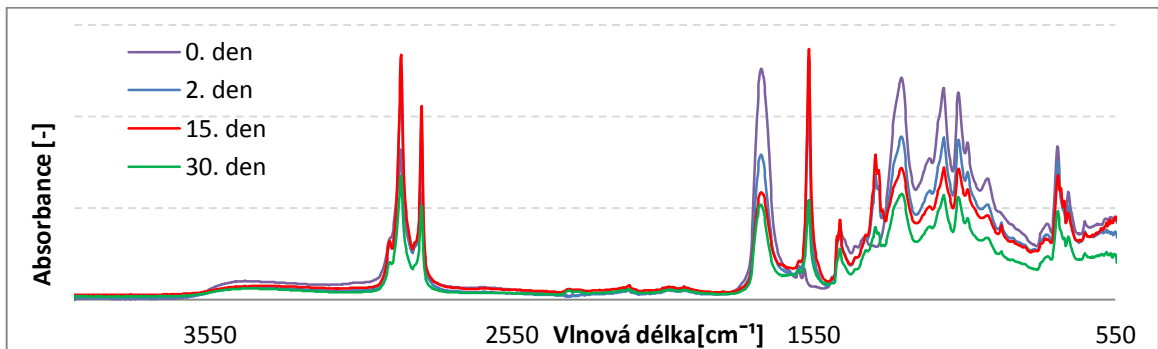
Obr. 12: TPS/OC/1 - za dynamických podmínek



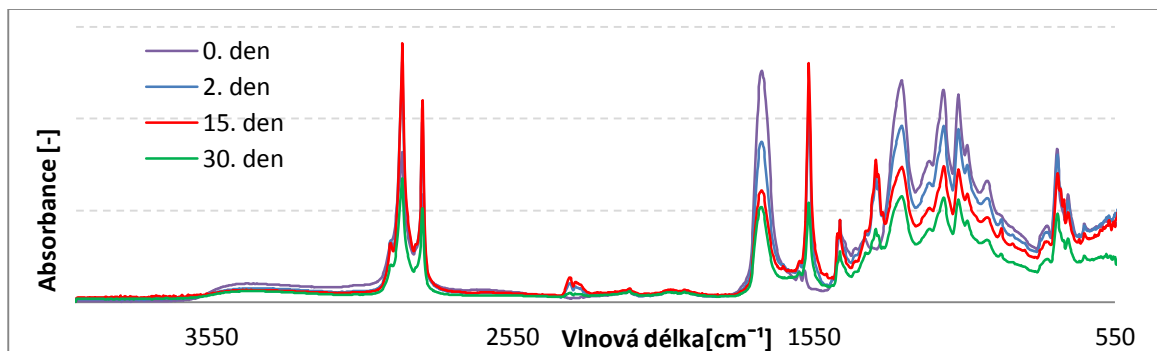
Obr. 13: TPS/OC/2 - za statických podmínek



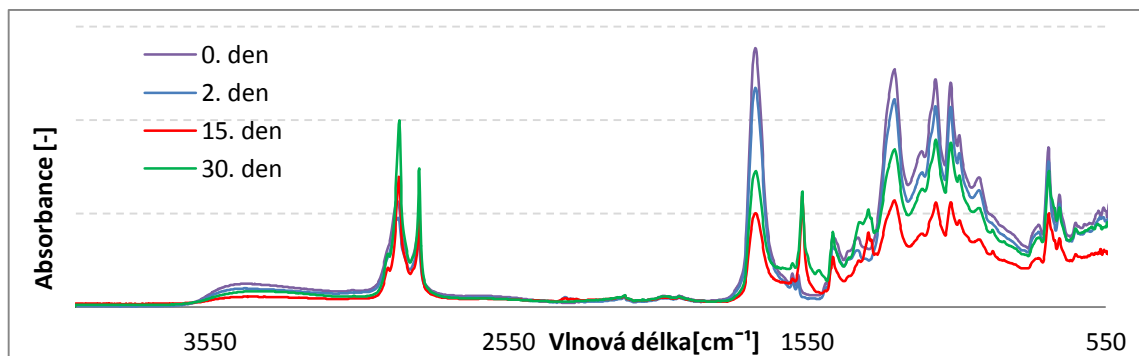
Obr. 14: TPS/OC/2 - za dynamických podmínek



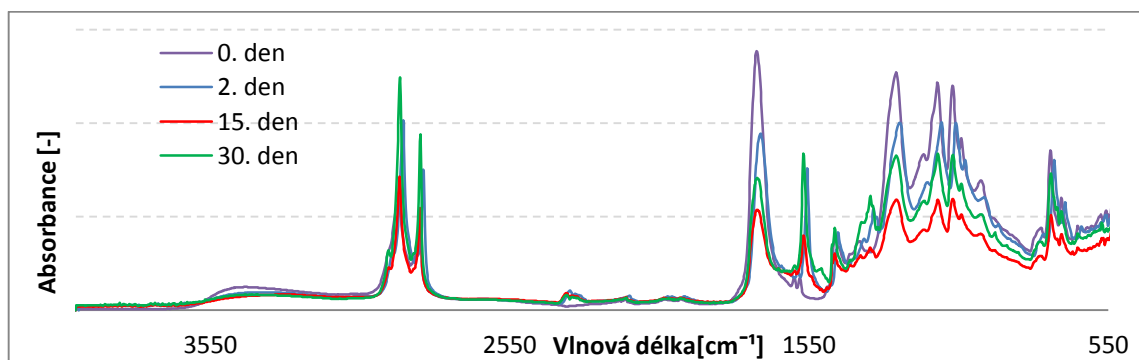
Obr. 15: TPS/OC/F - za statických podmínek



Obr. 16: TPS/OC/F - za dynamických podmínek



Obr. 17: TPS/OC/BV/F - za statických podmínek



Obr. 18: TPS/OC/BV/F - za dynamických podmínek