

Stabilita biopolymery modifikovaných PVA blendů v anaerobním prostředí

Bc. Světlana Bernkopfová

Diplomová práce
2007

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

ABSTRAKT

Polyvinylalkohol je jedním se syntetických polymerů, který je sice pomalu, ale biologicky odbouratelný. Za anaerobních podmínek je proces zvláště pomalý, proto je snahou tento proces urychlit. Jednou z možností je modifikovat PVA se snadno rozložitelnými biopolymery.

Cílem této práce bylo sledování anaerobního rozkladu blendů složených z polyvinylalkoholu (PVA) a biopolymerů (škrob, gellan a xanthan). V rozsahu cca 20 - 40% použitých modifikantů se zvýšil biologický stupeň rozkladu D_t (z bilance transformovaného uhlíku u systému). Jako plastifikátoru bylo použito glycerolu, který je z pohledu biorozkladu identický s použitými modifikanty.

Modifikace těmito polysacharidy příznivě ovlivňuje danou biorozložitelnost těchto polyvinylalkoholových blendů, ovšem na úkor snížení mechanických vlastností výsledných produktů.

Klíčová slova: biodegradace, anaerobní, polyvinylalkohol, blendy, škrob, gellan, xanthan

ABSTRACT

Polyvinylalcohol is one of the synthetic polymers which is biologically degradable, eventhought the duration of the process is quite long.. The anaerobic conditions even slow the process. That is why we target on fastening this process of degradation. The modification of PVA with easily degradable polymers is one of the possibilities.

The aim of this thesis is the observation of the anaerobic degradation of blends that are compound of polyvinylalcohol (PVA) and biopolymers (starch, gellane, xanthane). In the range of about 20 - 40% modifiers used in the procces, the degradation rate D_1 (from the balance of transformed carbon and the system). As a fluxing agent was used glycerol that is identical with used modifiers from the aspect of biodegradation.

The modification caused by these polysacharides positively affects biodegradability of these polyvinyl alcohol blends. However, it happens off the decreasing and limiting the mechanical properties of the material in output resulting products.

Keywords: biodegradability, anaerobic, polyvinylalcohol, blends, starch, gellane, xanthane

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu své diplomové práce Prof. Ing. Janu Kupcovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a podnětné připomínky, které mi poskytl v průběhu diplomové práce.

Dále bych chtěla poděkovat i všem ostatním pracovníkům Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí za jejich ochotu a vstřícnost při práci na této diplomové práci, zejména Ing. Jiřímu Pšejovi a Ing. Josefu Hrnčířkovi, CSc. za jejich všestrannou pomoc.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně dne 25. května 2007

.....

podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1. BIOLOGICKÝ ROZKLAD	10
1.1 ANAEROBNÍ ROZKLAD	10
1.1.1 Průběh anaerobních procesů	11
1.1.2 Typy anaerobních mikroorganismů	12
1.1.3 Faktory ovlivňující anaerobní biologický rozklad	13
1.1.4 Sledování anaerobního rozkladu	14
1.2 POLYVINYLALKOHOL	14
1.2.1 Charakteristika polyvinylalkoholu	14
1.2.2 Výroba polyvinylalkoholu	15
1.2.3 Využití polyvinylalkoholu	16
1.2.4 Biodegradace polyvinylalkoholu	16
1.2.5 Modifikace polyvinylalkoholu	17
1.3 CHARAKTERISTIKA MODIFIKANTŮ	19
1.3.1 Škrob	19
1.3.2 Xanthan potravinářský	19
1.3.3 Gellan gum	20
2. ZHODNOCENÍ LITERÁRNÍHO PŘEHLEDU	21
II PRAKTICKÁ ČÁST	22
3. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY	23
3.1 CHEMIKÁLIE	23
3.2 BIOLOGICKÝ MATERIÁL	24
3.3 MINERÁLNÍ MÉDIUM	24
3.4 TESTOVANÉ VZORKY	25
3.5 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ	26
3.6 METODY STANOVENÍ	27
3.6.1 Stanovení anaerobního rozkladu	27
3.6.2 Stanovení sušiny kalu	27
3.6.3 Stanovení ztráty žiháním	27
3.6.4 Stanovení rozpuštěného uhlíku	28
3.6.5 Stanovení limitních viskozitních čísel	28
3.7 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ	29
3.7.1 Stupeň anaerobního rozkladu	29
3.7.2 Přepočet objemu plynu na hmotnost	29
3.7.3 Směrodatná odchylka	30
3.7.4 Stanovení limitních viskozitních čísel	30

4. VÝSLEDKY A DISKUSE	31
4.1 SÉRIE IA	32
4.2 SÉRIE IB	34
4.3 SÉRIE II	36
4.4 SÉRIE III	41
4.4 MĚŘENÍ VIZKOZITY NA VIBRAČNÍM VIZKOZIMERU.....	46
ZÁVĚR.....	50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	55
SEZNAM OBRÁZKŮ	57
SEZNAM TABULEK.....	58

ÚVOD

Odpady z plastů představují vážný problém pro životní prostředí, jelikož přirozenou biologickou cestou jsou nerozložitelné. V posledních letech stoupá poptávka a tím i spotřeba plastů. Jen ve vyspělých státech činí nyní spotřeba plastů na osobu kolem 100 kg/rok. V současné době se nejvíce využívají syntetické polymery v průmyslu a spotřebních oblastech, díky svým specifickým vlastnostem jako pevnost, trvanlivost či izolační schopnost nebo odolnost vůči korozi. Stále více nahrazují běžně používané materiály jako je papír, sklo, kovy nebo dřevo. Jejich velkou předností je bezesporu ekonomická výhodnost.

Obecně neexistuje žádné jednoduché řešení problematiky likvidace tohoto typu odpadů. Jeden ze základních předpokladů zahrnuje snížení množství materiálu, který je ukládán na skládky. Zde zejména díky své odolnosti vůči mikrobiální destrukci představují závažný problém pro životní prostředí. Další možností je vyvíjet polymery, které jsou snadno degradovatelné po skončení své životnosti.

Biologicky lépe rozložitelné polymery lze připravit různými způsoby, zejména chemickými modifikacemi nebo smícháním plastů (plnění) se snadno biologicky rozložitelným biopolymerem, jako je např. škrob, celulóza, xanthan nebo gellan.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. BIOLOGICKÝ ROZKLAD

Je přírodní proces, při kterém dochází k rozkladu organických látek na jednodušší sloučeniny. V aerobním prostředí dochází k rozkladu substrátu na CO_2 , vodu a biomasu. Za anaerobních podmínek dochází k rozkladu substrátu na CH_4 , CO_2 , vodu a biomasu. Při kvašení jsou organické látky rozkládány na CO_2 , vodu, minerální soli a stabilní humusové látky.

Vliv na rozklad polymerů v biosféře mají nejen mikroorganismy, kteří se při biodegradaci uplatňují obvykle až v závěrečné fázi, ale také atmosférický kyslík a světelné záření. Největší vliv má UV záření, které snižuje u většiny polymerů molární hmotnost a zhoršuje mechanické a fyzikální vlastnosti.

Jsou-li polymerní materiály biologicky odbouratelné, předpokládají se stejné nebo podobné degradační schopnosti jako u přírodních polymerů. Během používání by měli mít stále fyzikální a chemické vlastnosti a ideálně po skončení své životnosti by se měly v přírodě snadno rozložit.

Stupeň biologické rozložitelnosti je možné zvýšit řadou způsobů, např. změnou chemické struktury polymeru při kopolymeraci s lehce rozložitelnými monomery, zavedením lehce rozložitelných funkčních skupin a v neposlední řadě je možnost smísení plastu s lehce rozložitelnou látkou – biopolymerem (škrob, bílkoviny, celulóza aj.). Tím se umožní rozštěpení polymeru na menší fragmenty, které jsou poté lépe napadnutelné mikroorganismy.

1.1 Anaerobní rozklad

Anaerobní biologický rozklad je bezkyslíkatý proces, který se používá při zpracování průmyslových, zemědělských i městských odpadů. Důvodem je nízká energetická náročnost, nižší produkce biomasy a nízké požadavky na živiny. Nežádoucím jevem je malá rychlost odbourávání.

Proces je rozdělen do několika na sebe navazujících biologických pochodů, při kterých jsou organické látky rozkládány na CH_4 a CO_2 jako konečné produkty (obr. 1).

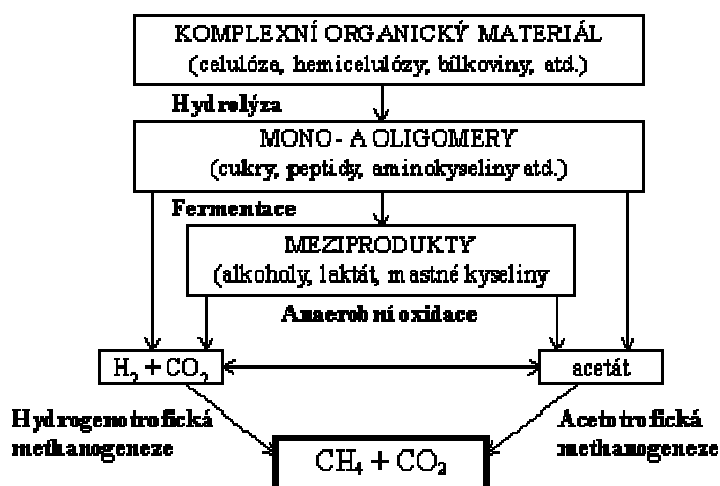
1.1.1 Průběh anaerobních procesů

Hydrolyza - první stupeň rozkladu, kdy jsou vysokomolekulární rozpustné i nerozpustné látky (polysacharidy, proteiny) rozkládány na nízkomolekulární, působením hydrolytických extracelulárních enzymů, produkovaných hlavně fermentačními bakteriemi.

Acidogeneze - druhé stádium rozkladu probíhá uvnitř buněk na jednodušší organické látky (kyseliny, alkoholy, CO_2 , H_2) pomocí acidogenních mikroorganismů. Fermentací těchto látek se tvoří řada konečných redukovaných produktů, které jsou závislé na charakteru počátečního substrátu a na podmínkách prostředí.

Acetogeneze – v dalším stupni rozkladu probíhá oxidace těchto látek na H_2 , CO_2 a hlavně kyselinu octovou. Zde jsou velmi důležitou skupinou acetogenní mikroorganismy, kteří produkují vodík v důsledku rozkladu organických kyselin vyšších než octová (hlavně propionová), alkoholu a některých aromatických sloučenin. Protože přebytek jimi produkováného vodíku inhibuje činnost těchto mikroorganismů, je velmi důležitá jejich těsná součinnost s dalšími skupinami, které tento vyprodukovaný vodík spotřebovávají (methanogeny, sulfát redukující bakterie).

Methanogeneze - je konečné stádium celého procesu, při kterém methanogenní mikroorganismy rozkládají substráty (methanol, kyselinu mravenčí, methylaminy, CO_2 , CO , H_2) na CH_4 a CO_2 .



Obr. 1: Schéma anaerobního rozkladu

1.1.2 Typy anaerobních mikroorganismů

Hydrolytické a fermentační mikroorganismy

Tato skupina mikroorganismů je odpovědná za první dva kroky anaerobního rozkladu: hydrolýzu a acidogenezi. Produkují enzymy, které jsou uvolňovány do média a hydrolyzují komplexní organické látky jako celulosu, hemicelulosu nebo pektin na menší molekuly schopné transportu dovnitř buňky. Fermentací těchto látek tvoří řadu redukovaných konečných produktů, jako jsou nižší mastné kyseliny (hlavně máselná, propionová, octová a mléčná včetně ethanolu).

Acetogenní mikroorganismy

Tyto mikroorganismy produkují vodík a jsou na jeho produkci silně závislé, protože je pro ně konečným produktem. Vyšší koncentrace vodíku v systému posouvá rovnováhu jejich biochemické reakce opačným směrem a inhibuje růst a metabolismus. Katabolizují kyselinu propionovou a ostatní organické látky, alkoholy a aromatické sloučeniny na kyselinu octovou, CO_2 a H_2 .

Homoacetogenní mikroorganismy

Tyto mikroorganismy mohou růst na víceuhlíkatých i jednouhlíkatých substrátech a disponují metabolismem s vysokou termodynamickou účinností, protože netvoří vodík. Naopak některé druhy při růstu na oxidu uhličitým vodík spotřebovávají a podílejí se tak vedle methanogenů na celkovém udržování nízkého parciálního tlaku vodíku v systému [2].

Desulfikační a denitrifikační mikroorganismy

Tyto dvě skupiny mikroorganismů mají v anaerobním systému velký význam. Baktérie jsou schopny růst na víceuhlíkatých substrátech a s využitím síranů nebo dusičnanů jako akceptorů elektronů tvořit kyselinu octovou, vodík, sulfát a amoniak, tedy podporovat methanogenezi tvorbou methanogenních substrátů [2].

Methanogenní mikroorganismy

Mikroorganismy jsou zapojeny v poslední fázi anaerobního rozkladu organických látek až na konečný produkt methan. Je nejdůležitější skupinou anaerobních mikroorganismů a má vysoce specifické požadavky na substrát i životní podmínky. Vzhledem ke svým vlastnostem se často stává rozhodujícím faktorem pro průběh celého procesu [1].

1.1.3 Faktory ovlivňující anaerobní biologický rozklad

Rozklad organických látek je ovlivňován řadou faktorů, které přímo nebo nepřímo mění životní prostředí anaerobních mikroorganismů. Pro rozklad polymerů je potřeba více druhů mikroorganismů produkující různé druhy enzymů.

Složení anaerobního kalu a substrátu:

Dusík a fosfor jsou životně důležité prvky pro bakteriální růst. Minimální koncentrace dusíku má být 2,5% v sušině kalu, u fosforu 0,5%. Poměr dusíku a fosforu k organickým látkám C : N : P při anaerobním rozkladu má být 100 : 1 : 0,2 [3, 4].

Teplota:

S rostoucí teplotou roste rychlost všech procesů probíhajících při methanizaci. Změnou teploty se mění i zastoupení jednotlivých mikroorganismů. Důležité je vést proces při takové teplotě, která lze udržovat konstantně, jelikož při kolísání teploty může dojít k porušení rovnováhy systému.

Tvorba methanu probíhá v širokém teplotním rozmezí od 4 do 65°C, pod touto teplotou se proces zastavuje. Optimální teplota pro tvorbu methanu je teplotní interval většinou užší, v praxi obvykle v mezofilní oblasti 30 – 45°C, popřípadě i v termofilní oblasti 45 – 65°C [2, 5].

pH:

Optimální prostředí pro růst methanogenních mikroorganismů a pro tvorbu methanu je v neutrální oblasti s rozmezím pH 6,2 – 7,8. Pokud se hodnoty v tomto intervalu nepohybují, může dojít k omezení růstu methanogenních mikroorganismů nebo v některých případech až k úplnému zastavení procesu. Nejčastější příčinou výkyvů pH je rychlejší produkce nižších mastných kyselin acidogenních organismů [2, 5].

Toxické látky:

Pro striktně anaerobní bakterie je velmi toxický kyslík. Z anorganických sloučenin soli těžkých kovů chlór, kadmium, olovo, měď, zinek a nikl a z organických látek pak např. saponáty, fenoly, pesticidy a rozpouštědla [6].

1.1.4 Sledování anaerobního rozkladu

Při průběhu anaerobního rozkladu se vždy sledují změny, které nastávají ve vztahu substrát – inokulum – produkt za známých definovaných podmínek.

Můžeme sledovat např. změny koncentrace substrátu. Volí se tam, kde jde o specifickou látku, obvykle nesnadno rozložitelnou. K tomuto sledování je zapotřebí speciálních analytických technik.

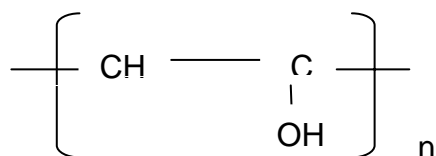
Také je možné sledovat koncentraci biomasy, která se během testu příliš nemění, jelikož růstová rychlost anaerobních mikroorganismů je malá.

V oblasti produktů je nejvíce sledována plynná fáze. Indikátorem aktivity je produkce bioplynu, který je tvořen z 50 - 70% (i více) methanem. Zbytek tvoří především CO₂ a ostatní plyny dle složení výchozího substrátu [2].

Mezi nejpřesnější metody hodnocení anaerobní biodegradability patří použití testovacích látek značených radionuklidem uhlíku ¹⁴C. V takových testech detekce radioaktivního methanu a oxidu uhličitého poskytuje jednoznačný důkaz konečného biorozkladu. Pro přesnost testů, musí být laboratoř vybavena speciálními přístroji. Příprava radioaktivně značených látek je velmi nákladná, proto se nedoporučuje pro tyto testy nové materiály [7].

1.2 Polyvinylalkohol

1.2.1 Charakteristika polyvinylalkoholu



Obr. 2: Strukturní vzorec polyvinylalkoholu

Polyvinylalkohol - obr. 2 (PVA) je rozpustný ve vodě, formaldehydu, kyselině octové a mravenčí [8]. Jeho odolnost vůči rozpouštědlům závisí na obsahu nezhydrolyzovaného polyvinylacetátu, střední molekulové hmotnosti a na teplotě. Polymer s více než pětiprocentním obsahem vinylacetátových jednotek se rozpouští ve vodě jen při teplotě nad 65°C. Čím větší je jeho molekulová hmotnost, tím menší je jeho rozpustnost. V olejích není roz-

pustný ani při vyšších teplotách. V jednosytných alkoholech bobtná, ve vícesytných (např. v glycerolu) se rozpouští (zvláště za tepla). Z kyselin odolává organickým, ve vodných roztocích anorganických kyselin a jejich soli přechází při teplotě nad 160°C na viskózní až nerozpustnou hmotu. Je málo termoplastický. Lze jej použít za teploty od -50 do 130°C, nad 200°C se rozkládá [9].

1.2.2 Výroba polyvinylalkoholu

PVA je v čistém stavu bílý prášek krystalického charakteru, který se vyrábí hydrolyzou polyvinylacetátu (PVAc). Ve své struktuře vždy obohacuje malé množství nezhydrolyzovaných acetátových skupin, které jej modifikují a mohou značně ovlivnit jeho vlastnosti [8]. Tyto vlastnosti jsou závislé především na obsahu hydroxylových skupin –OH a zbytkových acetátových skupin. Při obsahu 70 až 80% zbytkových acetátových skupin je polymer nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v aromatických uhlovodících a cyklických esterech. Je-li v polymeru 35% zbytkových acetátových skupin, je polymer rozpustný ve studené vodě a působením tepla se sráží. V případě, že obsah zbytkových acetátových skupin je menší než 35% se PVA rozpouští jak ve studené tak i teplé vodě [10].

PVA získáváme hydrolyzou PVAc. Polymerace vinylacetátu (VAc) nastane buď radikálovým mechanismem v alkoholu (methanolu, ethanolu) [11] sloužícím jako rozpouštědlo nebo suspenzní polymerací. Druhý způsob se využívá jen ve speciálních případech [12].

Při kontinuální průmyslové výrobě je prvním krokem radikálová polymerizace VAc, po které následuje alkalická alkoholýza PVAc. Molární hmotnost PVAc je ovlivňována nastavením vhodné doby zdržení v reaktoru, množstvím VAc, množstvím rozpouštědla, teplotou při polymerizaci a koncentrací radikálového iniciátoru. Stupeň hydrolyzy u PVA je závislý na době zdržení PVAc v reaktoru, koncentraci katalyzátoru a teplotě. PVA se stupněm hydrolyzy v rozmezí 70 až 99% je běžně dostupný [13].

1.2.3 Využití polyvinylalkoholu

Vodné roztoky

Vodného roztoku PVA se využívá jako lepidla, ochranného koloidu při výrobě polyvinylacetátu a polyvinylchloridu i stabilizátoru pro koloidní roztoky, dále jako prostředek na přípravu emulzí, šlichtovacích a apretačních materiálů, pro textilní a papírenský průmysl.

Fólie a filmy

Protože je zdravotně nezávadný, lze ho používat v potravinářském průmyslu (náhražka pektinu při výrobě ovocného želé), či ve zdravotnictví jako materiál na chirurgické nitě. Film PVA měkčeného glycerínem je vhodným nosičem pro náplasti nebo pro přípravu obvazů. Lze jej použít i na vodorozpustné obaly, separátory forem při odlévání nebo laminování a jako materiál na speciální hadice, těsnění a jiných výrobků.

Vlákna

Velmi často se využívají na výrobu speciálních technických vláken (po úpravě formaldehydem, propylalkoholem nebo jinými procesy) nebo na sítě a filtry [10].

1.2.4 Biodegradace polyvinylalkoholu

PVA je jeden z mála polymerů, který se alespoň pomalu (a do nízkého stupně) rozkládá. V suchém stavu je sice odolný vůči plísním i bakteriím, ale jeho vodné roztoky již podléhají mikrobiální degradaci [10].

Byly zjištěny rody bakterií *Acinetobacter*, *Pseudomonas* a *Flavobacterium*, které biodegradují PVA. Na základě manometrického sledování se uvádí, že bakterie *Pseudomonas sp.* a *Arthrobacter sp.* napadají pouze acetátové skupiny přítomné v proměnlivém množství v PVA [14].

Autoři [15] sledovali anaerobní rozklad PVA a dalších sedm komerčně dostupných polymerů (polyhydroxybutyrát/hydroxyvalerát, směs škrobů, termoplastický acetát celulózy, polykaprolaktan, aj.). Byly provedeny dva srovnávací anaerobní testy ve vyhnílem kalu a to podle standardních zkušebních metod ISO 11734 a ASTM D 5210-91. Rozdíl mezi metodami spočívá v pufrčním systému. U ASTM normy je to hydrogenuhličitan a u ISO média hydrogenfosforečnan. PVA měl za daných podmínek nízký stupeň degradace na

rozdíl od ostatních polymerů. Obě zkušební metody měly stejné sumární výsledky. Podle ISO proběhlo delší období po naočkování média, než došlo k biodegradaci. To způsobila pravděpodobně nízká koncentrace oxidu uhličitého, který je důležitý pro růst homoacetogenních a methanogenních mikroorganismů.

1.2.5 Modifikace polyvinylalkoholu

Modifikace (úprava) se obecně provádí za účelem změny specifických vlastností. Tyto změny mohou být fyzikální (teplotou, tlakem, použitím aditiv), mechanochemické (při nichž mechanickou cestou např. intenzivním hnětením, za podmínek a přítomnosti látek usnadňující destrukci, vzniknou reaktivní úseky polymerních řetězců, které se buď navzájem propojí, nebo zreagují s přítomným monomerem schopným polymerace) nebo chemické (chemickou reakcí účinných látek s reaktivními skupinami polymerních řetězců) [9].

PVA se za anaerobních podmínek rozkládá velmi pomalu, jak je zřejmé z [15]. Snahou zpracovatelů je tento proces urychlit. Jednou z možností realizace je právě modifikovat PVA mísením se snadno rozložitelnými biopolymery.

Zajímavou variantou je využití bílkovinného hydrolyzátu (BH) vyráběného enzymovou hydrolyzou tzv. postružin, vznikajících při plošné egalizaci chromočiněných usní, autoři [16] sledovali právě tuto modifikaci PVA s BH. Fólie byly připraveny vyfukováním a za anaerobních podmínek byla sledována rychlost rozkladu. Jako inokulum byl využit vyhnilý kal z anaerobní stabilizace přebytečného aktivovaného kalu z čistírny odpadních vod. Na základě provedených volumetrických testů methanogenní aktivity produkce bioplynu a bilance rozpuštěného uhlíku v kapalně fázi, byla potvrzena ochota těchto fólií k biologickému rozkladu. Byl také potvrzen předpoklad, že vlivem zvýšené teploty při jejich přípravě pravděpodobně dochází k částečnému zesíťování PVA přítomnou bílkovinou, neboť ekvivalentní mechanicky namíchané směsi vykazovaly vyšší procento biologické degradace.

V práci [17] autoři sledovali rozklad PVA blendů připravených mísením BH za anaerobních podmínek. Jako změkčovaadlo byl použit glycerin. Fólie byly připraveny vyfukováním a podrobeny anaerobním testům ve vodném prostředí. Jako inokulum použili vyhnilý městský aktivovaný kal. Stanovení bylo prováděno na analyzátoru Micro-Oxymax s automatickým záznamem vyhodnotit množství objemů sledovaných plynných produktů (CO_2 a CH_4) vznikajících při rozkladu za anaerobních podmínek. Vzorčky obsahující pouze

PVA vykazovaly nižší produkci bioplynu. Procento biodegradace se pohybovalo v rozmezí 3,2 – 3,7%. Fólie, která obsahovala asi 90% PVA měla až trojnásobně vyšší stupeň rozkladu, to bylo způsobeno dobře rozložitelným změkčovadlem – glycerinem. Jako další vzorek použili fólii složenou z 67% Sloviolu a 17% BH. Bylo zde dosaženo lepšího stupně biodegradace vlivem vyššího obsahu glycerinu. Zbývá polovina testovaných fólií vykazovala větší sklon k biologickému rozkladu a to hlavně fólie s obsahem BH a s nativním škrobem.

Autoři [18] se zabývali rozkladem vyfukovaných fólií vyráběných z komerčního PVA a z biopolymerů (BH, škrob a lignin) ve vodném anaerobním prostředí s inokulací vyhnílym městským kalem z anaerobní stabilizace aktivovaného kalu čistírny odpadních vod. Fólie připravené v první pokusné řadě sloužily pro srovnání biorozkladu při modifikaci směsi nativním nebo plastifikovaným škrobem, kde v tomto případě nebyl prokázán vliv plastifikace. Fólie druhé řady byly připraveny navíc s příměsí BH a ligninem. Pouze vzorky modifikované ligninem vykazovaly nižší stupeň biorozkladu, ale s ohledem na míru jeho zastoupení ve směsi není tato okolnost podstatná. Úroveň biorozkladu u všech diskutovaných fólií se lišila pouze nepatrně.

PVA a BH byly také zpracovány na vodorozpustný film, který je užívaný v zemědělství. Fólie tohoto typu byly testovány třicetidenní inkubací s vyhnílym kalem a sledován biologický rozklad opět za anaerobních podmínek. Testy methanogenní aktivity produkce bioplynu byly provedeny volumetricky. Vzorky podle obsahu BH mezi 22 – 24 hm% vykazovaly 12 – 17% rozklad [19, 20].

Slovenští autoři [21] se zabývali přípravou fólií ze směsi BH a PVA, které vykazovaly dobré vlastnosti z hlediska tepelné stability při jejich zpracování na fólie vyfukováním. Mechanické vlastnosti těchto fólií byly srovnatelné s čistým PVA a za anaerobních podmínek měly nadějně výsledky i z hlediska biologické rozložitelnosti v půdě, jak prokázala indikace vývojem oxidu uhličitého.

Další práce z téhož pracoviště [22 - 24] popisují podrobně výsledky zkoumání blendů BH/PVA ve formě vyfukovaných fólií z hlediska biologického rozkladu na základě standardních testů, opět na stejném indikačním principu.

Další práce byla věnována modifikaci plastifikovaného PVA s již popsaným BH. Vyfukovaná fólie se podrobila biodegradaci za anaerobních podmínek, kde byl prokázán kladný účinek BH na mineralizaci PVA/BH blendů [25].

BH se používá ve směsi s PVA nejenom jako plnivo z důvodů ekonomických (práškový hydrolyzát je o 50% levnější než PVA) [26], ale také jako modifikátor ke zlepšení biodegradačních vlastností, protože zvyšuje degradaci v kyselé oblasti a do určité míry překvapivě zlepšuje mechanické vlastnosti těchto směsí. Příznivě také ovlivňuje tepelnou stabilitu směsi při jejich zpracování.

Autoři práce [27] studovali vliv BH jako modifikátoru na vlastnosti PVA fólií. Do směsi PVA s glycerinem byl v množství 0 – 15 hm% přidán BH. Práce byla zaměřena na základní mechanické vlastnosti, rozpustnost roztoků a biodegradační schopnosti takto připravených vzorků. Zjistilo se, že přítomnost BH ve směsi nemá negativní vliv na mechanické vlastnosti, spíše naopak, je velmi výhodný i pro lepší rozpustnost a biorozložitelnost PVA.

1.3 Charakteristika modifikantů

1.3.1 Škrob

Škrob je polysacharid s vysokou molekulovou hmotností, vytvářený rostlinami jako zásoba energie. Škrob a jeho deriváty se používají v několika sektorech včetně výroby potravin, krmiv, papíru a lepenky. Čistěný škrob je obvykle bílý prášek. Škrob a jeho deriváty lze používat k zahušťování, lepení, želírování, barvení, bránění krystalizaci a pro slazení v potravinářském průmyslu. Vyrábějí se fyzikálně nebo chemicky ošetřené nebo modifikované škroby, aby se zlepšily některé specifické funkční vlastnosti.

1.3.2 Xanthan potravinářský

Je polysacharid s vysokou molekulovou hmotností, který se vyrábí pomocí fermentace sacharidů kulturou *Xanthomonas campestris*. Produkt se vyčistí alkoholem, vysuší a roze-mele. Používá se např. jako přídatná látka do potravin (zahušťovadlo a stabilizátor E 415).

1.3.3 Gellan gum

Je polysacharid, který je komerčně vyráběn aerobním kvašením z mikroorganismů *Sphingomonas elodea* (dříve nazývaný *Pseudomonas elodea*), je zcela biologicky rozložitelný a široce využíván v potravinářském průmyslu (zahušťovadlo a stabilizátor emulzí E 418), protože vytváří průhledné gely, které jsou odolné vůči teplu a kyselinám na rozdíl od jiných polysacharidových gelů [28].

2. ZHODNOCENÍ LITERÁRNÍHO PŘEHLEDU

Předcházející část diplomové práce popisuje problematiku anaerobního rozkladu látek obecně. Hlavní pozornost byla věnována konkrétnímu substrátu – čistému PVA, přípravným fóliím, jejich vlastnostem a přípravě. Z dostupných literárních pramenů vyplývá, že jen malá část studií se zabývá problematikou zkoumání biorozložitelnosti PVA za anaerobních podmínek. Z uvedených dat lze vyvodit tyto závěry:

- Optimální podmínky anaerobního rozkladu jsou: konstantní teplota v průběhu pokusu $35 \pm 1^\circ\text{C}$ (pro mezofilní podmínky), pH pohybující se kolem hodnoty 7, vhodný poměr inokula a substrátu tak, aby TOC na vstupu v našem případě byl cca 20mg a striktně bezkyslíkaté prostředí.
- Sledování produkce bioplynu jako indikátoru anaerobní degradace patří mezi velmi spolehlivé a zároveň nejjednodušší možnosti.
- PVA je za biologicky těžce odbouratelný polymer, zejména za anaerobních podmínek. K jeho rozkladu dochází ve zvýšené míře v přítomnosti adaptované mikrobiální kultury.

Cílem diplomové práce je studium zaměřené na blendy PVA modifikovaného vybranými polysacharidy, zejména s ohledem na jejich biologickou rozložitelnost v anaerobním prostředí. K tomuto účelu byl využíván analyzátor Micro-Oxymax fy Columbus s automatickým záznamem vyloučeného bioplynu.

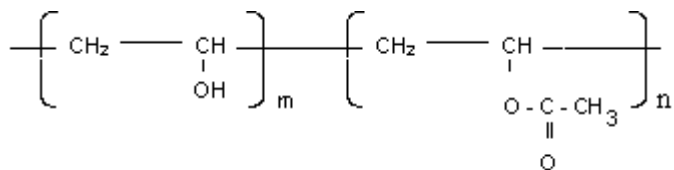
II. PRAKTICKÁ ČÁST

3. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY

3.1 Chemikálie

Použité chemikálie byly vyrobeny a distribuovány firmou Lachema a.s., Brno

KH_2PO_4	dihydrogenfosforečnan draselný
K_2HPO_4	hydrogenfosforečnan draselný
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	dodekahydrát hydrogenfosforečnanu draselného
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	síran amonný
CaCl_2	chlorid vápenatý
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	hexahydrát chloridu železitého
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu hořečnatého
H_3BO_3	kyselina boritá
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu železnatého
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu zinečnatého
$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	tetrahydrát síranu manganatého
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	pentahydrát síranu měďnatého
$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu kobaltnatého
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	tetrahydrát molybdenanu amonného
SnCl_2	chlorid cínatý
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	kyselina α -aminoizokapronová (L-leucin)
CH_3COOH	kyselina octová
NaOH	hydroxid sodný
$\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	tri - keton - hydrindenhydrát (ninhydrin)
CH_3COONa	octan sodný
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	glycerin
NH_4Cl	chlorid amonný



PVA	Mowiol 5-88, dodavatel Slovenská Technická Univerzita, Bratislava.
Xanthan potravinářský	dodavatel Slovenská Technická Univerzita, Bratislava.
Gellan gum	dodavatel Slovenská Technická Univerzita, Bratislava.

3.2 Biologický materiál

Pro inokulaci byl používán částečně vyhnílý aktivovaný kal z anaerobní stabilizace čistírny odpadních vod Zlín – Malenovice. Před použitím byl kal zbaven hrubých nečistot, odstředěn na odstředivce při 3000 G, po dobu 10 minut a při teplotě 15 °C. Anaerobní kal byl ředěn minerálním médiem na požadovanou koncentraci sušiny kalu.

3.3 Minerální médium

Minerální médium bylo připraveno podle předpisu ÚTŽPCH vycházejícího z norem ASTM D 5210-91 a ISO 11734 pro testování biodegradability za anaerobních podmínek. Množství následujících zásobních roztoků je použito na 1 litr minerálního média a doplněno destilovanou vodou na objem 1 litru:

40 ml fosfátového pufru:	8,5 g/l KH ₂ PO ₄
	21,75 g/l K ₂ HPO ₄
	44,7 g/l Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O
50 ml (NH ₄) ₂ SO ₄	10 g/l
1 ml CaCl ₂	27,5 g/l
1 ml FeCl ₃ · 6 H ₂ O	0,25 g/l
1 ml MgSO ₄ · 7 H ₂ O	22,5 g/l

1 ml roztoku stopových prvků:	0,75 g/l H ₃ BO ₃
	3 g/l FeSO ₄ · 7 H ₂ O
	0,1 g/l ZnSO ₄ · 7 H ₂ O
	0,5 g/l MnSO ₄ · 4 H ₂ O
	0,05 g/l CuSO ₄ · 5 H ₂ O
	0,1813 g/l CoSO ₄ · 7 H ₂ O
	0,05 g/l (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4 H ₂ O
	1,7 g/l NH ₄ Cl

3.4 Testované vzorky

Jako modelová látka pro ověření správné činnosti použitého inokula i přístroje byl použit snadno rozložitelný octan sodný (dále jen NaAc), který byl dávkován u všech pokusů ve formě roztoku. Jak NaAc tak i ostatní vzorky byly dávkovány tak, aby obsah organického uhlíku v testované baňce (ve 100 ml kapalné fáze) byl cca 20mg. Obsah uhlíku před i po každém pokusu byl měřen na analyzátoru uhlíku. Výsledky jsou uvedeny v kap. 4. 1 (série I).

Testované modifikované PVA fólie se vyrábějí smícháním všech komponent na dvojzávitovým extrudéru LABtech při teplotním profilu 120/ 130/ 140/ 150/ 160/ 170/ 180/ 190/ 160/ 150 °C, rychlost otáček 300 ot/min. Složení fólií je uvedeno v následujících tabulkách.

Tab. 1. Složení testovaných vzorků Série II

Vzorek	Škrob [hm%]	PVA [hm%]	Glycerol [hm%]	Typ škrobu
N/17/15	21	61,6	17,4	M 100
N/17/17	42	35,2	22,8	M 100
N/21/23	21	61,6	17,4	WAXY
N/21/25	42	35,2	22,8	WAXY
N/27/31	42	32,8	25,2	WAXY
N/29/35*	42	32,8	25,2	WAXY

PVA - použitý typ polymeru Mowiol 5-88.

M 100 - přírodní kukuřičný škrob.

WAXY - z geneticky upravených rostlin, z nichž byl vyextrahován škrob (má odlišnou strukturu).

* vzorek byl na rozdíl od ostatních připraven nikoliv dvoustupňovou homogenizací s glycerolem, ale tzv. „dry blend“ tj. jednostupňovým smícháním všech složek.

Tab. 2. Složení testovaných vzorků Série III

Vzorek	Gellan [hm%]	Xanthan [hm%]	Glycerol [hm%]	PVA [hm%]
N/68/107	10,5	-	14,7	74,8
N/68/108	21	-	17,4	61,6
N/68/109	42	-	25,2	32,8
N/68/110	-	10,5	14,7	74,8
N/68/111	-	21	17,4	61,6
N/68/112	-	42	25,2	32,8

Jednotlivé složky (PVA, xanthan, gellan) a mechanické směsi byly dávkovány ve formě granulátů tak, aby množství uhlíku v testovacích baňkách bylo cca 20mg. Přesné koncentrace uhlíku jsou uvedeny u konkrétních sérií pokusů.

3.5 Přístroje a zařízení

Analyzátor Micro – Oxymax fy Columbus, Columbus, Ohio, USA

Elektromagnetická míchačka Variomag telemodul 40S, H+P

Labortechnik GmbH, SRN

Termostat MLW, typ U2C, SRN

Analytické váhy KERN 770, SRN

pH metr OP 208, Maďarsko

Sušárna Chirana, ČR

Analyzátor celkového organického uhlíku TOC – 5000 A, Shimadzu Corp., Austrálie

Chlazená centrifuga MR23i, Jouan, Francie

Vibrační viskozimetr, SV-10/SV-100, Helado CZ, Hradec Králové, ČR

Běžné laboratorní sklo a vybavení

3.6 Metody stanovení

3.6.1 Stanovení anaerobního rozkladu

Anaerobní kal byl nejprve odstředován (kap. 3. 2), poté pomocí minerálního média ředěn na požadovaný obsah sušiny a probubláván dusíkem cca 20 min. Takto připraveným kalem byly plněny testovací baňky, do kterých byl přidán testovaný vzorek (kap. 3. 4). Naplněná baňka byla probublávána dusíkem cca 2 min, rychle uzavřena a připojena k měřicímu přístroji. Baňky byly umístěny na elektromagnetická míchadla ponořené do vodní lázně o stálé teplotě 35°C a míchány rychlostí 300 ot/min.

Plynné produkty vznikající při anaerobním rozkladu testovaných vzorků byly analyzovány na obsah CH₄ a CO₂ pomocí přístroje Micro-Oxymax fy Columbus, s detekcí na principu jednopaprskového infračerveného detektoru.

Tento přístroj je schopen vyhodnotit množství objemů sledovaných plyných produktů (CO₂ a CH₄) vznikajících při rozkladu za anaerobních podmínek. Vzorky byly dávkovány do baněk spolu s vhodně upravenou suspenzí anaerobního kalu (inokulum). Vznikající plyny jsou periodicky (ve zvolených časových intervalech) cirkulovány přes chladič a sušící věž do plyných senzorů, kde jsou následně stanoveny jejich přesné koncentrace a vypočítány přesné objemy. Naměřená data jsou převedena do počítače, kde jsou dále zpracovávány. Baňky jsou během pokusu umístěny ve vodní lázni, která je temperována na teplotu požadovanou při pokusu (v našem případě na 35°C) [29].

3.6.2 Stanovení sušiny kalu

10 ml anaerobního kalu bylo vakuově zfiltrováno přes filtrační papír červené pásky, který byl vysušen při teplotě 105°C do konstantní hodnoty a po vychlazení v exsikátoru zvážen. Koncentrace sušiny kalu byla vyjádřena v g/l.

3.6.3 Stanovení ztráty žiháním

10 ml anaerobního kalu bylo nadávkováno do žihacích kelímků. Nejprve byl kapalný podíl odsušen v sušárně horkým vzduchem při teplotě 105°C. Po zvážení se sušina žihala v peci při teplotě 550°C po dobu 2 hodin a poté byl žihací kelímek zchlazen v exsikátoru. Po dosažení konstantní hodnoty byl zvážen. Výsledný obsah popelovin kalu byl vyjádřen v (%).

3.6.4 Stanovení rozpuštěného uhlíku

Stanovení rozpuštěného uhlíku u testovaných vzorků bylo realizováno pomocí uvedené analyzátoru uhlíku.

Princip stanovení celkového uhlíku (TC) spočívá v oxidaci veškerého uhlíku ve vzorku ve spalovací trubici při 670°C s oxidem kobaltnato-kobaltitým v proudu kyslíku. Vzniklý CO₂ je veden do detektoru pracujícím v infračervené oblasti spektra. Signál, vzniklý absorpcí příslušné vlnové délky se registruje jako pík a je přímo úměrný koncentraci TC ve vzorku.

Při stanovení anorganického uhlíku (IC) je vzorek nastříknut v proudu kyslíku na inertní nosič s kyselinou fosforečnou, kde dochází k vytěsnění oxidu uhličitého. Analytická koncovka je shodná jako u stanovení celkového uhlíku.

Z rozdílu obou stanovení se vypočte organický uhlík (TOC).

3.6.5 Stanovení limitních viskozitních čísel

Měření viskozity roztoků bylo prováděno na vibračním viskozimetru SV-10/SV-100. Tento viskozimetr měří viskozitu zjištěním hodnoty budícího elektrického proudu potřebného pro kmitání dvou snímacích částí při konstantní frekvenci 30Hz a amplitudě nižší než 1mm. Tato metoda umožňuje vysokou přesnost a široký rozsah měření.

Viskozimetrie slouží ke stanovení molekulových hmotností a je také důležitým zdrojem informací o chování makromolekul v roztocích, o interakci polymer - polymer a polymer – rozpouštědlo. Výhodou je jednoduchost, rychlost, přesnost provedení a nenáročnost na zařízení.

Při viskozitních měřeních zředěných roztoků nesledujeme absolutní hodnoty viskozit, ale hledáme příspěvek samotných makromolekul ke zvýšení viskozity a zjišťujeme relativní viskozitu.

3.7 Zpracování výsledků

3.7.1 Stupeň anaerobního rozkladu

Celková hmotnost metabolizovaného uhlíku daného vzorku odpovídá (po odečtení slepého pokusu) množství anorganického uhlíku ve vodné fázi a množství uhlíku v daném objemu vytvořeného bioplynu. Rozdíl celkové biodegradace je dán:

$$D_t = \frac{m_t}{m_v} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1)$$

kde:

D_t - celková biodegradace vyjádřená v procentech [%]

m_t - celkový metabolizovaný uhlík [mg] (bioplyn + IC v roztoku na výstupu)

m_v - organický uhlík v testovaném vzorku [mg]

3.7.2 Přepočet objemu plynu na hmotnost

Výpočet se provádí pomocí stavové rovnice plynu, a to:

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad (2)$$

kde:

p - tlak na konci pokusu [101,325 kPa]

V - objem plynu na konci pokusu [ml]

m - hmotnost [mg]

M - molární hmotnost uhlíku [12 g/mol]

R - molární plynová konstanta [8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹]

T - teplota lázně na konci pokusu [303,15 K]

3.7.3 Směrodatná odchylka

K výpočtu byl využit vztah:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

kde:

n - počet naměřených hodnot

x_i - výsledná hodnota i -tého měření

\bar{x} - aritmetický průměr naměřených hodnot

3.7.4 Stanovení limitních viskozitních čísel

Relativní viskozita je dána vztahem:

$$\eta_r = \frac{\eta_{\otimes}}{\eta_{H_2O}} \quad (4)$$

kde:

η_r - relativní viskozita

η_{H_2O} - viskozita vody

η_{\otimes} - viskozita roztoku

Specifická viskozita je dána vztahem:

$$\eta_{spec} = \eta_r - 1 \quad (5)$$

Limitní viskozitní číslo (LVČ) nebo též vnitřní viskozita $[\eta]$ je definována vztahem:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{spec}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad [dl/g] \quad (6)$$

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

V této části diplomové práce jsou soustředěny výsledky jednotlivých pokusů. Jednotlivá měření jsou rozdělena do sérií z důvodů přehlednosti a návaznosti jednotlivých kroků měření. Úvodní série je věnována testování aparatury pro sledování anaerobních rozkladů, následující série se již týkají anaerobního rozkladu PVA blendů s příslušnými biopolymery. Výsledky jsou seřazeny tabelárně a graficky a jsou diskutovány v jednotlivých sériích.

4.1 Série Ia

Ověření správnosti chodu aparatury a podmínek pokusu pro sledování produkce bioplynu byla provedena tato základní série. Jako modelový substrát byl vybrán octan sodný (NaAc), který poskytuje spolehlivou informaci o methanogenní aktivitě inokula. Nasazení testu a další sledování průběhu vývoje bioplynu probíhalo ve shodě s dále popisovanými sériemi. Výjimkou byla jen kratší doba pokusu, která odpovídala relativně rychlému odbourávání NaAc.

Pokus probíhal v období 10. 4. 2007 – 18. 4. 2007 tj. 8 dní (179 hodin).

Inokulum

Byl použit surový anaerobní kal z ČOV Zlín – Malenovice, sušina kalu činila 35,3 g/l, ztráta žiháním 50,6%. Kal byl 1 den umístěn v temperovaném boxu při 35°C. Těsně před nasazením byl odstředěn při 3000 G po dobu 10 min a teplotě 15 °C pro odstranění rozpuštěných látek, které by mohly zkreslit výsledek měření zvýšeným obsahem rozpuštěného organického i anorganického uhlíku.

Počáteční podmínky

- sušina kalu 5,3 g/l
- ztráta žiháním 32,4%
- teplota 35 °C
- pH ~ 7,1
- redox-potenciál -20,3 mV

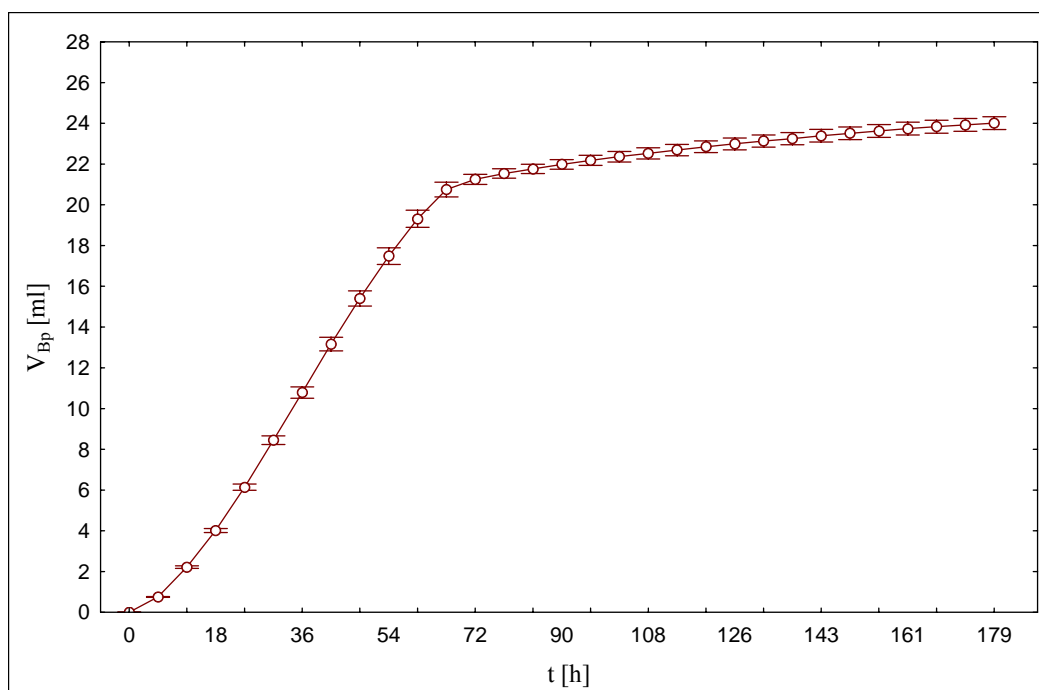
Navážka vzorku byla dána do 50 ml odměrné baňky a doplněna po rysku destilovanou vodou. Z této 50 ml odměrné baňky bylo poté dávkováno 5 ml roztoku do testovacích lahví (na 100 ml reakční baňku) tak, aby obsah organického uhlíku v testované baňce byl cca 20 mg, organický podíl sušiny kalu byl 1,7 g/l.

Jako objektivní měřítko přesnosti metody stanovení anaerobního rozkladu a tedy její reprodukovatelnosti byla použita směrodatná odchylka \underline{s} (kap. 3.7.3), která je vyjadřována v jednotkách příslušného statistického souboru.

Tab. 3. Vstupní a výstupní hodnoty TOC a IC a množství transformovaného uhlíku po 179 hodinách anaerobního rozkladu při 35°C

Vzorek	TOC vstup [mg]	IC výstup [mg]	C v plynné fázi		D _t [%]
			C _{CH₄} [mg]	C _{CO₂} [mg]	
1. NaAc	19,00	4,75	8,86	3,58	90,5
2. NaAc	19,00	5,53	9,49	3,40	97,0
3. NaAc	19,00	5,30	9,37	3,45	95,4
4. NaAc	19,00	5,38	9,87	3,39	98,1

Pro výpočet celkového rozkladu byly jako vstupní hodnoty TOC použity hodnoty stanovené dle skutečných navážek, čili ve všech případech 19mg TOC na baňku.



Obr. 3: Časový průběh celkové produkce bioplynu NaAc

Obr. 3 znázorňuje celkovou produkci bioplynu v přítomnosti NaAc v závislosti na době pokusu. Každý bod je charakterizován směrodatnou odchylkou $\pm 0,5$ ml. Z křivky je patrné, že NaAc byl odbourán po 76 hodinách. Z tab. 3 vyplívá výsledný stupeň rozkladu $D_t = 95,2\%$. Rozklad substrátu vzhledem k jeho rozložitelnosti byl bez logové fáze. Z obr. 3 je patrný „drift“ produkce bioplynu, který je pravděpodobně způsoben uvolňováním CO_2

z kapalně fáze vlivem principu měření na daném analyzátoru. Měřením redox-potenciálu po skončení pokusu přešla jeho hodnota do kladné oblasti (+ 25 mV). Tato skutečnost mohla mít vliv na průběh anaerobního rozkladu, který mohl přecházet do oxických podmínek. Proto byla provedena další shodná série Ib.

4.2 Série Ib

K ověření správnosti chodu aparatury a podmínek pokusu pro sledování produkce bioplynu byla využita i tato série, opět s NaAc, z již uvedených důvodů. Tato série se lišila od série Ia proplachem testovacích lahví dusíkem v určitých intervalech v průběhu pokusu. Důvodem bylo potlačení podmínek, které se objevili v závěru série Ia.

Pokus probíhal v období 19. 4. 2007 – 25. 4. 2007 tj. 6 dní (144 hodin).

Inokulum

Byl použit anaerobní kal z ČOV Zlín – Malenovice, sušina surového kalu činila 35,3 g/l, ztráta žiháním 50,6%. Kal byl 10 dní umístěn v temperovaném boxu při 35°C. Těsně před nasazením byl odstředěn při 3000 G po dobu 10 min a teplotě 15 °C pro odstranění rozpuštěných látek, které by mohly zkreslit výsledek měření (viz. kap. 4.1).

Počáteční podmínky

- sušina kalu 5,3 g/l
- ztráta žiháním 32,4%
- teplota 35 °C
- pH ~ 7,1
- redox-potenciál -57,8 mV

Navážka vzorku byla dána do 50 ml odměrné baňky a doplněna po rysku destilovanou vodou. Z této 50 ml odměrné baňky bylo poté dávkováno 5 ml roztoku do testovacích lahví (na 100 ml reakční baňku) tak, aby obsah organického uhlíku v testované baňce byl cca 20mg, organický podíl sušiny kalu byl 1,7 g/l.

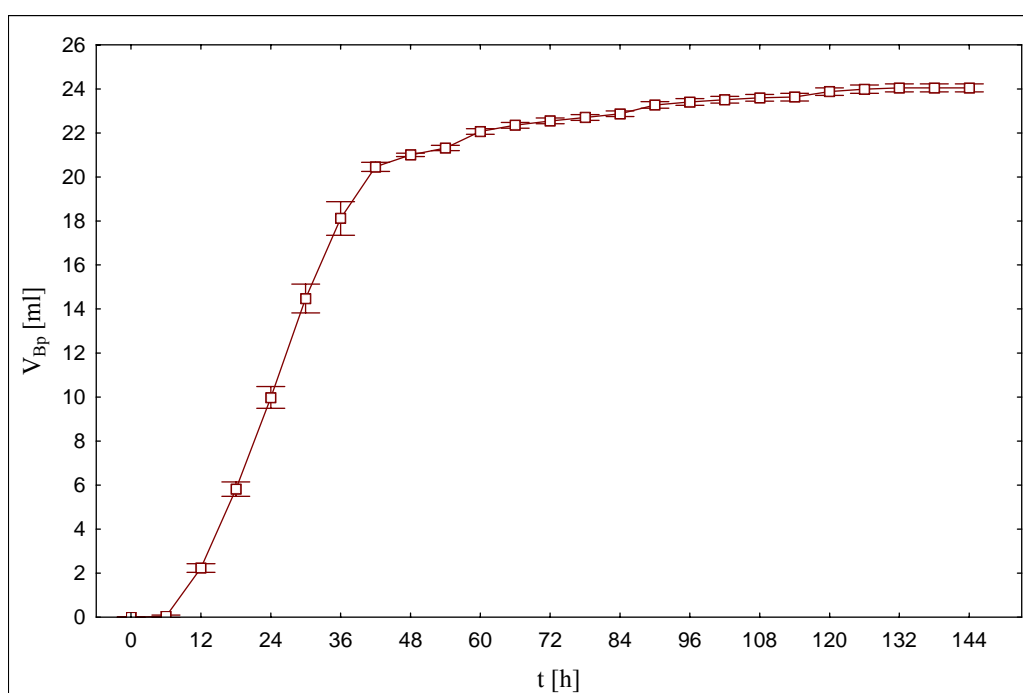
Opět byla vypočítána směrodatná odchylka \underline{s} (kap. 3.7.4) vyjádřená v jednotkách příslušného statistického souboru.

Tab. 4. Vstupní a výstupní hodnoty TOC a IC a množství transformovaného uhlíku po 144 hodinách anaerobního rozkladu při 35°C

Vzorek	TOC vstup [mg]	IC výstup [mg]	C v plynné fázi		D _t [%]
			C _{CH₄} [mg]	C _{CO₂} [mg]	
1. NaAc	19,00	5,66	9,29	3,76	98,5
2. NaAc	19,00	5,44	9,50	3,22	95,6
3. NaAc	19,00	5,26	9,47	3,38	95,3
4. NaAc	19,00	5,84	1,52	8,78	84,9*

* hodnota ze souboru vyřazena, dle produkce CH₄ zřejmě došlo k netěsnostem.

Pro výpočet celkového rozkladu byly jako vstupní hodnoty TOC použity hodnoty stanovené dle skutečných navážek, čili ve všech případech 19mg TOC na baňku.



Obr. 4: Časový průběh celkové produkce bioplynu NaAc

Obr. 4 znázorňuje celkovou produkci bioplynu v přítomnosti NaAc v závislosti na době pokusu. Každý bod je charakterizován směrodatnou odchylkou $\pm 0,3$ ml. Z diskutované křivky je patrné, že NaAc byl prakticky odbourán po 70 hodinách a probíhal 144 hodin. Výsledný průměrný stupeň rozkladu (tab. 4) je 96,5%, což je v souladu s hodnotou uvedenou v sérii Ia. Byla zaznamenána kratší logová fáze, ale počáteční rychlost rozkladu byla vyšší a doba dosažení maximálního stupně rozkladu byla srovnatelná se sérií Ia.

Oba pokusy prokázaly dobrou schopnost použité anaerobní biomasy tento jednoduchý a vhodný substrát rozkládat. Inokulum použité v sérii Ib bylo ze stejného odběru surového kalu, pouze byl delší dobu uchován (10 dnů) v laboratoři při 35°C.

4.3 Série II

Anaerobnímu rozkladu byly podrobeny vzorky PVA modifikované škrobem (tab. I) a změkčovadlem glycerolu. V testovací aparatuře bylo k dispozici 30 míst, jejich obsazení bylo následující: 3x tzv. slepý pokus (baňky s kalem bez substrátu), 3x octan sodný, který sloužil jako modelová látka, vzorky: 3x N/17/15, 3x N/17/17, 3x N/21/23, 3x N/21/25, 3x N/27/31, 3x N/29/35, 3x Mowiol 5-88 a 3x škrob WAXY. Všechny testované vzorky byly dávkovány ve formě granulátů, pouze poslední z uvedených se lišil podmínkami přípravy [30].

Pokus probíhal v období 4. 10. 2006 – 6. 11. 2006 tj. 34 dní (816 hodin).

Inokulum

Byl použit surový anaerobní kal popsáný v sérii I, sušina kalu činila 51,1 g/l, ztráta žíháním 39,3 %. Kal byl 6 dní umístěn v temperovaném boxu při 35°C. Těsně před nasazením byl odstředěn při 3000 G po dobu 10 min a teplotě 15 °C pro odstranění rozpuštěných látek, které by mohly zvyšovat produkci bioplynu jak u slepého pokusu, tak i u vlastních vzorků.

Počáteční podmínky

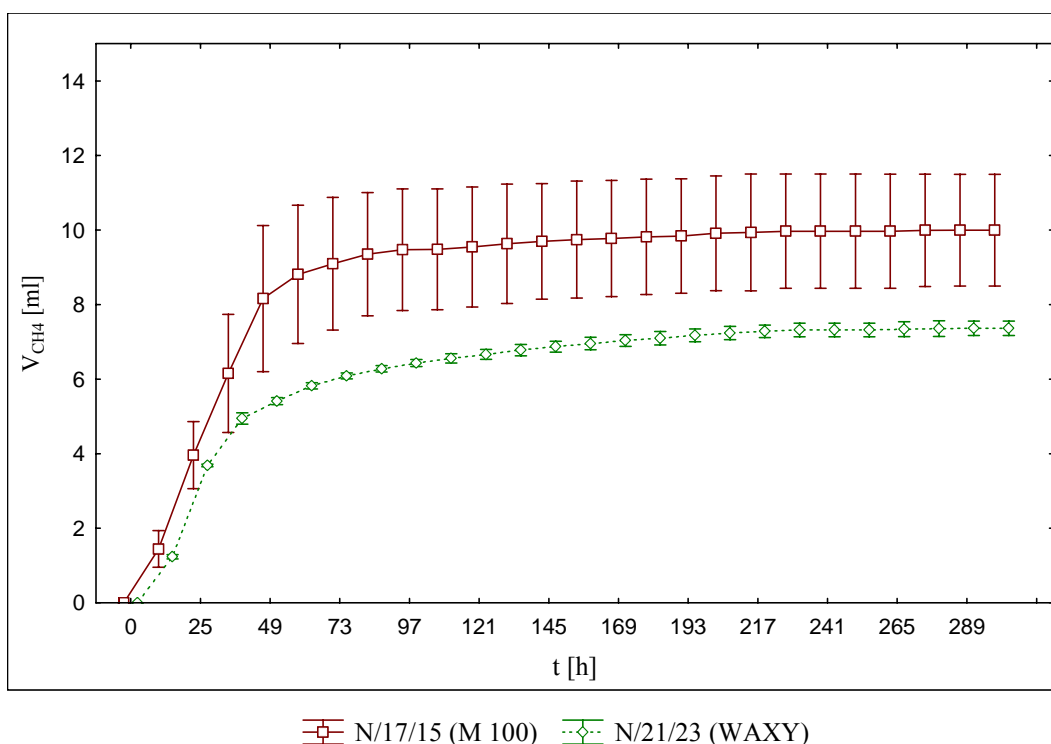
- sušina kalu 4,9 g/l
- ztráta žíháním 42,6 %
- teplota 35 °C
- pH ~ 7
- redox-potenciál -74 mV

Aby bylo možno stanovit hodnoty rozpuštěného uhlíku (TOC, TC) na vstupu i výstupu pomocí analyzátoru celkového uhlíku Shimadzu TOC – 5000 A, byl pevný podíl kalové suspenze opět odstředěn pomocí centrifugace při 20 000 G po dobu 10 minut a při teplotě 15°C. Organický podíl sušiny kalu byl 2,1 g/l. Bilance uhlíku je uvedena v tab. 5.

Tab. 5. Vstupní a výstupní hodnoty TOC a IC a množství transformovaného uhlíku po 302 hodinách anaerobního rozkladu při 35°C

Vzorek	TOC vstup [mg]	IC výstup [mg]	C v plynné fázi		D _t [%]
			C _{CH₄} [mg]	C _{CO₂} [mg]	
NaAc	20,15	5,13	8,91	4,22	90,6
N/17/15	20,75	0,59	5,30	4,97	52,3
N/17/17	20,66	0,87	6,3	6,06	64,0
N/21/23	20,58	1,02	3,89	3,79	42,3
N/21/25	21,31	0,81	6,13	6,04	60,9
N/27/31	21,74	0,84	6,08	6,21	60,4
N/29/35	21,08	0,52	6,15	6,14	60,7
Mowiol 5-88	20,63	0,07	0,73	0,54	6,5
Škrob WAXY	20,11	0,57	8,08	8,33	84,5

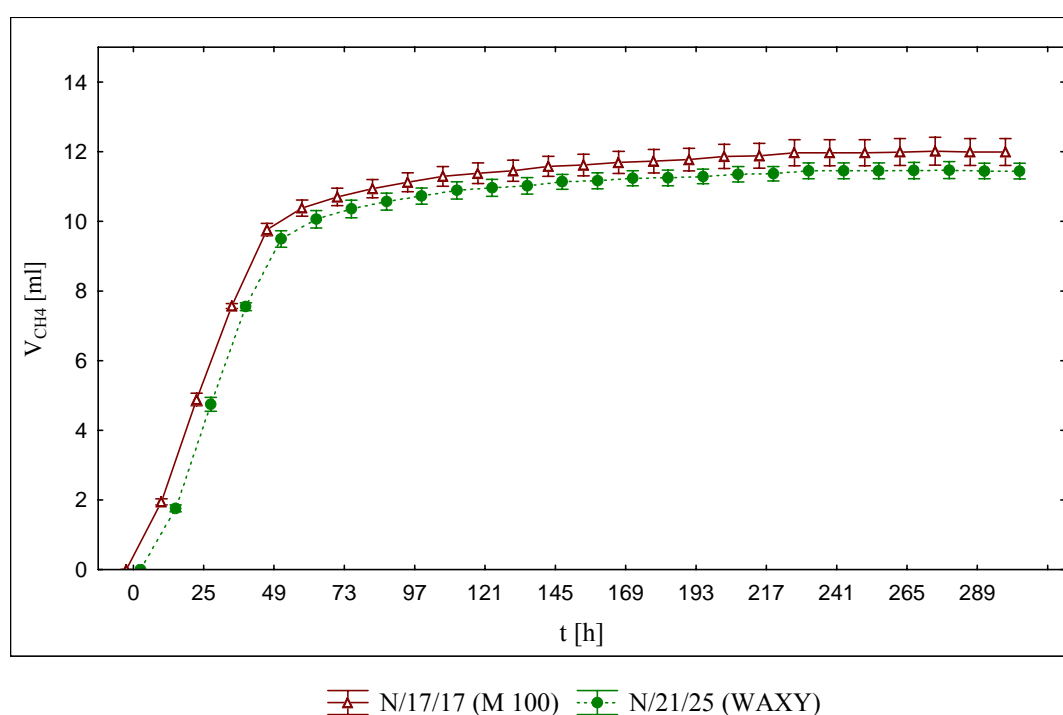
Pro výpočet celkového rozkladu byly jako vstupní hodnoty TOC použity hodnoty stanovené dle skutečných navážek, čili ve všech případech cca 20 ± 2 mg TOC na baňku.



Obr. 5: Časový průběh celkové produkce methanu PVA modifikovaného škrobem

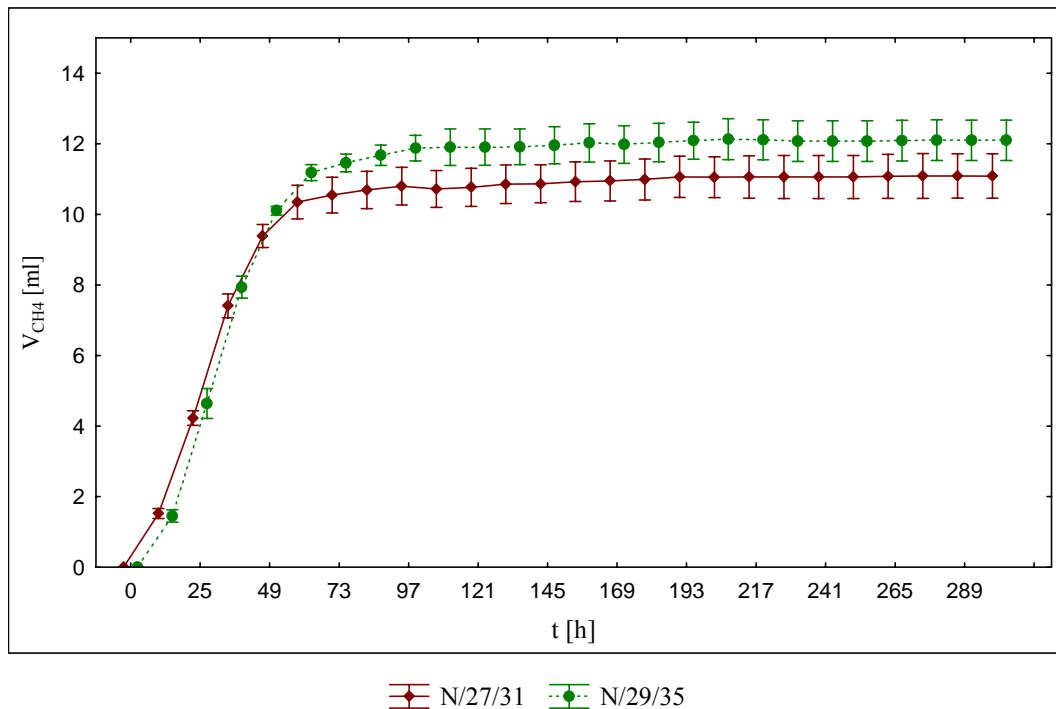
Na obr. 5 - 8 jsou uvedeny časové průběhy produkce bioplynu u vzorků PVA modifikovaných v různém množství kukuřičným škrobem dvojího původu (M 100 – přírodní a WAXY – z geneticky upravených rostlin).

Obr. 5 znázorňuje zmíněný průběh pro stejné složení granulátu, pouze s rozdílným původem škrobu. WAXY škrob evidentně vykazoval nižší produkci bioplynu se směrodatnou odchylkou $\pm 0,1$ ml, což se projevilo v rozdílné hodnotě D_t (42,3% vs. 52,3%) vůči M 100.



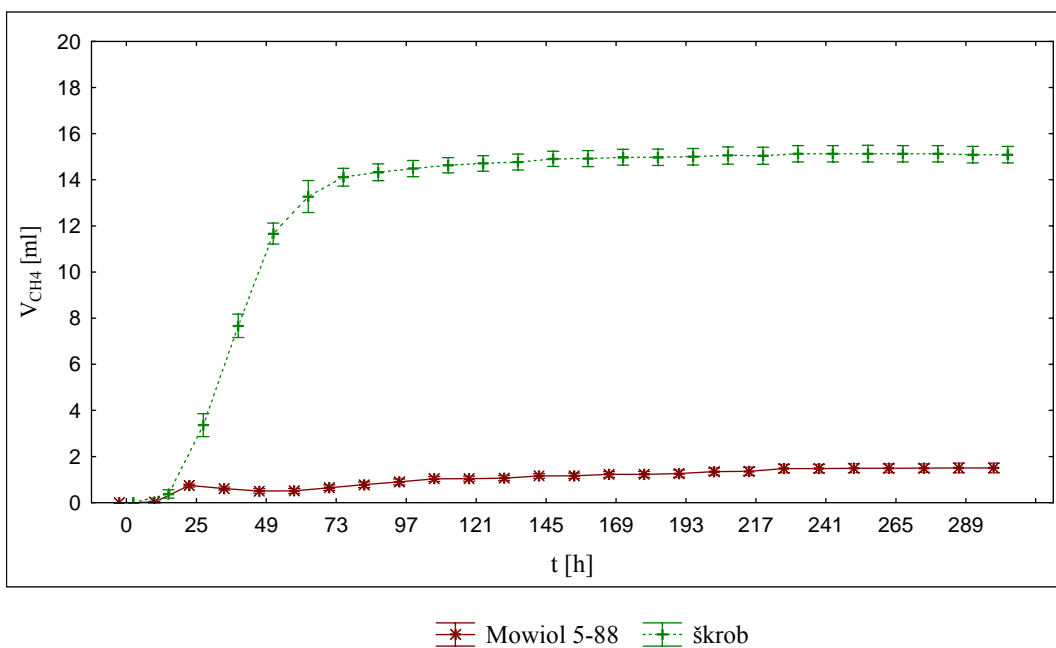
Obr. 6: Časový průběh celkové produkce methanu PVA modifikovaného škrobem

Vzorky s dvojnásobným množstvím škrobu (42%) měly pro oba typy škrobu shodný průběh (obr. 6). Hodnoty rozkladu D_t byly samozřejmě vyšší než v případě předešlé dvojice a byly v rozmezí 61 – 65% se směrodatnou odchylkou 0,7 vs. 0,1%. Tento přírůstek D_t je v přímé souvislosti s obsahem škrobu. Samotný PVA (obr. 8 a 10, tab. 5) se rozkládá ve srovnatelném časovém období jen z desetiny této hodnoty. Naopak škrob WAXY (obr. 10, tab. 5) je v rozkladu na srovnatelné úrovni s NaAc.



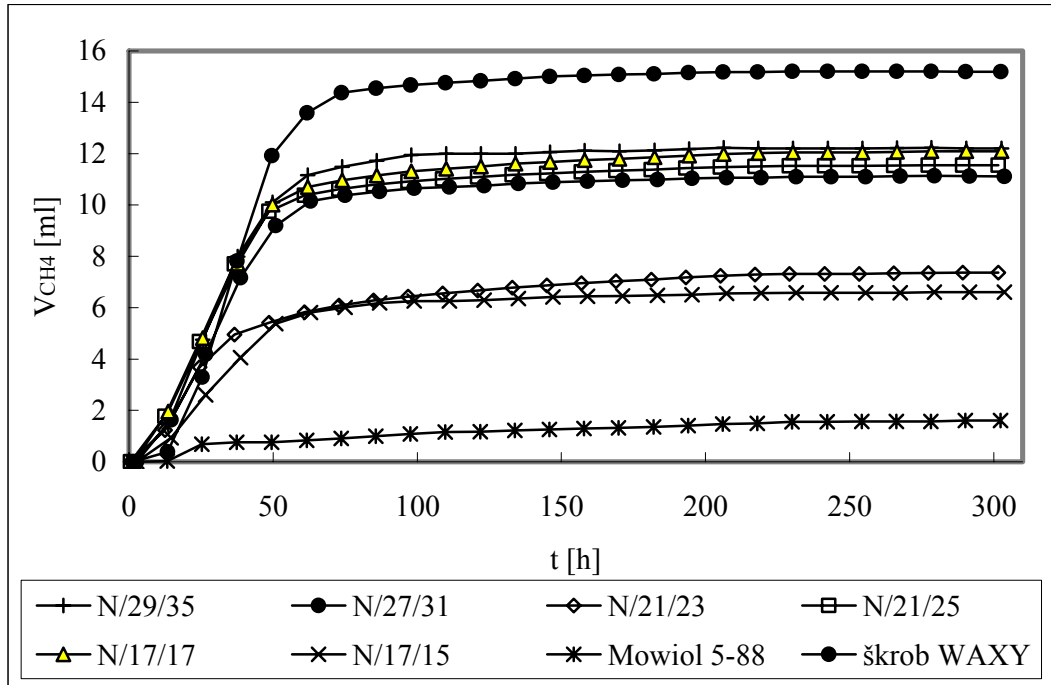
Obr. 7: Časový průběh celkové produkce methanu PVA modifikovaného škrobem

Poslední srovnatelnou dvojicí (obr. 7) byl WAXY škrob přidávaný do směsi v jiném technologickém režimu [30]. Zde rozklad dle vývoje bioplynu vyzněl poněkud lépe ve prospěch postupu „dry blend“. V celkové bilanci uhlíku, tedy hodnotě D_t se to ale neprojevílo (shodně $\sim 60,5\%$).

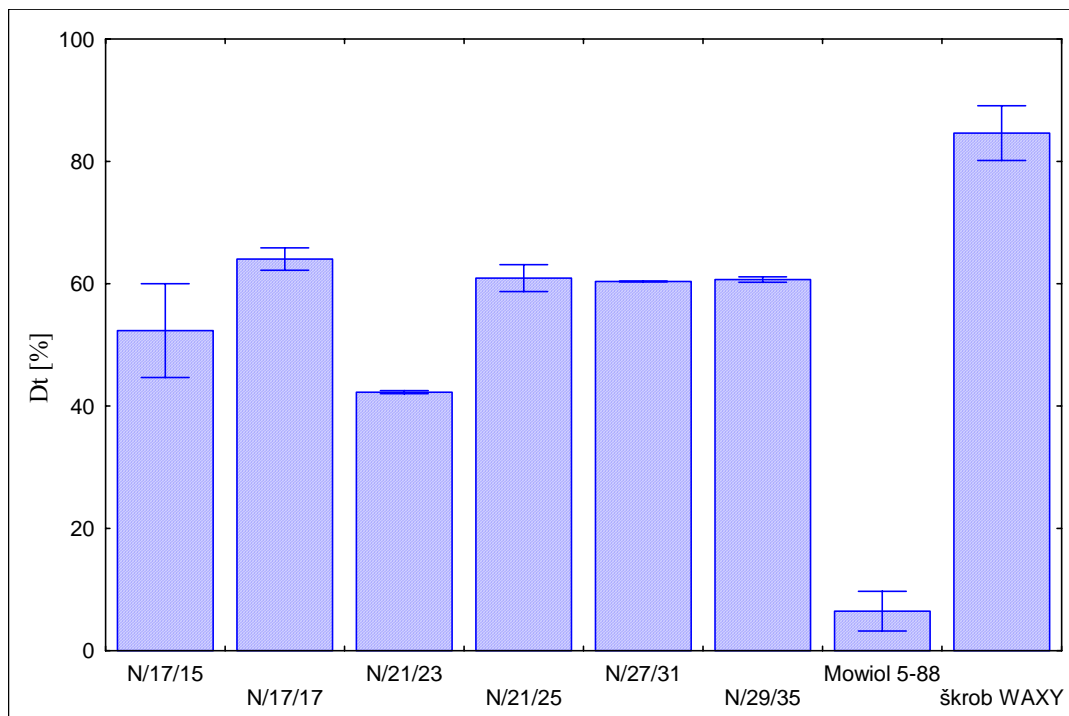


Obr. 8: Časový průběh celkové produkce methanu u jednotlivých složek

Na obr. 8 jsou pro ilustraci časové průběhy vývoje methanu pro čisté složky a na obr. 9 pak souhrnně pro všechny měřené vzorky.



Obr. 9: Časový průběh celkové produkce methanu PVA modifikovaného škrobem



Obr. 10: Hodnoty celkové biodegradace PVA modifikovaného škrobem

Hodnoty D_t uvedené v tab. 5 jsou pro všechny měřené vzorky graficky znázorněny v obr. 10. Tento sloupcový graf přehledně (s ohledem na variabilitu hodnot \underline{g} od 0,4 do 6%) ukazuje srovnatelnost D_t hodnot. Je z něj zřejmé, že množství škrobu (prakticky bez ohledu na jeho typ) je rozhodujícím faktorem určujícím tuto veličinu. Ačkoliv množství glycerolu kolísalo mezi 17,4 – 25,2%, nemělo to podstatný vliv. Tento substrát (viz. série III) se rozkládá na úrovni škrobu, gellanu a xanthanu a tedy jejich kladný vliv na biorozložitelnost se vlastně sčítá. „Brzdící“ složkou je samozřejmě PVA vzhledem ke své malé ochotě biologickému rozkladu. Po skončení pokusu byla opět ověřena hodnota redoxpotenciál (~ -40 mV).

Co se týká mechanických vlastností [30] tj. pevnost v tahu a prodloužení při přetrhnutí lze konstatovat, že s rostoucím obsahem škrobu tyto hodnoty (zejména prodloužení při přetrhnutí) poměrně prudce klesají.

4.4 Série III

V této sérii byly anaerobnímu rozkladu podrobeny vzorky PVA modifikované polysacharidy - gellanem a xanthanem (tab. 2), opět ze změkčovadlem glycerolem. V testovací aparatuře bylo k dispozici 30 míst, jejich obsazení bylo následující: 3x tzv. slepý pokus (baňky s kalem bez substrátu), 3x octan sodný, který sloužil jako modelová látka, vzorky: 3x N/68/107, 3x N/68/108, 3x N/68/109, 3x N/68/110, 2x N/68/111, 2x N/29/35, 2x Mowiol 5 – 88, 2x xanthan, 2x gellan a 2x glycerol. Všechny testované vzorky byly dávkovány ve formě granulátů.

Pokus probíhal v období 2. 3. 2007 – 23. 3. 2007 tj. 22 dní (528 hodin).

Inokulum

Byl použit anaerobní kal z ČOV Zlín – Malenovice, sušina surového kalu činila 32,6 g/l při ztrátě žiháním 50,3 %. Kal byl 5 dní umístěn v temperovaném boxu při 35°C. Těsně před nasazením byl odstředěn při 3000 G po dobu 10 min a teplotě 15 °C pro odstranění rozpuštěného uhlíku.

Počáteční podmínky

- sušina 5,3 g/l
- ztráta žiháním 33,2 %

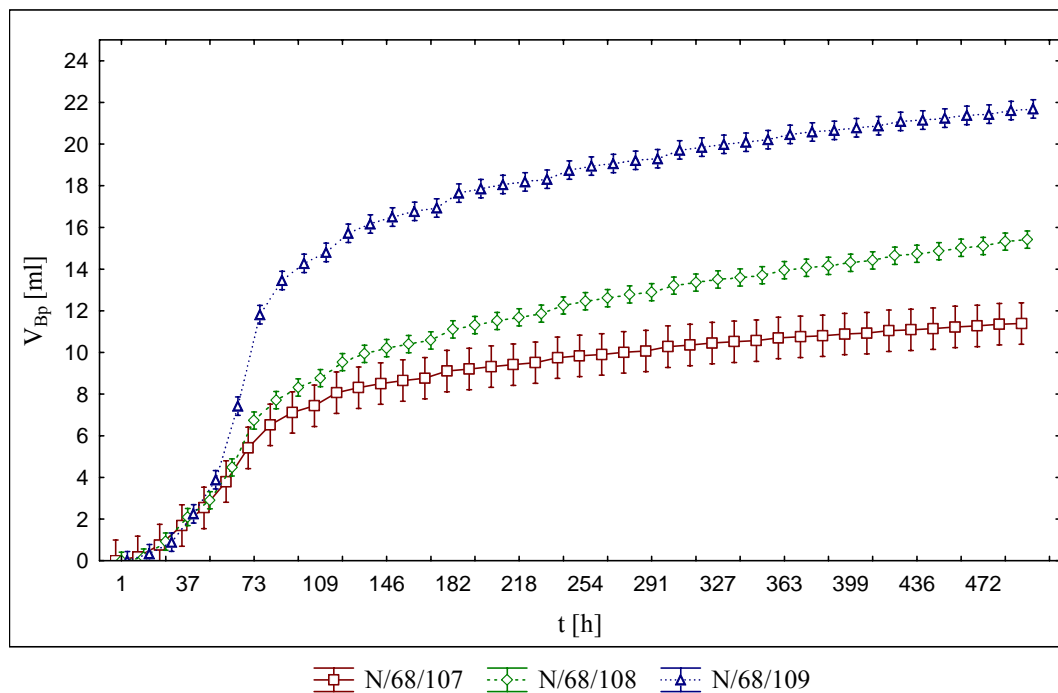
- teplota 35 °C
- pH ~ 7
- redox-potenciál -65 mV

Aby bylo možno stanovit hodnoty rozpuštěného uhlíku (TOC, IC) na vstupu i výstupu pomocí analyzátoru celkového uhlíku Shimadzu TOC – 5000 A, byl pevný a kapalný obsah měrných baněk odstředěn pomocí centrifugace při 20 000 G po dobu 10 minut a teplotě 15°C. Organický podíl sušiny kalu byl 2 g/l. Bilance uhlíku je uvedena v tab. 6.

Tab. 6. Vstupní a výstupní hodnoty TOC a IC a množství transformovaného uhlíku po 496 hodinách anaerobního rozkladu při 35°C

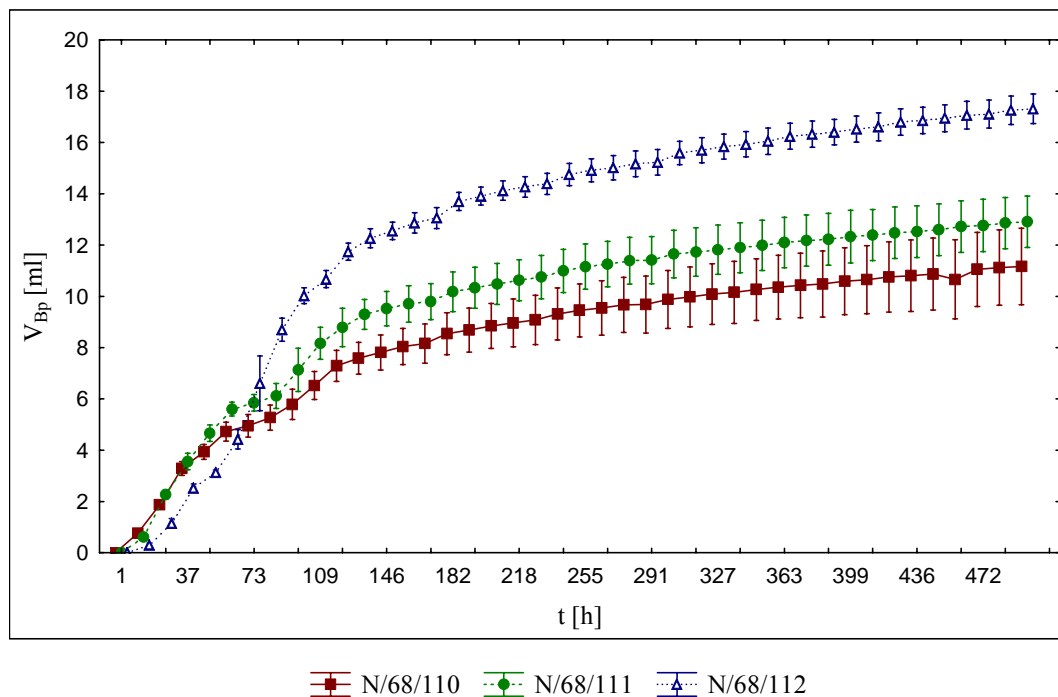
Vzorek	TOC vstup [mg]	IC výstup [mg]	C v plynné fázi		D _t [%]
			C _{CH4} [mg]	C _{CO2} [mg]	
NaAc	20,15	4,55	10,78	4,81	100
N/68/107	20,49	0,32	2,93	3,16	31,3
N/68/108	20,29	0,65	2,79	5,46	43,9
N/68/109	20,15	1,05	5,09	6,53	62,9
N/68/110	20,32	0,41	2,57	3,39	31,4
N/68/111	19,80	0,36	3,08	3,83	36,7
N/68/112	20,37	0,56	3,77	5,49	48,3
Mowiol 5-88	20,79	0,34	1,52	1,46	16,0
Xanthan	20,36	1,54	7,99	10,19	96,9
Gellan	20,11	1,32	8,55	10,04	99,0
Glycerol	20,20	1,33	9,09	8,68	94,6

Pro výpočet celkového rozkladu byly jako vstupní hodnoty TOC použity hodnoty stanovené dle skutečných navážek, čili ve všech případech cca 20 ± 1mg TOC na baňku.



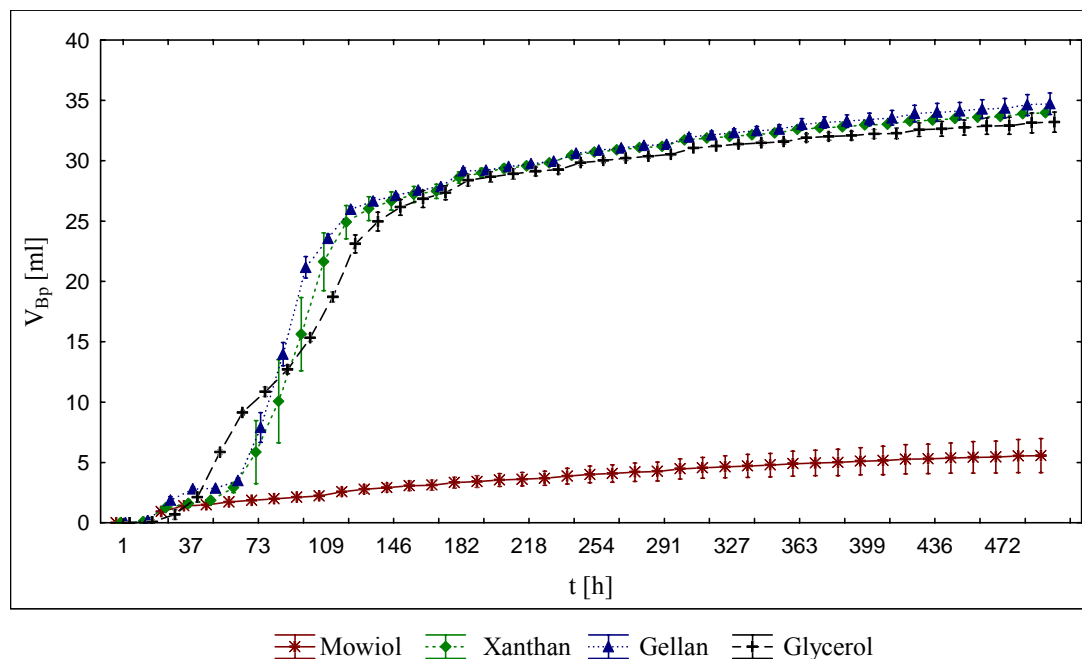
Obr. 11: Časový průběh celkové produkce bioplynu PVA modifikovaného gellanem

Časový průběh produkce bioplynu pro vzorky modifikované 10,5; 21 a 42% gellanem je uveden na obr. 11. Produkce bioplynu samozřejmě roste s hodnotou obsahu modifikátoru. Obsah glycerolu (a to platí ve všech diskutovaných případech) sice kolísá mezi 14,7 – 25,2%, ale výsledný 95% rozklad (tab. 6, obr. 14) je srovnatelný jak s gellanem, tak s xanthanem. Lze tedy říci, že množství gellanu v modifikovaném PVA rozhoduje o jeho výsledné D_t . Tato hodnota, pro uvedený rozsah obsahu gellanu (10,5; 21 a 42%), se pohybovala v hodnotě 31,3; 43,9 a 62,9%. Tyto hodnoty pro daný časový interval již nemají významný vliv na biorozklad tohoto modifikátoru PVA.



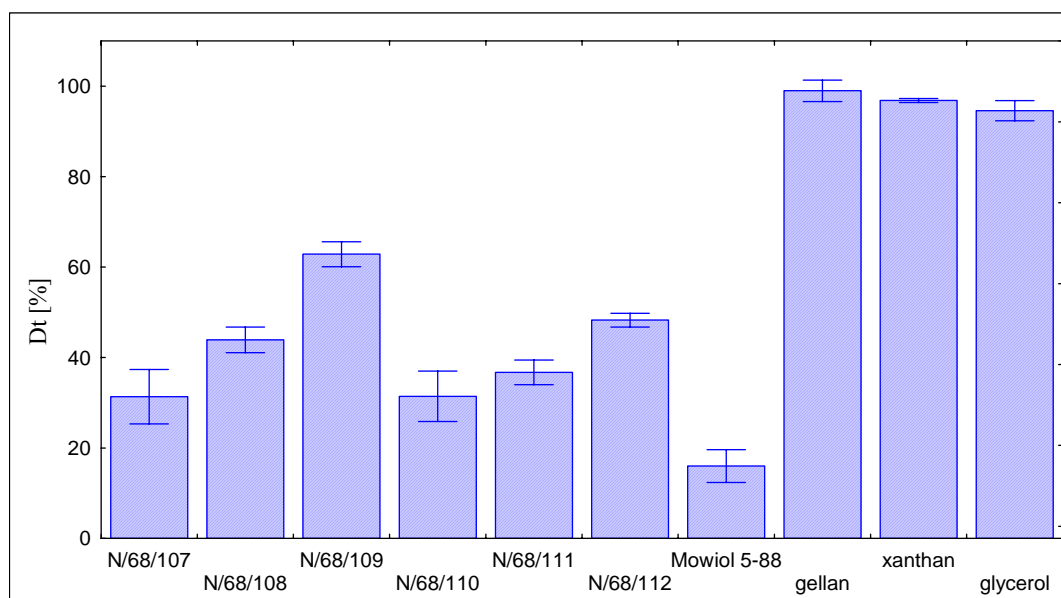
Obr. 12: Časový průběh celkové produkce bioplynu PVA modifikovaného xanthanem

Obr. 12 uvádí opět časový průběh produkce bioplynu při modifikaci PVA xanthanem. Ačkoliv tento substrát (tab. 6) je s gellanem z hlediska biorozkladu téměř srovnatelný, nevykazuje v produkci bioplynu tak markantní rozdíly. Nebyla pozorována (jak u gellanu) logová fáze, ale produkce bioplynu byla u srovnatelných dávek modifikantu nižší. To se projevilo i u výsledných hodnot D_t (obr. 14). Jejich trend (zvýšení obsahu modifikantu) byl i v tomto případě zachován. Kontrola hodnot redox-potenciál opět prokázala anaerobní podmínky ($\sim -60\text{mV}$).



Obr. 13: Časový průběh celkové produkce bioplynu jednotlivých složek

Průběh produkce bioplynu u čistých složek je popsán v obr. 13. Přes rozdíly v počátečním náběhu křivek lze říci, že po cca 150 hodinách byl jejich průběh (a tedy i jejich hodnota $D_t > 95\%$) identický. Opět tedy lze brát vliv glycerolu na složení směsi jako totožný (z hlediska biorozkladu) s oběma polysacharidy. PVA opět prokázal nízké výsledky D_t ze série II.



Obr. 14: Hodnoty celkové biodegradace PVA (Mowiol 5-88) modifikovaného gellanem a xanthanem

Hodnoty D_t jsou graficky souhrnně znázorněny pro všechny dané vzorky (a modifikanty) v obr. 14. PVA vykazoval standardně nízkou hodnotu diskutované veličiny, zatímco gellan, xanthan i glycerol jsou v daném čase 150 hodin prakticky odbourány přítomnou biomasou. Růst obsahu modifikantu vs. D_t je markantnější u gellanu. Protože xanthan vykazoval s gellanem srovnatelné hodnoty D_t (u čistých složek) je možné tak „disproporcí“ vysvětlit snad vlivem rozdílné chemické struktury těchto substrátů. Hodnoty $\underline{\rho}$ se pohybovala v rozmezí od 0,4 do 0,6 %, což pro daný parametr biologického charakteru je velmi příznivé. V každém případě se jedná o kladný vliv s ohledem na biorozklad PVA. Jak je tomu se změnou mechanických vlastností výsledných produktů nám není známo nic bližšího [30].

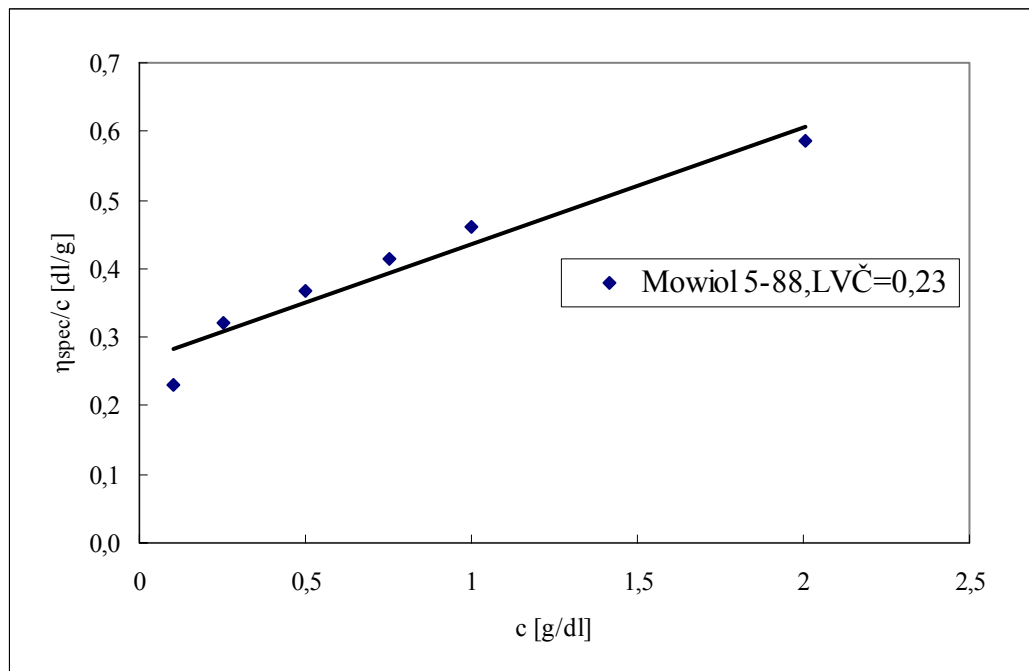
4.4 Měření viskozity na vibračním viskozimeru

Měření limitních viskozitních čísel bylo prováděno na polymerech – Mowiol 5-88, gellan, xanthan a vzorcích (tab. 2). Vzorky a jednotlivé polymery byly rozpuštěny v destilované vodě.

Tab. 7: Limitní viskozitní čísla LVČ [dl/g] vodných roztoků vzorků při 25°C

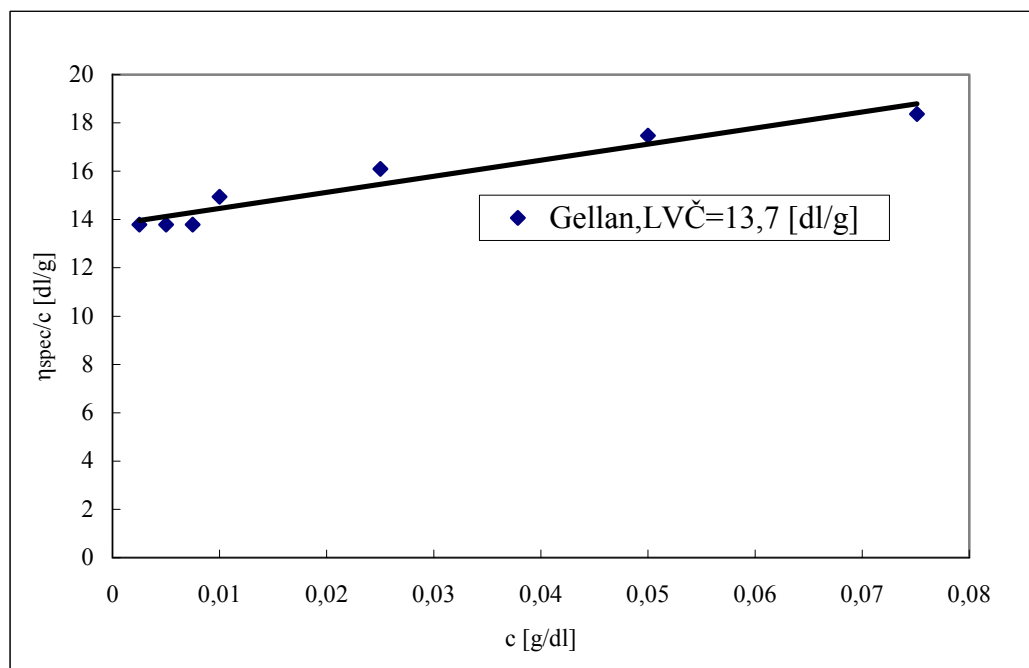
A-ozn. vzorku	Mowiol 5-88	gellan	Xanthan
B-LVČ = $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{spec}}/c)$	0,23	13,7	11,5
A	N/68/107	N/68/108	N/68/109
B	0,38	0,95	1,8
A	N/68/110	N/68/111	N/68/112
B	0,46	0,54	0,58

Pro stanovení LVČ roztoků gelanu a xanthanu bylo nutno měřit velmi zředěné roztoky o koncentraci pod 0,01 g/dl, kde byly závislosti η_{spec}/c na c lineární.

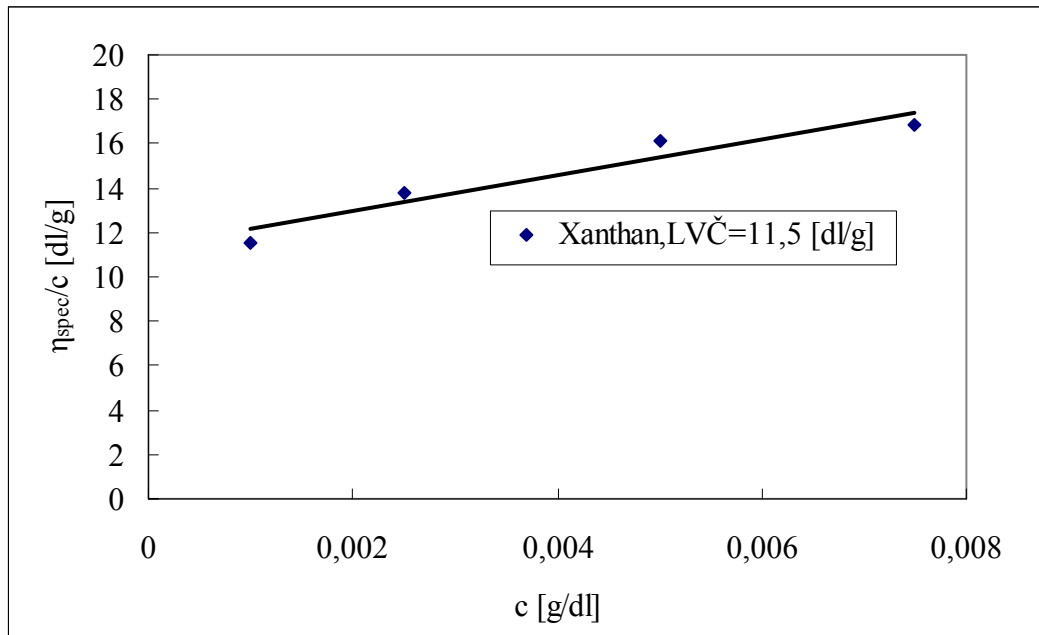


Obr. 15: Závislost η_{spec}/c na c u vzorku Mowiol 5-88 ve vodě při 25°C

U vzorku Mowiol 5-88 je závislost lineární do koncentrace cca 2 g/dl a LVČ má obvyklou, poměrně nízkou hodnotu, menší než 1 dl/g (obr. 15).

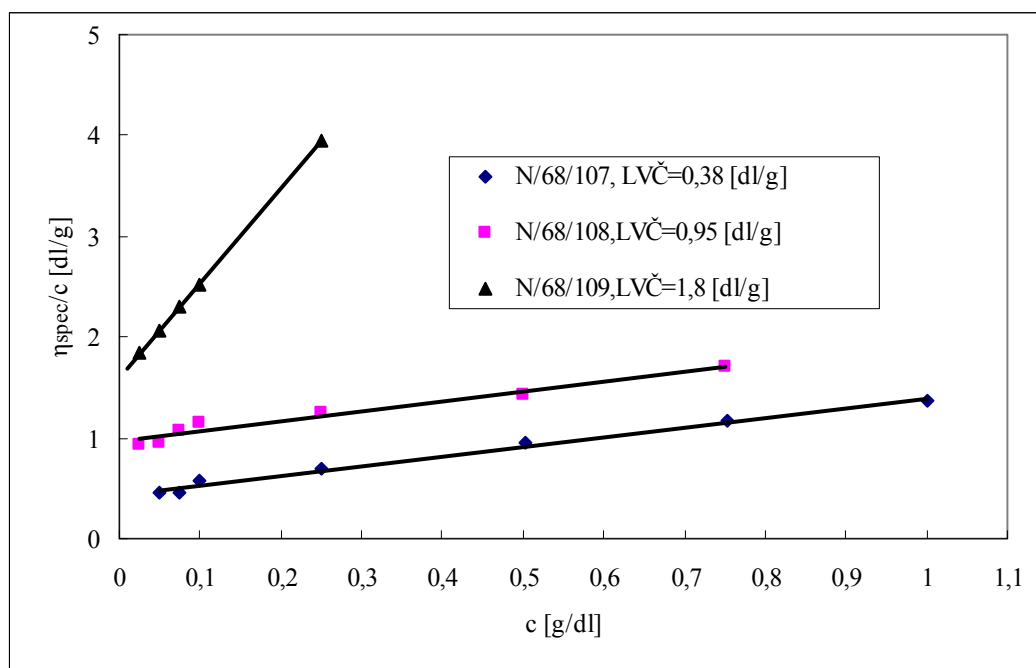


Obr. 16: Závislost η_{spec}/c na c u vzorku gellanu ve vodě při 25°C



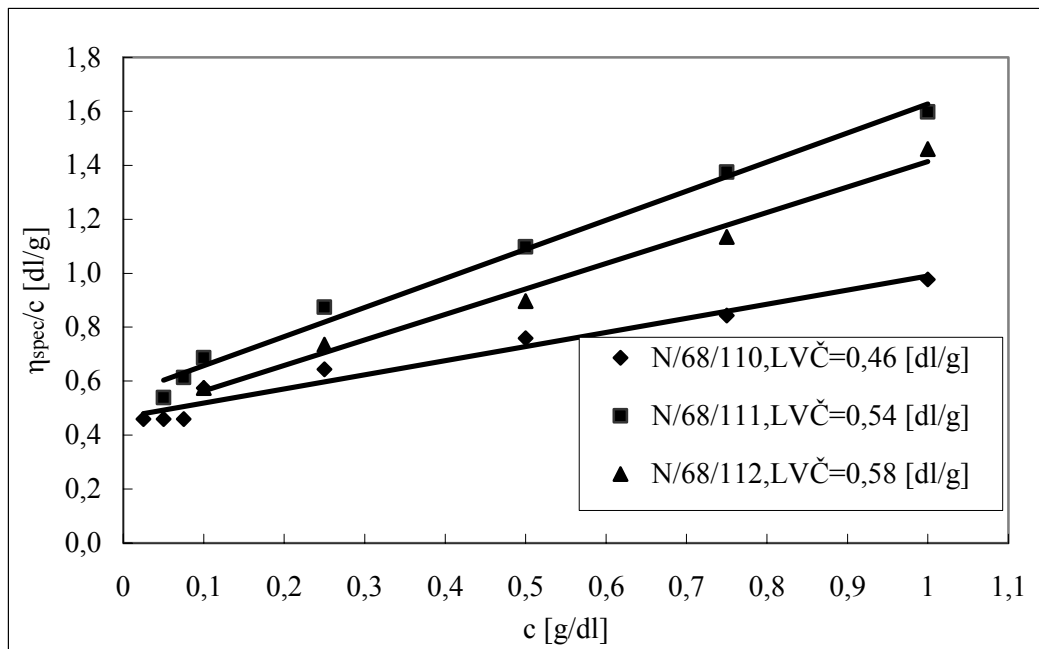
Obr. 17: Závislost η_{spec}/c na c u vzorku xanthanu ve vodě při 25°C

Závislost η_{spec}/c na c pro vzorky gellanu a xanthanu byly lineární pouze při velmi nízkých koncentracích menších než 0,1% (obr. 16, 17) a stanovená LVČ byly neobvykle vysoké (cca 10dl/g).



Obr. 18: Závislost η_{spec}/c na c PVA modifikovaného gellanem ve vodě při 25°C

Obr. 18 znázorňuje závislost η_{spec}/c na c PVA modifikovaného gellanem S rostoucím zastoupením gellanu ve směsi LVČ roste, avšak podstatně méně než z jednoduchého součtu příspěvku jednotlivých složek, kdy bylo očekáváno LVČ až 1,61; 3,02 a 5,83.



Obr. 19: Závislost η_{spec}/c na c PVA modifikovaného xanthanem ve vodě při 25°C

Obr. 19 znázorňuje závislost η_{spec}/c na c PVA modifikovaného gellanem. LVČ je poněkud vyšší než pro čistý Mowiol 5-88, vliv dávkování xanthanu se však na vzrůstu LVČ prakticky neprojevuje. Při jednoduchém sčítání příspěvků LVČ byla očekávaná LVČ 1,38; 2,56 a 4,91 dl/g.

Uvedená viskozimetrická měření mají orientační charakter, protože nebyl měřen vliv (ve všech případech) přítomného změkčovadla (glycerol). Tato okolnost není zanedbatelná.

ZÁVĚR

Předložená diplomová práce se zabývala možností modifikace PVA přírodními biopolymery (škrob, gellan, xanthan) s cílem zvýšení ochoty připravených blendů k biologickému rozkladu za anaerobních podmínek. Jako metodiky bylo využito bilance vývoje bioplynu ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) na analyzátoru Micro-Oxymax a uhlíku v kapalně fázi pokusných lahví (analyzátor uhlíku Shimadzu).

Z výsledků lze konstatovat následující. Modifikující složky (škrob, gellan, xanthan) včetně plastifikátoru glycerolu se v intervalech 73 až 150 hodin rozkládají použitou biomasu prakticky stejnou rychlostí a dosahují hodnot rozkladu $> 95\%$ (z bilance úbytku uhlíku v měrném systému). Variabilita výsledků posuzované hodnotou směrodatné odchylky (\underline{s} 1,1%) je pro dané biologické pochody ovlivňovanou veličinou (D_t) v dobré shodě s předpoklady.

Při modifikaci PVA škrobem se dle očekávání potvrdil vyšší stupeň biorozkladu blendů (D_t 40 - 60%) se stoupajícím množstvím škrobu (21 a 42%) ve směsi. Poněkud nižší výsledek D_t u škrobu typu WAXY (z geneticky upravených rostlin) s typem M 100 (přírodní kukuřičný škrob) může být způsoben rozdílnou hodnotou směrodatné odchylky (\underline{s}). Rovněž nebyl zjištěn vliv rozdílu ve způsobu zpracování směsí. Mechanické vlastnosti modifikovaného PVA (pevnost v tahu, prodloužení při přetrhnutí) se ovšem dosti markantně snížily [30]. Z tohoto hlediska bude nutno optimalizovat složení směsi tak, aby zvýšení biorozkladu bylo prokázáno pouze akceptovatelným snížením nutných hodnot charakterizujících mechanickou vlastnost blendů.

S použitým gellanem a xanthanem jako modifikátorů (opět s plastifikací glycerolem) bylo dosaženo velmi podobných výsledků ve srovnání s použitým škrobem. I v tomto případě se jedná o biopolymery – polysacharidy, rozdílné pouze ve své chemické struktuře. Také v případě gellanu a xanthanu se růst jejich obsahu ve směsi s PVA projevil ve zvýšení stupně jejich biologického rozkladu podle stanovených hodnot D_t . Oba biopolymery (jako modifikátory) se chovají prakticky stejně, u gellanu je snad tato skutečnost markantnější. Vysvětlení je pravděpodobně v rozdílnosti jejich chemické struktury. Nakolik jsou popisované blendy horší než čistý PVA z hlediska mechanických vlastností, nemůžeme zatím posoudit.

V diplomové práci byly též měřeny viskozity vodných roztoků Mowiolu 5-88, gellanu, xanthanu a vzorků směsných fólií (tab. II). Z měření vyplynulo, že gellan a xanthan měli velmi vysoké LVČ cca 10dl/g. LVČ roztoků u směsných fólií byly podstatně nižší, neodpovídaly předpokládaným hodnotám plynoucí ze součtu příspěvků jednotlivých složek. Výsledky mají pouze orientační charakter.

Uvedené výsledky jsou prvními kroky v posuzování popsanych blendů z hlediska změn jejich biologického rozkladu za anaerobních podmínek vlivem množství přidaného modifikantu. Jedním z dalších kroků bude provedení stejných měření u tzv. „mechanických“ směsí, tedy rozkladu vzorků o stejném složení, ale bez vlivu mechanického zpracování. Měření změn srovnáním viskozimetrických dat může také přispět k řešení kompromisu mezi zlepšením biorozkladných tendencí a uspokojivým snížením mechanických vlastností navrhovaných blendů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Jelínek K.: Diplomová práce, UTB, Zlín 2003.
- [2] Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P.: *Anaerobní technologie v ochraně životního prostředí*. Ministerstvo životního prostředí, Praha 1996.
- [3] Zábranská J. a kol.: *Laboratorní metody v technologii vody*. VŠCHT Praha, 1997.
- [4] Adbel Shafy H. I.: *Transformation in bioenergy production usány anaerobi digestion*. Environ. Xenobiotics, Ed. by Richardson, Taylor & Francis Ltd., 1996, pp. 95 - 119.
- [5] Hoffman J., Řezníčková I., Růžička J.: *Technologická cvičení z ochrany prostředí II*. VUT V Brně, Fakulta technologická v Zlíně, Zlín 2000 str. 84 – 85.
- [6] Kupec J.: *Zpracování odpadních vod a kalů*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická ES, Zlín 2002.
- [7] Brich R., Biver C., Campagna R., Gledhill W. E., Pagga U., Seber J., Reust H., Bontinck W. J.: *Screening of chemical for anaerobic biodegradability*. Chemosphere, 1989, Vol. 19, No. 10/11, pp 1527 – 1550.
- [8] Štěpka J. a kol.: *Polymery v obalové technice*. Nakladatelství technické literatury, Praha, 1981, str. 167, 177, 253.
- [9] Ducháček V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. VŠCHT Praha 2006.
- [10] Kovačič L., Bina J.: *Plasty*. Alfa Bratislava, 1974, str. 30 – 32.
- [11] Marten F. L., Zvanut C. W. In: *Finch CA, editor*. Polyvinylalcohol development. Chichester: Wiley, 1992, chapter 2 and 3.
- [12] Sato T., Yamuchi J., Okatá T.: *Process for producing polyvinyl ester and polyvinylalcohol having a high degree of polymerization*. Eur Patent Appl EP 250, 607, 1988.
- [13] Doležel V.: *Plastické hmoty*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1965.

- [14] Brodilová J., Ryšavý P., Pospíšil J.: *Biodegradace syntetických polymerů*. Edice Macro Praha, 1983, str. 21, 41.
- [15] Gartiser S., Wallrabenstein M., Stiene G.: *Assessment of several test methods for the determination of the anaerobic biodegradability of polymers*. J. Environ. Polym. Degrad., 1998, Vol. 6, No. 3, pp. 159-173.
- [16] Křesálková M., Kupec J., Kolomazník K.: *Biorozložitelnost fólií na bázi polyvinylalkoholu modifikovaného bílkovinou z odpadu*. Plasty a kaučuk, No. 10, 2001, str. 295 – 298.
- [17] Pšeja J., Charvátová H., Hružík P., Kupec J.: *Anaerobní biologický rozklad polyvinylalkoholových fólií*. Plasty a kaučuk 42, 2005, str. 183.
- [18] Pšeja J., Charvátová J., Hružík P., Hrnčířík J., Kupec J.: *Anaerobic biodegradation of blends based on polyvinyl alcohol*. J. Polym. Environ., 2006, str. 85-190.
- [19] Křesálková M., Hnaníčková L., Kupec J., Alexy P.: *Application of proein hydrolysate from chrome shavings for polyvinylalcohol – based biodegradable materiál*. J. Amer. Leather chem. assn., 2002, str. 143-149.
- [20] Křesálková M., Kupec J., Kolomazník M.: Plasty a kaučuk 38, 2001.
- [21] Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Javoreková S., Podstránská G., Krišiak M., Matej M.: *Modified polyvinylalcohol with collagen hydrolysate specified for blow extruded films*. Inter. Workshop Environ. Degra. Plastics, Smolenice, SR, October 1999.
- [22] Crkoňová G., Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Šimková B.: *Effect of collagen hydrolysate on properties of PVA blends and blowed folms*. 14th Bratislava Inter. Conf. Modif. Polym., Bratislava, October 2000.
- [23] Lešínský D., Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Javorecká S.: *Proceeding of the food biopack conference*. Kopenhagen, 2000.
- [24] Crkoňová G., Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Šimková B., Precnerová L.: *Blends of polyvinylalcohol with collagen hydrolysate*. Proper. Water-Soluble Blowed Films. Macromol. Symp. 170, 51, 2001.

- [25] Alexy P., Bakos D., Hanzelova S., Kukolikova L., Kupec J., Charvatova K., Chiellini E., Cinelli P.: *Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic blends: I. Experimental design optimisation and biodegradation behaviour*. Polym. Testing, 2003, str. 801-809.
- [26] Kolomazník K., Mládek M., Langmaier F., Janáčková D.: *Experience in industrial practice of enzymatic dechromation of chrome shavings*. JALCAQ, 2000, Vol. 95, No 2, pp. 43 – 84.
- [27] Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Javoreková S., Podstránská G., Kršiak M., Matej M.: *Modified polyvinylalcohol with collagen hydrolysate specified for blow extruded films*. Inter. Workshop Environ Degrad. Plastics, Smolenice, SR, October 1999.
- [28] Cascone et. al.: *Gellan/poly(vinal alkohol) hydrogelas: characterization and evaluation as delivery systéme*. Polym. Inter. 50: 1241-1246, Pisa, Italy, 2001.
- [29] Návod k přístroji Micro-Oxymax fy Columbus, Ohio, USA.
- [30] Alexy. A kol: Nепublikované sdělení (STU Bratislava).

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV	Ultrafialová spektroskopie	
PVA	Polyvinylalkohol	
PVAc	Polyvinylacetát	
VAc	Vinylacetát	
BH	Bílkovinný hydrolyzát	
TC	Koncentrace celkového uhlíku	[mg/l]
IC	Koncentrace anorganického uhlíku	[mg/l]
TOC	Koncentrace celkového organického uhlíku	[mg/l]
D_t	Celková degradace	[%]
m_t	Hmotnost celkového metabolizovaného uhlíku	[mg]
m_v	Hmotnost organického uhlíku ve vzorku	[mg]
p	Tlak	[kPa]
V	Objem plynu	[ml]
M	Molární hmotnost uhlíku	[g/mol]
R	Molární plynová konstanta	[J.K/mol]
T	Teplota lázně	[K]
s	Směrodatná odchylka	[dle typu souboru]
\bar{x}	Aritmetický průměr naměřených hodnot	[dle typu souboru]
x_i	Výsledná hodnota i –tého měření	[dle typu souboru]
η_r	Relativní viskozita	
η_{spec}	Specifická viskozita	
η_{\otimes}	Viskozita roztoku	

[η] Limitní viskozitní číslo (též vnitřní viskozita – LVČ) [dl/g]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schéma anaerobního rozkladu.....	11
Obr. 2: Strukturální vzorec polyvinylalkoholu.....	14
Obr. 3: Časový průběh celkové produkce bioplynu NaAc.....	33
Obr. 4: Časový průběh celkové produkce bioplynu NaAc.....	35
Obr. 5: Časový průběh celkové produkce methanu PVA modifikovaného škrobem.....	37
Obr. 6: Časový průběh celkové produkce methanu PVA modifikovaného škrobem.....	38
Obr. 7: Časový průběh celkové produkce methanu PVA modifikovaného škrobem.....	39
Obr. 8: Časový průběh celkové produkce methanu u jednotlivých složek.....	39
Obr. 9: Časový průběh celkové produkce methanu PVA modifikovaného škrobem.....	40
Obr. 10: Hodnoty celkové biodegradace PVA modifikovaného škrobem.....	40
Obr. 11: Časový průběh celkové produkce bioplynu PVA modifikovaného gellanem.....	43
Obr. 12: Časový průběh celkové produkce bioplynu PVA modifikovaného xantha.....	44
Obr. 13: Časový průběh celkové produkce bioplynu jednotlivých složek.....	45
Obr. 14: Hodnoty celkové biodegradace PVA (Mowiol 5-88) modifikovaného gellanem a xanthanem.....	45
Obr. 15: Závislost η_{spec}/c na c u vzorku Mowiol 5-88 ve vodě při 25°C.....	47
Obr. 16: Závislost η_{spec}/c na c u vzorku gellanu ve vodě při 25°C.....	47
Obr. 17: Závislost η_{spec}/c na c u vzorku xanthanu.....	48
Obr. 18: Závislost η_{spec}/c na c PVA modifikovaného gellanem ve vodě při 25°C.....	48
Obr. 19: Závislost η_{spec}/c na c PVA modifikovaného xanthanem ve vodě při 25°C.....	49

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Složení testovaných vzorků Série II.....	25
Tab. 2. Složení testovaných vzorků Série III.....	26
Tab. 3. Vstupní a výstupní hodnoty TOC a IC a množství transformovaného uhlíku po 179 hodinách anaerobního rozkladu při 35°C.....	33
Tab. 4. Vstupní a výstupní hodnoty TOC a IC a množství transformovaného uhlíku po 144 hodinách anaerobního rozkladu při 35°C.....	35
Tab. 5. Vstupní a výstupní hodnoty TOC a IC a množství transformovaného uhlíku po 302 hodinách anaerobního rozkladu při 35°C.....	37
Tab. 6. Vstupní a výstupní hodnoty TOC a IC a množství transformovaného uhlíku po 496 hodinách anaerobního rozkladu při 35°C.....	42
Tab. 7: Limitní viskozitní čísla LVČ [dl/g] vodných roztoků vzorků při 25°C.....	46