

# Anaerobní rozklad materiálů na bázi termoplastifikovaného škrobu

Pavel Skácelík

---

Bakalářská práce  
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2016/2017

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel Skácelík**  
Osobní číslo: **T14153**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Anaerobní rozklad materiálů na bázi termoplastifikovaného škrobu**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma.
2. Realizujte testy biologického rozkladu.
3. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

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

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Markéta Julinová, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

**3. února 2017**

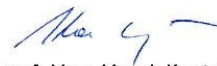
Termín odevzdání bakalářské práce:

**18. května 2017**

Ve Zlíně dne 3. února 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



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

Příjmení a jméno: ...JKÁČEK PAVEL.....

Obor: ...IO2P.....

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu 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 ..8.5.2017.....

.....Pavel Jkacek.....

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

(1) Vysoká škola 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.

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

V této bakalářské práci je zkoumán vliv organických a anorganických plniv na anaerobní degradaci termoplastifikovaného škrobu (TPS) ve formě fólie. Z anorganických plniv byly použity jílovité materiály, z organických plniv odpadní celulóza a bambusová vlákna. Tato plniva byla přidána za účelem zlepšení mechanických vlastností TPS s cílem částečného zastoupení komerčně využívaných, biologicky nerozložitelných plastů s podobnými vlastnostmi. Biodegradace probíhala ve vodném prostředí za anaerobních podmínek při teplotě 37 °C a jako inokulum byl použit vyhnílý kal z čistírny odpadních vod. V práci bylo zjištěno, že organická plniva mají negativní vliv na rozložitelnost TPS, naopak anorganická plniva (kaolin, křemelina) vykazovala pozitivní výsledky nebo na rozložitelnost TPS neměla vliv.

Klíčová slova: anaerobní rozklad, biodegradace, organická a anorganická plniva, termoplastifikovaný škrob, jíly

## **ABSTRACT**

At this bachelor thesis is being investigated effect of organic and inorganic fillers on anaerobic degradation of thermoplastic starch (TPS) in the form of foil. As an inorganic fillers were used clay materials and as an organic fillers there were waste cellulose and bamboo fibers. These fillers were added for purpose to improvement of mechanical properties of TPS with aim partial replacement commercial used unbiodegradable plastics with similar properties. Biodegradation was done in aquatic environment at temperatre 37°C and as a inoculum was used digested sludge from wastewater treatment plant. In this bachelor thesis was found that the organic fillers showed a negative bearing on anaerobic degradation of TPS. On the contrary the inorganic fillers (kaolin, kieselguhr) showed pozitiv results in degradation or they had no influence on degradation of TPS.

Keywords: anaerobic degradation, biodegradation, organic and anorganic fillers, thermoplastic starch, clays

*V první řadě bych chtěl poděkovat vedoucí této práce Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za její ochotu, cenné odborné rady a připomínky, které mi poskytovala během zpracování bakalářské práce. Určitě nemůžu při děkování opomenout svého konzultanta Ing. Martina Jurču, který mi byl nesčetněkrát nápomocen jak v laboratořích, tak při vyhodnocování výsledků této práce. Na závěr patří velké poděkování mé přítelkyni a rodičům, kteří mě po celou dobu studia podporují. Srdečně děkuji.*

*„Spacetime tells matter how to move; matter tells spacetime how to curve.“*

*John Archibald Wheeler*

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



<b>ÚVOD</b> .....	11
<b>1 TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB</b> .....	13
1.1 ŠKROB .....	13
1.2 TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB .....	14
1.2.1 VLASTNOSTI .....	14
1.2.2 PLASTIFIKACE ŠKROBU .....	15
1.2.3 TPS VE SMĚSI S RŮZNÝMI POLYMERY .....	15
1.2.4 ANORGANICKÁ A ORGANICKÁ PLNIVA .....	16
<b>2 ANAEROBNÍ DEGRADACE</b> .....	18
2.1 STÁDIA ANAEROBNÍ DEGRADACE .....	18
2.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ANAEROBNÍ DEGRADACI .....	20
<b>3 CÍL A NÁVAZNOST PRÁCE</b> .....	22
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ DATA</b> .....	24
4.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE .....	24
4.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE .....	24
4.3 PŘÍPRAVA BIOMÉDIA .....	25
4.4 TESTOVANÉ VZORKY .....	25
POUŽITÁ ANORGANICKÁ PLNIVA A JEJICH DODAVATELÉ .....	26
ORGANICKÁ PLNIVA .....	26
STANDARD PRO TESTY BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTÍ – ŠKROB, SNADNO ROZLOŽITELNÁ LÁTKA .....	26
4.5 ANAEROBNÍ KAL .....	26
4.5.1 STANOVENÍ SUŠINY KALU .....	27
4.6 STANOVENÍ ORGANICKY VÁZANÉHO UHLÍKU .....	28
4.7 PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	29
4.8 STANOVENÍ PLYNNÝCH PRODUKTŮ BIODEGRADACE .....	29
<b>5 METODY VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ</b> .....	30
<b>6 VYHODNOCENÍ A DISKUZE</b> .....	32
6.1 POKUS 1 .....	32
6.2 POKUS 2 .....	34
6.3 SROVNÁNÍ VZORKŮ .....	36
6.4 SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ S ROZKLADEM VZORKŮ V AEROBNÍM PROSTŘEDÍ .....	39
<b>ZÁVĚR</b> .....	40
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	42

<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	44
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	46
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	47

## ÚVOD

Znečištění životního prostředí je téma, které se vzrůstajícím rozvojem civilizace budí stále větší zájem a pozornost populace. Do významných faktorů, které ve velké míře ovlivňují znečišťování planety, patří obalový průmysl. Téměř všechno spotřební zboží je zakoupeno včetně obalů, které plní mnoho funkcí. Ať je to ochrana před fyzickým poškozením, znečištěním a znehodnocením výrobku, přítomnost základních informací o daném produktu, snadnější manipulace, distribuce a skladování nebo funkce zajišťující pohodlí a bezpečnost spotřebitele. Odpady z obalů tvoří nezanedbatelnou část komunálního odpadu a jsou z velké části v přírodě nerozložitelné. Další nevýhodou těchto odpadů je často obtížná a nákladná recyklace, protože velká část z nich obsahuje různá aditiva jako jsou barviva, plniva, změkčovadla. V řadě případů se jedná také o kompozitní materiály např. směsi s dalšími polymery. Tyto látky jsou do obalů přidávány za účelem modifikace jejich původních vlastností. Vícesložkové materiály jsou potom obtížně identifikovatelné a tříditelné, ukládání na skládky je tedy často méně nákladné než recyklace. [1]

Obaly tvoří v zemích Evropské unie (EU) až jednu třetinu z celkové produkce tuhých odpadů, z toho přibližně 60 % tvoří obaly potravin. To je zapříčiněno jednak přísnými předpisy pro balení potravin, ale také usilováním o estetický vzhled produktů na trhu. Na základě velké produkce a vlastností obalových odpadů byla v posledních letech věnována značná pozornost výzkumu a vývoji obalových materiálů, které jsou v přírodě biologicky rozložitelné. Začleňováním takovýchto materiálů do obalového průmyslu by vedlo ke snížení nepříznivých vlivů na životní prostředí. Tyto materiály ale vykazují mnoho nedostatků, ve srovnání s komerčně využívanými obaly, což je předmětem jejich výzkumu a vývoje. [1] [2]

Jako jeden z nejslibnějších materiálů pro vývoj biologicky rozložitelných obalů je škrob, hlavně díky hojnému zastoupení v zemědělských plodinách. Tento biopolymer má ale i spoustu vlastností, na základě kterých není, ve své základní struktuře, vhodným kandidátem k zastoupení používaných obalů na trhu. Mezi stěžejní nedostatky patří hlavně jeho špatné mechanické vlastnosti, interakce s vodou ve vlhkém prostředí a absence termoplastických vlastností pro zpracování. Eliminace nebo úprava těchto vlastností byla a stále je předmětem řady výzkumů, ve kterých se už podařilo různými modifikacemi velkou část bariér překonat. [2] [3] Cílem této práce je posouzení vlivu některých anorganických a organických plniv na anaerobní biologický rozklad termoplastifikovaného škrobu.

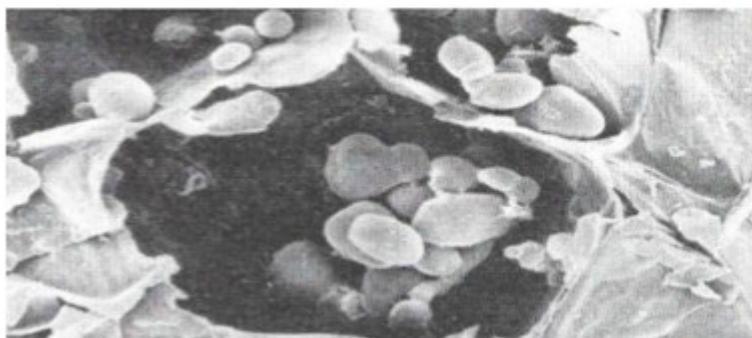
## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB

## 1.1 Škrob

Škrob je biologicky zcela odbouratelný polysacharid, který je syntetizován četným počtem rostlin (pšenice, kukuřice, rýže, brambor...) jako zásobní látka ve formě granulí – nativní škrob (dále jen škrob). Řadí se mezi nejrozšířenější, člověku známé, obnovitelné zdroje. Struktura granulí je tvořena různým poměrem lineární amylozy a vysoce rozvětveným amylopektinem. Na základě jejich strukturálního uspořádání patří škrob do skupiny semikrystalických polymerů. Výsledky pozorování odhalily, že škrob vykazuje celkovou krystalinitu od 20 až do 45 % v závislosti na poměru mezi zastoupením amylozy a amylopektinu ve struktuře. Bylo zjištěno, že odlišnosti ve složení granulí – jejich různé velikosti a tvary – jsou způsobeny odlišným biologickým původem, proto je škrob rozlišován na základě jeho rostlinného původu (např. kukuřičný škrob, pšeničný, bramborový atd.). [2]

Mezi hlavní výhody škrobu, jako komerčně využívaného materiálu, patří nízké náklady při získávání, úplná biologická rozložitelnost, dostupnost a hojné zastoupení v zemědělských plodinách. Naopak ve srovnání se syntetickými polymerními materiály vykazuje dvě zásadní nevýhody. V první řadě obsahuje velký počet hydroxylových skupin (-OH), které jsou příčinou jeho hydrofilních vlastností. To vede k tomu, že ve vodném prostředí (popř. vlhkosti) jeho struktura není stabilní a mění tak své vlastnosti. Další významnou nevýhodou je, že škrob ve své nativní formě nemá termoplastické vlastnosti. Při zahřívání dochází k pyrolýze dříve, než je dosaženo krystalického bodu tání a proto ho není možné zpracovávat jako termoplast. [2] [3]



Obr. 1: Škrobová zrna uvnitř rostlinných buněk zobrazená skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) [4]

## 1.2 Termoplastifikovaný škrob

Termoplastifikovaný škrob (TPS) je materiál, který se získává částečným narušením struktury škrobových zrn. Zpracovávání probíhá za přítomnosti změkčovadel a malého množství vody za působení tepelných a mechanických sil. Tímto procesem dochází ke snížení krystalinity a teploty tání a škrob získává termoplastické vlastnosti. Složení TPS se pohybuje mezi 50 až 90 % škrobu s obsahem 10-50 % změkčovadel. [2] [3]

### 1.2.1 Vlastnosti

TPS je biodegradabilní a pružný polymerní materiál získaný z obnovitelných zdrojů, který je možné zpracovávat, na rozdíl od škrobových granulí, jako termoplast standardní technikou, která je používána při výrobních procesech u běžných syntetických termoplastů. Tyto procesy zahrnují vstřikování, vyfukování a vytlačování. TPS je považován za jednu z nejslibnějších alternativ pro omezení využívání syntetických obalových materiálů, které jsou v přírodě nerozložitelné. Je slučitelný s životním prostředím a má tedy potenciál k začleňování do půdy jako organické hnojivo. [2]

Mezi nevýhody TPS patří retrogradace a neuspokojivé mechanické vlastnosti v suchém i vlhkém prostředí. Další podstatnou nevýhodou je jeho křehkost, která je zapříčiněna poměrně vysokou teplotou skelného přechodu ( $T_g$ ). Křehkost může být zvyšována i samovolným uvolňováním změkčovadel do okolního prostředí v průběhu stárnutí materiálu. Dalším původcem negativních vlastností TPS jsou materiály s vysokým obsahem amylozy ve struktuře. Ty, díky své lineární struktuře, snižují pružnost, produkty jsou tak křehčí v porovnání s materiály, které obsahují vyšší zastoupení amylopektinu. Bylo zpozorováno, že při skladování a stárnutí podléhá TPS strukturálním změnám. Dochází k uvolňování změkčovadel a vody ze struktury, to má za následek zvyšování krystalinity. Tyto změny se projevují větší tuhostí a lámavostí materiálu. [2] [3]

### 1.2.2 Plastifikace škrobu

Změkčovadla neboli plastifikátory jsou látky, zvyšující pružnost materiálu. Interagují se škrobem za vyrušení vazeb škrob-škrob a nahradí je vazbami škrob-změkčovadlo. Nejpoužívanějším změkčovadlem pro TPS je glycerol, mezi další často používané patří polyoly, sorbitol, maltodextrin, voda a močovina. [2]

Úprava škrobu na TPS spočívá v jeho plastifikaci. Tento proces zahrnuje mísení škrobu s vhodnými změkčovadly za působení smykových sil při teplotách 80-180°C do podoby roztaveného termoplastu zvaného TPS. Změkčovadla jsou využívána za účelem přeměny škrobu na TPS mechanismem redukce vodíkových vazeb škrob-škrob. Tyto vazby jsou při plastifikaci nahrazovány vodíkovými vazbami škrob-změkčovadlo. Molekuly změkčovadla jsou menší, tedy snadněji pohyblivé. Dochází k rozvolnění mobility velkých makromolekul škrobu a snížení míry krystalinity. To má za následek snížení teploty tání ( $T_m$ ) a  $T_g$  a tím získání termoplastických vlastností pro zpracování. Glycerol je nejčastěji užívaným změkčovadlem a to především díky jeho nízké ceně a dostupnosti na trhu. Bylo ale zpozorováno, že škrob změkčovaný glycerolem má při stárnutí tendenci prskat. Jako jedna z alternativ namísto glycerolu byla zkoumána močovina, která obsahuje skupiny  $-NH_2$ . Ty tvoří silnější vodíkovou vazbu s molekulami škrobu než hydroxylová skupina ( $-OH$ ) přítomná v glycerolu. Tato modifikace měla za následek mnohem větší stabilitu TPS např. pro možnou delší dobu skladování. [2] [5] [6] [7]



Obr. 2: Škrob a TPS s obsahem glycerolu 20, 25, 30 a 35 % [6]

### 1.2.3 TPS ve směsi s různými polymery

TPS, oproti průmyslově využívaným syntetickým termoplastům, má jednak špatné mechanické vlastnosti a navíc nestabilní strukturu ve vodném prostředí. Obě tyto vlastnosti mohou být zlepšeny mísením s některými syntetickými polymery nebo biopolymery. Použití modifikovaného TPS bylo zkoumáno v mnoha směsích. Například s nízko-hustotním a vysoko-hustotním polyetylenem (LDPE a HDPE), polystyrenem (PS), polypropylenem (PP),

akrylonitril-butadien-styrenem (ABS), kyselinou polymléčnou (PLA), polybutenem 1 (PB-1) a polyvinylalkoholem (PVA). [6] [8]

Bylo vyzorováno, že směs TPS/LDPE vykazuje sníženou schopnost biodegradace v porovnání s TPS, ale naopak vykazuje výrazné zlepšení tažnosti při přetržení. Přídavkem TPS k PS bylo prokázáno, že jde o účinnou techniku k dosažení biologické rozložitelnosti směsi TPS/PS. Začleněním TPS do recyklovaného PP, HDPE a recyklované směsi PP/HDPE mělo za následek snížení indexu toku (MFI) u PP a naopak zvýšení MFI u HDPE a PP/HDPE. Obecné snížení pevnosti v tahu a zvýšení Youngova modulu (modul pružnosti v tahu) u těchto recyklovaných polymerů a jejich směsí. Dále bylo zjištěno, že s přídavkem TPS k PLA byla snížena pevnost v tahu a klesla viskozita taveniny ve srovnání s viskozitou PLA. U směsí s ABS bylo upozorováno, že viskozita taveniny klesá s rostoucím přídavkem TPS jako důsledek mazacího účinku změkčovadla glycerolu. Směs TPS/PB-1 vykazovala s rostoucím přídavkem TPS snížení viskozity, špatnou mísitelnost těchto látek a zhoršení mechanických vlastností (napětí a deformace při přetržení) oproti čistému polymeru. Směs TPS/PVA se projevovала vynikající vzájemnou mísitelností a zlepšením mechanických vlastností, obzvláště pevnost v tahu ve srovnání s čistým TPS. Naopak bylo pozorováno, že TPS/PVA se biologicky rozkládá pomaleji s rostoucím zastoupením PVA ve směsi. [6] [8]

#### 1.2.4 Anorganická a organická plniva

TPS sám o sobě nespĺňuje požadavky pro využití jako obalový materiál. Proto byla velká část výzkumu TPS zaměřena na zlepšení vlastností pomocí ekologicky vhodných plniv. Podstatou výzkumů je zajištění požadované disperze částic v materiálu. Problém disperze spočívá v tom, že mále částice v kompozitech mají tendenci vytvářet svazky a shluky (aglomeráty) a celková kvalita disperze má nezanedbatelný vliv na efektivnost požadovaných výsledků. [3] [9]

Jako jedny z široce užívaných anorganických plniv jsou jílovité materiály (fylosilikáty), které nejsou toxické, a proto mají velký potenciál k praktickému využití v potravinářství, zdravotnictví nebo v kosmetice. Směsi TPS s jíly vytvářejí novou skupinu materiálů nazývanou TPS/jíl nanokompozity. Tyto materiály se připravují obvykle tavením, hnětením a válcováním. Jednou ze skupin používaných jílu jsou jíly smektitové, do kterých patří například montmorillonit (MMT). Další skupinou jsou kompozity na bázi kaolinitu. V práci [9] bylo prokázáno, že se pevnost v tahu TPS zvýšila z 2,6 na 3,3 MPa za přítomnosti 5 hmotnostních % (%hm) sodného MMT a prodloužení při přetržení vzrostlo z 47 % na 57 %. [9]



Mezi zkoumaná organická plniva ve směsích s TPS patří např. celulóza, vosky a v menším měřítku např. chitin. Organické kompozity často vykazovaly ve srovnání s anorganickými a syntetickými plnivými významné výhody jako např. biologickou rozložitelnost, nízkou cenu, snadnou dostupnost a vysokou pevnost. Bylo publikováno několik studií převážně o plnivech na bázi celulózy v různých strukturních formách v matrici. Například celulóza ve formě nanokrystalů, mikrokystalů, mikrovláken, rostlinná celulóza nebo bakteriální celulóza – jako produkt bakterie *Acetobacter Xylinum*. Bylo zjištěno, že celulóza ve formě mikrokystalů a mikrovláken má významný vliv na zvýšení odolnosti TPS proti působení vody, tedy na zeslabení hydrofilních vlastností TPS. Bakteriální celulóza zase vykazuje velmi vysokou pevnost a krystalinitu s velmi čistou nano-vláknennou strukturou. Na základě těchto vlastností je hojně využívána ve vývoji materiálů v oblasti biomedicíny pro svou biokompatibilitu. Obecně TPS s kompozity celulózy vykazovaly větší pevnost, vyšší tepelnou stabilitu a nižší rozpustnost ve vodném prostředí. [10] [11]

## 2 ANAEROBNÍ DEGRADACE

Anaerobní degradace (AND) je proces rozkládání látek bez přístupu kyslíku za působení širokého spektra anaerobních mikroorganismů. Konečnými produkty AND při rozkladu organických látek je především metan a oxid uhličitý. Samotný rozklad probíhá za určité koordinace mikroorganismů (MO), kdy metabolit jedné skupiny MO je substrátem pro další skupinu. [12] [13]

AND je často diskutované téma hlavně u nakládání s odpady, protože při ní lze do určité míry a v kontrolovaných podmínkách dosáhnout energetického využití odpadů (produkce bioplynu) a tím i omezit znečišťování životního prostředí. Přívčetně výsledky se projeví i v ČOV, kde se anaerobní procesy využívají k čištění odpadní vody (OV). V porovnání s aerobními procesy se anaerobní čištění OV považuje za vhodnější na základě nízkoengetických požadavků a produkcí malého množství odpadního kalu. [12] [13]

### 2.1 Stádia anaerobní degradace

Průběh anaerobní degradace lze vyjádřit jako soubor čtyř dílčích, po sobě následujících kroků (Obr. 3). První stádium se nazývá hydrolýza, následuje acidogeneze s acetogenezí a posledním krokem je metanogeneze. Hydrolýza je obecně krokem limitujícím rychlost celého anaerobního procesu, protože je z pravidla nejpomalejším stádiem AND. [14]

#### *Hydrolýza*

Komplex organických látek (proteiny, polysacharidy, lipidy) je v tomto stupni AND rozkládán za nepřístupu kyslíku pomocí hydrolytických enzymů (proteázy, celulózy, lipázy, amylázy) na malé, ve vodě rozpustné, molekuly (aminokyseliny, cukry a mastné kyseliny). Tyto enzymy jsou ve směsi dostupné v důsledku přítomnosti první skupiny MO, které je vylučují. Díky činnosti těchto enzymů je zprostředkován substrát pro druhou skupinu MO. [12]

#### *Acidogeneze*

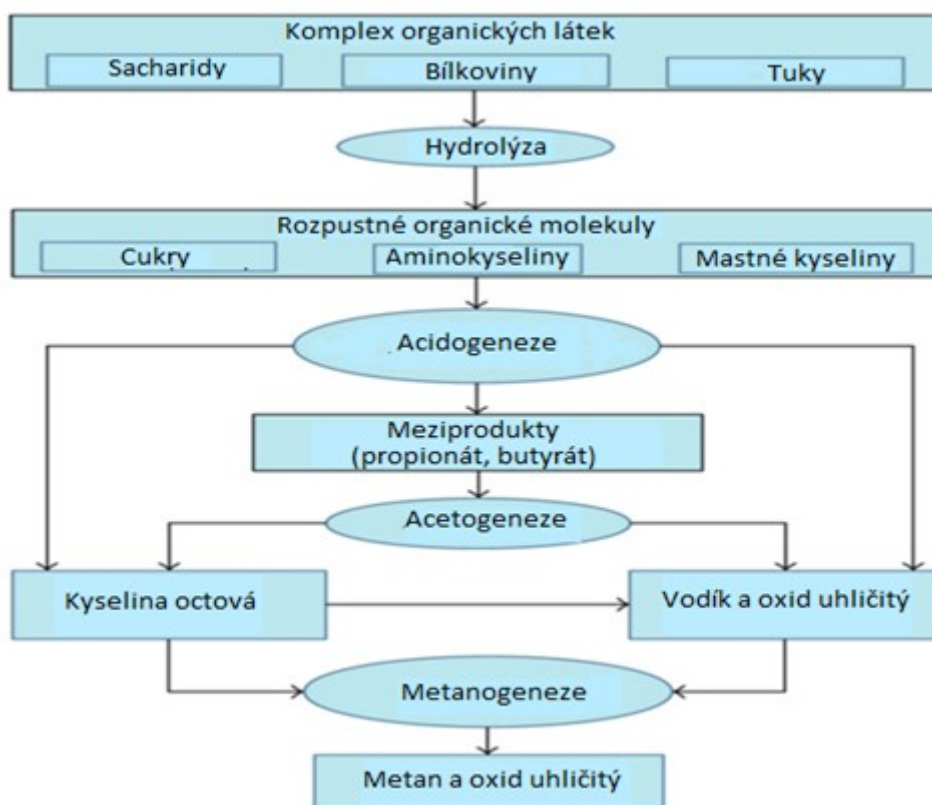
Při acidogenezi (fermentaci) zpracovávají acidogenní bakterie produkty hydrolýzy a rozkládají je dále na vodík, oxid uhličitý, amoniak, acetát, organické kyseliny a alkoholy. Zastoupení produktů je závislé na charakteru rozkládaného substrátu a podmínkách okolního prostředí. Část produktů vytváří substrát pro metanogenní MO (acetát, vodík, oxid uhličitý) a část produktů tvoří substrát pro acetogenní MO (alkoholy, kyselina propionová, k. mléčná atd.). [12]

## Acetogeneze

Acetogenní MO přeměňují hlavně organické kyseliny a alkoholy na vodík, oxid uhličitý a kyselinu octovou. Mezi jedny ze zástupců této skupiny mikroorganismů patří *Syntrophobacter wolinii*, *Propionate decomposer*, *Butyrate decomposer*, *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaerobius*, *Lactobacillus* a další. [12]

## Metanogeneze

Je čtvrtým a posledním stádiem AND. Při tomto procesu dochází ke zpracovávání produktů acetogeneze i acidogeneze za vzniku bioplynu ( $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ ) při působení metanogenních bakterií. Tyto bakterie produkují metan redukcí oxidu uhličitého vodíkem nebo štěpí kyselinu octovou za vzniku metanu a oxidu uhličitého. Mezi zástupce patří *Methanobacterium*, *Methanobacillus* a *Methanococcus*. [12]



Obr. 3: Průběh anaerobního rozkladu organické hmoty (převzato a upraveno z <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/841573/fig2/>) [12]

## 2.2 Faktory ovlivňující anaerobní degradaci

Anaerobní rozklad je souhrn chemických procesů, které jsou zapříčiněny působením několika skupin mikroorganismů ve vzájemné koordinaci. Tyto organismy jsou schopny žít a pracovat optimálně v určitém spektru okolních podmínek. Při změnách okolních faktorů může být výrazně ovlivněna jejich činnost, tedy celkový průběh a rychlost AND. [13]

### *Teplota*

Všechny mikroorganismy jsou rozčleněny do skupin, které informují o teplotním intervalu, v jakém dané MO vykazují optimální rychlost růstu a schopnost rozmnožovat se (psychofilní, mezofilní, termofilní). Nižší teploty při AND zapříčiňují nižší produkci metanu a delší dobu zdržení, protože zpomalují růst MO. Při vyšších teplotách než optimálních se zase produkuje více těkavých látek jako např. amoniak, který inhibuje metanogenní procesy. Bakterie podílející se na procesu anaerobní degradace vykazují optimální činnost v rozmezí teplot 30-40 °C, řadí se tedy do skupiny mezofilních MO. Bylo pozorováno, že kolísání teplot mezi 30-35 °C vede k poklesu produkce metanu, zatímco rozmezí 35-37 °C bylo vyhodnoceno jako nejvhodnější pro rychlost produkce bioplynu a rozklad organické hmoty. Optimální teploty se liší v závislosti na jednotlivých druzích přítomných MO, u některých metanogenních bakterií mohou optimální teploty dosahovat až teplot 55 °C. Dále bylo zjištěno, že teplota AND nesmí překročit hranici 65 °C. Překročení této teploty způsobuje denaturaci enzymů. U čištění odpadních vod také platí, že ohřívání vody na přítoku do reaktoru vede k větší efektivnosti míchání vlivem snížení viskozity kapaliny, zvýšení pohybu jednotlivých částic a tedy častějšímu kontaktu mezi MO a organickou hmotou. To vede k rychlejší produkci bioplynu oproti čištění OV za studeného stavu, ale také k větším nákladům (ohřev vody). OV se ohřívají na teploty mezofilní (30-45 °C) až do termofilních oblastí (45-60 °C). [12] [13]

### *pH*

Stupnice pH vyjadřuje aktivitu vodíkových iontů, které jsou dalším faktorem ovlivňujícím biologické procesy. Stejně jako u teploty, tak i u pH mají různé MO odlišné rozmezí hodnot, při kterých vykazují optimální růst a tedy nejefektivnější rozkládání substrátu. Obecně platí, že rozsah pH 6,0-9,0 je vhodný pro růst většiny MO. Odchytky od ideálních hodnot pH snižují účinnost daných MO, u extrémních výchylek dochází případně k inhibici jejich funkce. Bylo vyhodnoceno, že proces AND probíhá efektivně v rozmezí pH 6,6-7,6. Hodnoty pH v intervalu mezi 7,0-7,2 byly stanoveny jako nejefektivnější pro proces AND. Nízké hodnoty pH (kyselé prostředí) mohou

působit na některé metanogenní bakterie až toxicky, proto je důležité, aby hodnota pH neklesla pod 6,2 na dlouhou dobu. [12]

### 3 CÍL A NÁVAZNOST PRÁCE

Materiály na bázi termoplastifikovaného škrobu mají slibný potenciál hlavně pro zastoupení určité části syntetických obalových polymerů, které jsou nadměrně využívány a navíc v přírodě prakticky nerozložitelné. Začleněním takovýchto materiálů do obalového průmyslu by vedlo k omezení nepříznivých vlivů na životní prostředí, avšak s podmínkou správného zacházení. Termoplasty na bázi škrobu však doposud nesplňují potřebné požadavky a mají před sebou ještě velký kus cesty v podobě výzkumů jejich modifikovaných podob.

Plniva jsou do TPS přidávána za účelem zušlechťování některých jeho vlastností. Tyto modifikace se vztahují především na zdokonalování mechanických vlastností a zajištění stability ve vodném prostředí, protože termoplastifikovaný škrob je právě díky těmto bariérám nevhodný ke komerčnímu využití.

Aerobní biodegradaci vzorků na bázi TPS ve vodném prostředí se v diplomové práci zabývala Bc. Jana Kavečková [15]. V návaznosti na tuto práci byl posuzován vliv plniv na biodegradabilitu vzorků TPS v půdním prostředí za aerobních podmínek v bakalářské práci Dany Rouchalové [16]. Cílem této práce je posouzení vlivu vybraných plniv na anaerobní rozkládání TPS ve vodném prostředí. Výsledky práce J. Kavečkové a D. Rouchalové budou srovnány se závěry této práce v diskusní části (podkapitola 6.4).

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ DATA

### 4.1 Použité přístroje

- Analytické váhy Sartorius, Německo
- Biologický termostat BT 120
- Centrifuga Rotana 460 R (Hettich Zentrifugen)
- Elektromagnetická míchačka MM 2A, laboratorní přístroje Praha
- Plynotěsná mikrostříkačka Hamilton 100  $\mu$ l, Hamilton Bonaduz, Švýcarsko
- pH metr inoLab pH 720, WTW series, s pH elektrodou SenTic 81
- Plynový chromatograf Agilent 7890A, software Chemstation
- Tedlarův vak (objem 600 ml)
- Analyzátor celkového organického uhlíku Shimadzu TOC 5000A, SHIMADZU Corp. Japonsko
- Běžné laboratorní sklo a vybavení

### 4.2 Použité chemikálie

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ..... síran amonný
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ..... tetrahydrát molybdenanu amonného
- $\text{CaCl}_2$  ..... chlorid vápenatý
- $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ..... heptahydrát síranu kobaltnatého
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ..... pentahydrát síranu měďnatého
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ..... chlorid železitý
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ..... heptahydrát síranu železnatého
- $\text{H}_3\text{BO}_3$  ..... kyselina boritá
- $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ..... hydrogenfosforečnan draselný
- $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ..... dihydrogenfosforečnan draselný
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ..... síran manganatý
- $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ..... tetrahydrát síranu manganatého
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ..... dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného
- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ..... heptahydrát síranu zinečnatého



### 4.3 Příprava biomédia

Minerální medium bylo připraveno dle předpisů ústavu životního prostředí, které vycházejí z norem ASTM D 5210-91 a ISO 11734 pro hodnocení úplné anaerobní biodegradability organických látek v kalu za anaerobních podmínek.

#### Pro přípravu 1 litru biomédia bylo použito:

- 50 ml  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $c = 10 \text{ g/l}$ )
- 1 ml  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 7,5 \text{ g/l}$ )
- 1 ml  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 0,25 \text{ g/l}$ )
- 1 ml  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 22,5 \text{ g/l}$ )
- 40 ml fosfátového pufru

*(8,5 g/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 21,75 g/l  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 44,7 g/l  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )*

- 1 ml roztoku stopových prvků

*(0,75 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 3 g/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1 g/l  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 g/l  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0,05 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,1813 g/l  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,05 g/l  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )*

Všechny složky byly postupně přidávány pipetou do cca 200 ml odkysličené destilované vody. Následně bylo vše doplněno odkysličenou destilovanou vodou po rysu na objem 1 litr a poté bylo medium probubláváno dusíkem (cca 30 minut).

### 4.4 Testované vzorky

Všechny testované vzorky byly vyrobeny na Západočeské univerzitě v Plzni – Katedra materiálů v rámci diplomové práce L. Martince [17]. Vzorky, v podobě filmu, byly připraveny z bramborového škrobu (poměr amylozy a aminopektinu 1:3) termoplastifikací s glycerolem při teplotě  $80^\circ\text{C}$  a mícháním při 180 otáčkách/min. Filmy byly vytvořeny litím. Vzorky byly modifikovány anorganickými plnivými v podobě jílu nebo organickými plnivými – odpadní celulóza a bambusová vlákna. Dva vzorky byly hydrofobizovány fermeží, která byla laboratorně vyrobena také na Západočeské univerzitě. Charakteristika vzorků je uvedena v tabulce č. 1.

### Použitá anorganická plniva a jejich dodavatelé

- Cloisite Na<sup>+</sup> (MMT – Al, Si): Southern Clay Products USA
- Sabenil – Bentonit (MMT- aktivovaný): Keramost a.s., Most, ČR
- Kaolin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2SiO<sub>2</sub>): LB Minerals s.r.o., Horní bříza, ČR
- Křemelina (přírodní SiO<sub>2</sub>): ložisko Borovany u Českých Budějovic, ČR
- Silika Powder (SiO<sub>2</sub>): Sigma- Aldrich s. r. o., ČR

### Organická plniva

- Odpadní celulóza a bambusová vlákna (dodavatel nebyl uveden). [17]

### Standard pro testy biologické rozložitelnosti – škrob, snadno rozložitelná látka

- přírodní kukuřičný škrob, Meritena 100: Amylum Slovakia, SR

Tab. 1: Charakteristika stanovovaných vzorků připravených v Plzni v rámci diplomové práce [17]

Označení	škrob	glycerol	plnivo	hydrofobizace
	hm %		<i>anorganické</i>	-
TPS	70	30	x	x
TPS/Na <sup>+</sup>	70	30	5 % Cloisite Na <sup>+</sup>	x
TPS/Ka	70	30	5 % Kaolin	x
TPS/Kř	70	30	5 % Křemelina	x
TPS/SiPow	70	30	5% Silika Powder	x
TPS/S-B	70	30	5 % Sabenil- Bentonit	x
-	-	-	-	-
-	-	-	<i>organické</i>	-
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	8 % odpadní celulóza	x

## 4.5 Anaerobní kal

Jako inokulum byl použit vyhnílý anaerobní kal (dále jen kal) z čistírny odpadních vod ve Zlíně- Malenovicích. ANK byl po odebrání probubláván dusíkem a vložen na 3 dny do termostatu. Po uplynutí požadované doby aklimatizace v termostatu při teplotě 37,5°C (+/- 0,5°C) byl kal přecezen přes hrubé síto, aby byl zbaven hrubých nečistot a opět probubláván plynným dusíkem přibližně po dobu 20 minut. Z kalu bylo dále odlito cca 100 ml pro změření pH a oxidačně-

redukčního potenciálu (ORP) na přístroji pH metr inoLab pH 720, WTW series. Nakonec byla stanovena koncentrace sušiny v g/l.

#### 4.5.1 Stanovení sušiny kalu

Při stanovení koncentrace sušiny byl kal o známém objemu ( $V_p$ ) přefiltrován přes předem promyté, vysušené a zvážené filtry. Po přefiltrování byl filtrační koláč vysušen v sušárně při teplotě 105°C po dobu 2 hodin. Nakonec byl filtrační koláč zvážen a koncentrace sušiny ( $c_1$ ) byla vyjádřena v g/l podle vzorce:

$$c_1 = \left( \frac{m_{AK} - m_o}{m_{AK}} \right) \cdot \frac{1}{V_p}$$

kde:

$c_1$  ..... koncentrace sušiny ( $\text{g.l}^{-1}$ )

$m_{AK}$  ..... hmotnost filtračního papíru s kalem po vysušení (g)

$m_o$  ..... hmotnost filtračního papíru (g)

$V_p$  ..... objem pipetovaného kalu (l)

Na základě počáteční koncentrace sušiny ( $c_1$ ) byl vypočítán objem kalu pro přípravu zásobní suspenze ( $V_1$ ), který byl centrifugován při 4800 otáčkách/min po dobu 15 minut při teplotě 37°C. Odstředěný kal byl dekantován a naředěn biomédiem na požadovaný objem ( $V_2$ ) o požadované koncentraci sušiny 5 g/l.

$$V_1 = \frac{c_2 * V_2}{c_1}$$

kde:

$V_1$  ..... dávkovaný objem kalu o původní koncentraci sušiny (l)

$V_2$  ..... požadovaný objem zásobní suspenze kalu (l)

$c_2$  ..... požadovaná koncentrace sušiny (5 g/l)

$c_1$  ..... počáteční sušina kalu (g/l)

#### 4.6 Stanovení organicky vázaného uhlíku

Metoda stanovení organicky vázaného uhlíku je založena na oxidaci veškerého uhlíku ve vzorku na CO<sub>2</sub>. Stanovení bylo provedeno na analyzátoru celkového organického uhlíku Shimadzu TOC 5000A a vyhodnoceno podle vzorce  $TOC = TC - IC$ .

Nejprve byla stanovena hodnota celkového uhlíku (TC) nastříknutím vzorku do reaktoru integrovaným dávkovačem s následnou oxidací na platinovém katalyzátoru za teploty 680°C. Katalyzátor zajišťuje úplnou oxidaci organicky (TOC) i anorganicky vázaného uhlíku (IC) na CO<sub>2</sub>. Vzniklý oxid uhličitý byl následně analyzován v infračerveném (IR) detektoru na principu adsorpce záření příslušné vlnové délky. Vyhodnocení v podobě píku udává koncentraci TC ve vzorku, která je přímo úměrná velikosti plochy píku.

Stanovení IC bylo prováděno stejnou metodou v nízkoteplotním kapalinovém reaktoru při laboratorní teplotě s okyselením vzorku 25% kyselinou fosforečnou. Veškerý anorganický uhlík je převeden na CO<sub>2</sub> chemickou oxidací a následně přenesen proudem kyslíku do IR detektoru.

Tab. 2: TOC stanovovaných vzorků (%)

Vzorek	TOC [%]
Meritena 100	40,07
TPS	39,37
TPS/Na <sup>+</sup>	36,91
TPS/Ka	36,98
TPS/Kř	37,37
TPS/SiPow	40,68
TPS/S-B	39,07
TPS/OC/F	52,78
TPS/OC/BV/F	53,06
TPS/OC 1	40,37

#### 4.7 Příprava vzorků

Testy pro posouzení anaerobní degradace vybraných vzorků probíhaly po celou dobu experimentu ve skleněných lahvích o objemu 250 ml. Láhve byly opatřeny speciálními víčky pro zajištění anaerobních podmínek i při odebírání vzorků plynné fáze v průběhu degradace. Každé víčko mělo na svrchní části tři závitem opatřené otvory. Do těchto otvorů byly zašroubovány septa, přes které se odebíraly vzorky plynné fáze během experimentu plynotěsnou mikrostříkačkou (Hamilton 100  $\mu$ l). Závity na všech otvorech každého vršku a skleněné závity na hrdlech láhví byly omotány teflonovou páskou za účelem plynotěsného uzavření vzorků po zašroubování.

Do takto předpřipravených lahví byly naváženy měřené vzorky a škrob (jako standard) o hmotnosti 50mg s přesností  $10^{-4}$ g. Kal, o požadované koncentraci sušiny 5 g/l, byl vytažen z termostatu a po celou dobu manipulace probubláván dusíkem za stálého míchání elektromagnetickým míchadlem. Takto připravený kal byl dávkován pipetou (100  $\mu$ l) do lahví se vzorky. Lahve byly ještě 5 minut probublávány dusíkem, poté plynotěsně uzavřeny a vloženy do termostatu při teplotě  $37,5^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ).

#### 4.8 Stanovení plynných produktů biodegradace

Stanovení množství vyprodukovaného plynu ( $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ ), vznikajícího při anaerobní degradaci, bylo provedeno na plynovém chromatografu Agilent 7890A a vyhodnoceno programem Chemstation.

V této práci byl k analyzování vzorku použit nosný plyn v podobě helia (o průtoku 50 ml/min), stacionární fáze byla tvořena sorbentem Propak Q. Vzorek byl z láhve, ve které probíhala AND, odebrán přes septum plynotěsnou mikrostříkačkou Hamilton v objemu 100  $\mu$ l. Tento objem byl následně nastříknut do injektoru (teplota  $200^{\circ}\text{C}$ ) přes septum plynového chromatografu. Z injektoru byl plyn unášen mobilní fází (He) přes kolonu vyplněnou sorbentem (Propak Q) o celkové délce 1 828 mm. Jako detektor byl použit tepelně vodivostní detektor (TCD) vyhřátý na  $250^{\circ}\text{C}$ . Pro kalibraci přístroje ke stanovení množství plynu ve vzorku byl použit kalibrační plyn (Linde Gas a.s. Praha) o složení 4,04%  $\text{CH}_4$  a 0,799%  $\text{CO}_2$ . Tento plyn byl napuštěn do Tedlarova vaku (0,6 l) a následně z něj odebírán plynotěsnou stříkačkou Hamilton (100  $\mu$ l) pro nastříknutí do plynového chromatografu.

## 5 METODY VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Ze vzorkových láhví byl jednou za týden odebrán vzorek plynné fáze o objemu 100  $\mu\text{l}$  plynotěsnou mikrostříkačkou Hamilton. Z odebraného vzorku bylo stanoveno množství vyprodukovaného bioplynu ( $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ ) pomocí plynového chromatografu. Získaná data byla vyhodnocena podle následujících metod:

a)  $m_{\text{CO}_2}$  – Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě  $\text{CO}_2$  v plynné fázi

(mg)

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{M_C \cdot p \cdot V_g \cdot W_{\text{CO}_2} \cdot V_{st} \cdot S_{vz}}{R \cdot T \cdot V_{vz} \cdot S_{st}}$$

kde:

- $M_C$  ..... relativní atomová hmotnost uhlíku (g/mol)  
 $p$  ..... tlak v den měření (kPa)  
 $V_g$  ..... plynný objem láhve (ml)  
 $W_{\text{CO}_2}$  ..... množství  $\text{CO}_2$  obsažené v kalibračním plynu (%)  
 $V_{st}$  ..... dávkovaný objem plynné fáze standardu ( $\mu\text{l}$ )  
 $S_{vz}$  ..... signál detektoru pro vzorek ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ )  
 $R$  ..... molární plynová konstanta ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
 $T$  ..... teplota v den měření (K)  
 $V_{vz}$  ..... dávkovaný objem plynné fáze vzorku ( $\mu\text{l}$ )  
 $S_{st}$  ..... signál detektoru pro standard ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ )

b)  $m_{\text{CH}_4}$  – Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě  $\text{CH}_4$  v plynné fázi

(mg)

$$m_{\text{CH}_4} = \frac{M_C \cdot p \cdot V_g \cdot W_{\text{CH}_4} \cdot V_{st} \cdot S_{vz}}{R \cdot T \cdot V_{vz} \cdot S_{st}}$$

kde:

- $M_C$  ..... relativní atomová hmotnost uhlíku (g/mol)  
 $p$  ..... tlak v den měření (kPa)  
 $V_g$  ..... plynný objem láhve (ml)  
 $W_{\text{CH}_4}$  ..... množství  $\text{CH}_4$  obsažené v kalibračním plynu (%)

- $V_{st}$  ..... dávkovaný objem plynné fáze standardu ( $\mu\text{l}$ )  
 $S_{vz}$  ..... signál detektoru pro vzorek ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ )  
 $R$  ..... molární plynová konstanta ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
 $T$  ..... teplota v den měření (K)  
 $V_{vz}$  ..... dávkovaný objem plynné fáze vzorku ( $\mu\text{l}$ )  
 $S_{st}$  ..... signál detektoru pro standard ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ )

c)  $D_G$  – Procento mineralizace uhlíku z hlediska produkce  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  v plynné fázi (%)

$$D_G = \frac{(m_{\text{CO}_2} + m_{\text{CH}_4}) - m_{sl}}{T_{OC}}$$

kde:

- $m_{\text{CO}_2}$  ..... substrátová produkce uhlíku ve formě  $\text{CO}_2$  (mg)  
 $m_{\text{CH}_4}$  ..... substrátová produkce uhlíku ve formě  $\text{CH}_4$  (mg)  
 $m_{sl}$  ..... množství  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  vyprodukované při slepém pokusu (mg)  
 $T_{OC}$  ..... obsah organicky vázaného uhlíku v testovaném materiálu (%)

d)  $D_T$  – Stupeň biologického rozkladu dle produkce  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  v plynné fázi a množství  $\text{CO}_2$  rozpuštěného v kapalně fázi (%)

$$D_T = \left( \frac{D_G}{100} + \frac{m_{IC}}{\frac{T_{OC} \cdot m}{100} \cdot 1000} \right) \cdot 100$$

kde:

- $m_{IC}$  ..... množství anorg. uhlíku rozpuštěného v kapalně fázi (mg)  
 $D_G$  ..... procento mineralizace uhlíku podle produkce  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  v plynné fázi (%)  
 $T_{OC}$  ..... obsah organicky vázaného uhlíku v testovaném materiálu (%)  
 $m$  ..... navážka vzorku (mg)

## 6 VYHODNOCENÍ A DISKUZE

Každý stanovovaný vzorek TPS, standard i slepý pokus byly při experimentu testovány zároveň ve třech lahvích vedle sebe. Z výsledků chromatografického stanovení a z množství uhlíku ve vzorcích byly vypočítány hodnoty  $m_{CO_2}$ ,  $m_{CH_4}$ ,  $D_G$  a  $D_T$ , podle vzorců uvedených v kapitole 5. Hodnota  $D_T$  byla nakonec zprůměrována z výsledných tří hodnot pro jednotlivý vzorek a vynesena na graf jako závislost stupně degradace ( $D_T$ ) na čase. Experiment byl proveden ve dvou pokusech, aby pokryl stanovení všech vzorků.

### 6.1 Pokus 1

V prvním pokusu byla posuzována degradace všech vzorků s organickými plnivými (TPS/OC 1; TPS/OC/F; TPS/OC/BV/F), část vzorků s anorganickými plnivými (TPS/Na<sup>+</sup>; TPS/S-B) a čistý TPS. Těchto 6 vzorků, standard a slepý pokus byly stanovovány třikrát vedle sebe, degradace tedy probíhala celkem ve 24 vzorkových lahvích po dobu 1 414 hodin (59 dní: 25.8.-20.10.). Měření na plynovém chromatografu bylo prováděno jednou týdně (celkem 8 měření).

Kal, o koncentraci sušiny 38 g/l, byl odstředěn a naředěn biomédiem na koncentraci 5,05 g/l (požadovaná konc. 5 g/l) podle postupu v podkapitole 4.5.1. Po probublání dusíkem, před zahájením pokusu, byla změřena hodnota pH (6,2) a ORP (-18,2 mV). Po ukončení pokusu byla změřena hodnota pH,  $m_{IC}$  a ORP (viz tabulka 3).

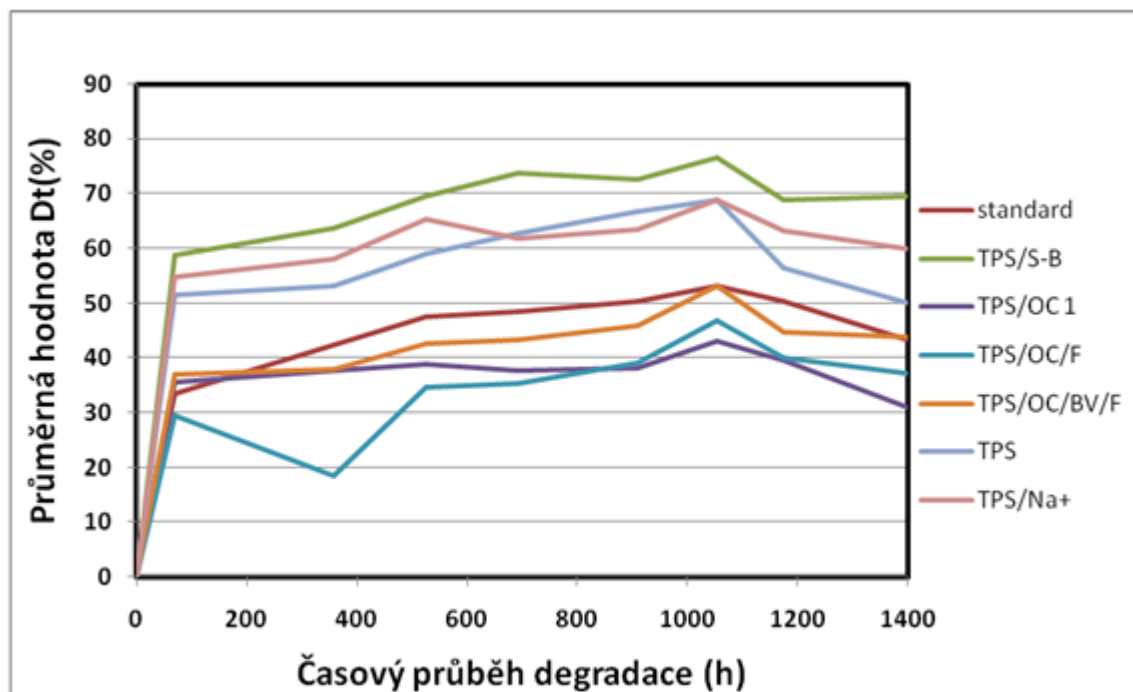
Tab. 3: pH, ORP a  $m_{IC}$  u vzorků na konci experimentu.

vzorek	pH	ORP (mV)	$m_{IC}$ (mg)
Slepý pokus	6,64	-20,7	x
Standard	6,50	-23,8	6,995
TPS	6,68	-19,6	7,081
TPS/Na <sup>+</sup>	6,62	-18,8	8,509
TPS/S-B	6,84	-21,2	10,4
TPS/OC/F	6,81	-21,6	8,151
TPS/OC/BV/F	6,79	-17,6	10,36
TPS/OC 1	6,62	-16,8	5,158

Křivky na obr. č. 4. charakterizují průběh anaerobní degradace vyznačených materiálů po dobu 1414 hodin. Tyto hodnoty ( $D_T$ ) byly vypočítány na základě hodnot získaných z přístrojů-



Shimadzu 5000A (TOC, TC, IC) a Agilent 7890A (plynový chromatograf). Postup vyhodnocení uveden v kapitole 5.



Obr. 4: Průběh anaerobní biodegradace u vzorků stanovovaných v I. pokusu.

Z grafu je na první pohled zjevný pokles degradace na konci testu u všech materiálů. Tento jev může být připsán odumíráním mikroorganismů přítomných v kalu v důsledku vyhladovění na základě nedostatku substrátu (veškerý testovaný TPS byl již rozložen). Značně rychlá spotřeba substrátu byla zaznamenána už v době před prvním měřením, jelikož ve všech lahvích byla při prvním měření zaznamenána značná produkce  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ . Na základě tohoto průběhu na počátku testu lze soudit, že lagová fáze byla kratší než 70 h. Z grafu lze dále konstatovat, že vzorky modifikované organickými plnivými vykazovaly podstatné zhoršení schopnosti degradace ve srovnání s TPS a TPS s obsahem anorganických plniv.

Nejlépe se z organicky modifikovaných materiálů rozkládal fermeží hydrofobizovaný TPS s obsahem odpadní celulózy a bambusovými vlákny (TPS/OC/BV/F). Tento materiál byl rozložen z 53,21 % (viz tabulka 4), po dosažení tohoto stupně degradace kal vykazoval sníženou aktivitu a v dalším průběhu degradace už byly zaznamenány nižší hodnoty. Naopak jako nejhůře rozložitelný materiál byl vyhodnocen TPS s obsahem odpadní celulózy (TPS/OC 1), který byl před poklesem aktivity kalu rozložen z 43,14 %. Je ale nutné podotknout, že se v první polovině experimentu

TPS/OC 1 rozkládal značně rychleji než třetí vzorek ze skupiny organicky plněných materiálů TPS/OC/F, který v druhé polovině testu dosáhl ale o něco většího stupně degradace (46,83 %).

Jako nejlépe rozložitelný vzorek se po celou dobu degradace jevil TPS s plnivem Sabenil – Bentonit (TPS/S-B). Tento vzorek byl rozložen ze 76,56 %. TPS/Na<sup>+</sup> (68,80 %) se rozložil přibližně do stejné míry jako TPS v nemodifikované formě (68,83 %). Všechny stanovované vzorky (z pokusu 1 i 2) s anorganickými plnivy jsou společně srovnány a diskutovány dále v podkapitole 6.3.

Tab. 4: Časová závislost stupně degradace ( $\emptyset$  DT) znázorněna v tabulce (pokus 1).

vzorek/čas(h)	0	70	358	526	694	910	1054	1174	1414
standard	0	33,48	42,36	47,62	48,37	50,26	53,21	50,29	42,9
TPS/S-B	0	58,77	63,72	69,43	73,68	72,57	76,56	68,78	69,5
TPS/OC 1	0	35,46	37,69	38,91	37,66	38,23	43,14	39,61	30,5
TPS/OC/F	0	29,49	18,42	34,71	35,32	38,99	46,83	40,08	36,9
TPS/OC/BV/F	0	36,92	37,97	42,59	43,39	45,89	53,21	44,71	43,8
TPS	0	51,61	53,09	59,11	62,76	66,83	68,83	56,45	49,6
TPS/Na <sup>+</sup>	0	54,89	58,11	65,41	61,91	63,34	68,8	63,14	59,6

V tabulce č. 4 jsou uvedeny konkrétní hodnoty stupně degradace v jednotlivých měřeních. V tabulce je i barevně vyznačen sloupec v čase 1054 hodin od zahájení experimentu. V tomto čase vzorky vykazovaly maximální stupeň degradace. Po uplynutí této doby anaerobní kal vykazoval sníženou aktivitu v důsledku vyčerpání substrátu.

## 6.2 Pokus 2

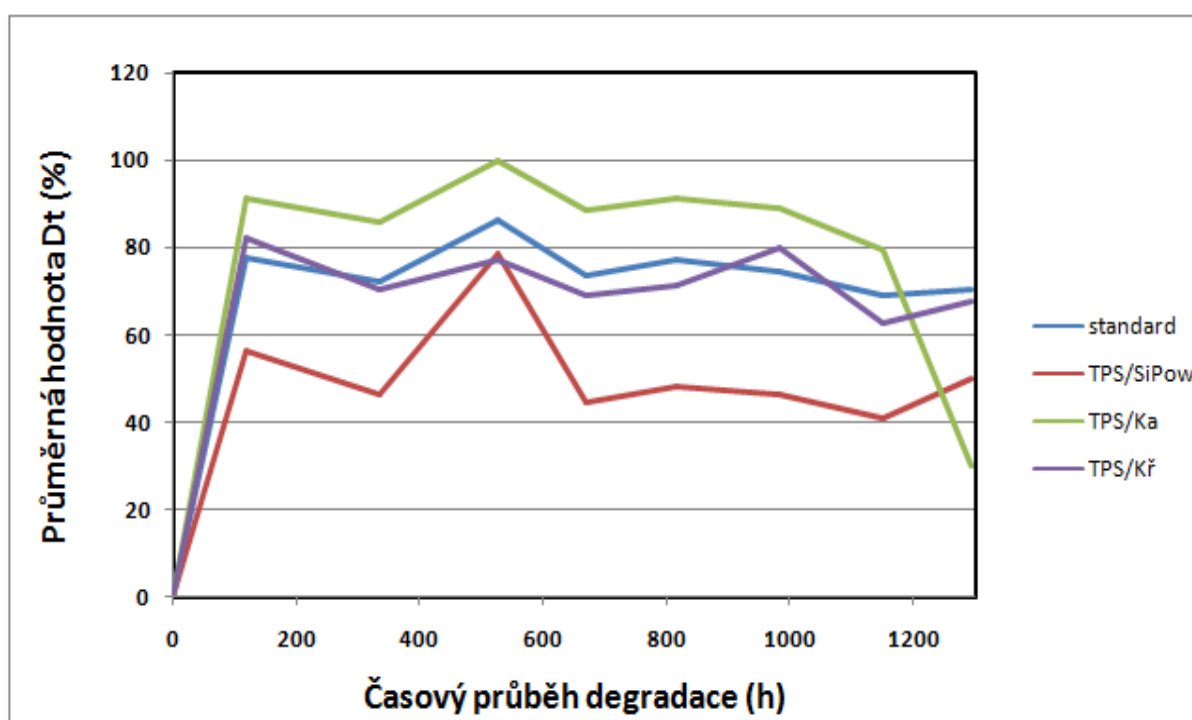
V druhém pokusu byly stanovovány vzorky obsahující jen anorganická plniva (TPS/SiPow; TPS/Ka; TPS/Kř). S lahvemi se standardem a slepým pokusem byl měřen stupeň degradace celkem ve 13 vzorkových lahvích po dobu 1294 hodin (54 dní: 15.11.- 3.1.). Měření na plynovém chromatografu bylo prováděno jednou týdně (celkem 8 měření během AND).

Ve vyhnílem kalu, odebraném z ČOV Zlín- Malenovice, byl vypočítán obsah sušiny 16,5 g/l. Následně byl kal odstředěn a naředěn na požadovanou koncentraci sušiny 5 g/l (skutečná koncentrace sušiny byla 4,82 g/l) podle vztahů uvedených v podkapitole 4.5.1. U kalu bylo dále změřeno pH (7,66) a ORP. Po skončení experimentu bylo změřeno  $m_{IC}$ , pH a ORP v kapalně fázi ve všech lahvích. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 5

Tab. 5: *ph, ORP a m<sub>IC</sub> u vzorků na konci experimentu (pokus 2).*

vzorek	pH	ORP (mV)	m <sub>IC</sub> (mg)
Slepý pokus	6,94	-13,6	x
Standard	6,83	-18,4	6,995
TPS/Ka	6,63	-21,3	7,081
TPS/SiPow	6,91	-20,4	8,509
TPS/Kř	6,89	-21,2	10,4

V grafu (obr. č. 5) je uvedena závislost stupně degradace  $D_T$  na čase. Průběh anaerobní degradace vybraných materiálů byl pozorován po dobu 1294 hodin a odezvy z TCD detektoru plynového chromatografu a údaje z Shimadzu 5000A byly vyhodnoceny podle postupu uvedeného v kapitole č. 5.

Obr. 5: *Průběh anaerobní biodegradace u vzorků stanovovaných v II. pokusu.*

Už při prvním měření byla zaznamenána velká produkce bioplynu ( $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ ) ve vzorkových lahvích, tedy značná míra rozkladu substrátu už v počátcích experimentu. Lze tedy

konstatovat, jako v pokusu č. 1, že lagová fáze byla poměrně krátká a nebyla během měření zaznamenána. Konkrétně v tomto pokusu lze spolehlivě tvrdit, že byla lagová fáze kratší než 118 h. Největšího maxima  $D_T$  dosáhly vzorky už při třetím měření tj. 526 hodin od začátku degradace. Při dalším měření byl zaznamenán mírný pokles aktivity kalu. S výjimkou TPS/Ka byl konečný průběh degradace materiálů relativně konstantní. Jedno z možných vysvětlení je fakt, že TPS/Ka se rozkládal podle výsledků nejrychleji a do největší míry ze všech měřených vzorků (99,71 %). MO tedy rychle rozložily tento substrát a na základě jeho nedostatku byl na konci pokusu zaznamenán výrazný pokles aktivity MO v kalu na základě "hladovění". TPS/Kř (80,04 %) se rozkládal přibližně se stejným průběhem jako se rozkládal standard (meritena 100- rozložena z 86,43 %). TPS/SiPow se rozkládal v průběhu celého experimentu výrazně méně než ostatní vzorky. Ve třetím měření byl však zaznamenán prudký nárůst stupně degradace (78,70 %).

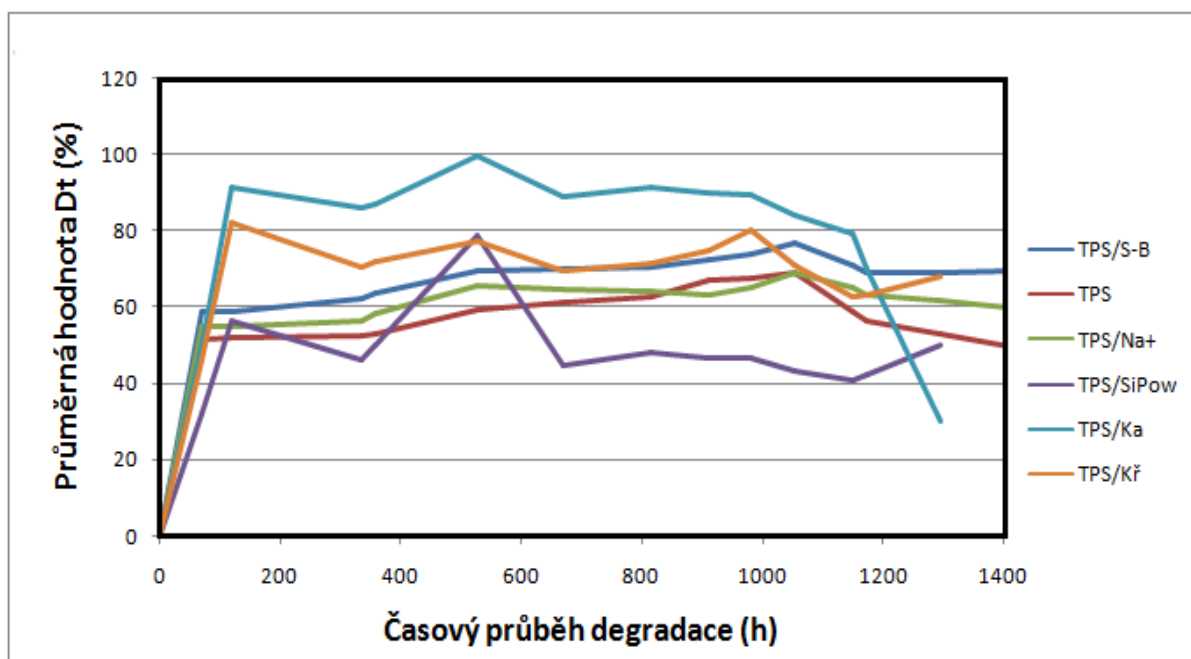
Tab. 6: Časová závislost stupně degradace ( $\emptyset D_T$ ) znázorněna v tabulce (pokus 2).

vzorek/čas (hod)	0	118	334	526	670	814	982	1150	1294
standard	0	77,82	72,09	86,43	73,38	77,36	74,38	68,86	70,54
TPS/SiPow	0	56,14	46,23	78,7	44,59	48,27	46,43	40,79	50,06
TPS/Ka	0	91,28	85,76	99,71	88,76	91,35	89,19	79,3	29,85
TPS/Kř	0	82,02	70,54	77,18	69,22	71,32	80,04	62,76	67,89

Pro konkrétnější přehled o jednotlivých stupních degradace ( $D_T$ ) během jednotlivých měření jsou výsledky druhého pokusu uvedeny v tab. č. 6. Barevně jsou vyznačeny hodnoty s maximálním vyhodnoceným stupněm degradace ( $D_T$ ).

### 6.3 Srovnání vzorků

Stupeň degradace u organických plniv je kompletně posouzen (pod Obr. 4) v prvním pokusu. V druhém pokusu již materiály s organickými plnivy nebyly testovány. Naopak materiály s anorganickými plnivy byly přítomny v obou měřeních a pro lepší přehlednost jsou všechny tyto vzorky srovnány v této podkapitole.

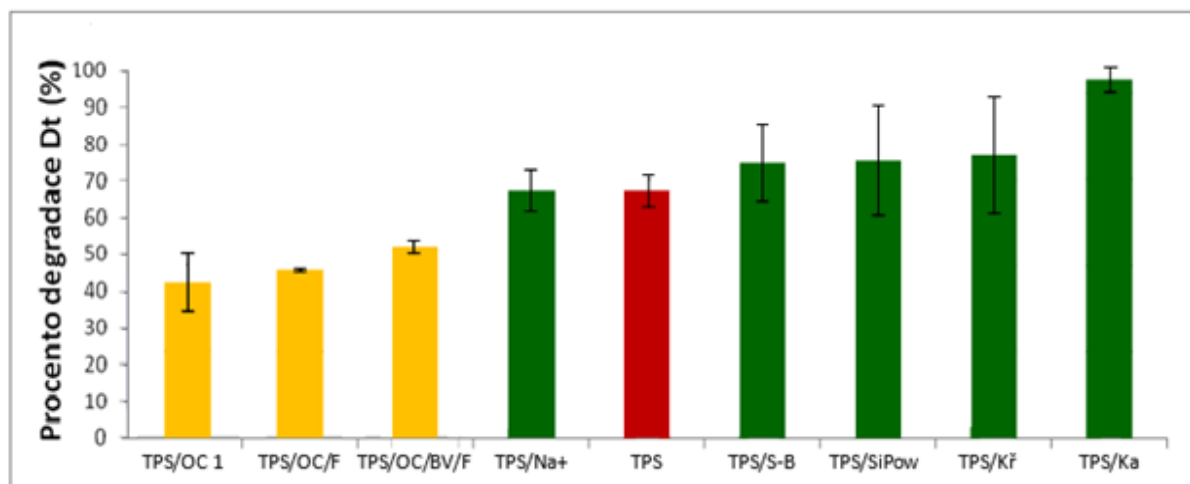


Obr. 6: Průběh anaerobní degradace u vzorků TPS s anorganickými plnivými.

V této podkapitole je posuzován vliv anorganických plniv v matrici TPS na rozložitelnost TPS v nemodifikované formě. Ze srovnání průběhu AND TPS a TPS s anorganickými plnivými plyne několik zajímavých poznatků. Je nutné však poznamenat, že výsledky vynesené na grafu jsou získány ze dvou nezávislých experimentů. Postupy zpracování vzorků a konečné vyhodnocení experimentu probíhalo stejně, ale oba testy se lišily do určité míry podmínkami způsobenými částečně odlišnými vlastnostmi použitého kalu. Tyto rozdíly byly zapříčiněny odebráním kalu z ČOV v odlišných časech. Vlastnosti kalu mohly být ovlivněny podmínkami, které právě panovaly na ČOV v době odběru kalu pro první a druhý pokus.

Průběh degradace nemodifikovaného TPS je na grafu situován ve spodnější oblasti ve srovnání s průběhem degradace anorganicky modifikovaných vzorků. Z toho plyne, že většina anorganických plniv měla pozitivní vliv na zlepšení vlastností. Téměř totožný průběh degradace byl pozorován u vzorku TPS/Na<sup>+</sup> a TPS, z čehož plyne, že u tohoto plniva (Cloisite Na<sup>+</sup>) nebyl pozorován významný vliv na rozložitelnost TPS. Mírné zlepšení vlastností TPS bylo pozorováno u vzorků TPS/S-B a TPS/Kř. TPS/Kř vykazoval oproti TPS/S-B rychlejší průběh na začátku experimentu, časem se hodnoty téměř srovnaly. Lze konstatovat, že se tyto dva materiály rozkládaly v průběhu celé doby degradace lépe, než-li čistá forma TPS. Zbylé dva vzorky zaujímaly v průběhu experimentu krajní hodnoty D<sub>T</sub>, které se výrazně lišily od průměrného průběhu degradace zaznamenaného u ostatních vzorků. Jde o vzorky TPS s plnivými – 5 % **Silika Powder** (SiO<sub>2</sub>) a 5 % **Kaolin** (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>). Zatímco materiál TPS/SiPow, s výjimkou výchyly naměřených hodnot v

měření v pořadí třetím (526 h), zaujímal po celou dobu experimentu nejspodnější hranici degradace. Naopak vzorek TPS/Ka vykazoval až extrémně rychlý průběh degradace a už po 526 hodinové expozici bylo vyhodnoceno, že je materiál rozložen z 99,71 %. Bylo by určitě vhodné tyto vzorky znovu přeměřit pro vyvození spolehlivě reprezentativních závěrů.



Obr. 7: Maximální stupeň degradace stanovovaných vzorků se znázorněním směrodatné odchylky.

Na grafu jsou žlutě znázorněny vzorky s organickými plnivými, červeně vzorek TPS a zelenou barvou jsou vyznačeny vzorky s anorganickými plnivými. Níže jsou uvedeny konkrétní maximální hodnoty  $D_T$  a směrodatné odchylky pro jednotlivé vzorky.

- TPS/Ka.....  $D_T = 99,71 \pm 3,59$  %
- TPS/Kř.....  $D_T = 80,04 \pm 16,27$  %
- TPS/SiPow.....  $D_T = 78,69 \pm 15,27$  %
- TPS/S-B.....  $D_T = 76,56 \pm 10,84$  %
- TPS.....  $D_T = 68,83 \pm 4,61$  %
- TPS/Na<sup>+</sup> .....  $D_T = 68,80 \pm 5,69$  %
- TPS/OC/BV/F.....  $D_T = 53,21 \pm 1,87$  %
- TPS/OC/F.....  $D_T = 46,83 \pm 0,48$  %
- TPS/OC 1.....  $D_T = 43,14 \pm 8,00$  %

## 6.4 Srovnání výsledků s rozkladem vzorků v aerobním prostředí

V práci [16] byl sledován aerobní rozklad vzorků TPS v půdním prostředí. Rozklad těchto vzorků v aerobních i anaerobních podmínkách proběhl se značně podobnými výsledky.

### Vzorky s anorganickými plnivy

Stejně jako v této práci, tak i v práci Rouchalové [16] byl zaznamenán téměř stejný průběh degradace mezi vzorky TPS/Na<sup>+</sup> a TPS. Lze tedy konstatovat, na základě dvou nezávislých měření, že modifikace TPS plnivem Cloiste Na<sup>+</sup> nemá vliv na biologickou rozložitelnost. Závěry obou prací také potvrdily, že vzorky TPS/Kř a TPS/Ka vykazovaly lepší schopnost biodegradace oproti čistému TPS, tedy zlepšení jeho vlastností v tomto ohledu. Vzorek TPS s plnivem Silika Powder byl v obou experimentech vyhodnocen jako materiál, který má spíše negativní vliv na schopnost biologického rozkládání TPS.

### Vzorky s organickými plnivy

Srovnání výsledků u vzorků s organickými plnivy není možné provést, jelikož je v práci [16] popsáno několik komplikací, proč tyto vzorky nemohly být kompletně vyhodnoceny. V závěru této práce je ale uvedeno, že vzorky hydrofobizované fermeží se rozkládaly nejhůře ze všech testovaných vzorků. V práci [16] byl vyhodnocen hmotnostní úbytek po 28 dnech v půdním reaktoru u TPS/OC/F 25,01 % a u TPS/OC/BV/F 31,05 %. Tento závěr potvrzuje i měření v této práci, kde bylo zjištěno že vzorky s obsahem bambusových vláken v plnivu podléhají rozkládání snadněji, než vzorky plněné pouze odpadní celulózou. Rozdíly ve výsledcích mezi anaerobní a aerobní degradací se objevily jen u rozložitelnosti vzorku TPS/OC 1. Zatímco v této práci bylo pozorováno, že se tento materiál rozkládá výrazně hůře než nemodifikovaný TPS, v práci [16] bylo naopak zpozorováno, že je tento materiál velmi dobře rozložitelný.

V práci [15], ve které byla posuzována biologická rozložitelnost materiálů na bázi TPS ve vodném aerobním prostředí, už výsledky nekorespondovaly s měřením v této práci, jako to bylo při srovnání s výsledky naměřenými v práci [16]. Ke shodám ve výsledcích došlo pouze při konstatování, že hydrofobizace fermeží má negativní vliv na biologickou rozložitelnost ve srovnání s rozložitelností TPS. U všech vzorků s anorganickými plnivy byl v práci [15] pozorován pokles schopnosti biodegradace ve srovnání s mírou rozkladu čistého TPS. V mé práci bylo naopak zjištěno, že při degradaci za anaerobních podmínek mají anorganická plniva spíše pozitivní vliv na rozložitelnost. Konkrétně plniva ve formě kaolinu (TPS/Ka) a křemeliny (TPS/Kř), což bylo potvrzeno i v práci [16].

## ZÁVĚR

Práce pojednávala o posouzení vlivu organických a anorganických plniv v matrici TPS na biodegradabilitu TPS. Biodegradace probíhala ve vodném prostředí v přítomnosti vyhnílého kalu z ČOV za anaerobních podmínek. Po ukončení experimentu a vyhodnocení naměřených dat byly srovnány a posouzeny vlivy použitých plniv na míru rozložitelnosti TPS za daných podmínek.

Pozitivní výsledky vykazovaly jen vzorky TPS obsahující anorganická plniva. Co se týká časového průběhu degradace ve srovnání s nemodifikovaným TPS, tak negativní vliv byl zpozorován pouze u vzorku TPS/SiPow. U tohoto materiálu je však nutné poznamenat, že v jednom, z celkových 8 měření v průběhu experimentu, byl vyhodnocen maximální stupeň degradace o skoro 10 % větší (78,69 %), než byl maximální stupeň degradace nemodifikovaného TPS (68,83 %). Na základě této jediné výchytky v měření by bylo určitě vhodné provést testování na tomto vzorku znovu, protože by bylo spekulativní tento materiál zařadit do skupiny vzorků s pozitivním vlivem na míru degradace TPS. Míra i průběh degradace u materiálu TPS/Na<sup>+</sup> byl téměř totožný s výsledky pozorovanými u TPS a lze tedy konstatovat, že plnivo Cloisite Na<sup>+</sup> nemá významný vliv na rozložitelnost TPS. Pozitivní vliv byl spolehlivě prokázán u vzorků TPS/Kř, TPS/S-B a TPS/Ka. Průběh i míra degradace ze všech provedených měření vykazovaly vždy vyšší hodnoty ve srovnání s TPS. Lze takto modifikovaným vzorkům připsat pozitivní vliv na zušlechtnění vlastností TPS co se rozložitelnosti za daných podmínek týká. Konkrétně, na základě pozorování, lze považovat TPS/Ka (99,71 %) za nejvhodnější, dále pak v pořadí TPS/Kř (80,04 %) a TPS/S-B (76,56 %), jak v rychlosti průběhu degradace, tak i v míře rozložitelnosti.

Vzorky plněné organickými plnivy naopak vykazovaly ve všech třech případech zhoršení ve srovnání s mírou rozložitelnosti i průběhem degradace TPS. Nejnižší stupeň degradace byl zaznamenán u vzorku TPS/OC 1 (43,14 %). O něco větší míra degradace byla vyhodnocena u vzorku TPS/OC/F (46,83 %), avšak průběh degradace tohoto materiálu byl v první polovině experimentu nejpomalejší ze všech stanovovaných vzorků. Nejochotněji z organicky plněných materiálů degradoval vzorek TPS/OC/BV/F (53,21 %), avšak ani tento vzorek neprojevoval pozorovatelné zlepšení vlastností TPS a na základě naměřených dat ho lze spolu s ostatními organicky plněnými vzorky zařadit do skupiny modifikovaných materiálů TPS, které projevují negativní vliv na degradaci v anaerobním vodném prostředí.

Závěrem si dovoluji tvrdit – na základě pozorování – že použitá anorganická plniva nemají negativní vliv na rozložitelnost TPS, za výše uvedených podmínek, a jsou vhodnými plnivy (v



uvedených koncentracích) pro modifikaci negativních mechanických vlastností TPS. Organická plniva v této práci vykazovala zhoršení rozložitelnosti TPS. V kapitole 6.4, kde jsou výsledky srovnávány a diskutovány s výsledky prací o degradaci vzorků TPS za aerobních podmínek, se vyskytuje rozpor v průběhu degradace vzorku TPS/OC 1, proto by bylo vhodné tento vzorek podrobit testům znovu pro ověření správnosti výsledků nebo tento rozpor přisoudit přítomnosti či nepřítomnosti kyslíku v průběhu degradace.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Davis G.; Song J. H.: Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS*. 2006, sv. 23, č. 2, s. 147- 161. ISSN 0926-6690 [5. 3. 2017]
- [2] Nafchi, A. M.; Moradpour, M.; Saeidi, M.; Alias, A.: Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *STARCH-STARKE*, 2013, sv. 65, č. 1-2, s. 61- 72. ISSN 0038-9056 [5. 3. 2017]
- [3] Lendvai, L.; Karger-Kocsis, J.; Kmetty, A.; Drakopoulos, S. X.: Production and characterization of microfibrillated cellulose reinforced thermoplastic starch composites. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, 2016, sv. 133, č. 2, č. článku 42397. ISSN 0021-8995 [5. 3. 2017]
- [4] KROISOVÁ, D. Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky. vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. s. 78, ISBN 978-80-7372-468-9 [5. 3. 2017]
- [5] Corradinia, E.; Carvalhob, A. J. F.; Curveloc, A. A. S.; J. A. M. Agnellia a L. H.; C. Mattosod: Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/Zein Blends: *Materials Research*. 2007, sv. 10, č. 3, s. 227-231. ISSN 1980-5373 [5. 3. 2017]
- [6] Kaseem, M.; Hamad, K.; Deri, F.: Preparation and studying properties of polybutene-1/thermoplastic starch blends: *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*. 2012, sv. 124, č. 4, s. 3092- 3098. ISSN 0021-8995 [6. 3. 2017]
- [7] Chen, M; Chen, BQ; Evans, JRG: Novel thermoplastic starch-clay nanocomposite foams: *NANOTECHNOLOGY*. 2005, sv. 16, č. 10, s. 2334-2337. ISSN 0957-4484 [7. 3. 2017]
- [8] M. A. L. Russo; C. O'Sullivan; B. Rounsefell; P. J. Halley; R. Truss; W. P. Clarke: The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials: *BIORESOURCE TECHNOLOGY*. 2009, sv. 100, č. 5, s. 1705-1710. ISSN 0960-8524 [7. 3. 2017]
- [9] Chen, BQ; Evans, JRG: Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics: *CARBOHYDRATE POLYMERS*. 2005, sv. 61, č. 4, s. 455-463. ISSN 0144-8617 [8. 3. 2017]

- [10]Gonzalez, K.; Retegi, A.; Gonzalez, A.; Eceiza, A.; Gabilondo, N.: Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites: CARBOHYDRATE POLYMERS. 2015, sv. 117, s. 83-90. ISSN 0144-8617 [8. 3. 2017]
- [11]Martins, Ivo M. G.; Magina, Sandra P.; Oliveira, Lucia; Freire, Carmen S. R.; Silvestre, Armando J. D.; Pascoal Neto, Carlos; Gandini, Alessandro: New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose: COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY. 2009, sv. 69, č. 13, s. 2163-2168. ISSN: 0266-3538 [8. 3. 2017]
- [12]Abdelgadir, A.; Chen, X.; Liu, J.; Xie, X.; Zhang, J.; Zhang, K.; Wang, H.; Liu, N.: Characteristics, Process Parameters, and Inner Components of Anaerobic Bioreactors: BIOMED RESEARCH INTERNATIONAL. 2014, č. článku 841573. ISSN 2314-6133 [9. 3. 2017]
- [13]Khalid, A.; Arshad, M.; Anjum, M.; Mahmood, T.; Dawson, L.: The anaerobic digestion of solid organic waste: WASTE MANAGEMENT. 2011, sv. 31, č. 8, s. 1737-1744. ISSN: 0956-053X [9. 3. 2017]
- [14]Mani, S.; Sundaram, J.; Das, K. C.: Process simulation and modeling: Anaerobic digestion of complex organic matter: BIOMASS & BIOENERGY. 2016, sv. 93, s. 158-167. ISSN 0961-9534 [9. 3. 2017]
- [15]Kavečková J.: Biologická rozložitelnost obalových materiálů na bázi termoplastifikovaného škrobu. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, technologická fakulta. Vedoucí diplomové práce: Ing. Markéta Julinová, Ph.D. [10. 3. 2017]
- [16]Rouchalová D.: Biodegradace termoplastifikovaného škrobu modifikovaného různými typy plniv. Zlín, 2016. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, technologická fakulta. Vedoucí bakalářské práce: Ing. Markéta Julinová, Ph.D. [10. 3. 2017]
- [17]Martinec L.: Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kompozitních materiálech. Plzeň, 2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita, Strojní fakulta. Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Petr Duchek, CSc. [3. 4. 2017]

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS- akrylonitril-butadien-styren

AND- anaerobní degradace

BV- bambusová vlákna

ČOV- čistička odpadních vod

EU- evropská unie

F- hydrofobizace fermeží

HDPE- vysoko- hustotní polyetylen

hm %- hmotnostní procento

IC- anorganický uhlík (Inorganic Carbon)

IR- infračervený (InfraRed)

Ka- anorganické plnivo kaolin

Kř- anorganické plnivo křemelina

LDPE- nízko- hustotní polyetylen

MFI- index toku

MMT- montmorillonit

MO- mikroorganismy

Na<sup>+</sup>- anorganické plnivo Cloisite Na<sup>+</sup>

OC- odpadní celulóza

ORP- oxidačně- redukční potenciál (redoxní potenciál)

OV- odpadní voda

PB-1- polybuten 1

PLA- kyselina polyléčná

PP- polypropylen

PS- polystyren

PVA- polyvinylalkohol

S-B- anorganické plnivo sabelil-bentonit

SEM- skenovací elektronový mikroskop

SiPow- anorganické plnivo silika powder

TC- celkový uhlík (**T**otal **C**arbon)

TCD- tepelně vodivostní detektor

T<sub>g</sub>- teplota skelného přechodu

T<sub>m</sub>- teplota tání

TOC- organicky vázaný uhlík (**T**otal **O**rganic **C**arbon)

TPS- termoplastifikovaný škrob

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1: Škrobová zrna uvnitř rostlinných buněk zobrazená skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) [4].....	13
Obr. 2: Škrob a TPS s obsahem glycerolu 20, 25, 30 a 35 % [6].....	15
Obr. 3: Průběh anaerobního rozkladu organické hmoty (převzato a upraveno z <a href="https://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/841573/fig2/">https://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/841573/fig2/</a> ) [12] .....	19
Obr. 4: Průběh anaerobní biodegradace u vzorků stanovovaných v I. pokusu. ....	33
Obr. 5: Průběh anaerobní biodegradace u vzorků stanovovaných v II. pokusu.....	35
Obr. 6: Průběh anaerobní degradace u vzorků TPS s anorganickými plnivý. ....	37
Obr. 7: Maximální stupeň degradace stanovovaných vzorků se znázorněním směrodatné odchylky. ....	38

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1: Charakteristika stanovovaných vzorků připravených v Plzni v rámci diplomové práce [17]	26
Tab. 2: TOC stanovovaných vzorků (%).....	28
Tab. 3: pH, ORP a $m_{IC}$ u vzorků na konci experimentu.....	32
Tab. 4: Časová závislost stupně degradace ( $\emptyset DT$ ) znázorněna v tabulce (pokus 1). ....	34
Tab. 5: pH, ORP a $m_{IC}$ u vzorků na konci experimentu (pokus 2). ....	35
Tab. 6: Časová závislost stupně degradace ( $\emptyset D_T$ ) znázorněna v tabulce (pokus 2). ....	36