Polymerní obalové materiály a jejich chování v enviromentu

Bc. Pavla Doleželová

Diplomová práce
2007

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá posouzením vlivu komerčního prooxidantu Addiflex HE (fa.OMYA) na biologickou rozložitelnost tepelně oxidovaného HDPE a LDPE v biotickém prostředí. V druhé části bylo cílem diplomové práce vyhodnotit optimální složení nově vyvíjených směsí PCL/PVA/škrob z hlediska biologické rozložitelnosti v biotickém prostředí. Byly testovány tři druhy směsí: PCL/Š, PCL/PVA(13%)/Š, PCL/PVA(23%)/Š. U obou typů studovaných materiálu byly použity metody zaměřené na sledování biologické rozložitelnosti v aerobním vodném a půdním prostředí. Hlavními hodnotícími kritérii byla biologická spotřeba kyslíku, změna v tahových vlastnostech materiálu a změna hmotnosti. Jako biologický materiál byl použit aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod a půda dřevního původu. Z výsledků testů je zřejmé, že HDPE i LDPE je i navzdory prooxidantů podporujících tepelnou oxidaci PE biologicky nerozložitelný. Směsi na bázi PCL jsou biologicky rozložitelné. Z testovaných směsí na bázi PCL se nejlépe rozkládá jak v půdním, tak ve vodném aerobním prostředí směs PCL/Š.

Klíčová slova: polyethylen, prooxidanty, biodegradace, PCL, PVA, škrob, vodné aerobní prostředí, půdní aerobní prostředí, environment

ABSTRACT

This thesis deals with the evaluation of the effect of the commercial prooxidant Addiflex HE (fa.OMYA) on the biological degradability of the termo oxidated HDPE a LDPE in the biotic atmosphere. The purpose of the second part of the graduation thesis was to analyse the optimal composition of just developing blends PCL/PVA/amyl from the aspect of its biological degradability in the biotic environment. Three types of blends were tested: PCL/Š, PCL/PVA(13%)/Š, PCL/PVA(23%)/Š. Both types of the analysed samples have been tested by means of methods which were targeted on the observation of the biological degradability in aerobic water and soil environment. The main evaluative criteria were the oxigen consumption, the change in the material´s stress-strain properties and the change of weight. The activated sludge from the muncipal sewage clarification plant and the wood-

based soil were used as the biological material. It is obvious from the results, that HDPE and LDPE are inspite of the prooxidants catalysing PE termooxidation biologically indecomposable. The PCL based blends are biologically degradable. The best results in degradation process of the tested blends based on PCL were observed with the blend PCL/Š, that is well degradable both in soil and aerobic water environment.

Key words: polyethylen, prooxidants, biodegradation, PCL, PVA, amyl, water aerobic environment, soil aerobic environment

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a všestrannou pomoc při vypracování diplomové práce. Dále pak Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí a všem jeho zaměstnancům za poskytnutí zázemí pro vypracování této práce. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat mým rodičům a přátelům za důvěru a podporu při studiu.

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

Ve Zlíně, 24. 05. 2007 .....

podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD **6**

I TEORETICKÁ ČÁST **7**

1 HODNOCENÍ DEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ **8**

1.1 TYPY DEGRADAČNÍCH PROCESŮ 8

1.2 BIODEGRADACE 10

1.3 KLASIFIKACE POLYMERNÍCH LÁTEK PODLE BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI 11

2 STUDOVANÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY **13**

2.1 POLYKAPROLAKTON 13

2.1.1 Charakteristika polykaprolaktonu 13

2.1.2 Biologická rozložitelnost PCL 13

2.2 POLYETHYLEN 14

2.2.1 Charakteristika polyethylenu 14

2.2.2 Termooxidace polyethylenu 15

2.2.3 Biodegradace 17

3 STANOVENÍ CÍLŮ A METODIKA PRÁCE **20**

II PRAKTICKÁ ČÁST **21**

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST **22**

4.1 CHEMIKÁLIE A ROZTOKY 22

4.2 BIOLOGICKÝ MATERIÁL 24

4.3 TESTOVANÉ MATERIÁLY 25

4.4 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ 27

4.5 PRACOVNÍ METODIKY 28

4.5.1 Stanovení biologické rozložitelnosti polymerů ve vodném aerobním prostředí pomocí sledování biochemické spotřeby kyslíku [3] 28

4.5.2 Sledování biologické rozložitelnosti polymeru ve vodném aerobním prostředí: variace Zahn-Wellensova testu 31

4.5.3 Sledování biologické rozložitelnosti polymerů v půdním prostředí 32

4.5.4 Abiotické testy 33

4.6 LABORATORNÍ POSTUPY A ANALÝZY 33

4.7 PRAKTICKÉ PROVEDENÍ POKUSŮ 38

5 VÝSLEDKOVÁ A DISKUSNÍ ČÁST **42**

5.1 STANOVENÍ BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI TERMOOXIDOVANÉHO HDPE A LDPE 43

5.1.1 Termooxidace 43

5.1.2 Biologická rozložitelnost PE ve vodném aerobním prostředí 45

5.1.3 Stanovením biologické rozložitelnosti LDPE a HDPE v půdním prostředí 48

5.2 BIOLOGICKÁ ROZLOŽITELNOST SMĚSÍ PCL 49
5.2.1 Biologická rozložitelnost směsí PCL ve vodném prostředí 49
5.2.2 Biologický rozklad PCL v půdní prostředí 56
ZÁVĚR 65
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 67
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 70
SEZNAM OBRÁZKŮ 72
SEZNAM TABULEK 74

ÚVOD

Plasty mají ve společnosti díky svým výhodným vlastnostem nezastupitelné místo. Rozvoj výroby a zpracování plastů s sebou však přináší i nárůst tohoto typu odpadu. Plastový odpad se tak stal všudy přítomnou součástí našeho životního prostředí a jeho využití je problémem ve všech průmyslových zemích světa. Řešení toho celosvětového problému je zaměřené třemi základními směry: recyklace, výroba druhotných surovin pro chemický průmysl (depolymerizace, pyrolýza) a výroba energie (spalování). Obecně však neexistuje žádné jednoduché řešení, protože jedním ze základních předpokladů je snížení množství odpadů které jsou ukládány na skládky. To naráží na řadu překážek v podobě ekonomického zatížení výroby, sběru plastů, svozu odpadu a jeho třídění.

Proto je důležité neustálé hledání nových variant snižování sládkovaného odpadu. Jednou z nejvýhodnějších možností, jak ekonomicky tak technologicky (zachování současné zpracovatelské technologie) je přidání aditiv, takzvaných pro-oxidantů do komerčních polymerů. V důsledku těchto látek dochází k postupné fyzikálně-chemické degradaci polymeru po které může následovat biologický rozklad. Druhou možností je vyvíjení nových materiálů z biopolymerů (škrobu, celulózy, bílkovin aj.) a monomerů (z fermentace organických materiálů). Plasty na bázi biopolymerů se pak využívají např. při kompostování (pytle na odpad), ve stravovacích službách (jídelní příbory, kelímky na pití, talíře), v zemědělství (mulčovací fólie, květináče) a jako hygienické potřeby (dětské pleny).[1]

Cíle této diplomové práce jsou dva: 1. posoudit vliv komerčního prooxidantu Addiflex HE (fa.OMYA) podporujícího tepelnou oxidaci PE na následnou biologickou rozložitelnost vysokohustotního polyethylenu (HDPE) a nízkohustotního polyethylenu (LDPE); 2. vyhodnotit optimální složení nově vyvíjených směsí polykaprolaktonu/polyvinylalkoholu a škrobu (PCL/PVA/škrob) z hlediska biologické rozložitelnosti v biotickém prostředí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

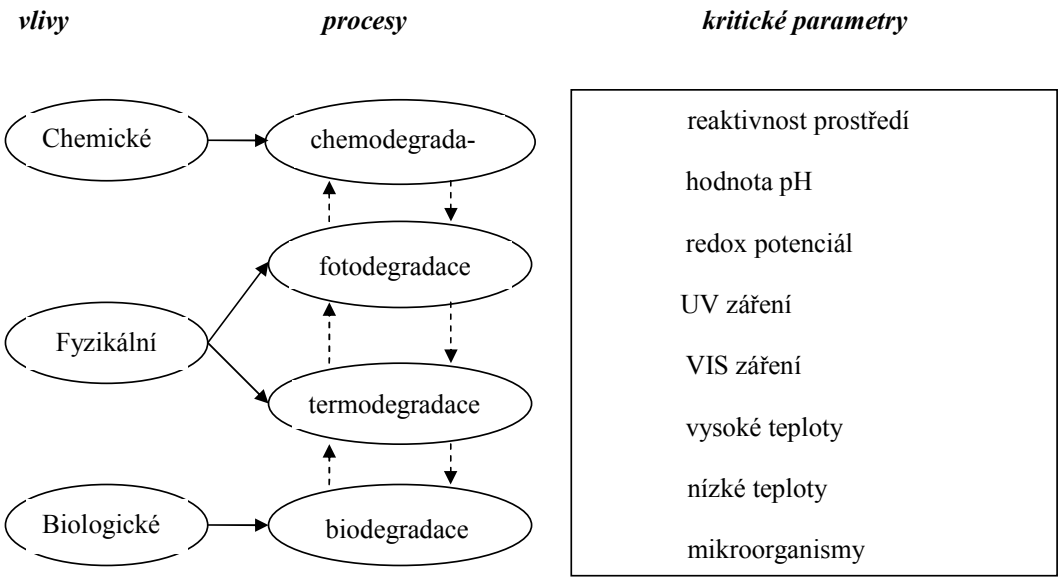
1 HODNOCENÍ DEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

1.1 Typy degradačních procesů

Degradabilní polymery lze obecně definovat jako polymery u kterých dochází ke změně vlastností v průběhu jejich skladování, zpracování a používání, spojených většinou se změnou struktury a molekulové hmotnosti polymeru. Vlastní degradace polymeru může probíhat následujícím způsobem:

- expozice povrchu polymeru světelnému záření, teplotě, chladu, chemickým sloučeninám
- nebo mikroorganizmům
- narušení povrchu polymeru a difúze prostředí dovnitř polymeru
- reakce prostředí a polymeru
- difúze reakčních produktů na povrch polymeru
- uvolňování reakčních produktů z povrchu polymeru do prostředí
- rozklad polymeru

Jednotlivé typy degradací a jejich kritické parametry jsou zobrazeny na Obr. 1.



Obr. 1. Jednotlivé typy degradací a jejich kritické parametry [2]

Chemodegradace

Chemodegradace je proces, který využívá prostředí jako zdroj chemicky účinných látek indukujících degradaci plastu, většinou v kombinaci s dalším vlivem (fyzikálním, biologickým). Chemodegradace je účinná především u polymerů, které mají ve svém řetězci zavedeny funkční skupiny. Zatímco polyetylén je díky svojí jednoduché stavbě z etylénových jednotek relativně odolný vůči chemickým vlivům, je v případě přítomnosti hydroxylových skupin odolnost polymeru s těmito skupinami snížena. Polyvinylalkohol, který obsahuje tyto funkční skupiny reaguje dokonce s vodou a rozpouští se v ní. Podobně jsou méně chemicky odolné plasty u kterých jsou vodíky etylénové jednotky nahrazeny acetátovými funkčními skupinami jako například polyvinylacetát nebo polyakrylové kyseliny. Obecně lze říci, že čím více je na molekule polymeru funkčních skupin tím snadněji u nich může probíhat degradace. Výjimkou je například polytetrafluoretylen, který přestože má nahrazeny vodíky reaktivním fluorem odolává takřka všem chemickým činidlům. [2]

Fotodegradace

Fotodegradace je skupinou fyzikálních procesů uplatňujících se při degradaci plastů se zkrácenou životností. Zdrojem světelného záření majícího vliv na degradační procesy je sluneční svit. Světelné záření dopadající na ozařovaný plast může být jeho povrchem odraženo, rozptýleno, propuštěno nebo absorbováno. Fotochemické změny probíhají tehdy je-li absorbováno světelné záření o určité vlnové délce. Například karbonylová skupina C=O absorbuje záření o vlnové délce 187 nm a v rozmezí délek od 280 nm do 320 nm. Vazba C-C pak absorbuje záření o vlnové délce 195 nm a 230 nm až 250 nm. V polymerech, které obsahují výše uvedené skupiny budou při ozařování těmito vlnovými délkami indukovány fotochemické reakce. Absorpcí světelného záření se zvětší obsah energie makromolekuly, která se dostává do vyššího energetického stavu. Největší část absorbované energie se spotřebuje na převod elektronového systému do vyššího kvantového stavu. Zbytek této energie je využit na tvorbu volných radikálů v makromolekulách indukujících rozklad některých plastů. [2]

Termodegradace

Termická degradace je pojem, označující rozpad komplexních organických molekul na jednodušší působením tepla. Při termické degradaci je převažujícím činitelem teplota, která má na polymery vliv chemický a fyzikální. Tyto vlivy se podílejí na rozrušování

chemických vazeb a na změně konformace molekul. Obecně platí, že k roztržení molekuly dojde v místě nejslabší vazby. Se zvyšujícím se stupněm teploty se zvyšuje stupeň desintegrace molekuly. Sloučeniny obsahující aktivní skupiny odštěpují při zahřívání nízkomolekulární produkty. [2]

Biodegradace

Biodegradace je speciálním případem degradace, při níž dochází k rozkladu polymerů působením biologických činitelů. Známá je biodegradace mikroorganizmy, hlodavci i hmyzem. Protože biodegradace je jedním z hlavních témat této práce je ji věnována podrobněji následující kapitola.

1.2 Biodegradace

Biodegradace je přírodní proces, kterým jsou organické látky v prostředí pomocí mikroorganismů rozkládány na jednodušší, jsou mineralizovány a dochází k jejich zpětné distribuci do elementárních cyklů. Průběh biologického rozkladu za aerobních podmínek lze velmi zjednodušeně vyjádřit následující rovnicí:

$$\text{Substrát} + O_2 \xrightarrow{bakterie,N,P...} CO_2 + H_2O + \text{nová biomasa} \qquad /1/$$

Z rovnice č.1 vyplývají principielní možnosti sledování biologické rozložitelnosti:

- sledování úbytku substrátu
- sledování spotřeby kyslíku
- měření vývoje konečného produktu rozkladu
- sledování přírůstku počtu mikroorganismů nebo jejich hmotnosti

Tato vymezení jsou však do jisté míry formální, neboť jednotlivé testy i sledovaná kritéria jsou většinou kombinací uvedených variant. [3]

Za anaerobních podmínek dochází k rozkladu substrátu na CH_4, CO_2, vodu a biomasu. Ideální situace by mohla nastat při dokonalé mineralizaci, kdy dochází k úplné přeměně látek až na minerální sloučeniny.

Nejčastěji se na biodegradaci plastů podílejí plísně. Podmínkou jejich růstu je vysoká vzdušná vlhkost. Kromě výše uvedené podmínky hrají důležitou roly i další faktory, jako jsou kombinace materiálů, stupeň stáří plastů, mikroklima a podobně. Metabolity produkované plísněmi a bakteriemi způsobují degradaci samotného polymeru. Enzymy jako je například peptidáza mohou štěpit polyamidovou vazbu a dokonce i vazbu esterovou, redukci dvojné vazby mohou vyvolat aktinomycety a některé bakterie štěpení amidové i esterové vazby.

Při mikrobiální degradaci polymerů dochází k těmto chemickým pochodům:

a. dehydrogenace polymerů a adice vody, vznik alkoholů, které jsou oxidovány na mastné kyseliny

b. adice volného kyslíku za vzniku hydroxyperoxidu, který se rozpadá a produkty reagují za vzniku alkoholů a dalších sloučenin, které jsou odbourávány až na octovou nebo propionovou kyselinu

c. celulóza a některé termoplasty jsou přes pyruvát a acetylkoenzym-A převáděny do trikarboxylového cyklu [2]

U biorozložitelných syntetických polymerů se očekává obdobné chování v environmentu jako u přírodních. V době používání by měly být stále, ale v okamžiku, kdy už materiál není potřebný, měly by se pokud možno biologicky rozložit. Jejich biologická rozložitelnost závisí nejen na fyzikálních a chemických podmínkách vlastního procesu degradace, ale i na makromolekulárních strukturních charakteristikách jako např. na molekulové hmotnosti polymeru (nižší je výhodnější), morfologii (amorfní polymery degradují snáze), větvení (nerozvětvené polymery jsou lépe rozložitelné), počtu heteroatomů v řetězci, okolí heteroatomu (rozložitelnost klesá v řadě ester > éter > amid > uretan), polymeračním stupni, stupni hydrolýzy a dalších vlastnostech [4].

1.3 Klasifikace polymerních látek podle biologické rozložitelnosti

Za biologicky snadno rozložitelné látky lze označit takové látky, které mohou být samostatným zdrojem organického uhlíku a energie pro mikroorganismy směsné kultury, nevyžadují kometabolismus a které mohou být zcela mineralizovány bez náročnější adaptace a selekce mikroorganismů. Rozklad musí probíhat tak rychle a do takové míry, aby se

v prostředí neprojevily nežádoucí ekologické vlivy. Opakem jsou látky biologicky těžko rozložitelné.

Za biologicky snadno rozložitelné látky lze označit takové látky, u kterých lze dosáhnout alespoň 90% odstranění CHSK při rychlosti rozkladu větší než 11 $mg.g^{-1}.h^{-1}$ nebo odstranění organického uhlíku v rozmezí 80-90 % původního znečištění.

Odstraní-li se během testu méně než 50 % počáteční hodnoty CHSK, lze takovou látku označit za biologicky těžko rozložitelnou. Pokud během pokusu nedošlo ke snížení hodnoty CHSK, resp. TOC, nelze hovořit o látkách biologicky nerozložitelných, lze dosáhnout biologické degradace, i když velmi pomalé, tudíž jsou v prostředí velmi stabilní.

Teoreticky můžeme zařadit ještě třetí skupinu látek tzv. látek biologicky středně rozložitelných. Jde o látky podléhající úplnému biologickému rozkladu, ale jen velmi pomalému nebo jde o látky s odstranitelnou CHSK v rozmezí 50 – 80 % původní hodnoty.

Dalším kritériem pro hodnocení biologické rozložitelnosti organických látek je poměr $BSK/CHSK_{Cr}$. Podle této klasifikace poměr BSK/CHSK, resp BSK/TSK větší nebo roven 0,5 ukazuje na látku velmi dobře rozložitelnou, při BSK/CHSK menším než 0,2 jde o látky biologicky těžko rozložitelné. Látky biologicky středně rozložitelné se nachází mezi těmito limity. [3]

2 STUDOVANÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY

2.1 Polykaprolakton

2.1.1 Charakteristika polykaprolaktonu

Polykaprolakton (PCL) je termoplastický polymer vyráběný z ropy. Je to plně biologicky degradovatelný polyester, který se připravuje katalytickou polymerizací s otevřením kruhu ε-kaprolaktonu. Je používán v termoplastických polyuretanech, jako adhesivum, pro výrobu syntetické kůže a kompostovatelných fólií atd. Nízká teplota tání z něj činí sloučeninu s dobrým potenciálem v oblasti obalové techniky – například směs PCL se škrobem se používá k výrobě biologicky rozložitelných odpadkových pytlů. PCL se rozkládá hydrolýzou esterové vazby i při fyziologických podmínkách, proto je možné tento polymer využít mimo jiné i v lékařství (implantační technice). V některých zemích už bylo použití PCL pro medicínské účely schváleno, a tento polymer může být využit jako nosič léčiv (např. v tabletách s postupným uvolňováním aktivní látky), nebo jako materiál pro sešívání vnitřních orgánů či pro implantáty, které se po uzdravení tkáně v organismu rozloží. [5]

2.1.2 Biologická rozložitelnost PCL

A. Ohtaki a kol. [6] testovali degradaci PCL za různých teplot v lahvovém kompostovacím reaktoru. Účinek teploty na degradaci PCL byl zkoumán při teplotách 40, 50 a 60°C. Bylo zjištěno, že optimální teplota pro degradaci PCL je přibližně 50°C, při které 62 % PCL bylo rozloženo po 8 dnech.

Hea-Sun Yanga a kol. [7] se zabývali vlivem velikosti a povrchu zkušebních tělísek plastů na jejich biodegrabilitu v kompostu. Polypropylen (PP) byl vybrán jako nerozložitelný plast. Poly(L-mléčná kyselina) (PLLA) a kopolymer polybutadien- styren (PBS) byly vybrány jako pomalu se rozkládající plasty, zatímco PCL a kopolymer polybutadien- styren-akrylonitril (PBSA) byly zvoleny jako snadno rozložitelný plast. Vzorky byly testovány ve formě filmu a prášku a byl sledován vliv velikosti aktivního povrchu na mikrobiální aktivitu v kompostu. Bylo zjištěno, že u PP tvar vzorku ovlivňuje provzdušňování kompostu a tím i mikrobiální aktivitu. Biodegradace PLLA a PBS závisela zcela jednoznačně na tvaru vzorku. Na rozdíl od toho, tvar PCL a PBSA ovlivňoval biodegradaci pouze zpočátku a v pozdějším stupni biodegradace postupovala téměř nezávisle na jejich velikosti.

V. Mezzanottea a kol. [8] provedli několik sérií testů ve vodním prostředí na základě normy ISO 14851 s polymery na bázi PCL (základní surovinou byl polykaprolakton a škrob) a celulózou jako kontrolním vzorkem. Jako inokulum byl použit aktivovaný kal ze dvou znečištěných milánských nádrží a odpadní nádrže farmaceutické firmy. Výsledky jednotlivých pokusů byly různé. Podle očekávání škrob degradoval rychleji než PCL ve vodě s aktivovaným kalem z městských nádrží. Za přítomnosti aktivovaného kalu z průmyslové odpadní nádrže byla degradace 100% u PCL a 89% u škrobu. Nejhůře degradovatelná v tomto kalu byla celulóza.

A. T. LORENZO a kol. [9] testovali biodegradaci PCL s kukuřičným škrobem a to v kompostu. Výsledky ukázaly, že přítomnost škrobu snižuje čas degradace PCL v kompostu. Po 12 týdnech v kompostu bylo prokázáno významné snížení molekulové hmotnosti, které bylo potvrzeno FTIR analýzou, která ukázala rozpad esterové vazby.

C. R. di Francoa a kol.[10] testovali směsi polykaprolaktonu a škrobu (PCL/S) a směsí s agávové sisalového vlákna, PCL a škrobu (SF PCL/S). Ukázalo se, že při hydrolytických podmínkách a pH 7,2 za dvou různých teplot (25°C a 40°C) jsou vzorky stabilní. Půdní testy vzorků PCL/S a 15%SF-PCL/S byly degradované do 50% z počáteční hmotnosti. Byl také prokázán degradace v biotickém vodním prostředí.

La Cara a kol. [11] zkoumaly směs PCL a poly-hydroxy-butyrát (PHB) Studie prokázala, že směsi jsou velmi dobře biologicky rozložitelné. Při inkubaci PHB mikrobiálními konsorcii izolovanými z plasty kontaminovaného prostředí, došlo ke kompletní degradaci během 20 dnů.

Na základě těchto studií je zřejmé, že polykaprolakton jak samostatný, tak v různých směsích je biologicky rozložitelný.

2.2 Polyethylen

2.2.1 Charakteristika polyethylenu

Polyethylen (PE) je nejsnáze a nejlevněji dostupný polymer vyráběný z ropy. Dnes je to již klasický obalový materiál, který je díky svým dobrým mechanickým vlastnostem pou-

žíván ve velkém měřítku. PE je lehčí než voda, používá se v rozsahu teplot od -50° C do 85° C. Je elektroizolačním materiálem a odolává většině chemikáliím. Pro jednoduché zpracování a výborné technicko-uživatelské vlastnosti se uplatňuje v nejrůznějších oblastech. Používá se v obalové technice (balení potravin a spotřebního zboží). V domácnosti se používají polyethylénové nádoby, různé vaničky, apod. Nalezneme ho v součástkách chladniček a vysavačů, v rozhlasových a televizních přijímačích a jinde. Měkký polyethylen je ohebný i za mrazu, proto jej lze použít k výrobě různých hadic a potrubí.

Fyzikálně mechanické vlastnosti PE jsou do značné míry závislé na prostorovém uspořádání monomerních jednotek v matrici makromolekuly a na stupni krystalinyty. Dle struktury molekul rozlišujeme dva typy, které se liší především hustotami, nízkohustotní PE – LDPE a vysokohustotní PE – HDPE. [12]

LDPE polymer je silně větvený což snižuje stupeň krystalizace a tudíž i hustotu. Používá se především na obalové a zemědělské fólie, trubky, trubičky, desky, lahve, atd. Nevýhody LDPE jsou náchylnost ke korozi za napětí v tenzoaktivním prostředí a poměrně nízké mechanické vlastnosti. HDPE oproti LDPE má kromě vyšších mechanických vlastností vyšší odolnost vůči rozpouštědlům a vroucí vodě. Používá se na vstřikované výrobky denní spotřeby, trubky, desky, velkoobjemové nádoby, fólie, orientované pásky, pytle atd.[13]

Komerčně vyráběný PE je odolný vůči oxidaci a biologickému rozkladu díky přítomnosti antioxidanů a stabilizátorů, které zvyšují jeho stabilitu. Zmenšení molekulové hmotnosti a zavedení reaktivních skupin (C=O, OH, COOH) do polymerního řetězce se jeví jako nevyhnutelná podmínka pro započetí biodegradace. Cílem oxidací je zvýšení obsahu reaktivních skupin v PE, a tím umožnit atak mikroorganismů. Z těchto důvodů se budu v další kapitole zabývat termooxdací PE.

2.2.2 Termooxidace polyethylenu

Důvodem proč je průmyslově vyráběný polyethylen stabilní v rámci životního prostředí jsou přidávané stabilizátory. Antioxidační stabilizátory zabraňují oxidaci PE a prodlužují jeho životnost. Dá se říci, že každý PE film obsahuje určité množství stabilizačních aditiv, které zvyšují jeho odolnost vůči fyzikálním a následně i biologickým vlivům prostředí. Ovšem i silně stabilizovaná PE fólie ve vnějším prostředí, ztratí své mechanické vlastnosti, ale její molekulární struktura není změněna do té míry, aby to znamenalo něco významného pro jeho možnou biodegradaci.

Pomocí přísad podporujících biotický rozklad se z PE může stát látka biologicky rozložitelná. Jedny z nejúčinnějších oxidačních látek jsou ty, které jsou založené na kombinaci měkkých kovů, dva kovové ionty podobné stability a s oxidačním číslem, které se liší jen o jednu jednotku, např. Mn^{2+}/Mn^{3+}. Tím pádem se materiály rozkládají cestou volné radikálové řetězové reakce zahrnující kyslík z atmosféry. Primárními produkty jsou peroxidy vodíku, u kterých může zároveň proběhnout termolýza nebo fotolýza za přítomnosti prooxidantů, které vedou k řetězovému štěpení a tvorbě produktů oxidace. Peroxidace také vede k modifikaci hydrofilního povrchu, který je přijatelný pro organismy. Experimenty pomocí respirometrických testů ukázaly, že půdní mikroorganismy mohou biologicky přizpůsobit produkty oxidace nižších molekulárních hmot PE do takové míry, aby dosáhly úrovně vysoké mineralizace, více než 60 %. Bylo prokázáno, že teplota byla nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím míru termo-oxidačního rozkladu PE-materiálů.[14]

Výsledkem abiotické oxidace je výrazný posun celé distribuční křivky molekulární hmotnosti a snížení průměrné molekulární hmotnosti polyethylenu z několika set tisíc na několik tisíc. Rozštěpené řetězce jsou nejčastěji zakončeny karboxylovými skupinami, ale mohou být přítomny také estery, ketony, alkoholy a dvojné vazby.

Rychlost fotooxidačních a termooxidačních procesů je řízena intenzitou světla a teplotou a může tedy být pro laboratorní testovaní uměle zvýšena. Tím se urychlí stárnutí a testování životnosti materiálů. Například jednoměsíční inkubace materiálu při teplotě $60^{o}C$ bez přístupu světla může v případě popisovaných materiálů odpovídat asi třem rokům ve venkovním prostředí. Oxidací je tedy dosaženo zvýšení obsahu reaktivních skupin v PE a dochází k napadání materiálu mikroorganismy. [15]

Změnami, které probíhají v materiálech při fotooxidacích se zabýval Khabbaz a kol. [16]. Zkoumanými vzorky byly LDPE obsahující přísady jako fotoiniciátor, škrob a prooxidant. Čistý LDPE byl použit jako kontrolní vzorek. Degradace byla uskutečněna při zrychleném UV záření v zapečetěných ampulkách za účelem zachytit nízkomolekulární produkty, které se uvolňovaly z matrice polymeru. Produkty fotodegradace byly identifikovány pomocí plynové chromatografie jako série ketonů, lineární a rozvětvené alkany, alkeny, karboxylové kyseliny, laktony, alkoholy a estery. Měření molekulových hmotností bylo zjištěno postupné snižování molekulových hmotností. Z výsledků vyplývá, že hlavní příčinou degradace je řetězové štěpení což je doprovázeno formací velkého množství nízkomolekulárních produktů. Měření FTIR ukázalo největší zvýšení absorbance v příslušných vl-

nových délkách u LDPE obsahujícího fotoiniciátor, prooxidant s příměsí škrobu a s čistým prooxidantem. U LDPE obsahujícího škrob a u kontrolního vzorku LDPE jsou změny téměř nepatrné. Podmínkou pro urychlení biodegradace je tedy snížení molekulové hmotnosti a zavedení reaktivních skupin do polymerního řetězce. Výsledný materiál je mnohem lépe přístupný mikrobiálnímu ataku než původní PE film.

2.2.3 Biodegradace

Jakubowicz ve své práci studoval termo-degradaci oxidovaného PE obsahujícího prooxidant stearan manganatý u tří teplot, které normálně nastanou během kompostovacích podmínek 50, 60 a 70˚C [17]. Vedle teploty byl také měněn obsah kyslíku a to 5 % kyslíku a jednoho vzorku a 10 % u druhého. Bylo prokázáno, že koncentrace kyslíku má na degradaci materiálu zanedbatelný vliv. Jakobowicz podrobil oxidované vzorky 70˚C po dobu 4 týdnů testům biologické rozložitelnosti v aktivované půdě. Nízkomolekulární produkty tepelné oxidace byly okamžitě bioasimilovány. Hodnoty mineralizace po180 dnech byly asi 60% se stále rostoucí tendencí.

V další práci se stejný autor a kol. zabývali mírou abiotického rozkladu PE v různých prostředích [14]. Jedním z cílů této studie bylo odhadnout stupeň termo-oxidačního rozkladu PE. Zkoumané vzorky byly z PE a obsahovaly stearan manganatý jako pro-degradant. Rozdíl mezi vzorky byl v obsahu pro-degradantu. Vzorky byly vstavené teplotám 60 a 70˚C při 0% (suché prostředí), 60% a 100% vlhkosti vzduchu. Značně pomalejší snižování kvality mechanických vlastností byly pozorovány u testovaných vzorků vystavených suchému prostředí. Tyto výsledky ukazují, že vlhkost má silný zrychlující efekt na stupeň termo-oxidace pozorovaných materiálů. Nicméně i přes fakt, že vlhkost v prostředí kompostu, která byla na stejné úrovni jako při experimentu s vlhkým vzduchem, probíhala degradace v kompostu mnohem pomaleji. Autoři navrhují, že čpavek nebo peroxid vodíku vydegerovaný mikroorganismy v kompostu může být odpovědný za dezaktivující účinek, tedy výrazné zpomalení degradace. Druhý vzorek s dvakrát tak větším obsahem pro-degradantu byl vystaven teplotě 58˚ C v podmínkách suchého prostředí a při 100% vlhkosti vzduchu. Při tahových zkouškách bylo zjištěno, že změna prodloužení vzorku vystavenému zralému kompostu měla stejný scénář jako ty vzorky v suchém prostředí, i přes vlhkost v zralém kompostě byla na stejné úrovni jako změna prodloužení ve vlhkém prostředí.

Chiellini se spolupracovníky [18] sledoval produkci oxidu uhličitého v průběhu biodegradace LDPE fólie s prooxidanty, která byla předem termooxidována. Při této abiotické oxidaci klesla průměrná molekulová hmotnost na 6700 Da. Po zahájení biodegradačního experimentu nebylo dlouho možno pozorovat žádné změny. Asi po 160 dnech autoři oživili mikrobiální společenstvo inokulací čerstvou lesní půdou a rovněž nakypřením a zvlhčením vzorku. Po této manipulaci bylo možno pozorovat počátek biodegradace vzorku. V průběhu jednoho roku inkubace dosáhla mineralizace v případě půdních podmínek rozsahu 50 – 60% a více než 80% v kompostu.

Bonhomme a kol.[19] vystavili tepelně oxidovaný polyethylen působení vybraným druhům mikroorganismů. Povrchové studie pomocí scanovací elektronové mikroskopie (SEM) potvrdily následující tvorbu biofilmu na povrchu plastu. FTIR spektra potvrdila zvyšování obsahu oxidovaných skupin. Molekulová hmotnost se snižovala s výjimkou vzorků, které byly vystaveny oxidaci při vyšší teplotě. U těchto vzorků bylo pozorováno zvýšení, které však po inkubaci s mikroorganismy zmizelo. Byla prokázána eroze povrchu filmu působením mikroorganismy shlukujícími se na povrchu.

Arnaut a kol. [20] pozorovali změny na povrchu tepelně oxidovaných a foto-oxidovaných vzorků polyethylenu. Po odstranění mikroorganismů z povrchu oxidovaného polyethylenu byla zjištěna eroze a zmenšování se tloušťky materiálu s výjimkou vrstev polyethylenu. To dokazuje, že mikrobiální enzymy jsou schopné rozpoznat relativně vysokomolekulární karboxylové skupiny a odstranit je z povrchu polymeru za podmínek, že tyto kyseliny nejsou vyluhovatelné ve vodě.

Yamada-Onodera a kol. [21] ve své práci izolovali druh plísně *Penicillium simplicissimum, YK*, která degradovala polyethylen. Ten byl před kultivací foto-oxidován a následně oxidován roztokem kyseliny dusičné při 80° C. Bylo zjištěno, že plíseň roste lépe na fotochemicky upraveném polyethylenu. Bylo také potvrzeno, že na miskách s vyšším obsahem plastu byl pozorován lepší růst. Z výsledků je tedy zřejmé, že oxidace plastu má vliv na následnou biodegradaci.

Degradací folií obsahujících oxidační katalyzátory v biotickém prostředí se zabýval Weiland [22]. Folie byly podrobeny tepelné oxidaci při teplotě 70˚C. Termo-oxidovaný PE byl studován v různých podmínkách: na pevném agaru v přítomnosti výtrusů čtyř hub *Aspergillus niger, Penicillium funiculosum, Paecilomyces variotii a Gliocladium virens*, dále ve třech kompostech lišících se v teplotě, obsahu a povaze zakompostovaných materi-

álů a v kapalném prostředí obsahující suspenzi mikroorganismů získaných z kompostů. V první části byl zkoumán růst mikroorganismů na povrchu tepelně oxidovaných filmů kultivovaných na pevném agaru po dobu pěti týdnů. Se snižující se molekulovou hmotností se růst mikroorganismů zvyšoval a dosáhl 60% pokrytí pro Mn 600 – 1500. Povrchy velmi oxidovaných filmů byly před a po osmi měsíční inkubaci prozkoumávány scanovacím elektronovým mikroskopem. SEM snímky potvrdily výraznou povrchovou bioerozi a orientované trhliny v jednom směru. Stanovení molekulové hmotnosti po 150 dnech kultivace na GPC (gelová permeační chromatografie) zřetelně prokázalo výrazné zvýšení molekulové hmotnosti. To je důkazem eliminace nízkomolekulových řetězců. IR spektra ukázala snižování karbonylových skupin, které byly kompenzovány zvýšeným množstvím karboxylových skupin. To se potvrdilo jak pro kultivaci na agaru, tak pro inkubaci v kompostech.

Navzdory množství experimentů s rozličnými mikroorganismy a vzorky PE, se kterými bylo zacházeno různými způsoby, nelze konstatovat, že biodegradace oxidovaného PE byla jasně prokázána. Z těchto experimentů je zřejmé, že mikroorganismy mohou růst na povrchu a mohou degradovat nízkomolekulární sloučeniny produkované abiotickou oxidací. Nadějnější výsledky mají autoři, kteří se snažili napodobit přírodní prostředí například v půdě či v kompostu.

3 STANOVENÍ CÍLŮ A METODIKA PRÁCE

Cíle diplomové práce:

1. posoudit vliv komerčního prooxidantu Addiflex HE (fa. OMYA) na následnou biologickou rozložitelnost tepelně oxidovaného HDPE a LDPE v biotickém prostředí.

2. vyhodnotit optimální složení nově vyvíjených směsí PCL/PVA/škrob z hlediska biologické rozložitelnosti v biotickém prostředí.

Biologická rozložitelnost materiálů bude hodnocena metodami běžně používanými k hodnocení biologické rozložitelnosti polymerních látek. Sledování průběhu biodegradace polymerů bude probíhat ve vodném a v půdním prostředí. Ve vodném prostředí je metoda založena na principu sledování spotřeby kyslíku manometrickým měřením, a dále pak sledováním biodegradace pomocí variace Zahn - Wellensova testu. Biodegradace materiálů v půdním prostředí bude sledována pomocí Soil Burial testu. Současně budou měřeny hmotnostní úbytky materiálů.

Stupeň biologického rozkladu bude dále posuzován změnami povrchů materiálů pomocí elektronové scanovací mikroskopie a změny v molekulární struktuře budou pozorovány FTIR spektroskopií. Dále budou stanoveny tahové zkoušky za účelem zjistit vliv biotického prostředí na pevnost v tahu a poměrné prodloužení materiálu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Chemikálie a roztoky

Chemikálie

Při laboratorních pokusech byly použity chemikálie čistoty p. a. od firmy Lachema a. s., Česká republika, Penta a.s. a Fluka a.s, pokud není uvedeno jinak.

hydroxid draselný, chlorid rtuťnatý, allylthiomočovina (ATM), glycerín, benzoan sodný, chlorid draselný, síran diamonno-železnatý, dichroman draselný, kyselina sírová, ferroin, dihydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan draselný dodekahydrát, hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát, síran hořečnatý heptahydrát, chlorid vápenatý, chlorid železitý hexahydrát, síran amonný, dusičnan draselný, kyselina boritá, molybdenan amonný tetrahydrát, síran kobaltnatý heptahydrát, síran manganatý tetrahydrát, síran měďnatý pentahydrát, síran zinečnatý heptahydrát, síran železnatý heptahydrát, chlorid amonný, glukosa, dusičnan sodný, chloramfenikol, agar, kapalný dusík od firmy Cryometal s.r.o., Říčany, TYA agar (TRYPTONE YEAST EXTRAKT AGAR) – HiMedia Laboratories Pct. Ltd., Indie

Roztok biomédia

K přípravě biomédia bylo použito zásobních roztoků, připravených rozpuštěním následujících chemikálií v 1 litru destilované vody.

a) fosfátový pufr pH=7,5

8,5 g	KH_2PO_4	dihydrogenfosforečnan draselný
21,75g	$K_2HPO_4 . 12H_2O$	hydrogenfosforečnan draselný dodekahydrát
44,7g	$Na_2HPO_4 . 12H_2O$	hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát
1,7	NH_4Cl	chlorid amonný

b) 22,5g $MgSO_4.7\ H_2O$ síran hořečnatý heptahydrát

c)	27,5g	$CaCl_2$	chlorid vápenatý
d)	0,25g	$FeCl_3.6\ H_2O$	chlorid železitý hexahydrát
e)	10g	$(NH_4)_2SO_4$	síran amonný
f)	53,55g	KNO_3	dusičnan draselný
g)	roztok stopových prvků		
	0,75g	H_3BO_3	kyselina boritá
	0,05g	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4\ H_2O$	molybdenan amonný tetrahydrát
	0,18g	$CoSO_4\ .7\ H_2O$	síran kobaltnatý heptahydrát
	0,5g	$MnSO_4\ .4\ H_2O$	síran manganatý tetrahydrát
	0,05g	$CuSO_4\ .5\ H_2O$	síran měďnatý pentahydrát
	0,1 g	$ZnSO_4\ .7\ H_2O$	síran zinečnatý heptahydrát
	3g	$FeSO_4\ .7\ H_2O$	síran železnatý heptahydrát

Příprava biomédia:

Do jednolitrové odměrné baňky bylo nadávkováno 800 ml 24 hodin provzdušňované destilované vody a po 1 ml zásobních roztoků b), c), d), f), g). Dále 1,5 ml e) a 40 ml a). Vše bylo promícháno a doplněno po rysku 24 hodin provzdušňovanou destilovanou vodou.

Příprava suspendačního roztoku[23]

0,15 g	.....	Tween 80
0,4 g	.....	difosforečnan sodný
0,5 g	.....	NaCl
100 ml	.....	destilovaná voda

Jednotlivé složky se rozpustí v destilované vodě a promíchají.

Příprava živných půd [23]

A. TYA agar (TRYPTONE YEAST EXTRAKT AGAR)

3,5 g TYA agaru bylo naváženo a přímo do lahve bylo přidáno 150 ml destilované vody, vše se promíchalo a dalo v uzavřené lahvi do autoklávu sterilizovat při 120 °C na 15 minut. Po zchladnutí asi na 60 °C byl agar v aseptickém laminárním boxu rozlit do misek a ponechán ztuhnout.Tento živný agar obsahuje trypton a kvasničný hydrolyzát a byl použit jako universální živné médium pro kultivaci heterotrofních bakterií.

B. Půdní agar s bengálskou červení a chloramfenikolem

základ:

2 g	.....	glukosa
0,2 g	.....	$NaNO_3$
0,2 g	.....	KH_2PO_4
0,012 g	.....	Chloramfenikol
3,6 g	.....	Agar

150 ml se připraví navážením 4,5 g základu, ten se suspenduje ve 130 ml půdního extraktu a poté se přidá 1 ml roztoku bengálské červeně. Sterilizuje se a po ochlazení rozlévá. Tento agar byl použit pro kultivaci půdních plísní.

C. Actinomycete Isolation Agar

Daný agar 2,8 g byl navážen do lahve bylo přidáno 150 ml destilované vody a 0,75g glycerolu. Vše se promíchalo a dalo v uzavřené lahvi do autoklávu sterilizovat při 120 °C po dobu 15 minut. Po zchladnutí asi na 60 °C byl agar v boxu rozlit do misek a ponechán ztuhnout.

4.2 Biologický materiál

Aktivovaný kal

Aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod v Malenovicích, zbaven hrubých nečistot filtrací přes síto. Před zahájením pokusů byla biomasa odstředěna při 3000 $ot.min^{-1}$ po dobu 10 minut, odstranil se supernatant a biomasa se suspendovala v biomédiu. Biomasa byla dále 7 dní provzdušňována v děličce (odstranění zbytkového organického uhlíku). Poté následovalo další odstředění a suspendace v biomédiu.

Půda

Biologicky aktivní půda dřevního původu, zbavena hrubých frakcí přesíváním přes síto. Vodní výluh měl hodnotu pH 7,4; obsah organického uhlíku byl 16.9 ± 1,36 %.

Mikrobiologickým rozborem půdy [23] bylo charakterizováno následující mikrobiální osídlení (vyjádřeno v jednotkách CFU – Colony Forming Units - počet jednotek tvořící kolonie, vztaženo na gram suché půdy). Pozornost byla věnována gramnegativní bakteriím a aktinomycétám, které představují skupiny mikroorganismů schopných rozkládat organické látky. Celkový počet bakterií: $16{,}6.10^{7}$ $CFU.g^{-1}$, celkový počet půdních plísní: $3{,}6.10^{3}$ $CFU.g^{-1}$, aktinomycéty: $2{,}1.10^{7}$ $CFU.g^{-1}$.

4.3 Testované materiály

Polyethylen

HDPE - základní polymer je LITEN FB 29. V upraveném (biodegradovatelném) vzorku je přídavek 5 % Addiflex HE ("prodegradant") 5 % Omyalen 2021 P (koncentrát plniva - mikromletý vápenec, podporující nastartování degradace). Tloušťka fólií byla 17 μm.

LDPE - základní polymer je Bralen RB 03 23.V upraveném (biodegradovatelné) vzorku je přídavek 5% Addiflex HE, 15% Omyalen 2021 P. V tomto případě je použita větší koncentrace plniva kvůli vyšší tlouštce vzorku a tedy menšímu povrchu (doporučení firmy OMYA). Jde o fólií vyrobenou na laboratorní lince v šířce 18 cm a tloušťce 50 - 55 μm. Obsah celkového uhlíku u této folie je 67,67 %.

Polycaprolakton

Směsi byly připraveny na katedře plastů a kaučuku STU v Bratislavě. Jednotlivé fólie byly vyrobeny smícháním níže jmenovaných komponent s hmotnostním zastoupením podle tabulky 1. a následně vytlačované na Plasticorderu Brabender.

Tabulka 1. Složení testovaných směsí na bázi PCL

SMĚS	Hmot. % M 100	Hmot. % Glycerin	Hmot. % PCL	Hmot. % StearínIII	Hmot. % PVA
PCL/PVA(13%)/ Š	30,81	16,59	39,03	0,31	13,26
PCL/PVA(23%)/ Š	27,2	14,64	34,46	0,28	23,42
PCL/Š	35,52	19,12	45	0,36	-

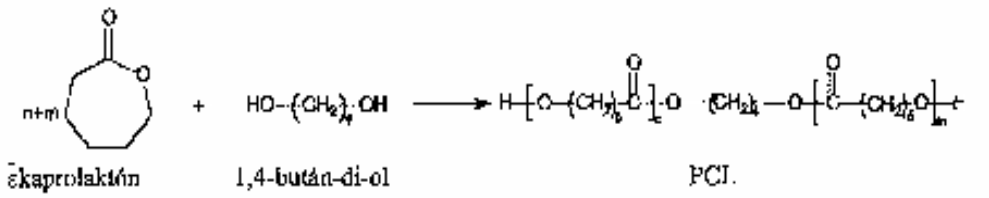
Tabulka 2. Laboratorně stanovené hodnoty $CHSK_{Cr}$ a TC směsí PCL

SMĚS	$CHSK_{Cr}$ [$mg.g^{-1}$]	TC [$g.g^{-1}$]
PCL/PVA(13%)/Š	1649	50,55 ± 2,09
PCL/PVA(23%)/Š	1585	48,27 ± 2,5
PCL/Š	1403	45,34 ± 1,6

Charakteristika jednotlivých komponent:

Meritena 100 (**M100)** – přírodní kukuřičný škrob, prášková forma, obsah uhlíku 38,38 %; sušina 98,23 %.

Polykaprolakton (**PCL**)- termoplastický polymer vyráběný z ropy. Granulová forma, $CHSK_{Cr}$ 1794,6 mg/g, TC 64,34 ± 1,45 $g.g^{-1}$, Výrobce Solvay , UK



Obr. 2. Polykaprolakton

Polyvinylalkohol (**PVA**) – Obchodní označení Mowiol 5-88; je to práškovitá forma, stupeň hydrolýzy 88 %, viskozita 4% vodného roztoku při teplotě 20°C je 5 mPa.s, obsah acetátových skupin 12 %, $CHSK_{Cr}$ 2367,2 $mg.g^{-1}$, výrobce KURARAY CO., LTD.

Glycerín –,2,3-propantriol, odpadní produkt reesterifikace mastných kyselin při výrobě bionafty, výrobce Lachema ČR.

Stearin III - směs kyseliny stearové a palmitové, výrobce Setuza, Ústí nad Labem, ČR.

4.4 Přístrojové vybavení

Analytické váhy R 180D, Sartorius GmbH, SRN

Analyzátor celkového organického uhlíku TOC-5000A, Shimadzu Corp., Japonsko

Bial BOD 10, JZD agrokombinát Slušovice, ČR

Infračervený spektrometr MATTSON 3000 FTIR spectrometer, Velká Británie

Přístroj na tahové zkoušky TENSOMETER 2000, Alpha Technologies

Elektromagnetická míchačka MR 1000 Heidolph, SRN

Optický mikroskop Olympus CX 41 RF, Olympus optical Co., LTD., Japonsko

Aseptický laminární box, Telstar, Španělsko

Autokláv, Sanoclav, St-MCS-203, SRN

Elektronový mikroskop TESKAN (STU Bratislava – bližší informace nejsou známy)

Fotoaparát Olympus, Konica K 150

Laboratorní třepačka Laboratory shaker typ 358 S, Polsko

Centrifuga typ MPW-340, Polsko

Vzduchovací motorek MP1, Chemoprojekt Praha – Satalice, ČR

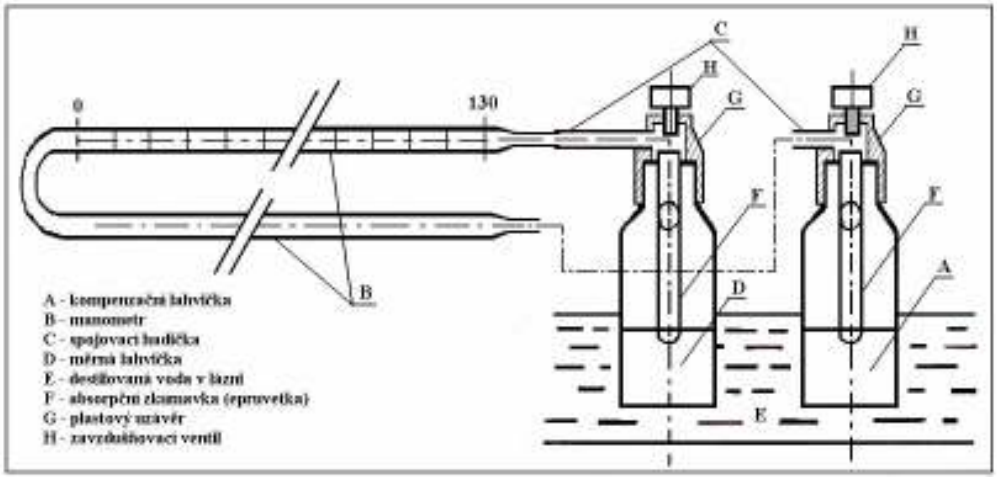
Sušárna Memmert model 100, SRN

Běžné laboratorní sklo a vybavení

4.5 Pracovní metodiky

4.5.1 Stanovení biologické rozložitelnosti polymerů ve vodném aerobním prostředí pomocí sledování biochemické spotřeby kyslíku [3]

Měření je prováděno pomocí přístroje BIAL BOD 10. Jedná se o přístroj umožňující sledovat biologickou spotřebu kyslíku podle ČSN EN ISO 9408 [24]. Princip je založen na sledování změny tlaku plynné fáze, ke které dochází v důsledku přestupu kyslíku do respirující kapalné fáze. Základní částí přístroje je deset dvoučlenných měřících jednotek, skládajících se vždy ze dvou cca 150 ml lahviček (měrné a kompenzační), pracujících za konstantního objemu kapalné i plynné fáze. Lahvičky jsou umístěny na roštu, který umožňuje promíchávání obsahu lahviček třepáním a tím snadnější přechod kyslíku z plynné do kapalné fáze. Lahvičky jsou opatřeny plastovými uzávěry s postranním tubusem a zavzdušňovacím ventilem. Postranní tubusy slouží k propojení dvou párových lahviček přes skleněnou U-trubici (vlastní manometr).U-trubice je naplněna manometrickou kapalinou. Ta se při změně tlaku v uzavřeném systému posouvá a tím vyrovnává tlaky v měrné a v kompenzační lahvičce. Do gumového těsnícího kroužku plastového uzávěru je zasunuta skleněná zkumavka s otvory (epruventka), která obsahuje absorpční roztok pro sorpci vznikajícího CO_2. Schéma měřící jednotky je znázorněno na Obr. 3.



Obr. 3 Schéma měřící jednotky přístroje BIAL BOD 10 [3]

Postup měření

Základní objem měřících baněk je 50 ml. Do měrných baněk se dávkuje testovaný vzorek , inokulum a na celkový objem 50 ml se doplňuje minerálním médiem. Kompenzační lahvičky plníme 49 ml 24 hod provzdušněné destilované vody a 1 ml roztoku $HgCl_2$ o koncentraci 10 $g.l^{-1}$pro zajištění abiotických podmínek. Kompenzační baňky se umisťují vždy na zadní pozici temperančního roštu, zatímco měrné baňky jsou umístěny vždy v přední pozici.

Do těsnění plastových uzávěrů zasuneme absorpční zkumavky s 2 – 3 pecičkami KOH a uzávěry zašroubujeme a pevně dotáhneme. Silikonovými hadičkami propojíme plastové uzávěry s U-manometry (měrná baňka k levému dělenému ramenu manometru) a necháme cca 15 minut temperovat. Pak přístroj zastavíme, provedeme nastavení kapaliny na výchozí hodnotu a uzavřeme ventilky obou lahviček. Pokud se stav nemění, je systém těsný. V dalších zvolených intervalech pak odečítáme průběžné hodnoty. Pokud se kapalina v manometru posune až ke 130 dílku, je třeba systém zavzdušnit.

Výpočet BSK

Veškeré naměřené hodnoty se zpracují v programu EXCEL a vypočtou se hodnoty celkové BSK v jednotkách $mg.l^{-1}$ z údajů ze stupnic manometru podle vztahu

$$BSK_t = (N - N_0) \cdot k \qquad /2/$$

Kde BSK_t – celková biochemická spotřeba kyslíku v čase t $[mg.l^{-1}]$

N – počet dílků v čase t

N_0 – počet dílků na počátku pokusu

k – přepočtový koeficient 1,024

Pokud je výsledek vyjadřován v mg na g testované látky je třeba (substrátová BSK) je nutno odečíst hodnoty slepého pokusu (endogenní respirace)

$$BSK_t = \left[\left(N - N_0\right) - \left(N_{Sl} - N_{Sl_0}\right)\right] \cdot k \cdot \frac{V}{m} \qquad /3/$$

kde BSK_t – biochemická spotřeba kyslíku v čase t $[mg.g^{-1}]$

N – počet dílků v čase t

N_0 – počet dílků na počátku pokusu

N_{Sl} - počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu v čase *t*

N_{Sl0} - počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu na počátku

k – přepočtový koeficient 1,024

V - objem obsahu lahvičky [l]

m - navážka vzorku [g]

Procento rozkladu polymeru vypočtené na základě poměru BSK/CHSKCr.

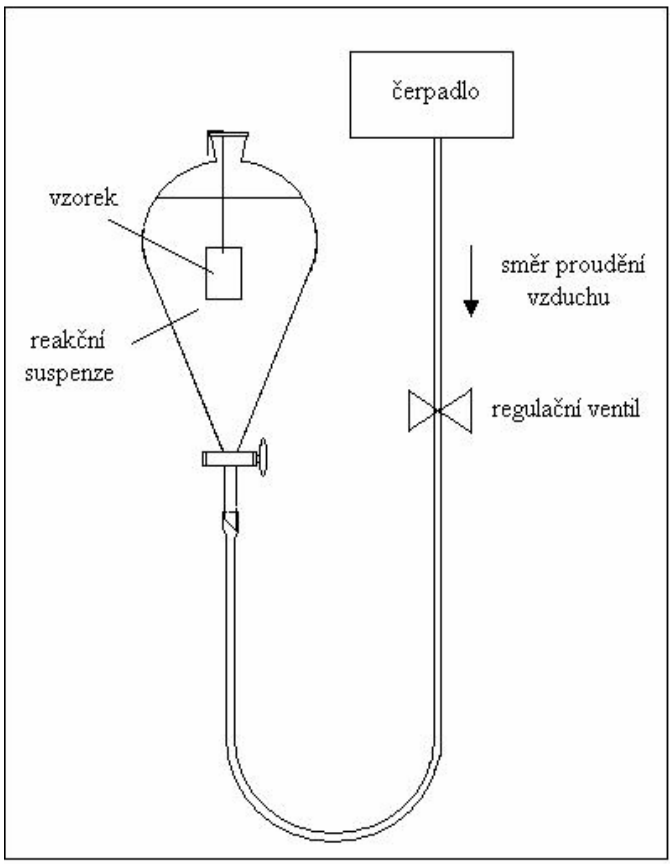
BSKmax/CHSKCr /4/

kde BSKmax – maximální biochemická spotřeba kyslíku [$mg.g^{-1}$]

CHSKCr - Chemická spotřeba kyslíku stanovena dichromanovou metodou [$mg.g^{-1}$]

4.5.2 Sledování biologické rozložitelnosti polymeru ve vodném aerobním prostředí: variace Zahn-Wellensova testu

Jedná se o metodu, která se běžně používá ke sledování biodegradace ve vodném aerobním prostředí podle normy ČSN EN 29888 [25]. Aparatura pro sledování je složena z dvoulitrových dělících nádob. Ty byly provzdušňovány zespodu vzduchovými čerpadly. Proudění vzduchu zároveň promíchávalo suspenzi aktivovaného kalu. Vzorky byly v nádobách zavěšeny pomocí inertního materiálu a v časových intervalech vyjímány pro stanovení dalších analýz. Schéma aparatury je znázorněno na Obr. 4.



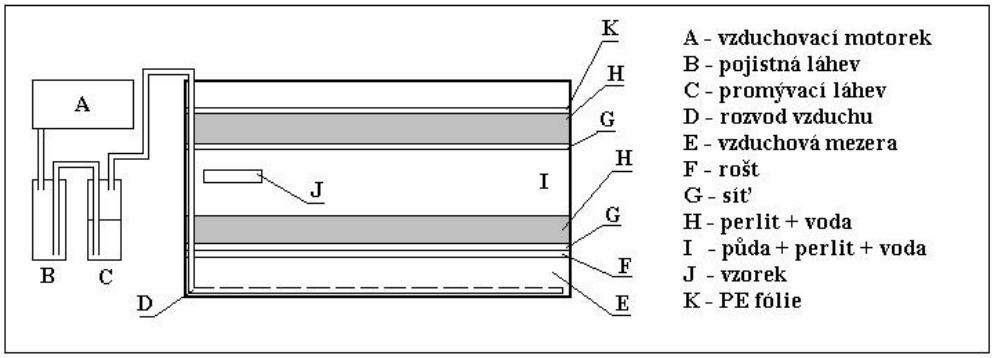
Obr. 4. Aparatura pro sledování biologické rozložitelnosti

ve vodném aerobním prostředí [26]

4.5.3 Sledování biologické rozložitelnosti polymerů v půdním prostředí

Biologická rozložitelnost materiálů v přítomnosti půdních mikroorganismů je posuzována pomocí půdních reaktorů. Skladba reaktoru byla navržena podle Rizzarelliho a kol. [27]. Sledují se změny hmotností testovaných materiálů, FTIR spektra a hlavně tahové vlastnosti materiálů. Míra biologického rozkladu testovaných materiálů je také posuzována pomocí elektronového scanovacího mikroskopu (SEM).

Půdní reaktor se skládá z několika vrstev. Spodní vrstvu představuje prázdný prostor (vzduchová mezera), který umožňuje rozvod vzduchu pod celou plochu reaktoru. Dále následuje rošt z inertního materiálu, který slouží jako nosný prvek. Na roštu je síťka, která brání propadávání vyšších vrstev. První sypnou vrstvou je směs perlitu a vody. Další vrstvou je směs půdy a drceného perlitu s vodou. Půda je překryta síťkou. Poslední, třetí sypnou vrstvou je opět směs perlitu s destilovanou vodou. Půdní reaktor je překrytý fólií z inertního materiálu, která brání nadměrnému vypařování vody. Perlit slouží k udržování vlhkosti a k lepšímu provzdušňování půdy. Schéma reaktoru je znázorněno na Obr. 5.



Obr. 5. Schéma půdního reaktoru

Provzdušňování půdy je zabezpečeno vzduchovacím motorkem. Vzduch je vháněn do reaktoru přes vodní promývačku, kde se zvlhčuje. Půda je provzdušňována ve dvouhodinových intervalech po patnácti minutách. Horní vrstva perlitu se pravidelně (cca 1x za týden) zvlhčuje střičkou s destilovanou vodou (cca 200 ml), aby se tak zabránilo ztrátě vody odvětráváním. Půdní testy probíhaly při teplotě 25±1 °C a vlhkosti cca 50%.

Složení vrstev reaktoru

Spodní a vrchní vrstva perlitu (na obrázku vrstva H) byla tvořena 650 g perlitu, pro každou vrstvu, který byl smíchán s vodou v poměru perlit: voda – 1:2. Vrstva směsi půdy s perlitem byla tvořena 8 kg půdy (viz. kapitola 4.2) a 650 g perlitu zvlhčeným 650 ml destilované vody. Vzorky byly umístěny tak, aby vrstva pod a nad vzorkem byla minimálně 4 cm. Horizontální vzdálenost mezi jednotlivými tělísky byla minimálně 1 cm.

4.5.4 Abiotické testy

Abiotické testy byly provedeny za účelem sledování abiotického rozkladu PCL. Testy byly provedeny v destilované vodě. U vzorku směsí PCL byl test hlavně zaměřen na zjištění vlivu neživého prostředí na migraci jednotlivých látek ze vzorku do vodného prostředí (PVA i glycerin jsou vodorozpustné látky). Test byl proveden ve 250 ml Erlenmayerových baňkách, v nichž bylo nadávkováno 200 ml příslušného média (destilovaná voda) a 3 ml roztoku $HgCl_2$ o koncentraci 10 g/l. Do každé Erlenmayerovy baňky byl vložen vzorek 20 x 20 mm. Z Erlenmayerových baněk byly vzorky v pravidelných časových intervalech vyjímány, vysušeny v exsikátoru za laboratorní teploty a byl vážen jejich hmotnostní úbytek.

Abiotické testy pro stanovení abiotické degradace PE ve vodném prostředí byly provedeny na přístroji Bial jako součást pokusu 1 (kapitola 4.7). Test byl proveden v bialových lahvičkách s pracovním objemem 50 ml. Dávkováno bylo 49 ml biomédia a 1 ml $HgCl_2$ o koncentraci 10 $g.l^{-1}$. Testované tělísko mělo rozměr 40 x 40 mm. Sledována byla biochemická spotřeba kyslíku připadající na abiotický rozklad PE.

4.6 Laboratorní postupy a analýzy

Měření infračervených spekter

Infračervená spektra vzorků PE byla měřena pomocí infračerveného spektrometru MATTSON 3000 při vlnočtech 400 – 4000 cm^{-1}. Princip je založen na absorpci energie infračerveného záření látkami ve vlnových délkách odpovídajících rotačně vibračnímu chvění vazeb přítomných v dané látce. Odečítány byly hodnoty absorbance při vlnových

délkách a z těchto hodnot byl vypočítán karbonylový index - CI jako míra termoxidace testovaných vzorků. Při vlnočtu 1713 cm^{-1} (A_{1713}) byl detekován karbonylový pík a při vlnočtu 1465 cm^{-1} (A_{1465}) -CH_2- pík [17], podílem jejich absorbancí dle rovnice (4) byl vypočten karbonylový index, který je mírou oxidace testovaných polymerů.

$$CI = \frac{A_{1713}}{A_{1465}} \qquad /4/$$

kde CI – karbonylový index

A_{1713} – absorbance při 1713 cm^{-1}

A_{1465} - absorbance při 1465 cm^{-1}

Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou $CHSK_{Cr}$:

Metoda je založena na oxidaci organických látek obsažených ve vzorku dichromanem draselným v prostředí kyseliny sírové při dvouhodinovém varu. Oxidace je katalyzována stříbrnými ionty a probíhá v nadbytku oxidačního činidla. Množství dichromanu draselného, který byl spotřebován na oxidaci organických látek, se stanoví odměrnou analýzou – titrací odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého na indikátor ferroin.[28]

Stanovení organického uhlíku v kapalném vzorku

Pro stanovení celkového a organického uhlíku byl použit analyzátor uhlíku Shimadzu TOC 5000A. Množství celkového organického uhlíku (TOC) je dáno rozdílem celkového uhlíku (TC) a anorganického uhlíku (IC). Princip stanovení TC je založen na oxidaci veškerého uhlíku ze vzorku ve spalovací trubici s platinovým katalyzátorem při 670 °C v proudu kyslíku. Vzniklý CO_2 je veden do NDIR detektoru (Non-disperse infrared detector), kde signál vznikající absorpcí příslušné vlnové délky je registrován jako plocha píku přímo úměrná koncentraci TC ve vzorku. Při stanovení IC je vzorek dávkován v proudu kyslíku na inertní nosič s kyselinou fosforečnou, kde dochází k vytěsnění CO_2. Detekční koncovka je shodná jako u stanovení celkového uhlíku.

Stanovení celkového uhlíku v pevném vzorku

Obsah celkového uhlíku (TC) v pevném vzorku byl stanoven na přídavném zařízení Shimadzu TOC 5000A (Solid Sample Modul). Na keramickou lodičku bylo naváženo 50 – 100 mg vzorku. Vzorek byl spálen v proudu kyslíku v žíhací trubici při 900 °C (katalyzátor Co_3O_4 +Pt). Vznikající CO_2 byl detekován na NDIR. Výsledky jsou uvedeny v % TC ve vysušeném vzorku.

Měření pH

Po nakalibrování pH metru, s užitím dvou tlumivých roztoků s hodnotou pH 7 a 4 se u měřeného vzorku stanoví hodnota pH.

Stanovení pH půdy[29]

Do Erlenmayerovy baňky se odměří 10 ml půdy, přidá se 50 ml roztoku 1 $mol.l^{-1}$ KCl. Za pomoci mechanické třepačky se intenzivně 5 minut míchá. Po dvou hodinách stání se provede měření pH.

Mikrobiologický rozbor půdy

Mikrobiologický rozbor půdy byl stanovován ve výluhu půdy do sterilního suspendačního roztoku. (4.1) Následovalo desetinné ředění výluhu pomocí sterilních zkumavek s fyziologickým roztokem až do řádu 10^{-6}. Na předem připravené živné půdy (4.1), které svým složením podporovaly vždy růst jen vybraných skupin mikroorganismů, byla zaočkována desetina mililitru z příslušného ředění a rozetřena skleněnou hokejkou. Kultivace mikroorganismů probíhala při 25±1 °C. Po předem stanovené době byly spočítány kolonie bakterií, které během kultivace vyrostly na živných půdách. Při mikrobiologickém rozboru bylo nutno dodržovat základy aseptické práce. [23]

Stanovení sušiny aktivovaného kalu

Stanovení se provádí vakuovou filtrací 10 ml suspenze aktivovaného kalu (AK) přes předem zvážený filtrační papír (o plošné hmotnosti 85 $g.m^2$) a to třikrát vedle sebe. Poté je

filtrační papír vysušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exsikátoru zvážen na analytických vahách. Sušina AK byla vyjádřena rozdílem hmotností v $g.l^{-1}$.

Stanovení sušiny půdy

Do čistých a zvážených Petriho misek se naváží asi 10 g půdy a zváží přesně na analytických vahách. Vzorek se pak suší v sušárně při 105°C cca 2 hodiny. Doba sušení se počítá od dosažení teploty 105°C. Vzorek se váží po ochlazení na laboratorní teplotu v exsikátoru. Výsledkem je průměr ze tří provedených stanovení.

Sušení testovaných tělísek

Testované fólie byly v předem stanovených časových intervalech vyjímány z reakčního prostředí, umyty destilovanou vodou (zkušební tělíska PE) či mechanicky očištěny (zkušební tělíska směsí PCL) a vysušeny v exsikátoru nad silkagelem při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti.

Scanovací elektronové mikroskopie (SEM)

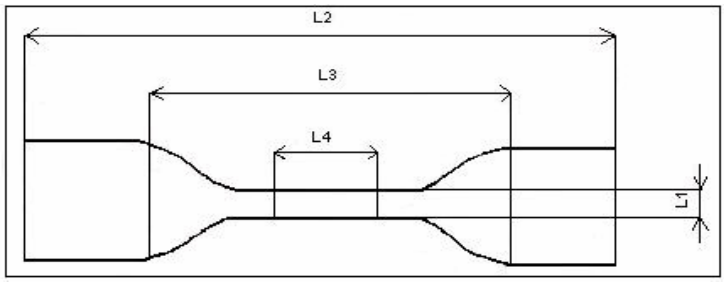
Vzorky byly analyzovány ve spolupráci se Slovenskou Technickou Univerzitou v Bratislavě, Chemickotechnologická fakulta, Ústav plastů a kaučuku,. Prováděno na elektronovém mikroskopu TESCAN.

Měření tahových vlastností materiálů

Zkoušky byly provedeny podle normy [29]. Podstata spočívá v tom, že těleso definovaného tvaru (Obr. 6.) je protahováno ve směru podélné osy konstantní rychlostí do okamžiku, kdy dojde k porušení tělesa, popřípadě kdy je dosaženo zvolených hodnot napětí v tahu nebo protažení (poměrné prodloužení).

Mez pevnosti v tahu σ_M je maximální napětí v tahu, působící na zkušební těleso během zkoušky. Vyjadřuje se v Pascalech [MPa].

Poměrné prodloužení při přetržení ε_B je zvětšení délky vztažené na počáteční měřenou délku při odpovídajícím napětí v tahu při přetržení. Vyjadřuje se v procentech.



Obr. 6. Tvar zkušebního tělesa pro stanovení tahových vlastností materiálu [26]

Rozměry zkušebního tělesa PE:

L1 – šířka zúžené rovnoběžné části	6 ± 0,4 mm
L2 – celková délka	115 mm
L3 – počáteční vzdálenost čelistí	80 ± 5 mm
L4 – počáteční měřená délka	25 ± 0,25 mm

Rozměry zkušebního tělesa PCL:

L1 – šířka zúžené rovnoběžné části	6 ± 0,4 mm
L2 – celková délka	50 mm
L3 – počáteční vzdálenost čelistí	27 ± 5 mm
L4 – počáteční měřená délka	15 ± 0,25 mm

Tloušťka tělíska 2 mm

Vzorky byly podrobeny tahovým zkouškám na Slovenskou Technické Univerzitě v Bratislavě, Chemickotechnologická fakulta, Ústav plastů a kaučuku.

4.7 Praktické provedení pokusů

Termooxidace

Testovací tělíska LDPE a HDPE byla oxidována po dobu 20 dnů při teplotě 80°C. Tělíska byla průběžně vyjímána, byla vážena a měřena jejich FTIR spektra, přičemž byl sledován jejich karbonylový index (CI). Po dobu oxidace byl zaznamenáván hmotnostní úbytek.

Stanovení biologické rozložitelnosti tepelně oxidovaného HDPE a LDPE

Pokus 1 byl zaměřen na sledování biologické rozložitelnosti PE s prooxidanty ve vodném aerobním prostředí. Pokusy probíhaly na přístroji Bial BOD 10, kdy do měrných lahviček bylo dávkováno biomédium, aktivovaný kal a substrát – testovaný materiál. Suspenze aktivovaného kalu byla dávkována ze zásobní suspenze. Do dvou lahviček se slepým pokusem (sledování endogenní respirace) bylo dávkováno 45 ml biomédia a 5 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu. Do dalších baněček bylo dávkováno 40 ml biomédia, 5 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu a 5 ml zásobního roztoku standardní dobře biologicky rozložitelné látky – B-Na (koncentrace v reaktoru 100 mg/l). Do biotických baněček bylo dávkováno 49 ml biomédia a 1 ml $HgCl_2$ o koncentraci 10 $g.l^{-1}$. Sledována byla biochemická spotřeba kyslíku připadající na abiotický rozklad PE. Koncentrace aktivovaného kalu v reaktoru byla 100 $mg.l^{-1}$.

Z folií PE byla vystřižena zkušební tělíska o rozměrech 40 x 40 mm a vložena do bialových lahviček. Testovány byly vzorky LDPE i HDPE neoxidované a po dvacetidenní termooxidaci při 80°C.

Každá folie byla testována třikrát vedle sebe. Na posledních dvou pozicích byly pro srovnání oxidované folie v abiotické prostředí. Bylo zde dávkováno 49 ml biomédia a 1 ml $HgCl_2$ o koncentraci 10 $g.l^{-1}$

Po 30 dnech byla provedena regenerace inokula přidáním čerstvého aktivovaného kalu. Jednotlivé lahvičky byly otevřeny, a byl přidáno 1 ml suspenze aktivovaného kalu tak, aby sušina v reakční suspenzi byla navýšena o 50 $mg.l^{-1}$.

Sledování biologické rozložitelnosti směsí PCL

Pokus 2 byl zaměřen na sledování průběhu biologické rozložitelnosti směsí PCL v biotickém vodném aerobním prostředí. Hodnotícím kritériem biologického rozkladu byl poměr $BSK/CHSK_{Cr}$. Vzorky byly pomlety na kulovém mlýnu a to tak že, nejprve byly výlisky nastříhané na obdélníky o velikosti cca 1cm x 0,5cm a chlazeny kapalným dusíkem spolu s mlecími nádobami po dobu 6 – 8 minut. U čistého vzorku PCL byla doba chlazení 15 – 20 minut. Doba pro mletí byla zvolena 60s. Po pomletí byl vzorek přesit přes síta o velikosti ok 1mm, 200µm a 100µm.Tyto vzorky byly váženy přímo do bialových lahviček. Směsi PCL/Š, PCL/PVA/Š a PVA byly testovány třikrát vedle sebe. Poté se nadávkovalo 44 ml biomédia, 5 ml inokula a 1 ml allylthiomočoviny (ATM). Jako inokulum byl použit aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod. Dále byly testovány pouze dvakrát vedle sebe jednotlivé komponenty směsí, u kterých již byla známá biologická rozložitelnost z dřívějších testů: škrob, PVA-Mowiol 5-88 a glycerin. U vzorků který byly ve vodě rozpustné (PVA, glycerin) bylo dávkováno 39 ml biomédia, 5 ml inokula a 1 ml ATM a 5 ml zásobního roztoku testované látky tak aby koncentrace v reaktoru byla 100 $mg.l^{-1}$.

Pokus 3 byl zaměřen na sledování míry biologického rozkladu vzorků PCL v aerobním vodném prostředí pomocí Zahne-Wellensova testu. Sledování biodegradace směsí PCL bylo prováděno v pěti dělících nádobách (kapitola 4.5.2) o celkovém objemu suspenze aktivovaného kalu 2 litry. Do dělících nádob bylo dávkováno 1900 ml minerálního média, 100 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu (centrifugována dispergován v biomédiu). Sušina v reaktoru byla 0,5 $g.l^{-1}$. Testovací tělíska směsí PCL byla o rozměru 20 x 30 mm a umístněny po pěti do reaktorů. Vzorky byly zavěšeny pomocí inertního materiálu. Tři děličky obsahovaly testovací tělíska směsí PCL (směs PCL, PVA a škrobu), dále slepý pokus a pátá dělička obsahovala roztok B-Na o koncentraci 2,5 g/l. Tento reaktor slouží pro kontrolu aktivity kalu. V průběhu pokusu byly vzorky z reaktorů v pravidelných intervalech vyjímány, vysušeny za laboratorní teploty a byl sledován jejich hmotnostní úbytek.

Pokus 4 byl zaměřen na zjištění vlivu neživého prostředí na migraci jednotlivých látek ze vzorku směsného PCL do vodného prostředí (PVA i glycerin jsou vodou rozpustné látky). Test byl proveden ve 250 ml Erlenmayerových baňkách, v nichž bylo nadávkováno 200 ml destilované vody, a 3 ml roztoku $HgCl_2$ o koncentraci 10 $g.l^{-1}$. Do každé Erlenmayerovy baňky bylo vloženo testovací tělísko o rozměrech 20 x 20 mm. Vzorky byly testovány třikrát vedle sebe a v pravidelných časových intervalech vyjímány, vysušeny za laboratorní teploty a byl vážen jejich hmotnostní úbytek.

Stanovení bilogické rozložitelnosti LDPE a HDPE v půdním prostředí

Cílem **pokusu 5** bylo zjištění biologické rozložitelnosti materiálů LDPE a HDPE v půdním prostředí (kapitola 4.5.3). Do střední vrstvy směsi půdy s perlitem byly uloženy vždy tři sady tělísek ve tvaru oboustranné lopatky (Obr. 6.)

Jedna sada LDPE či HDPE představovala 16 tělísek neoxidovaných a 16 tělísek po dvacetidenní termooxidaci při 80°C, vždy osm tělísek vyseknutých v podélném a osm v příčném směru z PE fólie. Po třiceti dnech byla z reaktoru vyjmuta první sada vzorků. Tělíska byla opláchnuta, vysušena, byly stanoveny hmotnostní úbytky a změřena jejich FTIR spektra. Zbylé dvě sady zůstaly v půdním prostředí nadále a byly vyjímány vždy po dalších třiceti dnech.

Biologická rozložitelnost směsí PCL v půdním prostředí

U **pokus 6** se zjišťovala biologická rozložitelnost směsných vzorků PCL v půdním prostředí. Do půdy byly uloženy zkušební tělíska ve tvaru oboustranné lopatky (Obr. 6) tří směsí: PCL/Š, PCL/PVA(13%)/Š a PCL/PVA(23%)Š. Od každého typu směsi to bylo 5 sérií po 10 tělískách. Čtvrtá sada vzorků je vystřižených z folie ze dvou materiálů po 15 vzorcích (PCL/PVA (13%)/Š a PCL/PVA(23%)/Š) o rozměrech 25 x 25 mm a o tloušťce 2 mm. Tělíska byla vyjímána v předem stanovených intervalech po 30 dnech, mechanicky očištěna a zbavena hrubých nečistot, vysušena za laboratorní teploty v exsikátoru nad silikagelem a byly stanoveny hmotnostní úbytky, pomocí elektronové mikroskopie byla sledován stupeň biologického rozkladu a vyhodnoceny byly také změny v tahový vlastnostech směsí.

Veškeré hodnoty byly zpracovány tabelárně i graficky pomocí počítačových programů Word a Excel.

5 VÝSLEDKOVÁ A DISKUSNÍ ČÁST

Hlavním záměrem této práce bylo sledování biologické rozložitelnosti PE s prooxidanty a směsí PCL a to v půdním a ve vodném prostředí. Součástí výsledkové části jsou tabulky vstupních a některých výstupních parametrů (řada experimentů stále pokračuje), grafy popisující časovou závislost průměrných hodnot biologické spotřeby kyslíku. Dále výsledková část obsahuje grafy procentuálního úbytku hmotnosti testovaných tělísek a vzorků. Součástí této kapitoly jsou také výsledky tahových zkoušek, FTIR spektra a výsledky z elektronového scanovacího mikroskopu (SEM). Výsledková část obsahuje pouze vybrané části tabulek a vybrané grafy. Většina experimentů nebyla ukončena a stále probíhá. Z tohoto důvodu některé konečné hodnoty chybí nebo jsou konečnými hodnotami myšleny naposledy stanovené hodnoty.

Legenda k tabulkám pro vstupní a výstupní hodnoty

Hmot……..... hmotnost substrátu v baňce [mg]

$Hmotnost_{poč}$…….. počáteční hmotnost fólie [mg]

$Hmotnost_{kon}$…… konečná hmotnost fólie [mg]

$TOC_{poč}$……..... hodnota TOC na počátku pokusu [$mg.l^{-1}$]

TOC_{kon} ……..……... hodnota TOC na konci pokusu [$mg.l^{-1}$]

$pH_{poč}$…….……..... hodnota pH na počátku pokusu

pH_{kon}…….……..... hodnota pH na konci pokusu

$Sušina_{poč}$…….…….. hodnota sušiny inokula na počátku pokusu [$mg.l^{-1}$]

$Sušina_{kon}$…….…….. hodnota sušiny inokula na konci pokusu [$mg.l^{-1}$]

$CHSK_{Cr}$…… hodnota chemické spotřeby kyslíku [$mg.g^{-1}$]

BSK_{max}…….…… maximální hodnota biologické spotřeby kyslíku [$mg.g^{-1}$]

t_{lag}…….……..... lagová fáze [den]

D_{HM}…..……. úbytek hmotnosti fólie [%]

po……... zkušební těleso vyseknuté v podélném směru fólie

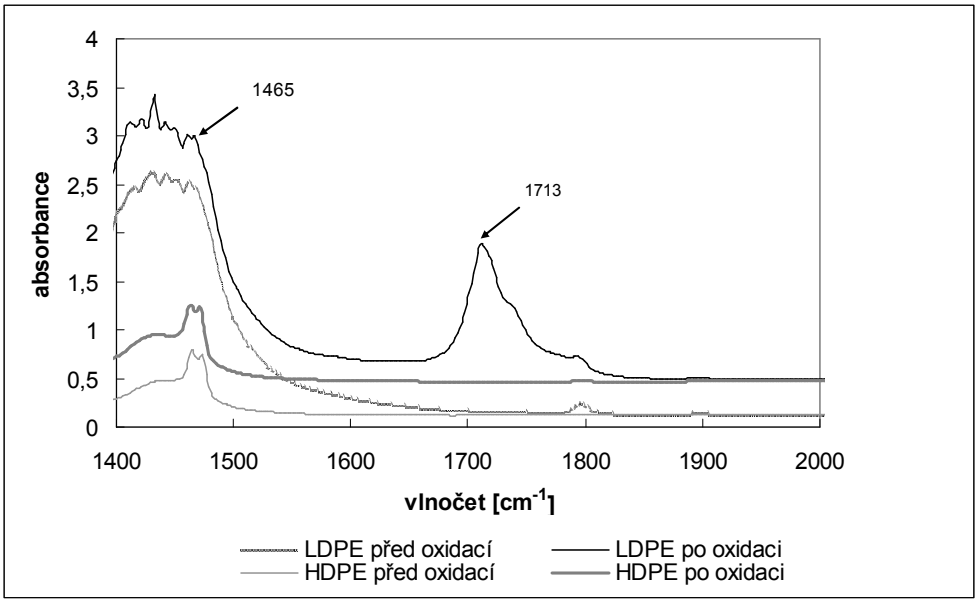
př……..	zkušební těleso vyseknuté v příčném směru fólie
ab.....	abiotické podmínky
Ø……..	průměrné hodnoty
Sl.p……...	endogenní respirace
B-Na……	Benzoan sodný
LDPE.....	Nízkohustotní polyethylen
HDPE.....	Vysokohustotní polyethylen
TZ 1/3.....	Pracovní název pro PCL/PVA(13%)/Š
TZ 1/6.....	Pracovní název pro PCL/PVA(23%)/Š
BK/64/176.....	Pracovní název pro PCL/Š
PVA.....	Polyvinylalkohol – Mowiol 5-88
Gl.....	Glycerín
PCL.....	Polykaprolakton
M 100.....	Meritena 100 – přírodní kukuřičný škrob

5.1 Stanovení biologické rozložitelnosti termooxidovaného HDPE a LDPE

5.1.1 Termooxidace

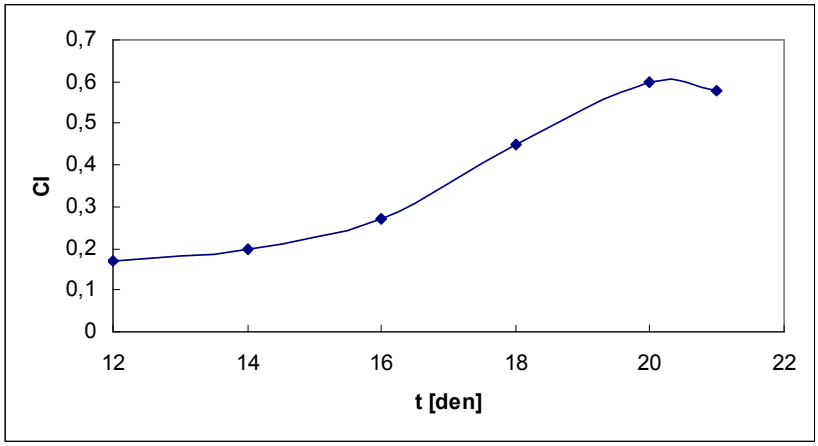
Na základě literární studie byla termooxidace prováděna při teplotě 80 °C a to z důvodu urychlení oxidačního procesu a tím zkrácení doby pokusu. Tato teplota měla za následek, že již po 20 dnech bylo dosaženo uspokojívého stupně oxidace. V průběhu termooxidace bylo měřeno FTIR spektrum a sledována hodnota při vlnočtu 1713 cm^{-1} (karbonylový pík) a při vlnočtu 1465 cm^{-1} (-CH_2-) pík. Podíl těchto hodnot tzv. karbonylový index (CI) byl roven 0,6. Obr. 7 znázorňuje průběh FTIR spekter tělísek LDPE a HDPE . U

folií HDPE nebyla zaznamenána žádná změna průběhu FTIR, proto zde také nejsou uvedeny.



Obr. 7 FTIR spektra PE folií před oxidací a po oxidaci

Vzhledem k tomu, že u vzorku LDPE docházelo po 20 dnech k poklesu karbonylového indexu (Obr. 8), byl pro testy biologické rozložitelnosti zvolen stupeň termooxidace podle CI LDPE 0,6 pro oba typy testovaných materiálů. Přesto že u HDPE nebyla termooxidace prokázaná bude nadále tento vzorek, který byl vystaven působení teploty (80°C) po dobu 20 dnů označován jako oxidovaný. Termooxidace nebyla předmětem této práce, a je součástí diplomové práce Andrei Červenkové.



Obr. 8 Karbonylový index v závislosti na době termooxidace LDPE

5.1.2 Biologická rozložitelnost PE ve vodném aerobním prostředí

Pokus 1 byl zaměřen na rozložitelnost PE folií ve vodném aerobním prostředí na základě sledování biologické spotřeby kyslíku. Naměřené hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu PE folií jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4. U části testovaných folií PE předcházela tepelná oxidace při 80 °C po dobu 20 dnů.

Tabulka. 3. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu pro oxidovaný PE

Parametry	Sl.p.	Sl.p.	LDPE	LDPE	LDPE	HDPE	HDPE	HDPE	LDPEab	LDPEab
Délka testu [den]	58									
Hmotnost [mg]	-	-	53,26	46,68	43,35	28,12	28,23	28,9	34,98	39,69
$pH_{poč}$	7,4									
$Sušina_{poč}$ [$mg.l^{-1}$]	22,25									
BSK_{max} [$mg.g^{-1}$]	-	-	35	11	59	-	-	8	2	1

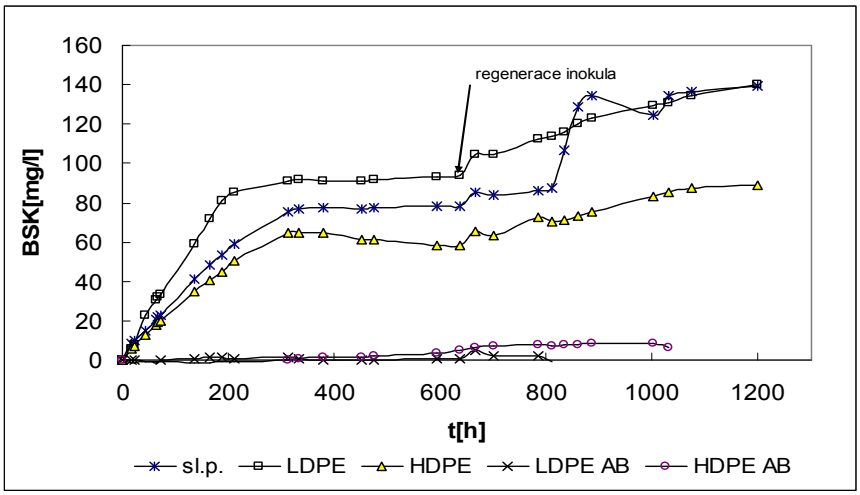
Tabulka 4. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu pro neoxidovaný PE

Parametry	B-Na	B-Na	LDPE	LDPE	LDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPEab	HDPEab

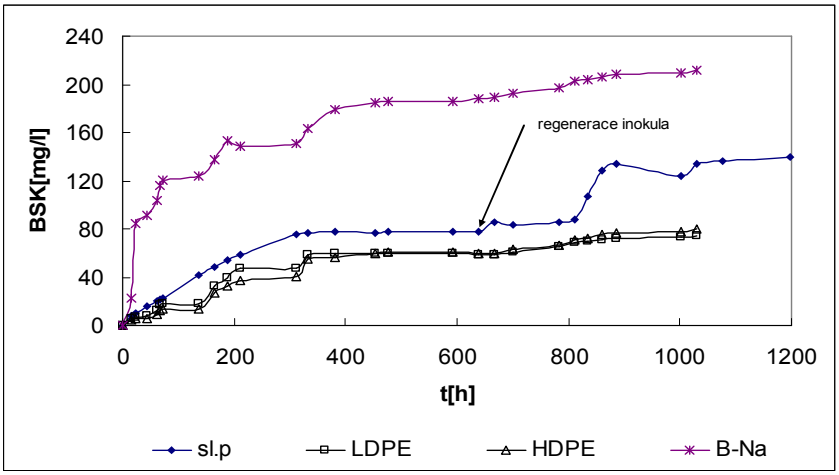
Délka testu [den]	58									
Hmotnost [mg]	-	-	53,26	46,68	43,35	28,12	28,23	28,9	34,98	39,69
$pH_{poč}$	7,4									
$Sušina_{poč}$ [$mg.l^{-1}$]	22,25									
BSK_{max} [$mg.g^{-1}$]	-	-	56	57	67	95	145	139	1	7

Vzhledem k tomu, že pokus 1 stále probíhá, nebyla proto stanovena konečná sušina a hodnota pH.

Po 58 dnech testu nebyla u PE fólií pozorována substrátová biologická spotřeba kyslíku, materiál se tedy po dobu testu biologicky nerozkládal. Hodnoty, které byly naměřeny (Obr. 9., 10.) jsou nízké a pohybují okolo hodnot BSK endogenní respirace. Vzhledem k tomu, že průběh BSK srovnávací látky B-Na (Obr. 10) probíhá standardně (látka se rozkládá) předpokládám, že u oxidovaných PE folií se projevila toxicita zřejmě způsobená různými komerčními stabilizátory přítomnými v testovaných fóliích (přesné složení komerčního materiálu nebylo známo). Z tohoto důvodu byla provedena regenerace inokula aktivovaným kalem z ČOV.



Obr. 9. Ø celková BSK oxidovaného LDPE, HDPE



Obr. 10. Ø celková BSK neoxidovaný LDPE, HDPE

Regenerace byla provedena po 50 dnech testu u všech testovaných vzorků kromě abiotických testů. Tato regenerace se projevila navýšením průměrných hodnot celkové BSK (Obr. 9., 10.) endogenní respirace, ale BSK vlastních vzorků zůstává stále pod hodnotami endogenní respirace. Obsah stabilizátorů je tedy zřejmě vysoký a potlačil případný biologický rozklad. Pro prokázání toxických účinků stabilizátorů by bylo vhodné provést další testy. Obr. 10. potvrzuje závěry vyplývající z výsledků termooxidace, kdy nebyla prokázaná oxidace HDPE a nastal tudíž žádný biologický rozklad. Průběhy rozkladu korespondují s průběhy biologického rozkladu neoxidovaného HDPE. U tepelně oxidovaných LDPE a HDPE fólií jsou hodnoty BSK vyšší než u neoxidovaných fólií. Zejména je tento jev patrný u LDPE folií. Průběh BSK neoxidovaných LDPE a HDPE folií je téměř shodný.

Na Obr. 9. a 10. je průběh substrátové BSK oxidovaných a neoxidovaných PE folií. Z průběhů BSK těchto vzorků vidíme, že termooxidace do CI 0,6 je nedostačující. Z těchto výsledků můžeme zatím usoudit, že PE folie jsou ve vodném prostředí biologicky nerozložitelné. Doba testu 58 dní je však velmi krátká doba na posouzení biodegradace tohoto typu materiálu.

Abiotický rozklad oxidovaných folií LDPE a HDPE neprobíhal. Hodnoty BSK se pohybují v rámci chyby měření přístroje Bial (Obr. 9.). Výsledné hodnoty neukázaly, podle očekávání, sebemenší náznak abiotické degradace polymeru ve vodném prostředí.

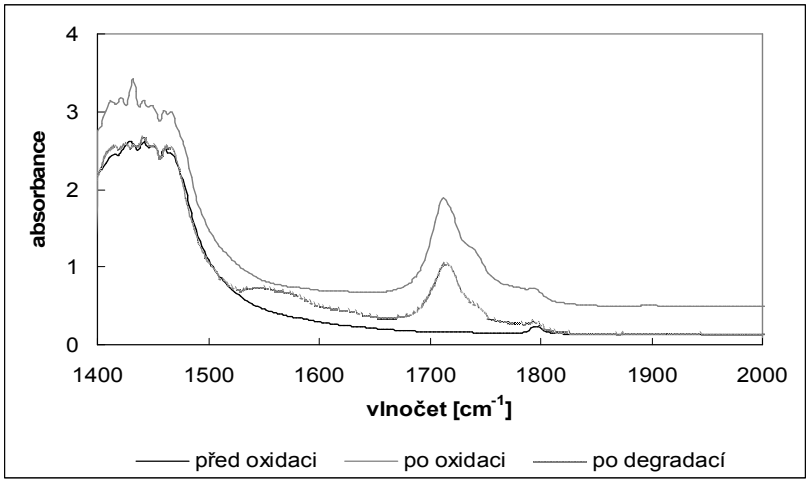
5.1.3 Stanovením biologické rozložitelnosti LDPE a HDPE v půdním prostředí

Stanovením biologické rozložitelnosti LDPE a HDPE v půdním prostředí se zabývá pokus 5. Schopnost biodegradace PE fólií byla testována v půdě po dobu 90 dní. Vždy po 30 dech testu byly z půdy vyjmuty jednotlivé sady testovacích tělísek a podrobeny stanovením. Sledované parametry jsou uvedeny v Tabulce 5.

Tabulka 5. Sledované parametry biologického rozkladu PE

Délka testu [den]		0	30	60	90
LDPE	pH (půdního výluhu)	7,43	7,45	7,23	7,27
	$Sušina_{poč}$ [$g.l^{-1}$]	4,89	5,18	4,72	4,86
HDPE	pH	7,44	7,24	6,83	7,32
	$Sušina_{poč}$ [$g.l^{-1}$]	4,83	4,89	4,88	7,13

Test byl ukončen po 90 dnech, kdy hmotnostní úbytek u testovacích tělísek HDPE ať oxidovaných či neoxidovaných nebyl téměř nulový, zatím co u oxidovaných tělísek LDPE to bylo v průměru kolem 18%. Toto měření je však značně zavádějící vzhledem k tomu, že oxidované tělíska LDPE byla po tepelné oxidaci velmi křehká a již při sebemenší manipulaci se lámala na drobné kousky. Díky těmto okolnostem může je tento výsledek zatížen výraznou chybou a nelze jakékoliv hmotnostní úbytky přičítat biologickému rozkladu. Biologický rozklad PE byl také hodnocen FTIR spektrroskopií. Na Obr. 11. je spektrum oxidovaného LDPE před a po půdním testu. Na obrázku je vidět, že u LDPE testovacích tělísek nebyly po 90 dnech pozorovány žádné viditelné změny FTIR spekter. Stejně tak je tomu u HDPE vzorků proto zde tyto spektra nejsou uvedeny. Z časových důvodů nebyly provedeny tahové zkoušky degradovaných PE folií a budou tedy předmětem další práce.



Obr. 11. FTIR spektra oxidovaného LDPE vystaveného půdnímu prostředí

5.2 Biologická rozložitelnost směsí PCL

5.2.1 Biologická rozložitelnost směsí PCL ve vodném prostředí

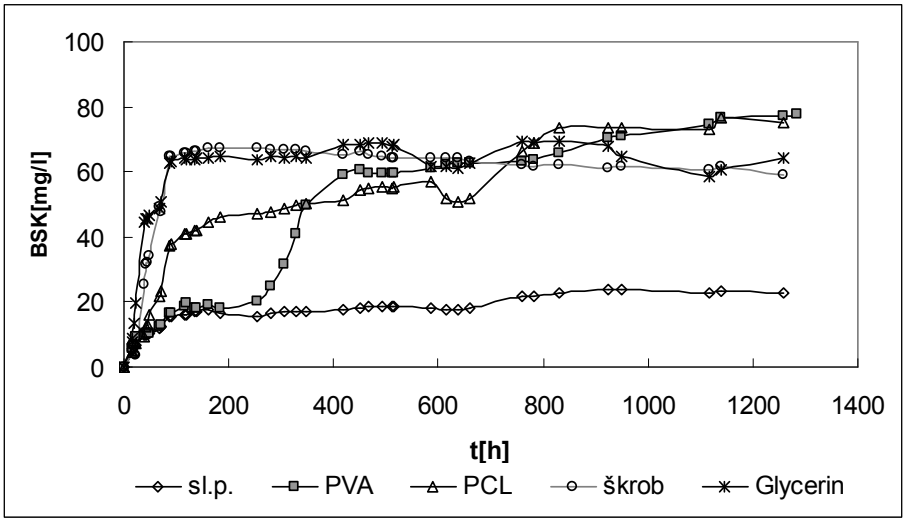
Biologická rozložitelnost směsí PCL byla testována po dobu 55 dní ve vodném aerobním prostředí na základě sledování biologické spotřeby kyslíku (BSK). PCL obecně je částečně biologicky rozložitelný. Schopnost rozkladu testovaných vzorků byla ovlivněna obsahem jednotlivých složek směsi (4.3). Abychom zjistili, jak se tyto jednotlivé látky rozkládají, byly nejprve testovány samostatně. Sledované parametry biologického rozkladu jednotlivých složek jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6. Průměrné hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu

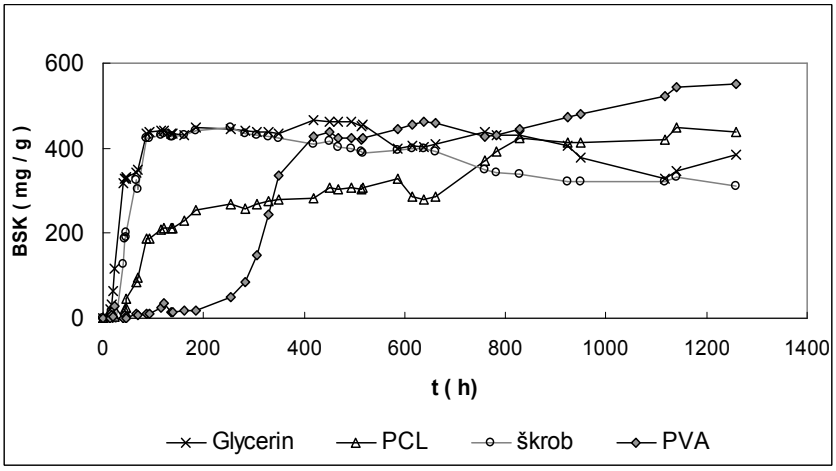
Parametry	Glycerín	PVA	PCL	M100
Délka testu [den]	55			
$pH_{poč}$	7,4			
$Sušina_{poč}$ [$mg.l^{-1}$]	12,3			
BSK_{max} [$mg.g^{-1}$]	475	740-	517	577

$CHSK_{Cr}$ [$mg.g^{-1}$]	-	1403	1794	979
$BSK_{max}/CHSK_{Cr}$	-	0,52	0,28	0,59

Na Obr. 12. je znázorněna Ø celková BSK jednotlivých komponent použitých ve směsích testovaných materiálů. Průběhy BSK všech látek se pohybují nad endogenní respirací. Dochází tedy k biologickému rozkladu. Na Obr. 12. a 13. vidíme, že nejlépe se rozkládají látky škrob a glycerín. Jedná se o látky přírodní, tento průběh byl tedy očekáván.

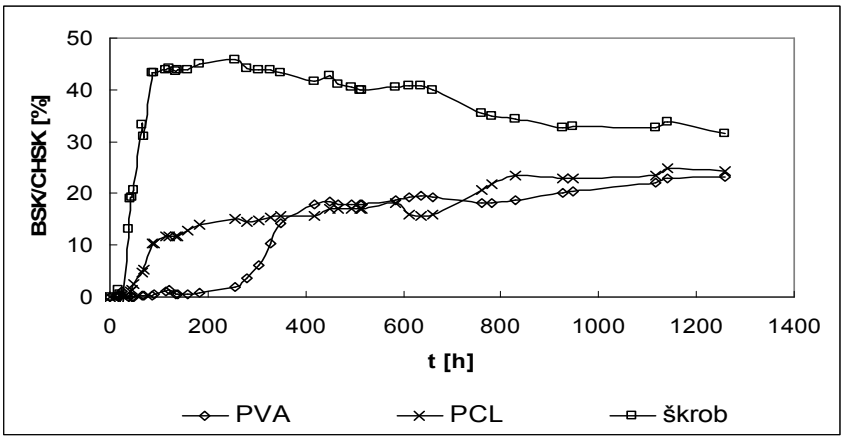


Obr. 12. Průběh Ø celkové BSK jednotlivých komponent směsí PCL



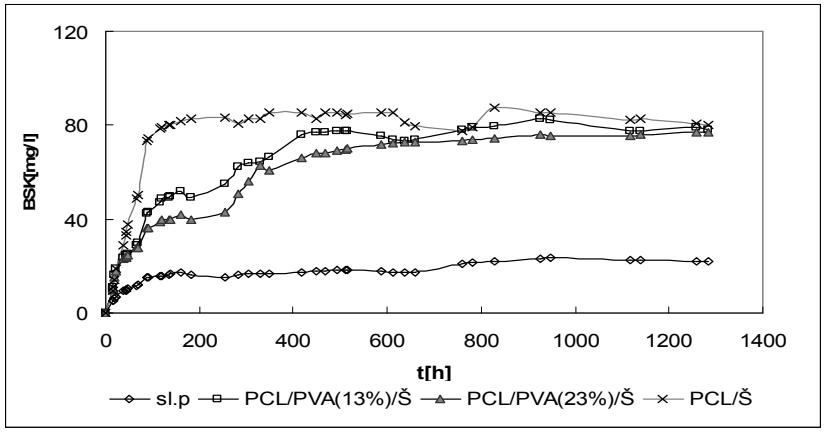
Obr. 13. Průběh substrátové BSK jednotlivých komponent směsí PCL

Hůře se rozkládaly látky PVA a PCL. U biologického rozkladu PVA se projevila typická lagová fáze cca 200 h celkového biologického rozkladu bylo dosaženo po 450 h testu. Biologický rozklad PCL nastal během 24 h testu. Po cca 1280 došlo k odstranění PCL s pouze 28 %. Poměr BSKmax/$CHSK_{Cr}$ těchto látek se pohybuje v průměru okolo 52% což potvrzuje, že tyto látky jsou částečně rozkládány. Průběh biologického rozkladu hodnoceného podle poměru BSKmax/$CHSK_{Cr}$ je vyjádřen na Obr. 14.

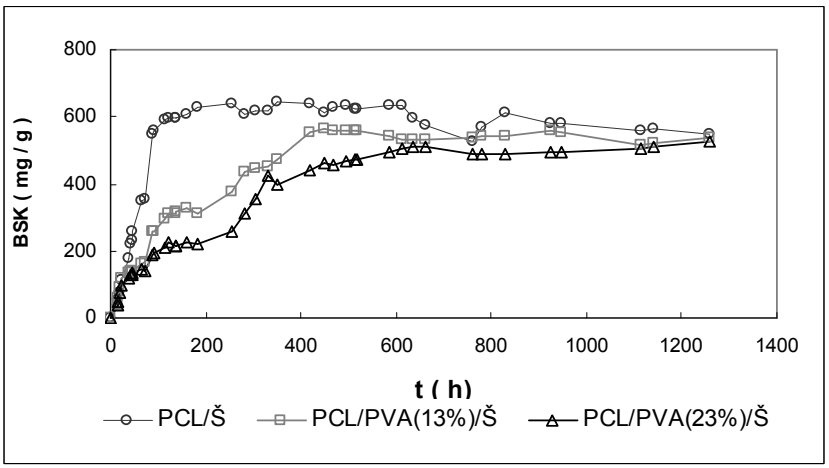


Obr. 14. Procento biologického rozkladu PVA, PCL hodnocného podle poměru BSKmax/$CHSK_{Cr}$ na čase

Z předchozích výsledků je zřejmé, že směsi obsahující PVA se budou díky přítomnosti této látky hůře rozkládat ve vodném aerobním prostředí. Na Obr. 15 je Ø celková BSK jednotlivých komponent směsí PCL. Zatím co směs PCL/Š se začne okamžitě rozkládat, díky snadnému biologickému rozkladu škrobu, směsi obsahující PVA se zjevně rozkládají pomaleji. Jak je vidět na Obr. 16. směs s nižším obsahem PVA se rozkládá rychleji než směs s vyšším obsahem PVA.

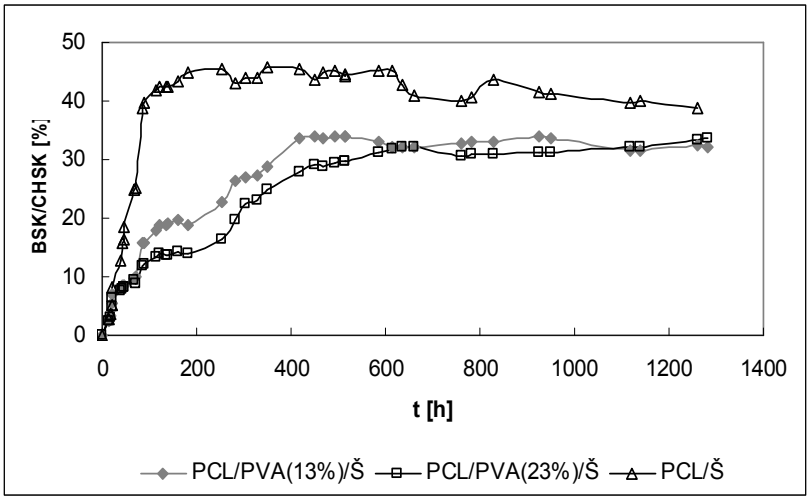


Obr. 15. Ø průběh celkové BSK směsí PCL



Obr. 16. Průběh substrátová BSK směsí PCL

Poměr BSKmax/$CHSK_{Cr}$ v závislosti na čase (Obr. 17) jako procento biologického rozkladu nám potvrzuje, že nejlépe biologicky rozložitelná z těchto materiálů je směs PCL/Š. Průběh zbývajících dvou materiálů je ovlivněn množstvím PVA ve vzorku – čím více PVA tím pomalejší průběh biologického rozkladu. Je tedy patrné, že množství PVA obsaženého ve směsích PCL negativně ovlivňuje jejich rychlost biodegradace. V průběhu rozkladu směsí PCL/PVA/Š je patrný dvoustupňový průběh, který koresponduje s rozkladem jednotlivých komponent. V prvním stupni se rozkládá glycerin a škrob, ve druhém stupni tj. po cca 200 h testu PVA. Hodnoty sledovaných parametrů jsou zaznamenány v tabulce 7.



Obr. 17. Procento biologického rozkladu hodnocení podle poměru $BSKmax/CHSK_{Cr}$ směsí PCL na čase

Tabulka 7. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus 2

Parametry	TZ 1/3	TZ 1/3	TZ 1/6	TZ 1/6	BK/64/176	BK/64/176
Délka testu [den]	55					
Hmotnost [mg]	53	52	50	62	54	52
$pH_{poč}$	7,4					
$Sušina_{poč}$ [$mg.l^{-1}$]	12,3					
BSK_{max} [$mg.g^{-1}$]	583	605	505	553	687	605
$CHSK_{Cr}$ [$mg.g^{-1}$]	1650	1650	1586	1586	1404	1404
$BSK_{max}/CHSK_{Cr}$	0,35	0,37	0,32	0,35	0,49	0,43

Z výše uvedených výsledků je patrné, že mezi jednotlivými komponentami směsí PCL dochází při technologickém zpracování k interakcím.

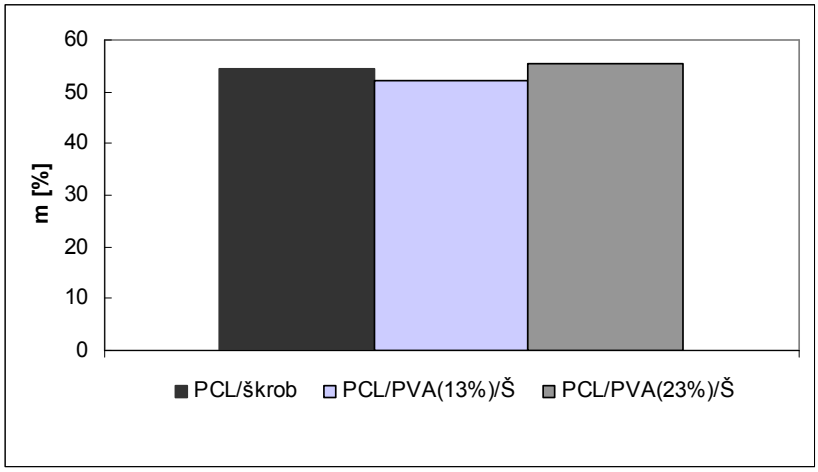
Pokus 3 byl zaměřen na sledování biologické rozložitelnosti vzorků PCL v aerobním vodném prostředí pomocí Zahn-Wellensova testu. Na Obr. 18 je porovnání úbytku hmotnosti směsí PCL. Za dobu tesu došlo k více jak 50% úbytku hmotnosti testovaných tělísek (Tabulka 8). Ztráty na hmotnosti mají všechny tři materiály téměř shodné. Test trval pouze

Odstraněno: ztratily
Odstraněno: materiály
Odstraněno: ze své původní

60 dní, vzhledem ke krátké době není možné s jistotou tvrdit, jak dalece složení jednotlivých vzorků o velikosti 20 x 30 mm a tloušťce 2 mm ovlivní biodegradaci ve vodném aerobním prostředí. Je známo, že PVA a glycerín je dobře rozpustný ve vodě. Migrace těchto látek do vodného prostředí tedy zřejmě zvyšuje hmotnostní úbytky testovaných vzorků na počátku testu, proto jsou uvedeny pouze konečné hodnoty váhových úbytků. Pro zhodnocení míry rozkladu by bylo nutno podrobit zkušební tělíska dalším analýzám (např. elektronová mikroskopie – vzorky jsou v současnosti odeslány na tento typ analýzy).

Odstraněno: Nelze však s dosavadních výsledků posoudit vliv těchto složek na rozklad samotného PCL.

Po 60 dnech v aerobním vodném prostředí, byla na zkušebních tělískách patrná biodegradace. Tělíska byla nabobtnalá, na jejich povrchu ulpíval aktivovaný kal a byly na nich patrné barevné změny.



Obr. 18. Úbytek hmotnosti směsí PCL ve vodném aerobním prostředí

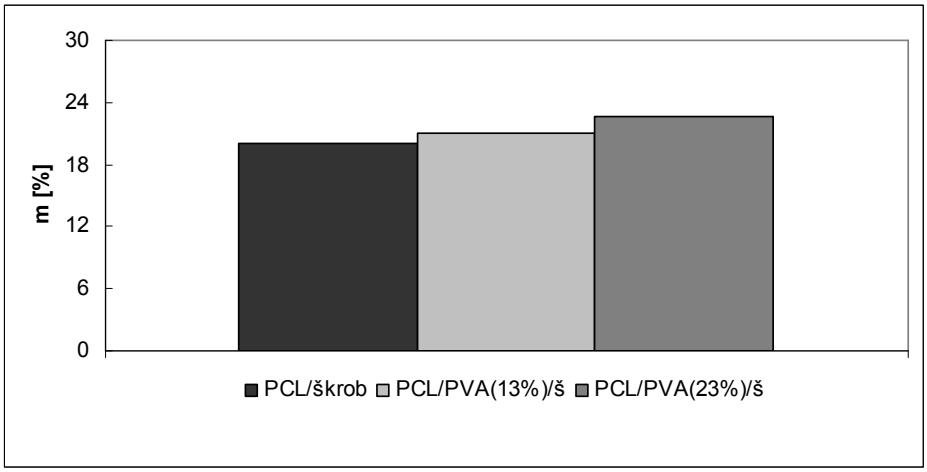
Tabulka 8. Sledované parametry biologického rozkladu PCL

Sledované parametry	PCL/Š	PCL/PVA(13%)/Š	PCL/PVA(23%)/Š
Délka testu [den]	60	60	60
$pH_{poč}$	7,4	7,4	7,4

$pH_{kon.}$	6,8	6,8	6,8
$Sušina_{poč}$ [$mg.l^{-1}$]	613	613	613
$Hmotnost_{poč}$ [mg]	895,37	732,81	787,69
$Hmotnost_{kon}$ [mg]	409,05	350,63	351,49
D_{HM} [%]	54,31	52,15	55,38

Odstraněno: ,
Odstraněno: ,
Odstraněno: ,

Pokus 6 sledoval vliv neživého prostředí na migraci jednotlivých látek ze vzorku směsného PCL do vodného prostředí. Výsledky abiotického testu ukázaly poloviční úbytek hmotnosti (Obr.19) než při biotických testech ve vodném prostředí. V přítomnosti destilované vody ztratily testovací tělíska v průměru kolem 20% své hmotnosti za 45 dnů , což je způsobené migrací PVA a glycerínu do vodného prostředí.



Obr. 19. Úbytek hmotnosti PCL v abiotickém prostředí

Sledované parametry průběhu abiotického rozkladu PCL jsou zaznamenány v tabulce 9. Jak je v této tabulce vidět rozdíly v úbytku hmotnosti sledovaných vzorků PCL jsou minimální.

Tabulka 9. Sledované parametry abiotického rozkladu PCL

Sledované parametry	PCL/Š	PCL/PVA(13%)/Š	PCL/PVA(23%)/Š
Délka testu [den]	45	45	45

$pH_{poč}$	7,2	7,2	7,2
$Hmotnost_{poč}$ [mg]	539,3	610,1	585,1
$Hmotnost_{kon}$ [mg]	431,1	452,5	452,5
D_{HM} [%]	20,1	20,1	22,7

Narušení povrchu zkušebních tělísek mikroorganismy způsobí, že se voda lépe difunduje i s mikroorganismy dovnitř vzorku a biodegradace tak probíhá rychleji. U abiotických testů, jestliže budeme předpokládat síťování mezi jednotlivými komponentami, se pak vyplaví pouze nezreagované složky a tím pádem jsou hodnoty úbytku hmotnosti poloviční jako u biotestu.

5.2.2 Biologický rozklad PCL v půdní prostředí

Sledování biologické rozložitelnosti materiálů směsí PCL v půdním prostředí bylo obsahem pokusu 6. V půdním prostředí byly testovány směsné materiály PCL. Sledované parametry biologické rozložitelnosti směsí PCL jsou uvedeny v tabulce 10. Testům byly podrobeny jednak fólie PCL/PVA/Š o tloušťce nižší jak 1mm a zkušební tělíska na tahové zkoušky o tloušťce 2 mm. Materiály byly testovány po dobu 60 dnů. Vzorky fólií směsí PCL/PVA/Š nebyly již po 14 dnech testu v půdním prostředí detekovány, z toho lze usuzovat, že došlo k rozkladu snadno biologicky rozložitelných komponent jako je škrob a glycerín, což mělo za následek totální defragmentaci vzorku. Vlastní rozklad PVA pravděpodobně nenastal vzhledem ke skutečnosti, že PVA se v půdním prostředí po dobu 14 nerozkládá. Míru rozkladu PCL z těchto výsledků nelze prokázat. Na oproti tomu u vzorků pro tahové zkoušky nebyla zaznamenána tak výrazná defragmentace, což umožnilo popsat vlastní průběh biologického rozkladu jednotlivých směsí. Z těchto poznatků je zcela patrné, že velikost a tloušťka zkušebního tělíska má výrazný vliv na rychlost degradace směsí PCL.

Za dobu testu došlo u všech testovaných směsí k více jak 50% úbytku původní hmotnosti (Obr. 20). Hmotnostní úbytek má největší PCL/Š, což se dalo předpokládat vzhledem k nízké odolnosti škrobu vůči mikrobiální degradaci a vyšší odolnosti PVA.

Odstraněno: .

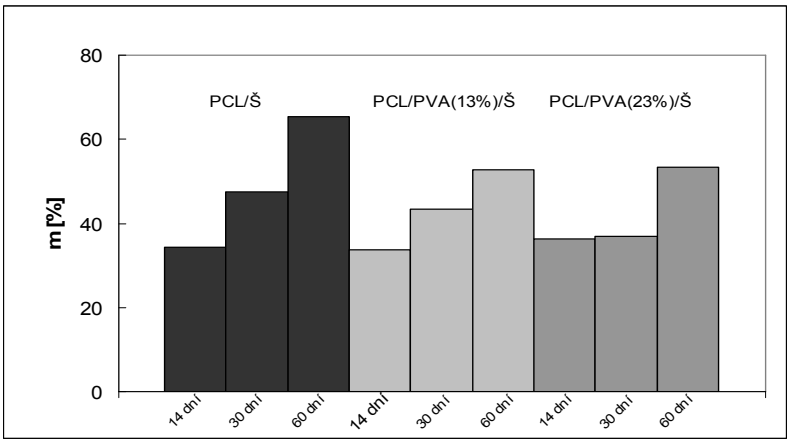
Odstraněno: 45

Odstraněno: Za

Odstraněno: .

Tabulka 10. Sledované parametry půdního rozkladu PCL

Sledované parametry	PCL/Š	PCL/PVA(13%)/Š	PCL/PVA(23%)/Š
Délka testu [den]	60	60	60
$pH_{poč}$	7,4	7,4	7,4
$Sušina_{poč}$ [$g.l^{-1}$]	4,97	4,97	4,97
$Hmotnost_{poč}$ [mg]	5,64159	5,38057	5,30155
$Hmotnost_{kon}$ [mg]	1,95971	2,54999	2,48079
D_{HM} [%]	65,26	52,61	53,21



Obr. 20. Úbytek hmotnosti směsí PCL tělísek pro tahové zkoušky

Již po 14 dnech je patrná počáteční degradace na povrchu materiálů, což se projevilo nabobtnáním testovacích tělísek čímž se do povrchu tělísek dostala půda, kterou nebylo možné mechanicky odstranit. Po 30 dnech se pak u vzorku PCL/Š objevuje viditelné narušení povrchu, tělísko se vrství, při mechanickém čištění se „odlupují“ části povrchu (Obr. 23). U zbývajících dvou vzorků je zřejmé ztvrdnutí. Po 60 dnech je pak narušení viditelné u všech tří sad testovacích tělísek, nejvíce opět u PCL/Š, kterého je výrazná defragmentace na několik částí (Obr. 23). Z tohoto důvodu je hmotnostní úbytek tohoto materiálu zatížen chybou a nelze ho tedy brát jako směrodatný i přesto, že činí cca 10 % oproti směsím obsahujícím i PVA. Největší narušení vzorku PCL/Š je patrné také při tahových zkouškách.

Odstraněno: drolí

Odstraněno: ý

Odstraněno: se rozdrolil

V tabulce 10. jsou zaznamenány výsledky tahových zkoušek testovaných materiálů. Zajímavé je, že zatím co u směsi PCL/Š se pevnost rapidně snižuje (Obr. 21), u zbývajících dvou vzorků se po 14 dnech v půdních podmínkách pevnost nejprve zvýší a až poté se snižuje. To je způsobené ztvrdnutím tělísek v půdě. Tažnost je zaznamenána na Obr. 22.

Naformátováno: Zarovnat do bloku

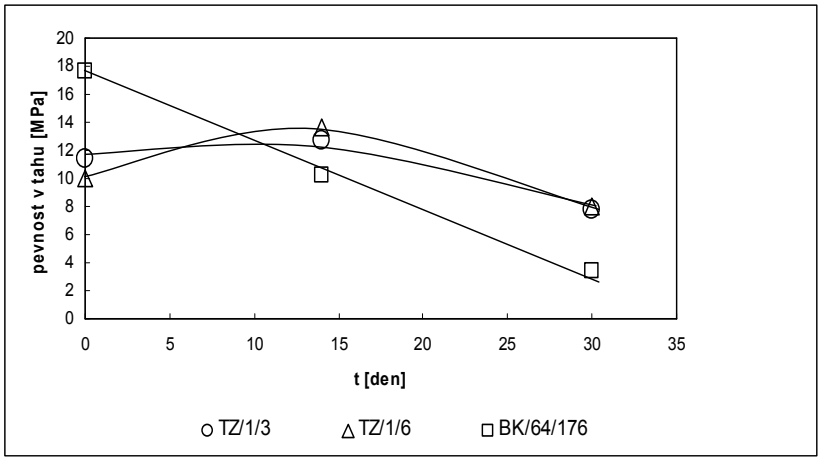
Hodnocení tahových vlastností směsí PCL podrobených působení půdních mikroorganismů

Naformátováno: Písmo: Tučné, Kurzíva

Naformátováno: Písmo: Tučné, Kurzíva

Naformátováno: Písmo: Tučné, Kurzíva

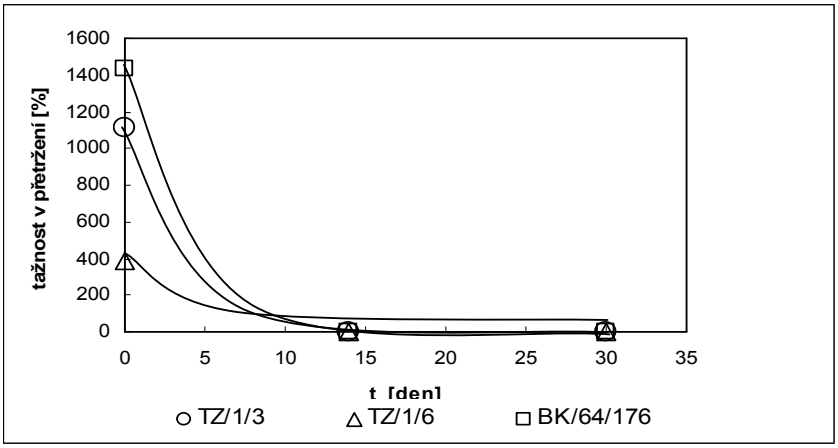
Vzorky byly analyzovány ve spolupráci se Slovenskou Technickou Univerzitou v Bratislavě. U testovacích tělísek PCL/Š byl zaznamenán standardní průběh. S dobou, po kterou jsou tělíska vystavena působení půdních mikroorganismů, klesají hodnoty pevnosti v tahu. Na oproti tomu u testovacích tělísek PCL/PVA/Š se v průběhu objevilo maximum (Obr. 21), což může napovídat, že ve směsích v průběhu technologického zpracování došlo k interakcím mezi jednotlivýma složkami.



Obr. 21. Srovnání pevnosti v tahu testovaných tělísek směsí PCL v půdním aerobním prostředí při 25°C

Naformátováno: Zarovnat do bloku

Jak již bylo výše uvedeno, zkušební tělíska po ukončení testu ztratila pružnost – jsou neohebná, „tvrdá“ to je zcela parné i z průběhu hodnot tažnosti v přetržení (Obr. 22). Srovnání tahových vlastností jednotlivých směsí je uvedeno v tabulce 11.



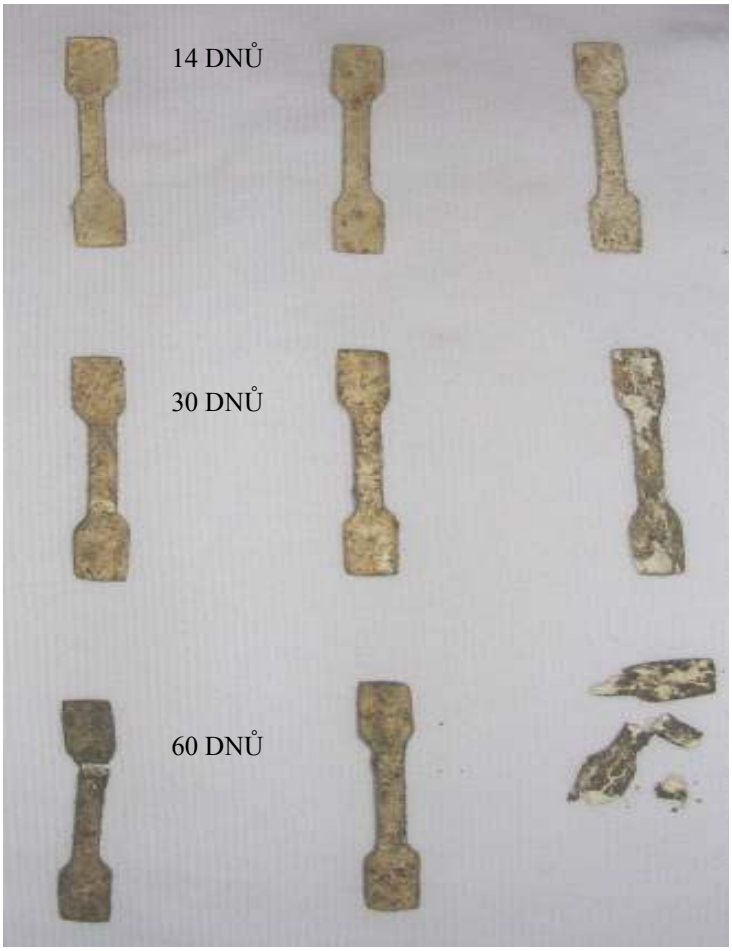
Obr. 22. Srovnání tažnosti testovaných tělísek směsí PCL v půdním aerobním prostředí při 25°C

Tab. 11. Tahové vlastnosti srovnávaných těles

Sledované parametry	Čas	Pevnost	Tažnost	Práce
vzorky	[dny]	[MPa]	[%]	[Nmm]
TZ/1/3	0	11,383	1110,26	5672,9
TZ/1/3	14	12,65	1,26	6,18
TZ/1/3	30	7,75	0,20	0,61
TZ/1/6	0	9,969	386,432	1690,12
TZ/1/6	14	13,67	0,22	0,60
TZ/1/6	30	8,00	2,69	8,96
BK/64/176	0	17,70	1436,00	6900,00
BK/64/176	14	10,25	0,55	17,91
BK/64/176	30	3,39	0,80	9,10

Z dosavadních výsledků je tedy zřejmé, že v půdním aerobním prostředí při 25°C se nejlépe rozkládá směs PCL/Š. Hůře se v půdním prostředí rozkládají materiály obsahující PVA, ale nelze prokázat vliv množství PVA obsaženého ve směsích na rychlost degradace.

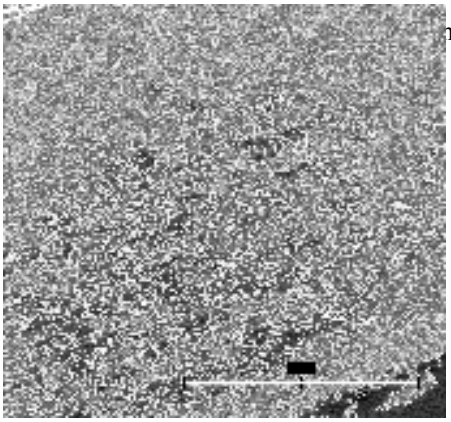
PCL/PVA(23%)/Š ***PCL/PVA(13%)/Š*** ***PCL/Š***

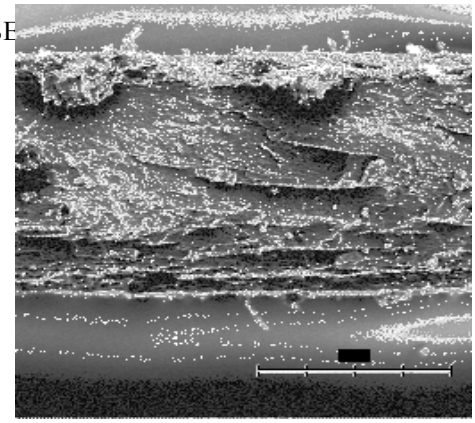


Obr. 23. Stav testovací tělísek směsí PCL po 14,30 a 60 dnech testu v půdním aerobním prostředí při teplotě 25°C

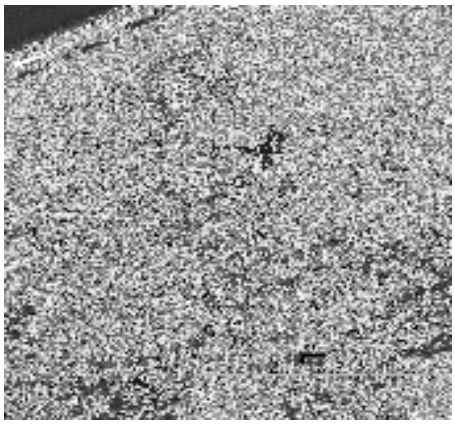
Testovaná tělíska byla podrobena SEM na Slovenské Technické Univerzitě v Bratislavě., snímky z elektronového mikroskopu potvrzují výše zmíněné skutečnosti. Biologický rozklad probíhá nejprve na povrchu materiálu a poté biodegradace pokračuje

nky z SE

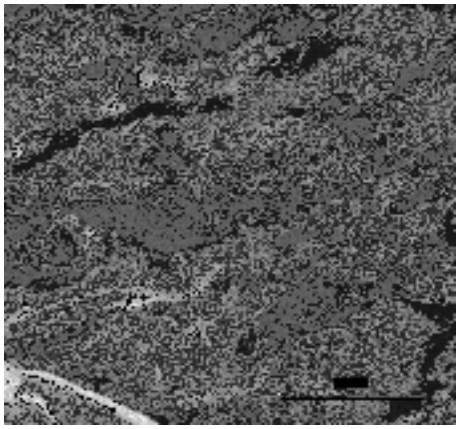




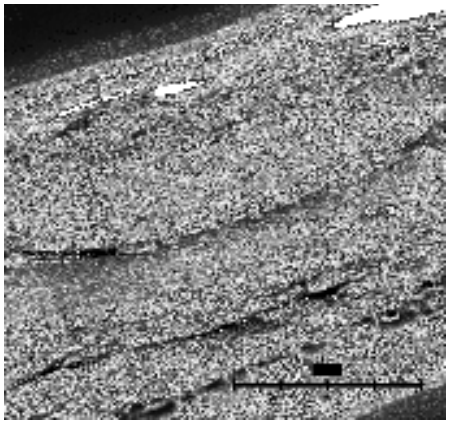
Obr. 24. SEM snímek - povrch PCL/Š v měřítku 2 mm po 14 dnech inkubace



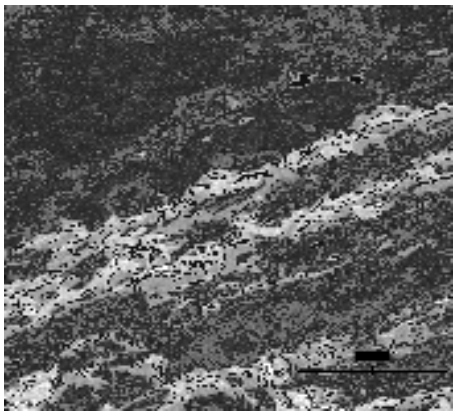
Obr. 25. SEM snímek - lom směsi PCL/Š v měřítku 1mm po 14 dnech inkubace



Obr. 26. SEM snímek - povrch PCL/Š v měřítku 2 mm po 30 dnech inkubace



Obr. 27. SEM snímek - povrch PCL/Š v měřítku 20 μm po 30 dnech inkubace



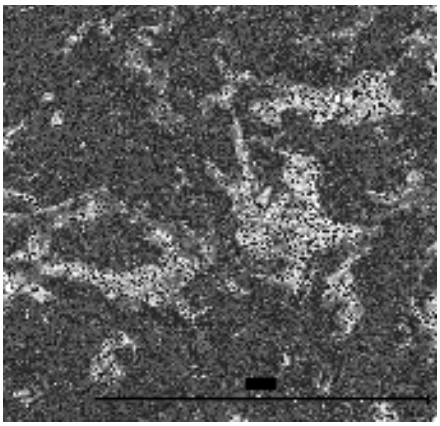
Po 14 dnech testu nejsou na povrchu materiálu patrné výrazné změny. Na Obr. 24 je pak viditelná částečná biodegradace na povrchu materiálu. Po 30 dnech testu se objevuje na viditelné narušení. Povrch testovacího tělíska se vrství. Na Obr. 26 je detailní pohled na narušený povrch materiálu.

Obr. 28. SEM snímek -na lomu PCL/Š v měřítku 1 mm po 30 dnech inkubace

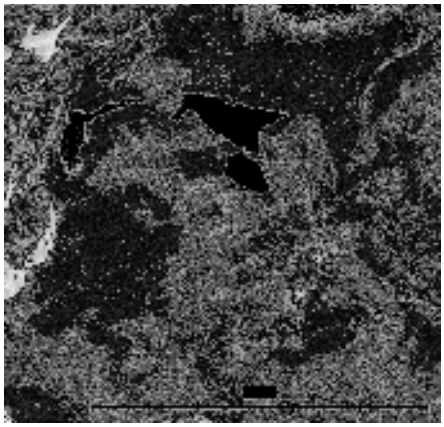
Obr. 29. SEM snímek – na lomu PCL/Š v měřítku 20 μm po 30 dnech inkubace

Na těchto Obr. 26-29 je vidět, že degradace postupuje hlouběji do materiálu. Na okrajích Obr. 28 je nekompaktní povrch, což je právě to narušení povrchu tělíska, zatímco uprostřed je materiál kompaktní, nenarušený.

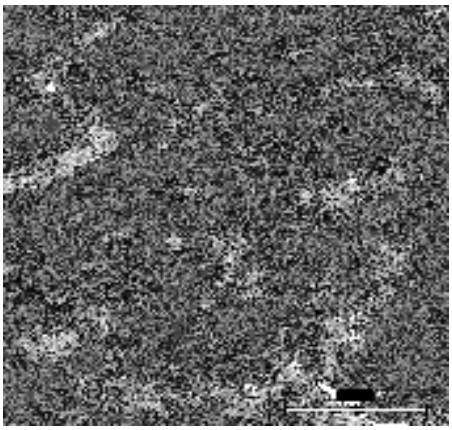
PCL/(23%)PVA/škrob

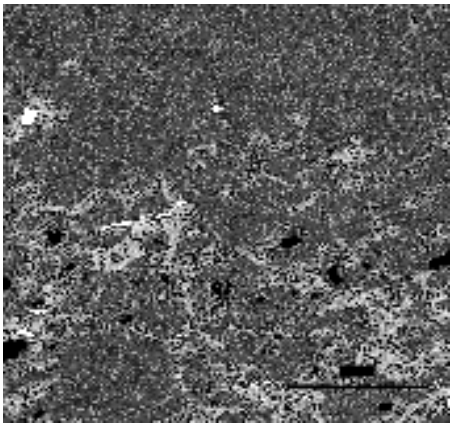


Obr. 30. SEM snímek -povrch PCL/Š v měřítku 50 μm po 14 dnech inkubace



Obr. 31. SEM snímek – povrch PCL/Š v měřítku 50 μm po 30 dnech inkubace



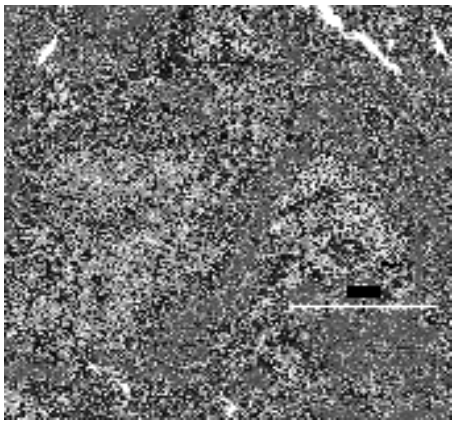


Obr. 32. SEM snímek –na lomu PCL/Š v měřítku 20 μm po 14 dnech inkubace

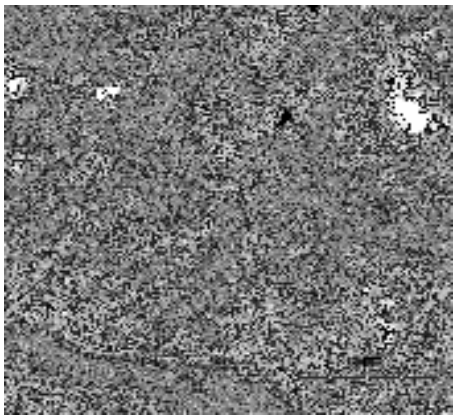
Obr. 33. SEM snímek – na lomu PCL/Š v měřítku 20 μm po 30 dnech inkubace

Na snímcích testovacích tělísek směsi PCL/(23%)PVA/škrob je s délkou času, kterou jsou tělíska vystavená půdnímu prostředí, čím dál více vice viditelná degradce materiálu. Tmavá místa na obrázcích jsou prázdné prostory a šedý je materiál.

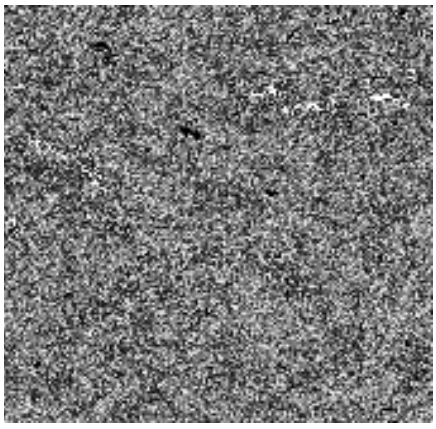
PCL/(13%)PVA/škrob

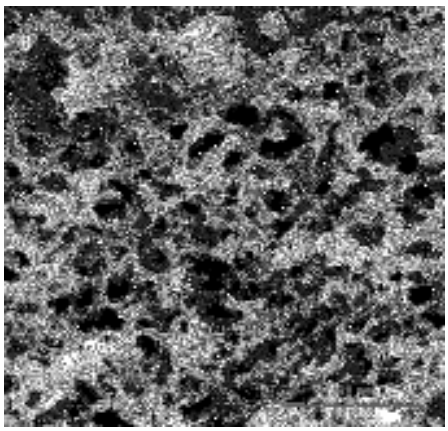


Obr. 34. SEM snímek –povrch PCL/Š v měřítku 20 μm po 14 dnech inkubace



Obr. 35. SEM snímek – povrch PCL/Š v měřítku 20 μm po 30 dnech inkubace





Obr. 36. SEM snímek –povrch PCL/Š v měřítku 20 µm po 14 dnech inkubace

Obr. 37. SEM snímek – povrch PCL/Š v měřítku 20 µm po 30 dnech inkubace

Na obrázcích testovacích tělísek směsi PCL/(13%)PVA/škrob jsou vidět stejné účinky působení půdního biotického prostředí jako na ostatní směsi. Materiál je již značně degradovaný a tím ztrácí své uživatelské a mechanické vlastnosti, což je u těchto směsí žádoucí.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo posouzení vlivu komerčního prooxidantu Addiflex HE (fa. OMYA) na biologickou rozložitelnost tepelně oxidovaného HDPE a LDPE v biotickém prostředí. Jako prooxidanty byly použity 5% Addiflex HE a 15% Omyalen 2021 P. V druhé části bylo cílem vyhodnotit optimální složení nově vyvíjených směsí PCL (PCL/Š, PCL/PVA(13%)/Š, PCL/PVA(23%)/Š) z hlediska biologické rozložitelnosti v biotickém prostředí. Použité metody byly zaměřeny na sledování biologické spotřeby kyslíku (BSK), tahové zkoušky a hmotnostní úbytky v půdním a vodném prostředí. Doplňkové metody byly zaměřeny na sledování změn ve struktuře materiálů pomocí FTIR spektroskopie a na možné povrchové změny materiálů pomocí scanovací elektronové mikroskopie.

V první části byly testovány vzorky HDPE a LDPE a to: oxidované při 80°C po dobu 20 dní a neoxidované. U testů, které sledovaly biologickou spotřebu kyslíku ve vodném aerobním prostředí nebyl pozorován žádný biologický rozklad. V půdním prostředí neoxidované folie nejevily viditelné známky degradace, zatímco oxidované folie LDPE byly již po oxidaci křehké a po 30 dnech působení mikroorganismů se lámaly již při sebemenší manipulaci. Z tohoto důvodu byl hmotnostní úbytek těchto vzorků zatížené chybou a nelze jej tedy přičítat jakémukoliv biologickému rozkladu. Z dosavadních studií tedy nelze jednoznačně prokázat, že tepelně oxidované vzorky HDPE i LDPE obsahující 5% Addiflexu jsou biologicky rozložitelné.

V další části byly testovány tři směsi PCL s PVA a se škrobem. Testy potvrdily, že všechny vzorky PCL byly částečně rozkládány. Ve vodném i v půdním aerobním prostředí byla nejlépe rozkládána směs PCL/Š. V půdním prostředí se hůře rozkládají materiály obsahující PVA, ale nelze prokázat vliv množství PVA obsaženého ve směsích na rychlost degradace. Po 30 dech půdních testů byly pozorovány změny v tahových vlastnostech materiálů. U směsi PCL/Š se pevnost rapidně snižuje, na oproti tomu u testovacích tělísek PCL/PVA/Š se v průběhu objevilo maximum, což může napovídat, že ve směsích v průběhu technologického zpracování došlo k interakcím mezi jednotlivýma složkami. Tahové vlastnosti jsou tedy výrazně ovlivněny přítomností PVA ve směsi.

Vzhledem k tomu, že většina pokusů nebyla ukončena jsou další závěry předčasné. Z dosavadních výsledků vyplývá, že PE fólie jsou za testovaných podmínek biologicky nerozložitelné, zatímco směsi PCL jsou degradovatelné.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] KVASNIČKOVÁ, A.Polymery na bázy obnovitelných zrojů [online]. 2006, [cit.2006-01-12].Dostupný z WWW: http://www.agronavigator.cz/default.asp?ch=1&typ=3&val=12&ids=0

[2] HONZÍK, R. Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace [online].[cit.2006-9-12].Dostupný z WWW: http://biom.cz/index.shtml?x=193115>

[3] HOFFMANN, J. – ŘEZNÍČKOVÁ, I. – RŮŽIČKA, J.:Technologická cvičení z Ochrany prostředí II, UTB ve Zlíně 2000, s. 9-11, 19-23

[4] CHUDOBA, J. Biodegradability of organic coumponds in the aquatic Enviroment, 2000, s.143-154

[5] Princip úlohy [online]. Dostupný z WWW: http://www.natur.cuni.cz/cho/mcho/Prip_ulohy.pdf

[6] OHTAKI, A. – AKAKURA, N. – NAKASAKI, K. Effects of temperature and inoculum on the degradability of poly-ε-caprolactone during composting, , *Polymer degradation and Stability*,1998, Vol.62, s.279 – 284

[7] JANG, H. – YOON, J. – KIM, M. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimen, *Polymer degradation and Stability*,2005, Vol.87, s.131 – 135

[8] MEZZANOTTE, V. – BERTANI, F. – INNOCENTI, D,F. – TOSIN, M. Influence of inocula on the results of biodegradation tests, *Polymer degradation and Stability*,2005, Vol.87, s.51 – 56

[9] LORENZO, A.T. - SABINO, M.A - MULLER, A.J Estudio De La Biodegradación De Una Polimezcla De Poli(E -Caprolactona) Y Almidón De Maiz (Pcl/Alm) Y Su Compatibilización Con Almidón Plastificado. *Polymer degradation and Stability*,2003, Vol.23, s.25 - 35

[10] FRANCO, C.R. – CYRAS, V. P. *et.al.* Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. *Research Institute of Material Science and Technology,*2004

[11] LA CARA, F. – IMMIRZI, B. – IONATA, E. – MAZZELA, A. – PORTOFINO, S.- ORSELLO, G.- DE PRISCO, P.P. Biodegradation of Poly-e-caprolactone/poly-b-hydroxibutyrate blend, *Polymer Degradation and Stability*, 2002,Vol.79,s.37-43

[12] ŠTĚPEK, J.a kol.:Polymery v obalové technice,1984, s. 156

[13] STOKLASA, K.:Makromolekulární chemie II,2005,s. 9-12

[14] JAKUBOWICZ, I. Evalution of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various enviroments. *Polymer degradation and Stability*,2005, Vol.91, s.1556-1562

[15] KOUTNÝ, M. Biodegradation of polyethylene with prooxidant additives. *Polymer degradation and Stability*,2006, s. 1243-1252

[16] KHABBAZ, F. –ALBERTSSON,C.A. – KARLSSON, S. Tramping of volatile low molecular weight photoproducts in inert and enhanced degradable LDPE. *Polymer degradation and Stability*,1998, Vol.61, s.329-342

[17] JAKUBOWICZ, I. Evalution of degrability of biodegradable polyethylene (PE). *Polymer degradation and Stability*,2003, Vol.80, s.39-43

[18] CHIELLINI, E. - CORTI, A. - SWIFT, G. *Polymer degradation and Stability*, 2003, Vol.81, s.341-351.

[19] BONHOMME, A. et.al. Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer degradation and Stability*,2003, Vol.80, s.441-452

[20] ARNAUD, R. et.al. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. *Polymer degradation and Stability*,1994, Vol.46, s.211-224

[21] YAMADA-ONODERA, K. et.al. Degradation of long-chain alkanes by a polyethylene-degradating fungus, Penicillium simplicissimum YK. *Enzyme and Micro bial Technology*, 2002, Vol. 30, s.828-831

[22] WEILAND, M. – DARO, A. – DAVID, C. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. *Polymer degradation and Stability*,1995, Vol.48, s.275-289

[23] RŮŽIČKA, J. Mikrobiologická cvičení, UTB ve Zlíně 2001, s. 32-35, 59-66

[24] ČSN EN ISO 9408. Jakost vod. Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí. Metoda stanovení spotřeby kyslíku v respirometru, 1995

[25] ČSN EN 29888. Jakost vod. Hodnocení aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí. Statická zkouška. (Zahn – Wellensův test), 1993

[26] Kratina, J. Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí, Diplomová práce, UTB Zlín, 2005

[27] RIZZARELLI, P. – PUGLISI, C. – MONTAUDO, G. Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters. *Polymer degradation and stability*, 2004, Vol. 85, s. 855-863

[28] ČSN EN ISO 527-1;3. Plasty – stanovení tahových vlastností, 1997

[29] ZBÍRAL, J. Analýza půd I, Jednotné pracovní postupy, Státní kontrolní a zkušební ústav zemědělský,1995

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyethylen	
PCL	Polykaprolakton	
HDPE	Vysokohustotní polyethylen	
LDPE	Nízkoustotní polyethylen	
PVA	Polyvinylalkohol	
PP	Polypropilen	
Š	Škrob	
PBS	kopolymer polybutadien- styren	
PBSA	kopolymer polybutadien- styren-akrylonitril	
M 100	Meritena 100 – přírodní kukuřičný škrob	
PVAL	Polyvinylalkohol – Mowiol 5-88	
AK	Aktivovaný kal	
ČSA	Česká státní norma	
UV	Ultrafialové záření	
FTIR	Infračervená spektroskopie pomocí Fourierovy transformace	
SEM	Scanovací elektronová mikroskopie	
Mn	Molekulová hmotnost vypočítaná podle počtu částic	
CFU	Colony Forming Units (počet jednotek tvořící kolonie)	
NDIR	Nedisperzní infračervený detektor	
$CHSK_{Cr}$	Chemická spotřeba kyslíku stanovena dichromanovou metodou	[$mg.g^{-1}$]
TSK	Teoretická spotřeba kyslíku	[$mg.g^{-1}$]
BSK	Biologická spotřeba kyslíku	[$mg.l^{-1}$, $mg.g^{-1}$]
TOC	Koncentrace organického kyslíku	[$mg.l^{-1}$]

TC	Koncentrace celkového uhlíku	[$g.g^{-1}$, %]
IC	Koncentrace anorganického uhlíku	[$mg.l^{-1}$]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Jednotlivé typy degradací a jejich kritické parametry 8
Obr. 2. Polykaprolakton 26
Obr. 3. Schéma měřící jednotky přístroje BIAL BOD 10 28
Obr. 4. Aparatura pro sledování biologické rozložitelnosti ve vodném aerobním prostředí 31
Obr. 5. Schéma půdního reaktoru 32
Obr. 6. Tvar zkušebního tělesa pro stanovení tahových vlastností materiálu 37
Obr. 7. FTIR spektra PE folií před oxidací a po oxidaci 43
Obr. 8. Karbonylový index v závislosti na době termooxidace LDPE 43
Obr. 9. Ø celková BSK oxidovaného LDPE, HDPE 45
Obr. 10. Ø celková BSK neoxidovaný LDPE, HDPE 45
Obr. 11. FTIR spektra oxidovaného LDPE vystaveného půdnímu prostředí 47
Obr. 12. Průběh Ø celkové BSK jednotlivých komponent směsí PCL 48
Obr. 13. Průběh substrátové BSK jednotlivých komponent směsí PCL 49
Obr. 14. Procento biologického rozkladu PVA, PCL hodnocného podle poměru BSKmax/CHSKCr na čase 49
Obr. 15. Ø průběh celkové BSK směsí PCL 50
Obr. 16. Průběh substrátová BSK směsí PCL 50
Obr. 17. Procento biologického rozkladu hodnocéní podle poměru BSKmax/CHSKCr směsí PCL na čase 51
Obr. 18. Úbytek hmotnosti směsí PCL ve vodném aerobním prostředí 52
Obr. 19. Úbytek hmotnosti PCL v abiotickém prostředí 53
Obr. 20. Úbytek hmotnosti směsí PCL tělísek pro tahové zkoušky 55
Obr. 21. Srovnání pevnosti v tahu testovaných tělísek směsí PCL v půdním aerobním prostředí při 25°C 56
Obr. 22. Srovnání tažnosti testovaných tělísek směsí PCL v půdním aerobním prostředí při 25°C 56
Obr. 23. Stav testovací tělísek směsí PCL po 14,30 a 60 dnech testu v půdním aerobním prostředí při teplotě 25°C 57
Obr. 24. SEM snímek - povrch PCL/Š v měřítku 2 mm po 14 dnech inkubace 59
Obr. 25. SEM snímek - lom směsi PCL/Š v měřítku 1mm po 14 dnech inkubace 59

Obr. 26. SEM snímek - povrch PCL/Š v měřítku 2 mm po 30 dnech inkubace 59
Obr. 27. SEM snímek - povrch PCL/Š v měřítku 20 μm po 30 dnech inkubace.....59
Obr. 28. SEM snímek – na lomu PCL/Š v měřítku 1 mm po 30 dnech inkubace.....60
Obr. 29. SEM snímek – na lomu PCL/Š v měřítku 20 μm po 30 dnech inkubace 60
Obr. 30. SEM snímek -povrch PCL/Š v měřítku 50 μm po 14 dnech inkubace 60
Obr. 31. SEM snímek – povrch PCL/Š v měřítku 50 μm po 30 dnech inkubace 60
Obr. 32. SEM snímek -povrch PCL/Š v měřítku 20 μm po 14 dnech inkubace 61
Obr. 33. SEM snímek – na lomu PCL/Š v měřítku 20 μm po 30 dnech inkubace 61
Obr. 34. SEM snímek – povrch PCL/Š v měřítku 20 μm po 14 dnech inkubace 61
Obr. 35. SEM snímek – povrch PCL/Š v měřítku 20 μm po 30 dnech inkubace 61
Obr. 36. SEM snímek – povrch PCL/Š v měřítku 20 μm po 14 dnech inkubace 62
Obr. 37. SEM snímek – povrch PCL/Š v měřítku 20 μm po 30 dnech inkubace 62

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Složení testovaných směsí na bázi PCL 6
Tabulka 2. Laboratorně stanovené hodnoty CHSKCr a TC směsí PCL 26
Tabulka 3. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu pro oxidovaný PE 44
Tabulka 4. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu pro neoxidovaný PE 44
Tabulka 5. Sledované parametry biologického rozkladu PE 46
Tabulka 6. Průměrné hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu 48
Tabulka 7. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus 2 51
Tabulka 8. Sledované parametry biologického rozkladu PCL 53
Tabulka 9. Sledované parametry abiotického rozkladu PCL 54
Tabulka 10. Sledované parametry půdního rozkladu PCL 55
Tabulka 11. Tahové vlastnosti srovnávaných těles 59