

Biodegradace alifaticko-aromatického kopolyesteru ve vodném prostředí

Bc. Marcela Gregovská

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Marcela GREGOVSKÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Biodegradace alifaticko-aromatického kopolyesteru
ve vodném prostředí**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii týkající se biologické rozložitelnosti alifaticko-aromatických kopolyesterů ve vodném aerobním a anaerobním prostředí.
2. Provedte testy biodegradace alifaticko-aromatického kopolyesteru ECOFLEX v aerobním a anaerobním vodním prostředí sledováním produkce oxidu uhličitého a methanu plynovou chromatografií.
3. Získané výsledky přehledně zpracujte v diplomové práci.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Vědecké práce zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SpringerLink, InterScience, Medline nebo SciFinder Scholar, případně práce dostupné z dalších zdrojů vědecké literatury.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

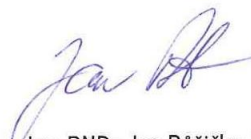
Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu

P R O H L Á Š E N Í

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 14.5.2010

.....
Gregovská Marcela

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá průzkumem alifaticko-aromatického kopolyesteru, s názvem Ecoflex, z hlediska jeho biologické rozložitelnosti ve vodných roztocích s technickými heterogenními kulturami. Testy probíhaly se čtyřmi různými formami materiálu: dva typy fólií, prášek a tenký povlak. Biodegradabilita byla sledována v aerobním prostředí aktivovaného kalu a anaerobním prostředí vyhnílého kalu z ČOV. Průběh degradace byl sledován analýzou plyných produktů pomocí plynové chromatografie. Po ukončení testu byl jako hlavní parametr sledován rozpuštěný anorganický uhlík ve vodné fázi. Nebylo pozorováno žádné významné odstranění substrátu Ecoflex. Biodegradace Ecoflexu ve vodném aerobním i anaerobním prostředí nepřekročila 2%.

Klíčová slova: alifaticko-aromatický kopolyester, Ecoflex, anaerobní biodegradace, aerobní biodegradace

ABSTRACT

This thesis deals with investigation of aliphatic-aromatic copolyester, called Ecoflex, in terms of its biodegradability in aqueous solutions with technical heterogeneous cultures. Tests were held with four different types of materials: two kinds of films, powders and thin coating. Biodegradability were monitored in an aerobic environment, the activated sludge and anaerobic digested sludge environment from wastewater treatment plant. Stages of degradation was monitored analyzing gaseous product by gas chromatograph. After the test was a major parameter monitored dissolved inorganic carbon in the aqueous phase. There were no significant removal Ecoflex substrate. Biodegradability of Ecoflex in aqueous aerobic and anaerobic did not exceed a 2%.

Keywords: aliphatic-aromatic copolyester, Ecoflex, anaerobic biodegradation, aerobic biodegradation

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí mé diplomové práce paní Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D za odborné vedení, cenné rady, trvalý zájem a za čas, který mi věnovala. Dále bych chtěla poděkovat všem pracovníkům Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí za vytvoření výborných podmínek, nejen při vypracování diplomové práce, ale po celou dobu studia.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 BIODEGRADACE	12
1.1 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI, KTERÉ OVLIVŇUJÍ BIODEGRADACI	12
1.2 AEROBNÍ BIODEGRADACE	14
1.3 ANAEROBNÍ BIODEGRADACE	14
1.4 POROVNÁNÍ AEROBNÍ A ANAEROBNÍ BIODEGRADACE	15
2 VODNÉ PROSTŘEDÍ.....	16
2.1 AEROBNÍ VODNÉ PROSTŘEDÍ.....	16
2.2 ANAEROBNÍ VODNÉ PROSTŘEDÍ	17
3 BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÉ PLASTY	18
3.1 METODY STANOVENÍ BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI PLASTŮ	19
3.2 POLYESTERY.....	19
3.2.1 Vlastnosti ovlivňující biodegradaci alifaticko- aromatických polyesterů	19
3.2.2 ECOFLEX	21
4 DEGRADACE ECOFLEXU VE VODNÉM PROSTŘEDÍ	24
4.1 AEROBNÍ PROSTŘEDÍ	24
4.2 ANAEROBNÍ PROSTŘEDÍ	24
5 CÍLE PRÁCE	26
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	27
6 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY	28
6.1 PŘÍSTROJE.....	28
6.2 CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY	29
6.3 MINERÁLNÍ MÉDIA	30
6.3.1 Minerální médium pro aerobní kal.....	30
6.3.2 Minerální médium pro anaerobní kal.....	31
6.4 BIOLOGICKÝ MATERIÁL.....	32
6.4.1 Aerobní kal	32
6.4.2 Anaerobní kal.....	32
6.5 TESTOVANÉ VZORKY	32
7 METODIKA	35
7.1 STANOVENÍ SUŠINY KALU	35
7.2 STANOVENÍ ZTRÁTY ŽÍHÁNÍM	35
7.3 STANOVENÍ PH A REDOX POTENCIÁLU.....	36
7.4 ANALÝZA PLYNNÝCH PRODUKTŮ BIODEGRADACE	36
7.5 STANOVENÍ ROZPUŠTĚNÉHO UHLÍKU.....	37
7.6 ZJIŠTĚNÍ KRYSTALINITY	37
8 ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT	39
9 VÝSLEDKY A DISKUSE	42

9.1	LAHVOVÉ TESTY	42
9.1.1	Pokus probíhající za anaerobních podmínek při teplotě 35°C.....	42
9.1.2	Testování biodegradability Ecoflexu v anaerobních podmínkách při 50°C	47
9.1.3	Testování biodegradability Ecoflexu za aerobních podmínek	53
9.2	MIKROSKOPIE.....	59
9.3	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC).....	59
10	ZÁVĚR.....	61
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	63
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	66
	SEZNAM OBRÁZKŮ	67
	SEZNAM TABULEK	68

ÚVOD

V posledních letech začaly plasty postupně nahrazovat klasické materiály jako jsou dřevo, sklo, keramika, porcelán či kovy. Rapidní vzrůst spotřeby syntetických polymerů v poslední době vedl k problémům spojených s jejich likvidací. Nastalo hromadění odpadů v životním prostředí. Současně s tím, roste tlak společnosti na ochranu životního prostředí. Existují možnosti, jakými lze tyto odpady likvidovat. Jedním z nich je recyklace, která představuje určité řešení. Dalším způsobem je spalování, které však představuje riziko uvolňování škodlivých látek do ovzduší. Tato řešení jsou spojena s tím, že ne všichni spotřebitelé mají snahu odpad třídít. Odpad se tak dostává na skládky odpadů, které zbytečně zaplňuje. Začátkem devadesátých let se začalo spekulovat o možnosti výroby plastů, které poté co „doslouží“ začnou v ŽP degradovat. Jedná se o tzv. biodegradabilní plasty, které představují nejlepší řešení, jak materiál likvidovat. Nevýhodou těchto materiálů je jejich cena, která vysoce převyšuje cenu klasických nebiodegradovatelných materiálů.

Má práce je zaměřena na materiál Ecoflex, který je považován za kompostovatelný. Bylo nasnadě zjistit, jak se tento materiál bude chovat v prostředí vodném, což se stalo náplní práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADACE

Biodegradace (biologický rozklad) je speciálním případem degradace, při níž dochází k rozkladu polymerů působením biologických činitelů.

Biodegradací se obecně rozumí biologické odbourávání organických látek. Provádějí ji zejména mikroorganismy vzhledem k jejich bohatšímu metabolismu ve srovnání s vyššími organismy. Biodegradace se týká jak přírodních látek, tak zejména látek, které se do životního prostředí dostaly lidskou činností [1, 2].

Biologický rozklad je eliminace substrátu z ekosystému vlivem metabolické aktivity přítomné biomasy. Během degradace je obvykle polymer nejdříve převeden na fragmenty až monomer a poté jsou tyto buňkou mineralizovány. Proces může probíhat mimo buňku, uvnitř buňky nebo kombinací těchto procesů [1, 2].

1.1 Základní vlastnosti, které ovlivňují biodegradaci

Na biodegradaci má vliv mnoho faktorů [2-5]:

a) Přítomnost mikroorganismů

Základem pro každou biodegradaci je existence mikroorganismů s vhodným metabolickým vybavením k enzymové syntéze určitých polymerních látek. Tím dojde k zahájení nepolymeračního procesu a k mineralizaci monomerů a oligomerů. Způsobilst mikroorganismů degradovat organické materiály je závislá na intenzitě s jakou produkují pro daný substrát specifické extracelulární enzymy.

b) Environment

Je několik faktorů, které jsou k biodegradaci nepostradatelné. Biodegradace je ovlivňována zejména těmito vlivy prostředí: teplota, světlo, živiny, pH, vlhkost a přítomnost kyslíku. Biodegradace je většinou zapříčiněna enzymy produkovanými mikroorganismy, ale podporují ji i další procesy, např. abiotická hydrolýza, fotodegradace, mechanické narušení apod. Mikrobiální aktivita mění zároveň strukturu látek kultivačního média. V anaerobních podmínkách dochází většinou ke snížení pH vlivem organických

kyselin produkovaných mikroorganismy. Naproti tomu v aerobním prostředí může pH i vzrůst (při kompostování dochází obvykle ke zvýšení pH na 8-9)

c) Substrát

Velký význam pro biodegradace má struktura polymerů. Nejdůležitějšími charakteristikami struktury polymerů je chemické složení, druhy chemických vazeb, stupeň a typ větvení, polymerační stupeň, molekulová hmotnost, krystalinita a ostatní morfologické vlastnosti. Tyto vlastnosti polymerního materiálu rozhodují o rychlosti rozkladu, neboť ovlivňují přístupnost daných enzymů k povrchu polymerního materiálu.

Biodegradace se dělí na [3]:

- a) primární – minimálního rozklad - malá změna struktury
- b) částečnou – tvoří se jednodušší sloučeniny, které jsou biochemicky stabilní
- c) přijatelnou – dojde k odstranění škodlivých vlastností organické látky (např. ztráta toxicity, pěnovosti apod.)
- d) úplnou – úplná přeměna prvků

Z ekologického hlediska je velmi důležitý nejen stupeň rozkladu, ale také rychlost samotného procesu biodegradace. Úplně rozložitelné sloučeniny, u kterých probíhá biologický rozklad jen velmi pomalu, mohou být považovány za nerozložitelné (rezistentní), zůstávají v environmentu po velmi dlouhou dobu a jsou prakticky nezměněny i během biologického čištění na čistírnách odpadních vod. Tyto látky jsou pak označovány jako „nerozložitelné“, což může být do jisté míry zavádějící. Biodegradabilita látky je relativní pojem a vždy musí být vztahována na podmínky, za kterých byla sledována a posuzována [6].

1.2 Aerobní biodegradace

Základním předpokladem průběhu těchto biochemických procesů je přítomnost kyslíku v dostatečné koncentraci. Konečnými produkty jsou oxid uhličitý, voda, amoniak, sírany, fosforečnany a nově vzniklá biologická hmota. Hlavními degradačními pochody u aerobní degradace je oxidace a hydrolýza. Hydrolýza může být dvojího typu: chemická a biologická. Rozdíl mezi nimi je především v katalyzátorech, nikoliv ve finálních produktech. Na rozdíl od biologické hydrolýzy, která je katalyzována kyselinami či zásadami, je biologická hydrolýza katalyzována enzymy, a proto je také označována jako enzymatická. Reakce probíhá na povrchu polymeru. Důležitou vlastností aerobních kultur je respirace, což je spotřeba rozpuštěného kyslíku na metabolickou činnost mikroorganismů [3,4].

1.3 Anaerobní biodegradace

Základní podmínkou tohoto procesu je absence kyslíku. Tento proces probíhá přirozeně na skládkách komunálního odpadu, na dně jezer a rybníků (v sedimentech), močálech, bažinách a v čistírnách odpadních vod. Při tomto procesu směsná kultura mikroorganismů postupně v několika na sebe navazujících stupních rozkládá organickou hmotu. Tyto stupně jsou: hydrolýza, acidogeneze, acetogeneze a metanogeneze. Produkt jedné skupiny je substrátem pro skupinu druhou [4].

Konečnými produkty rozkladu jsou metan, oxid uhličitý, minerální látky a biomasa. Rozklad ovlivňuje teplota, pH, složení substrátu, přítomnost biogenních prvků a přítomnost inhibujících a toxických látek [4,7].

1.4 Porovnání aerobní a anaerobní biodegradce

Bilance energie [5]:

- Při aerobních procesech je přibližně 60 % energie spotřebováno na syntézu nové biomasy a 40 % se ztrácí ve formě reakčního tepla.
- Při anaerobních procesech je téměř 90 % energie původně obsažené v substrátu zachováno ve vzniklém bioplynu, 5 až 7 % je spotřebováno na růst nové biomasy a 3 až 5 % se ztrácí ve formě reakčního tepla.

Bilance uhlíku [5]:

- Při aerobních procesech je asi 50 % uhlíku ze substrátu přeměněno na biomasu a 50 % na CO₂.
- Při anaerobních procesech přechází 95 % uhlíku do bioplynu (CH₄, CO₂) a 5 % do biomasy.

Hodnota energetického zisku při anaerobních procesech je pro mikroorganismy přibližně desetkrát nižší než při aerobních procesech. Tomu odpovídá i významně nižší produkce biomasy na jednotku spotřebovaného substrátu u anaerobních procesů. Z technologického hlediska představují anaerobní procesy energeticky málo náročné metody. Odstranění jednotkového množství znečištění anaerobním způsobem je vždy ekonomicky výhodnější než aerobním způsobem, kde je nutná energeticky náročná aerace. Nevýhodou anaerobní degradace je poměrně dlouhá doba aklimatizace mikroorganismů k využívání polutantu (několik měsíců), pomalý průběh transformace a hromadění organických produktů, které mohou být často rozloženy pouze aerobně. Dalším problémem u anaerobních procesů je někdy poměrně vysoká hodnota organických látek na odtoku proti aerobním odtokům. Významnou výhodou anaerobních procesů je, že některé tzv. aerobně nedegradovatelné sloučeniny mohou být mikrobiologicky využívány a degradovány za anaerobních podmínek jako například fenoly, pesticidy, polychlorované bifenyly (PCB) a další. U anaerobních procesů nelze opomenout vysoké procento vzniku bioplynu, který se dá energeticky využít [5].

2 VODNÉ PROSTŘEDÍ

ISO normy pro stanovení konečného biologického rozkladu plastů ve vodném prostředí [8]:

- ISO 14851 - Stanovení úplné aerobní biodegradability plastů ve vodném prostředí metodou měření kyslíku v uzavřeném respirometru.
- ISO 14852 - Stanovení úplné aerobní biodegradability plastů ve vodném prostředí metodou měření uvolněného oxidu uhličitého.
- ISO 14853 - Stanovení úplné anaerobní biodegradability plastů ve vodném prostředí metodou měření výroby bioplynu.

2.1 Aerobní vodné prostředí

Aktivovaný kal z ČOV je směsná kultura mikroorganismů, které jsou volně rozptýlené ve vodě a ve větších počtech vázány ve vločkách. Z chemického hlediska jsou základními složkami aktivovaného kalu biopolymery. Podstatou jejich hmoty jsou bílkoviny. Další důležitou složku buněčné hmoty představují polysacharidy. Nezbytnou součástí AK jsou bakterie vyskytující se převážně ve formě zoogléi. Z bakterií se nejčastěji vyskytují rody *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Chromobacterium*, *Azotobacter*, *Micrococcus*, *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Mycobacterium* aj. Kromě různých druhů bakterií mohou být v aktivovaném kalu přítomny v menším množství také houby, plísňe a kvasinky. Pravidelně bývají přítomny i bakterie nitrifikační *Nitrosomonas* a *Nitrobacter*. Rovněž jsou často přítomny různé vláknité mikroorganismy. Pokud tyto organismy z jakýchkoliv důvodů převládnu v aktivovaném kalu, způsobují značné technologické potíže, projevující se špatnými usazovacími a zahušťovacími vlastnostmi kalu. Z vyšších organismů jsou pravidelnou součástí aktivovaného kalu různá protozoa, vířníci, hlístice aj. Z prvoků jsou nejvíce zastoupena *Peritricha*. Prvoci slouží často jako indikátorové organismy pro odhad stavu aktivovaného kalu, ve kterém jsou přítomni proto, že v něm nacházejí bohatou potravu [4, 9].

Kvalitativní i kvantitativní složení aktivovaného kalu závisí hlavně na složení substrátu, na němž byl daný kal vypěstován, a na hodnotách technologických parametrů během kultivace (doba zdržení, zatížení a stáří kalu). Aktivovaný kal se liší od většiny čistých kultur také tím, že je schopen oddělovat se od kapalně fáze prostou sedimentací [4].

2.2 Anaerobní vodné prostředí

Vyhnilý kal z anaerobní stabilizace přebytečného aktivovaného kalu z ČOV, obsahuje zbylé nerozložené organické látky, anorganický podíl a kapalnou fázi. Z fyzikálního hlediska je to tmavá až černá zápachající amorf- ní heterogenní směs suspendovaných koloidních látek. Barva je dána hlavně nerozpuštěným sulfidem železnatým. Vzhledem k příznivému obsahu organických a anorganických látek je kal po metanizaci vhodné použít například jako hnojivo buď přímo, nebo ke kompostování. Podporuje tvorbu humusu a upravuje strukturu půdy. Zemědělské využití však negativně ovlivňuje obsah těžkých kovů, především kadmia [10].

3 BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÉ PLASTY

Americká společnost pro testování materiálů (ASTM) a Mezinárodní organizace pro standardy (ISO) definují rozložitelné plasty jako ty, které procházejí významnou změnou v chemickém složení za určitých podmínek životního prostředí. Jedná se o plasty, které mohou mikroorganismy (bakterie nebo houby) rozložit na vodu, oxid uhličitý a další látky. Tyto změny pak vedou ke ztrátě fyzikálních a mechanických vlastností [8,11].

Jsou to především polymery, které obsahují hetero-atom ve svém hlavním řetězci. Chemickou vazbu, jako je etherová, amidová nebo estero-ová. Tyto vazby podléhají hydrolytickému ataku, zajišťují primární snížení molární hmotnosti polymerů, která je nezbytná pro vytváření nízkomolekulární a ve vodě rozpustných meziproductů schopných proniknout biologickou membránou. Je důležité poznamenat, že biologicky rozložitelné plasty nemusí být nutně vyráběny z biomateriálů (např. rostlin). O biodegradabilitě nerozhoduje základní materiál, ze kterého je hmota vyráběna, ale chemické složení hmoty. I plasty z ropy proto mohou biodegradovat velmi dobře [1, 12, 13].

Pokud mají tyto plasty najít širší uplatnění na trhu, musí vyhovět standardním testovacím metodám (DIN 54900, CEN, ISO, ASTM, JIS), být lehce zpracovatelné a mít vlastnosti srovnatelné s běžnými druhy plastů. Především však musí mít konkurenceschopnou cenu a dobrou distribuční síť [14].

Obecné požadavky pro biologicky rozložitelné plasty [11]:

- Materiál musí udržet při používání svou funkčnost
- Materiál se musí rozpadnout ve specifickém prostředí, a to ve lhůtě stanovené druhem použití.
- Celý materiál musí být přeměněn na přirozeně se vyskytujících metabolické produkty.
- Rychlosti rozkladu a rychlost vstupu do prostředí by nemělo způsobit hromadění materiálu či meziproductů.

- Na žádném kroku degradace by neměly vznikat žádné škodlivé látky.

3.1 Metody stanovení biologické rozložitelnosti plastů

Mezi nejpoužívanější metody patří [1]

- Sledování produkovaného, či spotřebovávaného plynu.
- Úbytek hmotnosti.
- Vizuelní zhodnocení (např. elektronová mikroskopie, mikroskopie atomárních sil).
- Změna mechanických vlastností a molární hmotnosti.

3.2 Polyestery

Polyestery jsou skupinou polymerů, které obsahují esterovou funkční skupinu. Aromatické polyestery vykazují výborné mechanické vlastnosti, ale jsou téměř odolné vůči mikrobiálním útokům. Na druhé straně alifatické polyestery jsou snadno biologicky rozložitelné, ale chybí jim dobré mechanické vlastnosti, které jsou rozhodující pro většinu aplikací. Nevýhodnější je jejich spojení. Alifatické složky se degradují mnohem rychleji než aromatické [15].

3.2.1 Vlastnosti ovlivňující biodegradaci alifaticko-aromatických polyesterů

Faktory, které ovlivňují degradaci alifaticko-aromatických kopolyesterů je mnoho. Obecně závisí na složení monomerů, na struktuře polymerních řetězců, poměru alifatické a aromatické fáze, hmotnosti, molekulové hmotnosti, krystalinitě, teplotě, době trvání, specifickém povrchu [15].

a) Obsah kyseliny tereftalové

Ze studie [16] vyplývá, že rychlost biodegradace významně klesá s rostoucím obsahem kyseliny tereftalové. Obecně jsou aromatické konstituenty výrazně hůře odbouratelné.

Tab. 1. Procentuální zastoupení jednotlivých složek v různých typech BTA polymerech [17].

		[mol%]		
		Kyselina tereftalová	Kyselina adipová	1,4 - butandiol
BTA	10 : 90	5	45	50
	20 : 80	10	40	50
	40 : 60	20	30	50
	45 : 55 (Ecoflex)	22,5	27,5	50

Pozn.: BTA je zkratka pro polymery skládající se z 1,4-butandiolu, kyseliny tereftalové a kyseliny adipové.

b) Délka a pohyblivost řetězce

Čím kratší a pohyblivější řetězce, tím lepší a tím pádem rychlejší odbouratelnost substrátu [15, 16].

c) Krystalinita polymeru

S vyšším stupněm krystalinity klesá schopnost biodegradace. U BTA polymerů je krystalická oblast tvořena kyselinou tereftalovou a amorfní oblast je tvořena kyselinou adipovou. Na rozložitelnost má také vliv pevnost vázání polymerního řetězce do krystalické oblasti. To ovlivňuje teplotu tání daného materiálu [15, 18].

d) Molekulová hmotnost a hmotnost polymeru

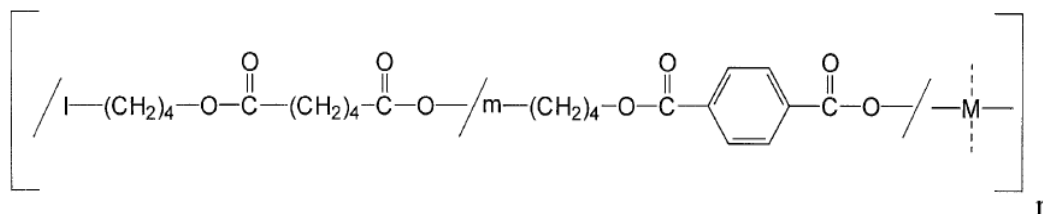
Čím vyšší molekulová hmotnost tím nižší schopnost odbourání. Během degradace dochází k snižování molekulové hmotnosti [18].

3.2.2 ECOFLEX

V roce 1990 začala společnost BASF zpracovávat studii využitelnosti biodegradabilních a kompostovatelných plastů pro výrobu obalů. Studie odhalila, že nejdůležitějšími podmínkami úspěšného komerčního využití biodegradabilních plastů jsou cena, vlastnosti, dostupnost monomerů/polymerů a možnost využití již existujících továrních zařízení. V roce 1997 začala s komerční výrobou biodegradabilního kopolyesteru založeného na syntetických surovinách pod značkou Ecoflex. Při produkci Ecoflexu využívá BASF technologii výroby polymerů poly(butylterenftalátu) (PBT) [19, 20].

Ecoflex je alifaticko-aromatický kopolyester založený na kyselinách tereftalové, adipové a 1,4-butandiolu. Spojené tzv. modulárními jednotkami. Tento modulární systém umožňuje začlenění hydrofilních monomerů větvením, což vede k prodloužení řetězce, a tím i ke zvýšení molekulové hmotnosti. Mechanické vlastnosti Ecoflexu jsou srovnatelné s vlastnostmi nízkohustotního polyethylenu. Fólie jsou odolné vůči mechanickému poškození, jsou pružné a nenaruší je ani změny vlhkosti. Ecoflex je prodyšný díky schopnosti propouštět vodní páry [19-21].

V literatuře bývá Ecoflex někdy označován BTA 45:55. Je to zkratka jeho základních složek (50 mol% 1,4 butandiolu, 22,5 mol% kyseliny tereftalové a 27,5 mol% kyseliny adipové) [17].



Obr. 1. Chemická struktura Ecoflexu [22].

Tab. 2. Vlastnosti Ecoflexu [19-21].

Vlastnost	Hodnota pro Ecoflex	Jednotka
Hustota	1,25 - 1,27	g/cm ³
Bod tání	110 - 120	°C
Teplota skelného přechodu	-30	°C
Tvrдость dle Shorea	32	-
Průhlednost	82	%

Využití Ecoflexu:

Nejvhodněji lze Ecoflex využít při výrobě kompostovatelných pytlů na organický odpad, fólií pro zemědělské účely, fólií pro domácnosti, obalů nebo laminace (např. papíru) a obalového materiálu, produktů na bázi škrobu (např. tácky, kalíšky) pro průmysl rychlého občerstvení a catering. Biodegradabilní plast splňuje požadavky kladené na kompostovatelné pytle, což zahrnuje konkrétně odolnost fólie vůči vodě, dále dobu, po kterou zůstává pytel stabilní vzhledem k organickému odpadu a otázku bezproblémového zpracování v kompostárně. Podle zkoušek kompostovatelnosti se fólie z tohoto materiálu odbourávají ve vyvrálém kompostu při 58 °C za 14 dní více než z 50 %. Mulčovací fólie vyrobené z biodegradabilního materiálu je možno po sklizni jednoduše zaorat společně se zbytky rostlin do země, kde se fólie postupně zcela rozloží. Dalším zajímavým využitím těchto materiálů je laminace materiálů, zejména papíru, pro zvýšení odolnosti vůči vodě a tuku. Konkrétní možnosti využití představují proto obaly, na kterých zůstávají zbytky jídla - tedy například papírové sáčky, kelímky na pití, obaly v zařízeních rychlého občerstvení nebo krabice na mražené potraviny. Přidáním zvláštních přísad a úpravou výrobních podmínek lze vytvořit i průhledné fólie, dobře použitelné pro balení potravin, včetně masa, zeleniny a ovoce v obchodních domech [14, 19 – 22].

Inovací firmy BASF je materiál Ecovio, který má matici z plastu Ecoflex, (původem z fosilních zdrojů), kombinovaného s 45 % hm. polymléčné kyseliny (PLA) získávané z kukuřice jako obnovitelného zdroje.

Zatímco Ecoflex dodává pružnost, vodotěsnost a odolnost proti roztrhnutí (vlastnosti klasického plastu) tuhá PLA přispívá k šetrnosti k životnímu prostředí [21].

4 DEGRADACE ECOFLEXU VE VODNÉM PROSTŘEDÍ

Jelikož je sledovaný polyester vyvinut přednostně jako obalový materiál, který se rozkládá v kompostu, není věnována příliš velká pozornost rozkladu ve vodném prostředí.

Výsledky dosažené z biodegradace v kompostu či půdy se často velmi liší od hodnot získaných v tekutém systému. Obecně je degradace polyesterů ve vodném prostředí pomalejší. Je to především způsobeno teplotou a odlišným mikrobiálním složením [23].

4.1 Aerobní prostředí

Výzkum [23] se zabýval, biodegradací PHBHHx (poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyhexanát), PHB (poly-3-hydroxybutyrátu) a Ecoflexu v aktivovaném kalu. Vzorky byly ve formě fólií.

Po 18 denní degradaci bylo zjištěno, že Ecoflex ztratil pouhých 3% hmotnosti, zatímco PHB 20% a PHBHHx 40%. Byla provedena i skenovací elektronová mikroskopie. Rozrušení a mírné díry se objevily u PHB a PHBHHx, zatímco Ecoflex byl mnohem hladší s menším počtem děr.

Změny průměrné molekulové hmotnosti a povrchové morfologii při rozkladu nebyly pozorovány.

4.2 Anaerobní prostředí

V literatuře [17] byl sledován polymer BTA 40:60 (Ecoflex = BTA 45:55 viz Tab. 1) v několika testech.

První test probíhal 14 dní při teplotě 35°C a byl vyhodnocován úbytkem hmotnosti. Polymer byl podroben degradaci ve 3 různých anaerobních prostředích: laboratorním kalu produkujícím metan, kalu z ČOV, a v mořském sedimentě. V tomto pořadí také klesala hmotnost zkoumaného materiálu. V prvním prostředí vykazoval úbytek 5%, v druhém 3% a v třetím 1%.

V druhém testu byl materiál testován po dobu 42 dní při teplotě 37°C. Degradace byla vyhodnocena vznikajícím bioplynem. V laboratorním kalu bylo dosaženo asi 1%-ního rozkladu a v kalu z ČOV asi 8%-ního.

Třetí test byl zaměřen na pozorování vlivu teploty na rozklad. Autoři se domnívají, že při termofilních podmínkách může být degradace mírně rychlejší než při podmínkách mezofilních.

V publikaci [24] byl Ecoflex testován podle normy ISO CD 14853 (z produkce bioplynu). Ecoflex nevykazoval žádnou významnou biodegradaci.

Ze studií biodegradace Ecoflexu vyplývá, že zkoumaná látka vykazuje v anaerobních podmínkách velmi malé změny.

5 CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce je studium biodegradace alifaticko-aromatického kopolyesteru Ecoflex ve vodném prostředí. A to za aerobních (v aktivovaném kalu z ČOV Malenovice) i anaerobních podmínek (v anaerobním kalu z ČOV Malenovice). U anaerobních podmínek bude dále sledován vliv kultivační teploty. Pokus bude prováděn za mesofilních (38°C) a termofilních (50°C) podmínek.

Ecoflex je zkoumán v různých formách:

- Tenká fólie (100-150 μ m)
- Tlustá fólie (150-300 μ m)
- Prášek
- Tenký povlak na perlitu

Biorozložitelnost Ecoflexu za anaerobních podmínek bude vyhodnocena dle produkce bioplynu (metanu a oxidu uhličitého), za aerobních podmínek dle produkce oxidu uhličitého. Produkované plyny budou stanoveny plynovou chromatografií.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY

6.1 Přístroje

Analytické váhy Santorius

Analyzátor uhlíku, Schimadzu Corp.

Aseptický laminární box Telstar

Centrifuga Rotanda 460 R Hettich Zentrifugen,

Diferenciální skenovací kalorimetr Perkin Elmer

Elektromagnetická míchačka Stirrel OP-913/3

Elektronový mikroskop Vega LMU, Tescan s.r.o.

Laboratorní pec LH09MT LAC

Laboratorní sušárna UM 200 Memmert

Optický mikroskop CX 41 Olympus

Plynotěsná injekční stříkačka Hamilton, 100 μ l

Plynový chromatogram GC Agilent 7890A, program Chem Station

pH metr, Ino Lab pH 735 fy WTW, (pH elektroda Sen Tix 81)

Předvážky Scaltec

Redox elektroda (Blue time 31 RX)

Tedlarův vak (objem 0,6 l)

Termostat (50 °C)

Třepací vodní lázeň GFL1092 (temperována na 35 °C, kontinuální míchání 62 min⁻¹)

Třepačka GFL3020 (kontinuální míchání 100 min⁻¹, uložen v teplotě 25 °C)

Termostat BT 120 (temperován na 50 °C)

Vzduchovací motorek

Běžné laboratorní pomůcky a vybavení

6.2 Chemikálie a materiály

Čistota p.a, firma Lachema a.s, Česká republika, Penta a Fluka

CaCl_2	chlorid vápenatý
CHCl_3	chloroform
CH_3COONa	octan sodný
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	pentahydrát síranu měďnatého
$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu kobaltnatého
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	etanol
$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$	benzoan sodný
H_3BO_3	kyselina boritá
HCl	kyselina chlorovodíková
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	hexahydrát chloridu železitého
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu železnatého
KH_2PO_4	dihydrogenfosforečnan draselný
K_2HPO_4	hydrogenfosforečnan draselný
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu hořečnatého
$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	tetrahydrát síranu manganatého
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného
NH_4Cl	chlorid amonný
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	síran amonný
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	tetrahydrát molybdenanu amonného
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu zinečnatého

6.3 Minerální média

6.3.1 Minerální médium pro aerobní kal

Na 1 litr minerálního média bylo použito:

- 20 ml fosfátového pufru
 - 8,5 g.l⁻¹ KH₂PO₄
 - 44,7 g.l⁻¹ Na₂HPO₄ · 12 H₂O
 - 21,75 g.l⁻¹ K₂HPO₄
- 5ml (NH₄)₂SO₄ 10 g.l⁻¹
- 1ml CaCl₂ 27,5 g.l⁻¹
- 1ml FeCl₃ · 6 H₂O 0,25 g.l⁻¹
- 1ml MgSO₄ · 7 H₂O 22,5 g.l⁻¹
- 1ml stopových prvků
 - 0,75 g.l⁻¹ H₃BO₃
 - 3 g.l⁻¹ FeSO₄ · 7 H₂O
 - 0,1 g.l⁻¹ ZnSO₄ · 7 H₂O
 - 0,5 g.l⁻¹ MnSO₄ · 4 H₂O
 - 0,05 g.l⁻¹ CuSO₄ · 5 H₂O
 - 0,1813 g.l⁻¹ CoSO₄ · 7 H₂O
 - 0,05 g.l⁻¹ (NH₄)₂Mo₇O₂₄ · 4 H₂O
 - 1,7 g.l⁻¹ NH₄Cl

Doplněno prokysličenou destilovanou vodou, pH upraveno na 7±0,2.

6.3.2 Minerální médium pro anaerobní kal

Na 1 litr minerálního média bylo použito:

- 40 ml fosfátového pufru
 - 8,5 g.l⁻¹ KH₂PO₄
 - 44,7 g.l⁻¹ Na₂HPO₄ · 12 H₂O
 - 21,75 g.l⁻¹ K₂HPO₄
- 50ml (NH₄)₂SO₄ 10 g.l⁻¹
- 1ml CaCl₂ 27,5 g.l⁻¹
- 1ml FeCl₃ · 6 H₂O 0,25 g.l⁻¹
- 1ml MgSO₄ · 7 H₂O 22,5 g.l⁻¹
- 1ml stopových prvků
 - 0,75 g.l⁻¹ H₃BO₃
 - 3 g.l⁻¹ FeSO₄ · 7 H₂O
 - 0,1 g.l⁻¹ ZnSO₄ · 7 H₂O
 - 0,5 g.l⁻¹ MnSO₄ · 4 H₂O
 - 0,05 g.l⁻¹ CuSO₄ · 5 H₂O
 - 0,1813 g.l⁻¹ CoSO₄ · 7 H₂O
 - 0,05 g.l⁻¹ (NH₄)₂Mo₇O₂₄ · 4 H₂O
 - 1,7 g.l⁻¹ NH₄Cl

Doplněno odkysličenou destilovanou vodou, pH upraveno na 7±0,2.

6.4 Biologický materiál

6.4.1 Aerobní kal

Pro zajištění anaerobních podmínek testu byl použit aktivovaný kal z ČOV Malenovice. Tento kal byl nejprve 3x dekantován pitnou vodou a dán do fermentotu. Na požadovanou sušinu byl kal ředěn minerálním médiem.

6.4.2 Anaerobní kal

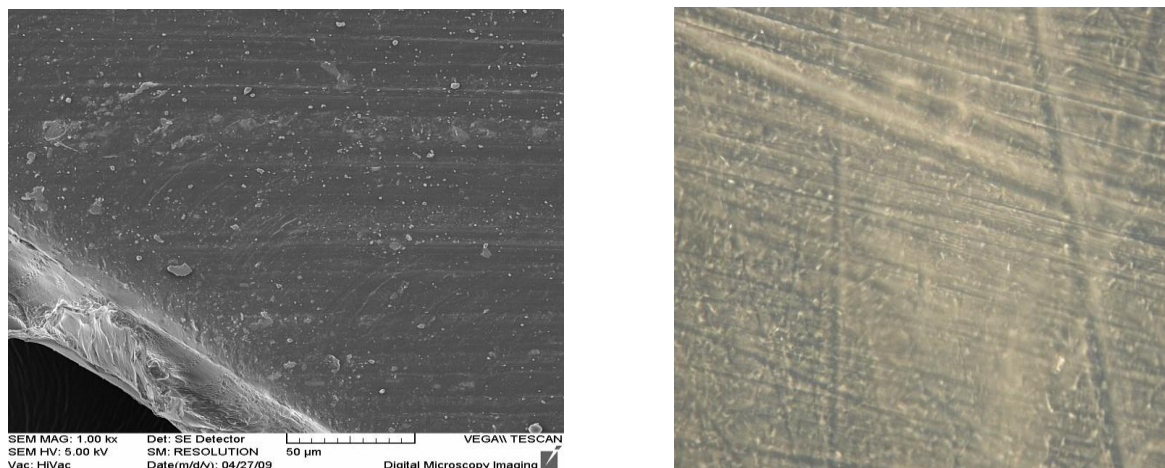
Biodegradace za anaerobních podmínek probíhala ve vyhnílému kalu z anaerobní stabilizace přebytečného aktivovaného kalu z ČOV Malenovice. Kal byl nejprve zbaven hrubých nečistot, probublán 20 minut dusíkem a ponechán asi 3 dny bez přístupu vzduchu při teplotě 35°C. Následovalo odstředění při 4600 ot.min⁻¹ po dobu 10 minut za teploty 20°C, promytí odkysličenou vodou a znovu odstředění. Minerálním médiem naředěn na požadovanou koncentraci sušiny a nakonec znovu probublán 20 minut dusíkem.

6.5 Testované vzorky

Ecoflex - zkoumaný materiál byl dodán firmou BASF spol. s.r.o. ve formě bílých granulí. Jelikož granule vykazují malý specifický povrch, byly Ing. Petrem Stloukalem připraveny formy s větším specifickým povrchem.

- Fólie o tloušťce 100 – 150 μm a 150 – 300 μm

Granule byly lisovány na ručním etážovém lisu při teplotě 140°C. Fólie byly ručně stříhány na kousky velikosti 3x5mm. Na Obr. 2. je znázorněna fólie pod mikroskopem, lze pozorovat hladký povrch.

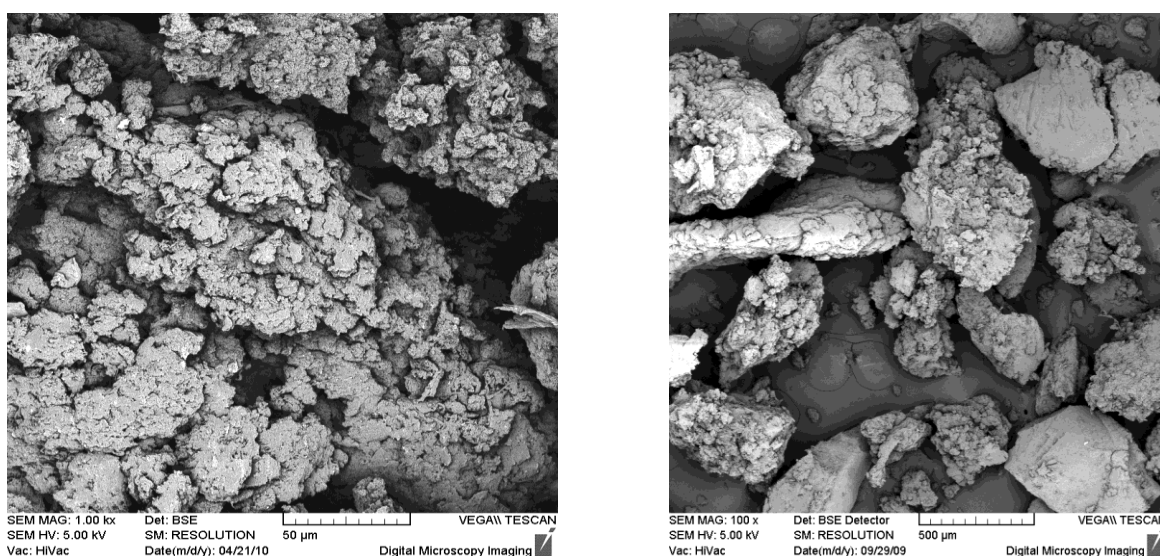


Obr. 2. Nalevo - elektronová mikroskopie Ecoflexu ve formě fólie zvětšená 1000x. Napravo - optická mikroskopie s fázovým kontrastem zvětšená 400x.

- Prášek Ecoflexu

Roztok Ecoflexu v chloroformu o koncentraci 50 mg.ml^{-1} byl srážen v nadbytku etanolu. Vzniklá sraženina byla filtrována před fritu a takto získaný prášek byl ponechán v digestoři po dobu 24 hodin z důvodu odpaření rozpouštědla.

Z obrázku (Obr. 3.) je vidět, že prášek tvoří agregáty nepravidelného tvaru do velikosti 200 µm .



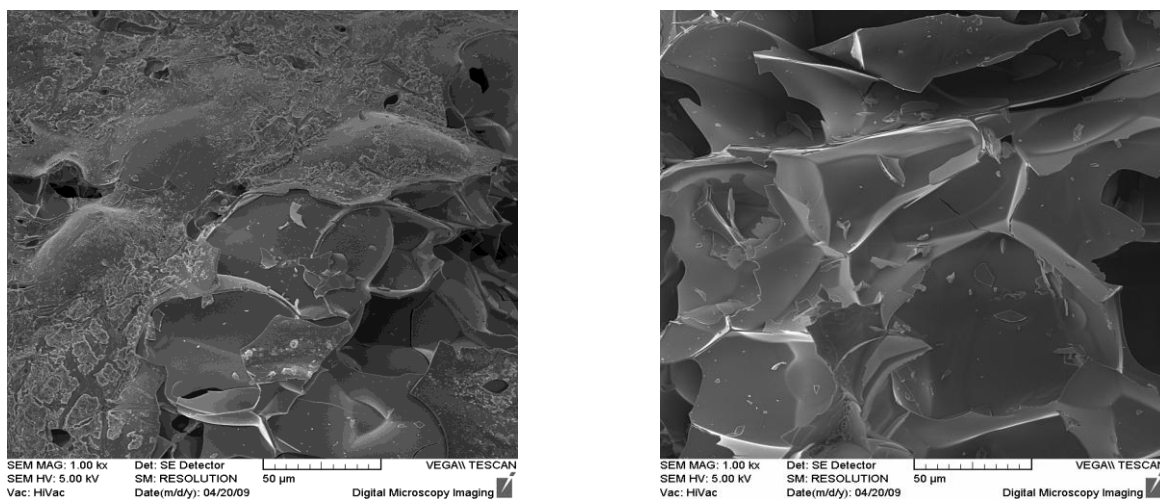
Obr. 3. Elektronová mikroskopie Ecoflexu ve formě prášku, vlevo při zvětšení 1000x napravo při zvětšení 200x.

- Tenký povlak Ecoflexu na perlitu

Roztok Ecoflexu v chloroformu o koncentraci $50 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ byl dávkován na perlit přímo do lahve a poté důkladně promíchán. Následovalo profukování lahví s perlitem 24 hodin vzduchem pro odstranění rozpouštědla.

Cílem bylo získat co nejtenší povlak Ecoflexu, aby byl docílen větší specifický povrch pro biodegradační testy. Z Obr. 4. je zřejmý porézní povrch.

Perlit Agro CS, a.s: lehká, zrnitá, pórovitá hmota bílé až šedobílé barvy vyráběna tepelným zpracováním ze surového perlitu. Před použitím byl 3x promyt destilovanou vodou a vysušen při $105 \text{ }^\circ\text{C}$.



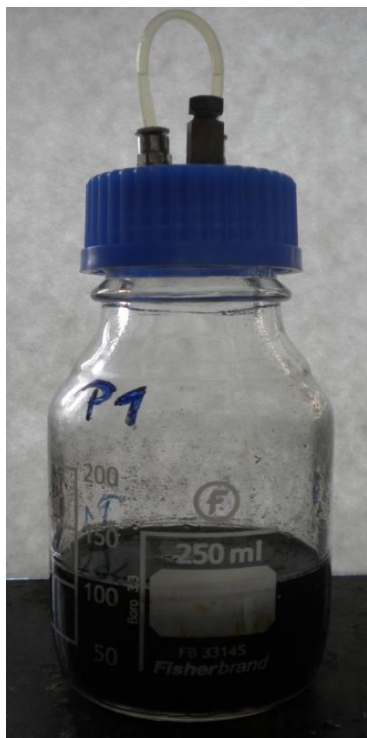
Obr. 4. Vlevo elektronová mikroskopie Ecoflexu ve formě tenkého povlaku na perlitu zvětšeno 1000x. Vpravo čistý perlit 1000x zvětšen.

Srovnání specifických povrchů materiálu Ecoflex použitého pro testy:

< folie < tenký povlak na perlitu < prášek

Z mikroskopie (Obr. 2, 3, 4) vyplývá, že fólie mají oproti prášku a tenkému povlaku na perlitu mnohem menší specifický povrch, což může mít vliv na rozklad.

7 METODIKA



Obr. 5. Testovací láhev.

Experimenty biodegradace Ecoflexu v anaerobním i aerobním prostředí probíhaly v plynotěsně uzavřených skleněných lahvích s uzávěry osazenými otvory umožňující přes septum odběr plynné fáze k analýze a profukování.

7.1 Stanovení sušiny kalu

10 ml suspenze kalu bylo filtrováno přes předem vysušený a zvážený filtrační papír s červenou páskou vakuovou filtrací. Filtrační papír s filtračním koláčem byl sušen do konstantní hmotnosti (2 – 3 hodiny při teplotě 105°). Koncentrace sušiny kalu byla vyjádřena v g.l⁻¹.

7.2 Stanovení ztráty žiháním

Filtry po stanovení sušiny byly vloženy do předem vyžíhaného a zváženého kelímku. Filtrační papír byl nejprve spálen na elektrickém vařiči a poté žihán v peci při 550 °C po dobu 2 hodin. Ztráta těkavých či spalujících se látek do 550°C byla vyjádřena v procentech.

7.3 Stanovení pH a redox potenciálu

Na začátku i na konci měření byly za stálého míchání pozorovány tyto dva parametry. Pro měření pH byla využita skleněná elektroda s kapalinovým referenčním elektrolytem a redox elektroda s platinovým čidlem pro měření redox potenciálu, který byl měřen v mV.

7.4 Analýza plyných produktů biodegradace

Plyny byly detekovány plynovým chromatogramem GC Agilent 7890 a vyhodnoceny programem ChemStation.

Analýza probíhala na dvou skleněných náplňových kolonách dlouhých 1,828 m zapojených za sebou. V první koloně Porapak Q (o velikosti částic 80/100 MESH) byl analyzován CO₂ a CH₄, poté došlo v 1,5-té minutě pomocí stlačeného vzduchu k přepnutí ventilu na druhou kolonu s molekulovým sítem 5A (o velikosti částic 60/80 MESH), kde došlo k analýze O₂.

U pokusů probíhajících za aerobních podmínek byl sledován CO₂ a O₂. V případě pokusů probíhajících za anaerobních podmínek byla sledována produkce CO₂ a CH₄.

Tab. 3. Podmínky měření na plynovém chromatografu GC Agilent 7890.

	Teplota [°C]	Průtok He [ml.min ⁻¹]
Termostat	60 - aerobní nastavení	53
	50 - anaerobní nastavení	
Injektor	200	
Detektor TCD	250	

K zjištění množství plynu byla použita jednobodová kalibrace s použitím plyných standardů. Pro sestavení jednobodové kalibrace byl použit kalibrační plyn Linde Gas a.s Praha (směsný syntetický plyn se slo-

žením: 4,04 obj.% CH₄, 0,799 obj % CO₂, 95,161 obj % N₂) a vzduch (složení: 20,95 obj. % O₂ a 78,09 obj. % N₂).

Nosným plynem bylo Helium čistoty 4.6. K detekci sloužil teplotně vodivostní detektor (TCD).

K analýze bylo přes septum odebíráno 100 µl plynné fáze, nacházející se nad kapalinou, plynotěsnou injekční stříkačkou. Vzorky byly analyzovány při laboratorní teplotě (cca 24 °C).

7.5 Stanovení rozpuštěného uhlíku

Stanovení probíhalo na analyzátoru uhlíku Schimadzu, model 5000A.

Princip stanovení veškerého uhlíku (TC) spočívá v oxidaci veškerého uhlíku ve vzorku. K tomu dochází ve spalovací trubici s platinovým katalyzátorem při teplotě 680 °C v proudu kyslíku. Nosný plyn obsahující produkt spalování protéká přes IC reaktor, je chlazen a vysušen. Vzniklý oxid uhlíčitý je dále veden do infračerveného detektoru. Signál vzniklý absorpcí záření příslušné vlnové délky, je zapisován ve formě píku. Jeho výška je přímo úměrná koncentraci TC ve vzorku.

Při stanovení anorganického uhlíku (IC) je vzorek nastříknut do nádoby s kyselinou fosforečnou, tím došlo k převedení všech forem anorganického uhlíku na CO₂, který byl vystripován nosným plynem (O₂). Vyhodnocení probíhá stejně jako u stanovení TC. Celkový organický uhlík (TOC) se vypočítá z rozdílu hodnot TC a IC.

Před analýzou byl kal centrifugován a filtrován pře filtrační papír červené pásky. Takto vzniklý filtrát byl podroben analýze.

Všechny tyto hodnoty jsou uváděny v mg.l⁻¹.

7.6 Zjištění krystalinity

Stanovení probíhalo na diferenciálním skenovacím kalorimetru Perkin Elmer.

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je metoda založená na principu měření elektrické energie přídatného zdroje, potřebné k vyrovnání teplotních rozdílů vzniklých mezi zahříváním vzorkem a referenční látkou,

tedy k udržení izotermních podmínek. Výsledkem je závislost rozdílu tepelného toku uvolňovaného z měřeného a referenčního vzorku na teplotě. Entalpie tání je úměrná krystalické fázi.

Ohřev probíhal od 50°C do 200°C, teplotní posun 10°C za minutu.

8 ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT

- **Množství produkovaného uhlíku ve formě CO₂**

$$m_{C_{CO_2}} = \frac{M_C \cdot p}{R \cdot T} \cdot \frac{V_g}{1000} \cdot w(CO_2) \cdot \frac{V_{st}}{S_{st}} \cdot \frac{S_{vz}}{V_{vz}} \cdot 1000 \quad (1)$$

$m_{C_{CO_2}}$	množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CO ₂ [mg]
M_C	atomární hmotnost uhlíku [g.mol ⁻¹]
p	tlak v okamžiku měření [kPa]
R	molární plynová konstanta [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
T	termodynamická teplota v okamžiku měření [K]
V_g	plynný objem láhve [ml]
$w(CO_2)$	množství CO ₂ v kalibračním plynu [%]
V_{st}	dávkový objem plynné fáze standardu [μl]
S_{st}	signál detektoru pro standard [μV.s]
V_{vz}	dávkový objem plynné fáze vzorku [μl]
S_{vz}	signál detektoru pro vzorek [μV.s]

- **Množství produkovaného uhlíku ve formě CH₄**

$$m_{C_{CH_4}} = \frac{M_C \cdot p}{R \cdot T} \cdot \frac{V_g}{1000} \cdot w(CH_4) \cdot \frac{V_{st}}{S_{st}} \cdot \frac{S_{vz}}{V_{vz}} \cdot 1000 \quad (2)$$

$m_{C_{CH_4}}$	množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CH ₄ [mg]
M_C	atomární hmotnost uhlíku [g.mol ⁻¹]
p	tlak v okamžiku měření [kPa]
R	molární plynová konstanta [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
T	termodynamická teplota v okamžiku měření [K]
V_g	plynný objem láhve [ml]
$w(CH_4)$	množství CH ₄ v kalibračním plynu [%]
V_{st}	dávkový objem plynné fáze standardu [μl]
S_{st}	signál detektoru pro standard [μV.s]
V_{vz}	dávkový objem plynné fáze vzorku [μl]
S_{vz}	signál detektoru pro vzorek [μV.s]

- **Procento mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ a CO₂ s CH₄**

$$D_g = \frac{m_{C_{CO_2}}}{m_c \cdot Tc} \quad D_g = \frac{m_{C_{CO_2}} + m_{C_{CH_4}}}{m_c \cdot Tc} \quad (3,4)$$

D_g procento mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ či CO₂ a CH₄ [%]

$m_{C_{CO_2}}$ substrátová produkce uhlíku ve formě CO₂ [mg]

$m_{C_{CH_4}}$ substrátová produkce uhlíku ve formě CH₄ [mg]

m_c hmotnost testovaného materiálu [mg]

Tc obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu [%]

- **Procento odstranění substrátu dle produkce CO₂ a CH₄ a množství CO₂ rozpuštěného v kapalně fázi**

$$D_T = D_g + \frac{m_{C_{IC}}}{m_c \cdot Tc} \cdot 100 \quad (5)$$

D_T procento odstranění substrátu dle produkce CO₂ a CH₄ a množství CO₂ rozpuštěného v kapalně fázi [%]

D_g procento mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂, CH₄ [%]

$m_{C_{IC}}$ množství CO₂ rozpuštěného v kapalně fázi (ve 100ml) [mg]

m_c hmotnost testovaného materiálu [mg]

Tc obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu [%]

- **Procentuelní obsah kyslíku v láhvi**

$$\% O_2 = \frac{w_{O_2} \cdot S_{vz}}{S_{st}} \cdot \frac{V_{st}}{V_{vz}} \quad (6)$$

$\% O_2$ aktuální procento kyslíku obsaženého v láhvi [%]

$w_{(O_2)}$ obsah kyslíku ve vzduchu [%]

S_{st}	signál detektoru pro standard [$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]
S_{vz}	signál detektoru pro vzorek [$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]
V_{st}	dávkovaný objem plynné fáze standardu [μl]
V_{vz}	dávkovaný objem plynné fáze vzorku [μl]

- **Stanovení sušiny kalu**

$$X_{105^{\circ}\text{C}} = \frac{m_f - m_0}{V} \quad (7)$$

X_{105}	sušina kalu [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
m_f	hmotnost filtračního papíru s kalem [g]
m_0	hmotnost filtračního papíru [g]
V	pipetovaný objem [l]

- **Ztráta žiháním**

$$Y_{550^{\circ}\text{C}} = 100 - \left(\frac{m_z - m_k}{m_f} \cdot 100 \right) \quad (8)$$

Y_{550}	ztráta žiháním [%]
m_k	hmotnost prázdného kelímku [g]
m_z	hmotnost kelímku s filtrátem po žihání [g]
m_f	hmotnost filtrátu po sušení [l]

9 VÝSLEDKY A DISKUSE

Cílem diplomové práce bylo testování biologické rozložitelnosti látky s názvem Ecoflex. Což je ve vodě nerozpustný alifaticko-aromatický kopolyester.

9.1 Lahvové testy

Pokusy probíhaly v tzv. lahvových testech. Jednalo se o uzavřený systém. Vzorky byly vždy testovány čtyřikrát či třikrát vedle sebe. Vedle testovaných vzorků byly sledovány slepé pokusy a referenční látka, pro zjištění aktivity kalu.

Na začátku a konci testu bylo pozorováno pH, redox potenciál, sušina kalové suspenze a IC kalového filtrátu. V průběhu testu byla v určitých intervalech detekována produkce či úbytek plynů.

9.1.1 Pokus probíhající za anaerobních podmínek při teplotě 35°C.

V tomto testu byl zkoumán materiál v prostředí anaerobního kalu při teplotě 35 ± 2 °C za kontinuálního míchání 62 ot.min⁻¹ po dobu 151 dní ve tmě.

Lahve obsahovaly 100 ml anaerobního kalu připraveného dle postupu 6.4.2 a testovaný materiál. Referenční látkou byl octan sodný. Plynná fáze v lahvi činila cca 200 ml.

Tab. 4. Charakteristika použitého kalu – vstupní hodnoty.

Parametr	Hodnota	Jednotka
Sušina	3,57	g.l ⁻¹
Ztráta žiháním	50,95	%
pH	7,14	-
Redox potenciál	-101	mV
TC	33,21	mg.l ⁻¹
IC	0,086	mg.l ⁻¹
DOC	33,12	mg.l ⁻¹

Pozn.: TC, IC, DOC jsou hodnoty rozpuštěného uhlíku ve filtrátu kalu.

Tab. 5. Obsah testovacích lahví a navážky jednotlivých vzorků – vstup.

Látka / forma vzorku	Označení lahví	Navážka [mg]	Tc [%]	Tc _{teor.} [mg]
Slepý pokus	S11	-	-	-
	S12	-		-
	S13	-		-
Octan sodný	Oc1	66,45	29,26	19,44
	Oc2	69,36		20,29
	Oc3	68,65		20,09
Ecoflex tenká fólie (100 – 150 μm)	Te1	151,50	62,54	94,77
	Te2	152,52		95,39
	Te3	150,41		94,07
	Te4	150,32		94,01
Ecoflex tlustá fólie (150 – 300 μm)	T11	151,50	62,54	94,75
	T12	151,13		94,52
	T13	151,66		94,85
	T14	150,84		94,34
Ecoflex prášek (do 200μm)	P1	63,19	62,54	39,52
	P2	65,23		40,79
	P3	64,91		40,59
	P4	64,85		40,56

Kde: Tc - obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu

Tc_{teor.} - množství celkového uhlíku v láhvi (vypočteno z navážky testovaného materiálu)

Tab. 6. Sledované hodnoty po ukončení testu (po 151 dnech).

Označení lahví	Sušina [g.l ⁻¹]	pH [-]	Redox potenciál [mV]	TC [mg.l ⁻¹]	IC [mg.l ⁻¹]	DOC [mg.l ⁻¹]
SI1	3,23	7,34	-404	98,04	75,61	22,43
SI2		7,37	-455	103,7	78,56	25,14
SI3		7,30	-489	102,1	75,03	27,07
Oc1	3,21	7,49	-557	164,2	140,1	24,1
Oc2		7,51	-540	164,9	139,5	25,4
Oc3		7,52	-480	155,9	132,1	23,8
Te1	3,16	7,36	-440	107,7	79,22	28,48
Te2		7,28	-390	106,5	80,02	26,48
Te3		7,28	-380	105,1	80,34	24,76
Te4		7,32	-440	109,88	79,10	30,78
TI1	3,10	7,27	-450	108,46	80,66	27,80
TI2		7,32	-430	105,10	79,44	25,66
TI3		7,29	-460	104,78	76,46	28,32
TI4		7,29	-414	107,42	79,06	28,36
P1	-	7,34	-506	105,52	77,86	27,66
P2		7,30	-463	104,70	77,88	26,82
P3		7,26	-524	107,79	78,96	28,83
P4		7,33	-390	103,20	76,58	26,62

Pozn.: původní DOC hodnota pro všechny pokusy, vzhledem k nerozpustnosti vzorků byla dána vstupní hodnotou pro kal.

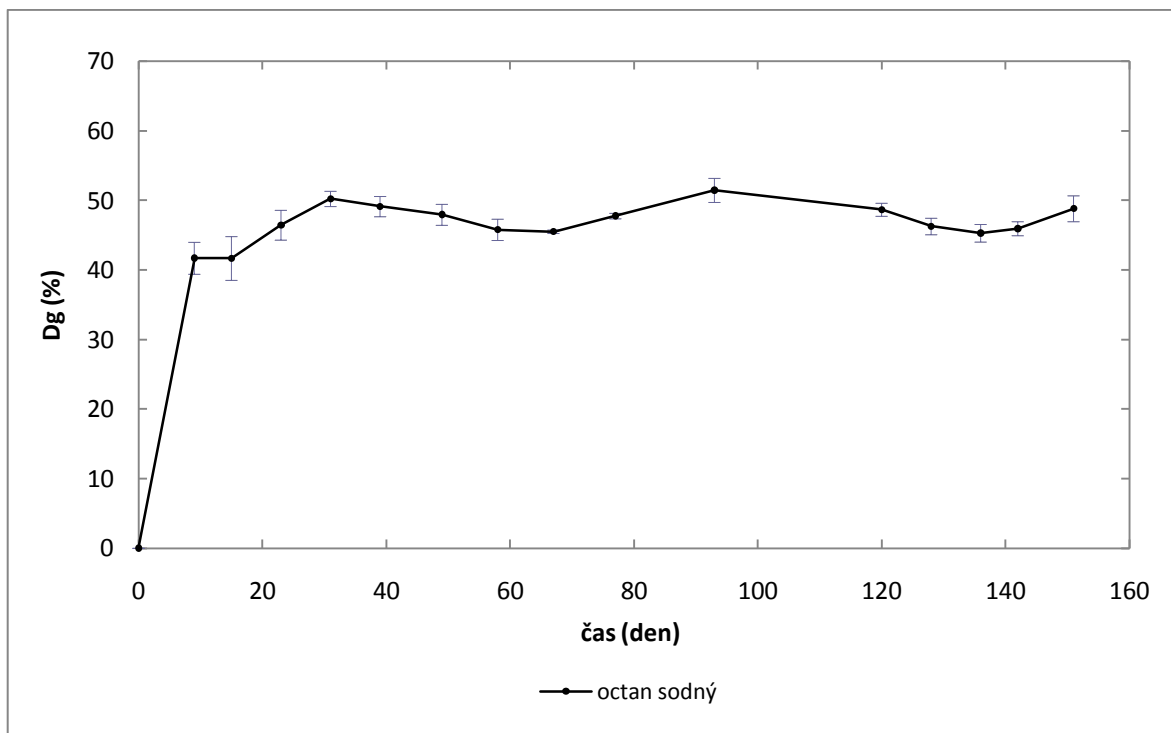
Z tabulky (Tab. 4, 6) je zřejmé, že u všech lahví se snížila koncentrace sušiny. U slepého pokusu z původních 3,57 g.l⁻¹ na 3,23 g.l⁻¹, u octanu sodného na 3,21 g.l⁻¹ a u vzorků Ecoflexu bylo snížení ještě větší a to na hodnotu 3,16 g.l⁻¹ u tenké fólie a 3,10 g.l⁻¹ u fólie tlusté. Z redox potenciálu lze usoudit, že bylo zachováno anaerobní prostředí. Byla také pozorována pH hodnota. U všech vzorků došlo k navýšení této hodnoty. Z původních 7,14 na průměrných 7,3 u slepého pokusu a různých forem Ecoflexu, u lah-

ví s octanem sodným se pH hodnota pohybovala okolo 7,5. Nejvýznamnějším pozorovaným kritériem byl rozpuštěný uhlík ve filtrátu kalu. Zde došlo u všech vzorků k mírnému snížení koncentrace organického uhlíku a poměrně rapidnímu nárůstu koncentrace uhlíku anorganickému a to z hodnoty $0,086 \text{ mg.l}^{-1}$ na hodnotu pohybující se okolo 80 mg.l^{-1} , nutno podotknout že i u slepých pokusů. U vzorků octanu sodného, jako dobře se rozkládající látky v anaerobním prostředí, se koncentrace rozpuštěného anorganického uhlíku pohybovala okolo 160 mg.l^{-1} . Nejspíše tedy došlo k mírné mineralizaci anaerobního kalu.

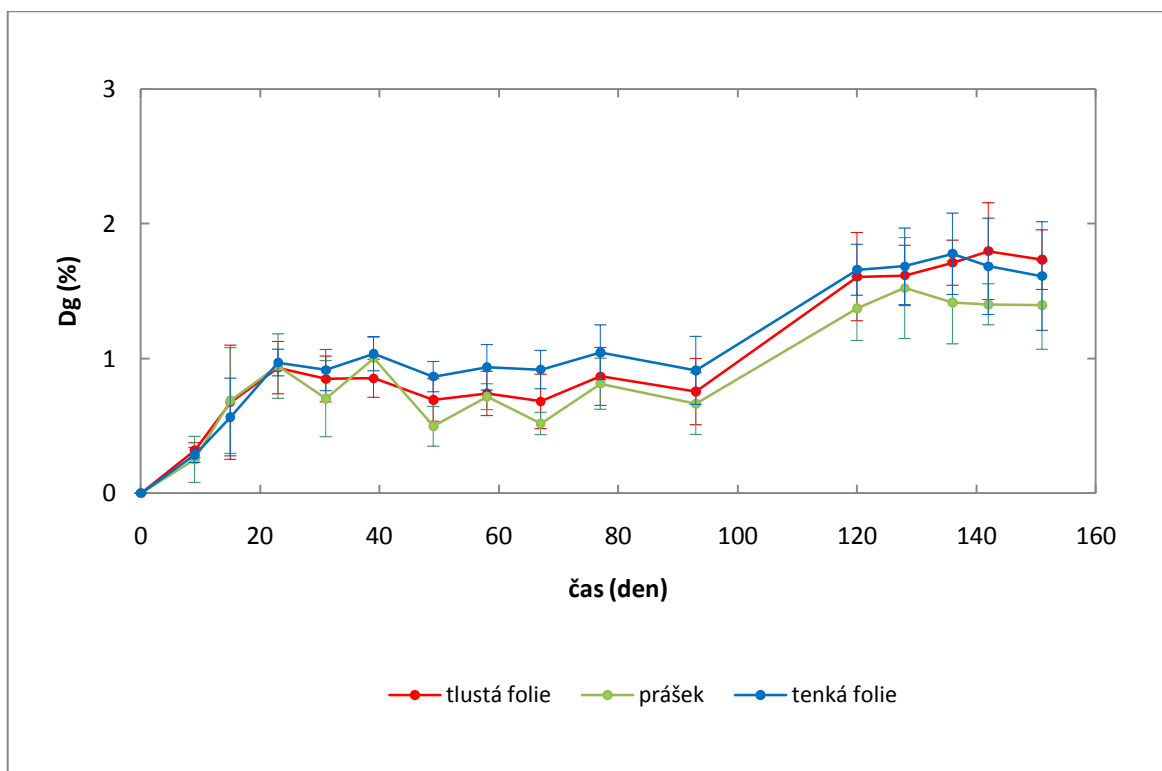
Tab. 7. Procento biodegradace testovaných vzorků z produkce bioplynu (D_g) a celkový rozklad (D_T).

Vzorek	$D_g \pm SD$ [%]	$D_T \pm SD$ [%]
Octan sodný	$48,81 \pm 1,86$	$79,40 \pm 3,93$
Ecoflex - tenká fólie (100 – 150 μm)	$1,61 \pm 0,40$	$1,96 \pm 0,44$
Ecoflex - tlustá fólie (150 – 300 μm)	$1,73 \pm 0,22$	$2,00 \pm 0,24$
Ecoflex - prášek (do 200μm)	$1,40 \pm 0,33$	$1,64 \pm 0,21$

Pozn.: SD - směrodatná odchylka



Obr. 6. Graf závislosti odstranění octanu sodného (z produkce bioplynu) na čase.



Obr. 7. Graf závislosti odstranění substrátu Ecoflex (z produkce bioplynu) na čase.

Průběh biodegradace byl sledován podle produkce oxidu uhličitého a metanu. Jako koncovka byla použita plynová chromatografie popsaná v kapitole 7.4.

Jako kontrolní látkou aktivity kalu byl použit octan sodný. Průběh degradace je znázorněn na Obr. 6. Substrát byl z hlediska produkce bioplynu rozložen z 50% a to zhruba okolo 6 dne. Po započtení anorganického uhlíku rozpuštěného v kapalně fázi činil rozklad 80%.

Vzorky Ecoflexu nevykazovaly po 151 dnech žádný výrazný rozklad. Z obrázku (Obr. 7) lze vidět, že všechny 3 vzorky měly velmi podobný průběh produkce plynu. Okolo 100 dne byl pozorovaný mírný nárůst vznikajících plynů, které poté kolísaly kolem jedné hodnoty. Složení bioplynu u octanu sodného bylo v poměru 3:1 ve prospěch CH_4 , u Ecoflexu 2:1. Po započtení anorganického uhlíku rozpuštěného uhlíku v kapalně fázi se % odstranění substrátu pohybovalo okolo 2%. Ecoflex lze tedy při těchto podmínkách považovat za nerozložitelný.

Forma materiálu neměla při těchto podmínkách testu žádný vliv na průběh degradace.

9.1.2 Testování biodegradability Ecoflexu v anaerobních podmínkách při 50°C

Cílem tohoto testu bylo sledování vlivu teploty na rozklad materiálu. V tomto testu byl zkoumaný materiál v prostředí anaerobního kalu při teplotě $50 \pm 2^\circ\text{C}$ bez kontinuálního míchání (míchání bylo provádělo obvykle 4x týdně ručně) po dobu 54 dní. Lahve byly uloženy ve tmě v termostatu.

Lahve obsahovaly 100 ml anaerobního kalu připraveného dle postupu 6.4.2 a testovaný materiál. V tomto testu přibyla k fóliím a prášku ještě jedna forma Ecoflexu v podobě tenkého povlaku na perlitu. Jelikož nebylo jasné, jak se bude perlit chovat k prostředí, byly nasazeny i slepé pokusy a octan sodný s perlitem, láhev obsahovala 1g perlitu. Referenční látkou byl dobře rozložitelný octan sodný. Plynná fáze v lahvi činila cca 200 ml.

Tab. 8. Charakteristika použitého kalu – vstupní hodnoty.

Parametr	Hodnota	Jednotka
Sušina	2,12	g.l ⁻¹
Ztráta žiháním	52,76	%
pH	7,09	-
Redox potenciál	-153	mV
TC	30,04	mg.l ⁻¹
IC	3,311	mg.l ⁻¹
DOC	26,72	mg.l ⁻¹

Z hodnot v tabulce (Tab. 8, 10.) můžeme vidět, že u tohoto testu koncentrace sušiny poklesla, a to téměř identicky jako v předešlém pokuse. Nejmenší pokles byl pozorován u slepého pokusu, následována lahví s octanem sodným a fóliemi. Z redox potenciálu je zřejmé, že až na jednu lahev (T11, která již od začátku testu vykazovala potlačení anaerobních podmínek, byl produkován pouze CO₂) byl zachován anaerobní pochod. Došlo k nárůstu pH hodnoty a to o něco více než v předešlém testu. Z původních 7,09 na průměrných 7,58. Zásadním pozorovaným kritériem byl rozpuštěný uhlík ve filtrátu kalu. Zde došlo u všech vzorků k zvýšení koncentrace organického uhlíku a poměrně rapidnímu nárůstu koncentrace uhlíku anorganického, z hodnoty 3,311 mg.l⁻¹ na hodnotu pohybující se okolo 100 mg.l⁻¹. U vzorků octanu sodného, jako dobře se rozkládající látky v anaerobním prostředí, se koncentrace rozpuštěného anorganického uhlíku pohybovala okolo 150 mg.l⁻¹. U lahví s perlitem byla koncentrace ještě vyšší, mohlo to být způsobeno zakotvením CO₂ v jeho pórech a následným vymýváním.

Tab. 9. Obsah testovacích lahví a navážky jednotlivých vzorků – vstup.

Látka / forma vzorku	Označení lahví	Navážka [mg]	TC [%]	Tc _{teor.} [mg]
Slepý pokus	S11	-	-	-
	S12	-		-
	S13	-		-
Slepý pokus s perlitem	S11p	-	-	-
	S12p	-		-
	S13p	-		-
Octan sodný	Oc1	66,37	29,26	19,42
	Oc2	66,06		19,33
Octan sodný s perlitem	Oc1p	68,04	29,26	19,91
	Oc2p	67,65		19,79
Ecoflex tenká fólie (100 – 150 μm)	Te1	154,57	62,54	96,67
	Te2	159,23		99,58
	Te3	150,45		94,09
Ecoflex tlustá fólie (150 – 300 μm)	T11	157,79	62,54	98,68
	T12	155,75		97,41
	T13	152,6		95,44
Ecoflex prášek (do 200 μm)	P1	64,63	62,54	40,42
	P2	63,84		39,93
	P3	62,40		39,02
Ecoflex tenký povlak na perlitu	PV1	100	62,54	62,54
	PV2	100		62,54
	PV3	100		62,54

Tab. 10. Sledované hodnoty po ukončení testu (54den).

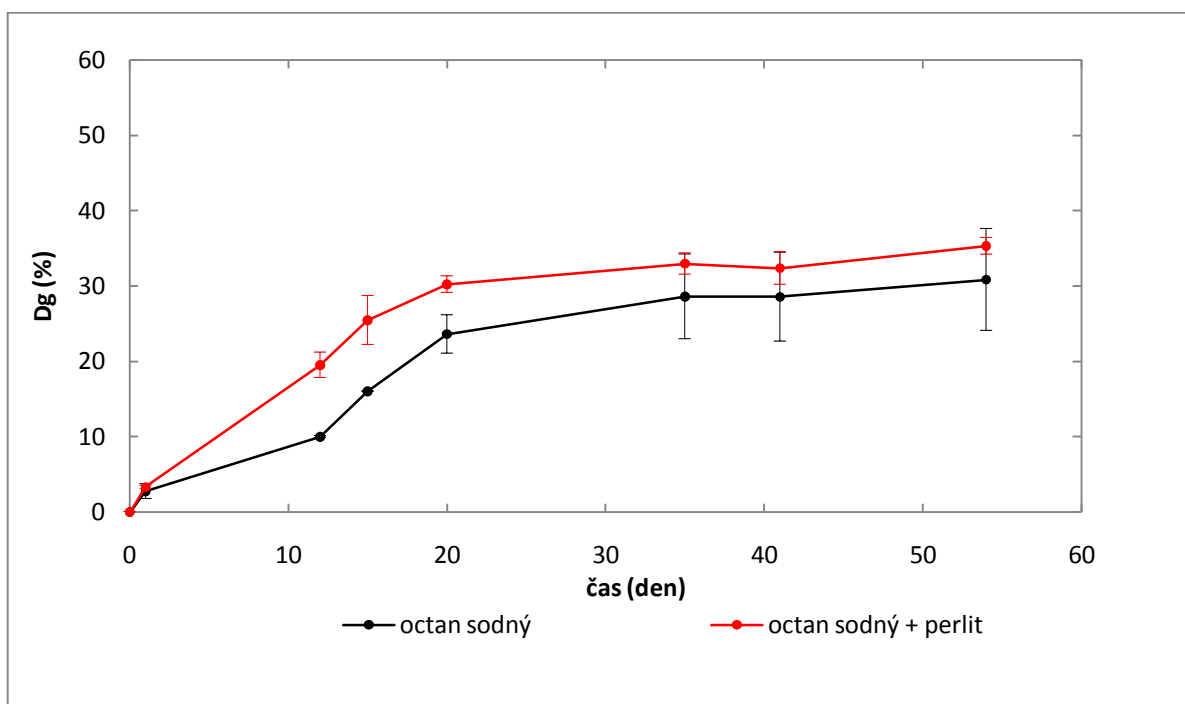
Označení lahví	Sušina [g.l ⁻¹]	pH [-]	Redox potenciál [mV]	TC [mg.l ⁻¹]	IC [mg.l ⁻¹]	DOC [mg.l ⁻¹]
SI1	1,76	7,63	-450	132,80	96,77	36,03
SI2		7,41	-459	153,94	87,38	66,56
SI3		7,46	-490	140,78	98,60	42,18
SI1p	-	7,62	-493	141,58	105,3	36,28
SI2p		-	-	-	-	-
SI3p		7,66	-440	120,86	88,66	32,20
Oc1	1,67	7,64	-473	199,60	148,22	51,38
Oc2		7,66	-583	218,60	153,44	65,16
Oc1p	-	7,64	-565	224,21	160,48	63,72
Oc2p		7,67	-494	237,44	175,24	62,16
Te1	1,36	7,51	-472	154,02	101,8	52,22
Te2		7,47	-501	149,18	98,24	50,94
Te3		7,48	-469	165,6	97,86	67,74
Tl1	1,43	7,50	77	-	-	-
Tl2		7,55	-409	167,64	104,46	63,18
Tl3		7,47	-513	150,04	99,74	50,30
P1	-	7,58	-442	153,82	101,78	52,04
P2		7,48	-462	146,56	97,64	48,92
P3		7,41	-450	145,22	101,6	43,62
PV1	-	7,48	-490	160,6	97,84	62,76
PV2		7,46	-470	160,14	100,18	59,96
PV3		7,45	-462	173,86	103,86	70,00

Pozn.: Testovací láhev SI2p byla v průběhu testu rozbita, tudíž nemohly být provedeny koncové analýzy

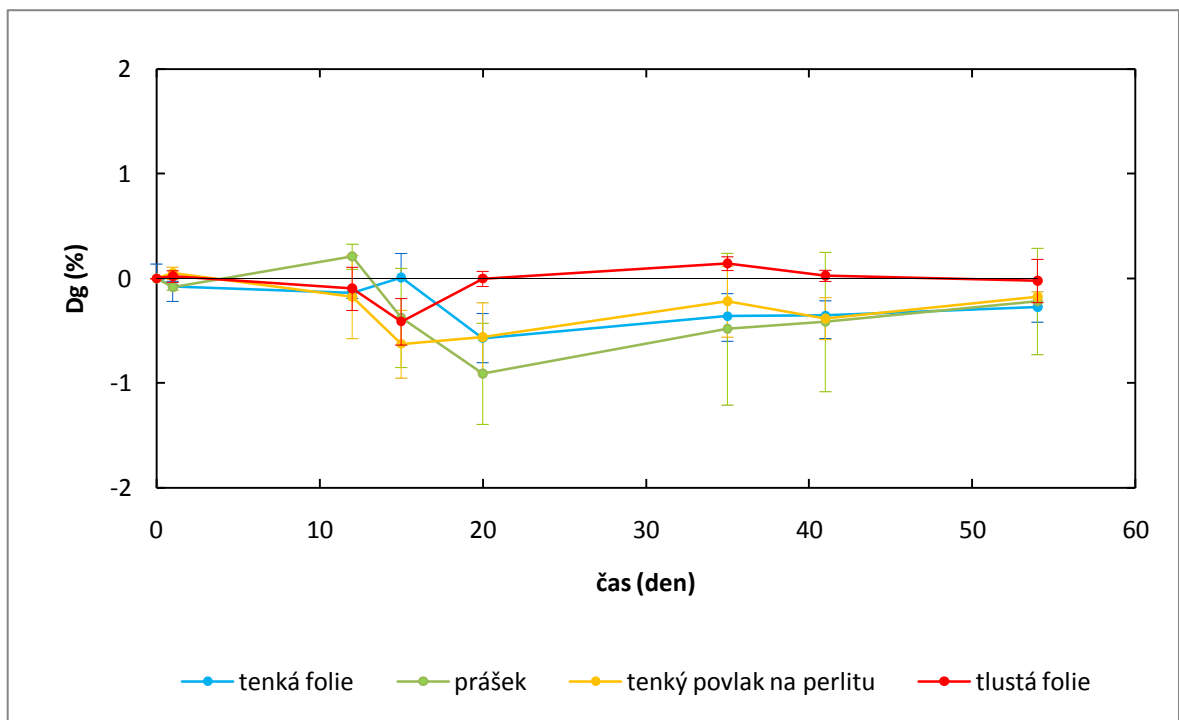
Testovací lahve Tl1 vykazovala od začátku potlačení anaerobních podmínek.

Tab. 11. Procento biodegradace testovaných vzorků z produkce bioplynu (D_g) a celkový rozklad (D_T).

Vzorek	$D_g \pm SD$ [%]	$D_T \pm SD$ [%]
Octan sodný	$30,84 \pm 5,86$	$60,11 \pm 8,18$
Octan sodný s perlitem	$35,31 \pm 2,43$	$73,62 \pm 4,94$
Ecoflex – tenká fólie (100 – 150 μm)	0	$0,52 \pm 0,18$
Ecoflex - tlustá fólie (150 – 300 μm)	0	$0,81 \pm 0,24$
Ecoflex - prášek (do 200 μm)	0	$1,13 \pm 0,48$
Ecoflex – tenký povlak na perlitu	0	$1,38 \pm 0,40$



Obr. 8. Graf závislosti odstranění octanu sodného (z produkce bioplynu) na čase



Obr. 9. Graf závislosti odstranění substrátu Ecoflex (z produkce bioplynu) na čase

Jako kontrolní látkou aktivity kalu byl použit octan sodný. Průběh degradace je znázorněn na Obr. 8. Oproti předchozímu pokusu došlo u octanu sodného k maximálnímu rozkladu podstatně později a to okolo 30 dne to mohlo být způsobeno tím, že byl použit kal udržovaný při 35°C a bez jakékoliv adaptace byl testován při teplotě 50°C. Substrát byl z hlediska produkce bioplynu rozložen z 30%. Zajímavá je okolnost, že láhve obsahující perlit vykazuje o něco vyšší odbourání octanu sodného. Po započtení anorganického uhlíku rozpuštěného v kapalně fázi činil rozklad 60%, u lahve s perlitem 70%.

Produkce bioplynu v lahvích s Ecoflexem odpovídala slepým pokusům. Složení bioplynu u octanu sodného bylo v poměru 2:1 ve prospěch CH₄, u Ecoflexu byl poměr opačný. Po zahrnutí anorganického uhlíku rozpuštěného v kapalně fázi přesto můžeme říci, že k velmi mírnému rozkladu došlo. U vzorků Ecoflexu jsou patrné malé rozdíly v odbourání. Je možné,

že na degradaci měl vliv specifický povrch vzorku. Fólie (forma s menším spec. povrchem) vykazuje menší rozklad než prášek či povlak.

Z hodnot vyplývá, že Ecoflex je za těchto podmínek prakticky nerozložitelný. Tento pokus nepotvrdil konstatování z literární rešerše [17], že vyšší teplota zvyšuje stupeň biorozkladu.

9.1.3 Testování biodegradability Ecoflexu za aerobních podmínek

V tomto testu byly testovány vzorky Ecoflexu (ve formě fólií, prášku a povlaku na perlitu) látky v prostředí aerobního při teplotě $25 \pm 2^\circ\text{C}$ s kontinuálním mícháním (100 ot. min^{-1}) po dobu 55 dní.

Testovací láhve (obsahu 100 ml) obsahovaly 100 ml aerobního kalu připraveného dle postupu 6.4.1 a testovaný materiál. Referenční látkou byl dobře rozložitelný benzoan sodný. Perlit byl dávkován v množství 6g. Plynná fáze v lahvi činila cca 500 ml.

Tab. 12. Charakteristika použitého kalu – vstupní hodnoty.

Parametr	Hodnota	Jednotka
Sušina	0,428	g.l^{-1}
Ztráta žiháním	39,32	%
pH	7,11	-
Redox potenciál	158,3	mV
TC	12,58	mg.l^{-1}
IC	2,874	mg.l^{-1}
DOC	9,706	mg.l^{-1}

Tab. 13. Obsah testovacích lahví a navážky jednotlivých vzorků.

Látka / forma vzorku	Označení lahví	Navážka [mg]	Tc [%]	Tc teor. [mg]
Slepý pokus	S11	-	-	-
	S12	-		-
	S13	-		-
Slepý pokus s perlitem	S11p	-	-	-
	S12p	-		-
	S13p	-		-
Benzoan sodný	Be1	58,74	58,28	34,23
	Be2	58,61		34,16
Benzoan sodný s perlitem	Be1p	58,81	58,28	34,27
	Be2p	59,20		34,50
Ecoflex tenká fólie (100 – 150 μm)	Te1	508,27	62,54	317,87
	Te2	505,32		316,03
	Te3	505,99		316,45
Ecoflex tlustá fólie (150 – 300 μm)	T11	500,91	62,54	313,27
	T12	500,51		313,02
	T13	502,54		314,29
Ecoflex prášek (do 200 μm)	P1	207,05	62,54	129,49
	P2	208,01		130,09
	P3	205,67		128,63
Ecoflex tenký povlak na perlitu	PV1	500	62,54	312,70
	PV2	500		312,70
	PV3	500		312,70

Tab. 14. Sledované hodnoty po ukončení testu (55den).

Označení lahví	Sušina [g.l ⁻¹]	pH [-]	Redox potenciál [mV]	TC [mg.l ⁻¹]	IC [mg.l ⁻¹]	DOC [mg.l ⁻¹]
SI1	0,432	6,15	209	9,716	1,199	8,517
SI2		6,23	223	11,46	1,133	10,33
SI3		6,25	231	11,61	1,182	10,42
SI1p	-	6,55	233	10,80	2,433	8,367
SI2p		6,54	241	10,19	2,674	7,516
SI3p		6,60	260	10,46	2,051	14,40
Be1	0,497	6,90	299	17,52	9,247	8,273
Be2		7,01	288	18,05	7,304	10,74
Be1p	-	7,11	303	25,70	18,70	7,000
Be2p		7,14	294	24,65	19,60	5,050
Te1	0,397	6,38	320	8,826	1,288	7,538
Te2		6,35	322	10,61	1,188	9,628
Te3		6,37	316	11,68	1,864	9,816
TI1	0,381	6,29	319	14,12	1,220	12,90
TI2		6,34	320	9,369	1,309	8,060
TI3		6,30	310	17,16	1,559	15,60
P1	-	6,40	309	17,92	4,532	13,38
P2		6,38	313	14,78	4,558	10,22
P3		6,41	305	13,19	2,524	10,66
PV1	-	6,53	306	22,41	15,69	6,720
PV2		6,57	295	17,33	10,31	7,020
PV3		6,58	301	13,69	6,642	7,048

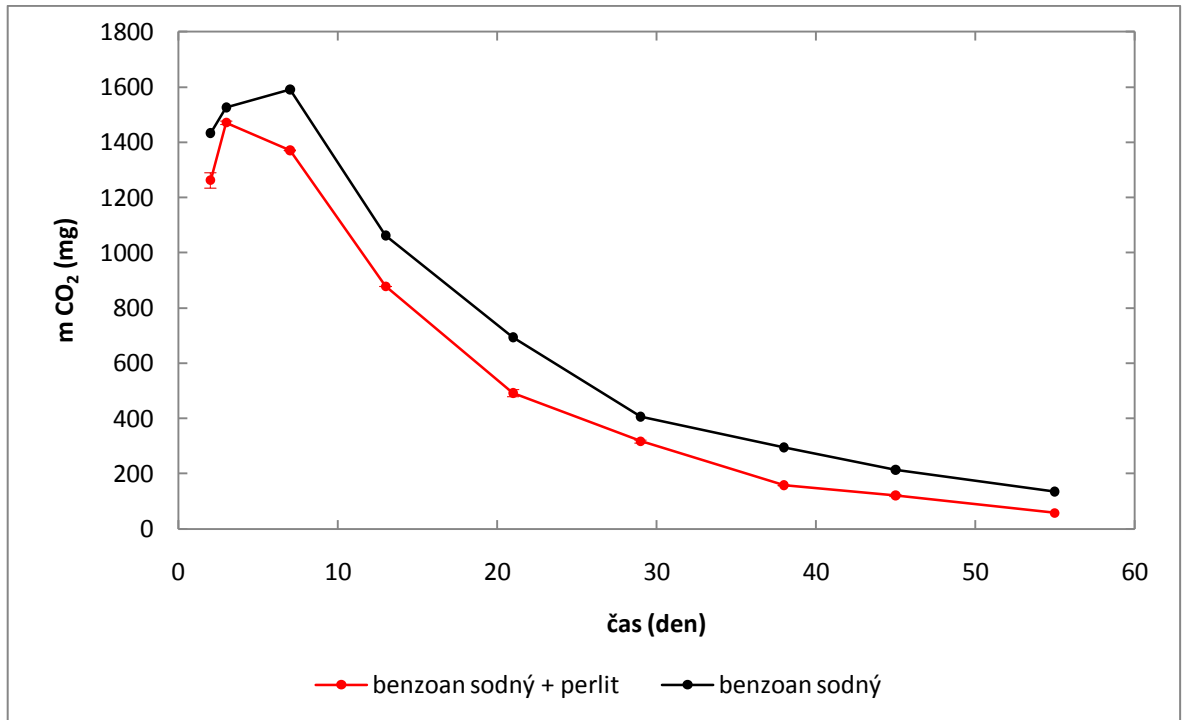
Pozn.: lahve Be2, Te2, TI2, P3, PV3 vykazovaly oproti paralelním odlišný (nižší) průběh nejspíše z nedokonalé těsnosti reakční soustavy. Výsledky nebyly použity.

U naměřených hodnot můžeme pozorovat zvýšení koncentrace sušiny u benzoanu sodného (z původní $0,428 \text{ g.l}^{-1}$ na $0,497 \text{ g.l}^{-1}$), snížení u testovaného materiálu Ecoflex (na $0,39 \text{ g.l}^{-1}$). Sušina slepého pokusu se téměř nezměnila. Dále lze vidět snížená hodnota pH u slepého pokusu bez perlitu o 1, u slepého pokusu s perlitem o 0,6 u vzorků Ecoflexu o 0,7 a hodnota u benzoanu sodného zůstala téměř nezměněna. Hodnoty veškerého organického uhlíku kolísají okolo původní hodnoty (9 mg.l^{-1}). Mírné snížení koncentrace rozpuštěného anorganického uhlíku lze pozorovat u lahví s minimálním odstraněním substrátu (fólie). Mírný nárůst byl pozorován u prášku a tenkého povlaku. Nejvyšších hodnot IC dosahoval benzoan sodný.

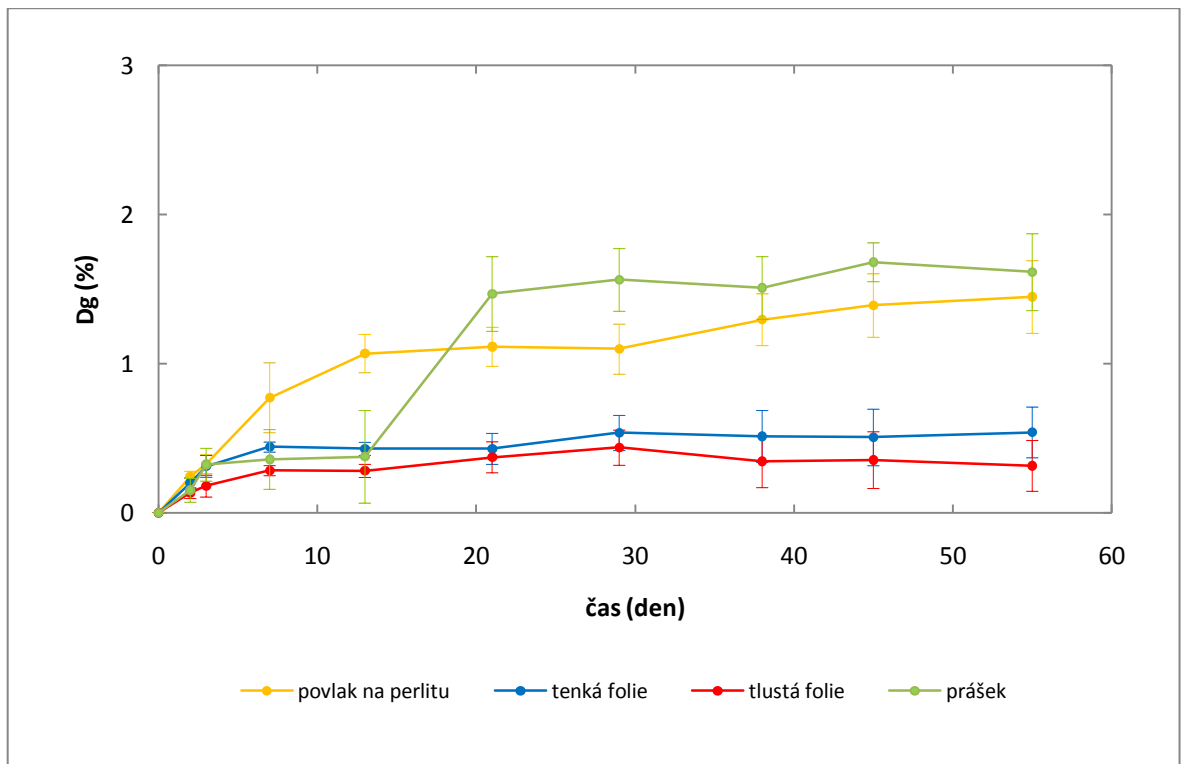
Tab. 15. Procento biodegradace testovaných vzorků z produkce bioplynu (D_g) a celkový rozklad (D_T).

Vzorek	$D_g \pm SD$ [%]	$D_T \pm SD$ [%]
Benzoan sodný	46,47 *	-
Benzoan sodný s perlitem	$42,68 \pm 0,32$	-
Ecoflex - tekutá folie (100 – 150 μm)	$0,54 \pm 0,24$	$0,55 \pm 0,24$
Ecoflex tlustá folie (150 – 300 μm)	$0,32 \pm 0,17$	$0,32 \pm 0,09$
Ecoflex - prášek (do 200μm)	$1,61 \pm 0,26$	$1,76 \pm 0,13$
Ecoflex - tenký povlak	$1,45 \pm 0,14$	$1,79 \pm 0,23$

* pokus byl prováděn 1x (druhá paralelní láhev vykazovala odlišný průběh, z výsledků byla vyloučena)



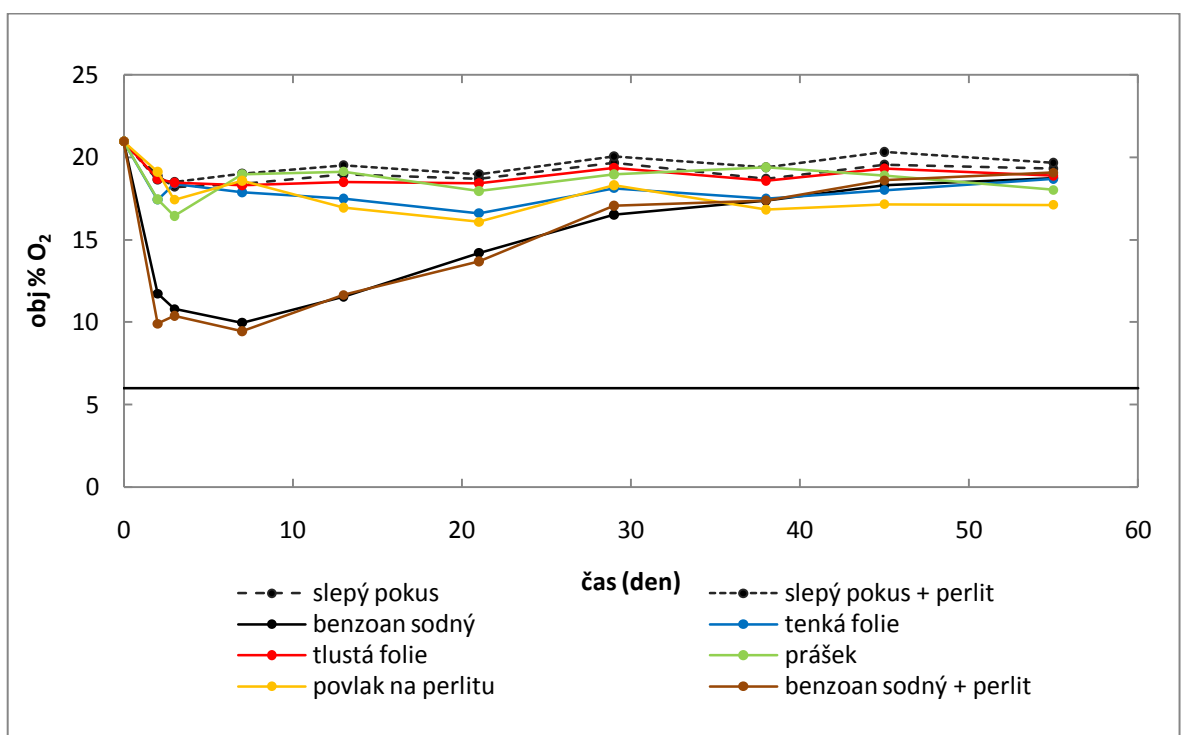
Obr. 10. Průběh koncentrace oxidu uhličitého během pokusu u benzoanu sodného.



Obr. 11. Graf závislosti odstranění substrátu Ecoflex (z produkce bioplynu) na čase.

V tomto pokuse je vidět možný vliv specifického povrchu vzorku na rozklad. Fólie vykazovaly menší % odbourání substrátu než formy s větším specifickým povrchem, kterými jsou prášek a tenký povlak na perlitu. Zajímavé je chování prášku, okolo 12-tého dne nastal mírný skokový nárůst produkce oxidu uhličitého. Z nízkých hodnot D_T lze usoudit, že ani při těchto podmínkách testu Ecoflex nevykazoval žádné významné odbourání (viz. Tab. 15)

Benzoan sodný (referenční látka) byl okolo 5 dne rozložen z cca 45 %, poté z nejasných důvodů začalo klesat množství CO_2 a narůstalo množství kyslíku v lahvi (viz Obr. 10 a 12).



Obr. 12. Aktuální koncentrace kyslíku v lahvi při měření.

Po celou dobu pokusu byla monitorována koncentrace kyslíku v lahvích a vzhledem ke skutečnosti, že neklesla pod 15 % u vzorků a pod 9 % u srovnávací látky (benzoan sodný) nebylo za celou dobu prováděno provzdušňování lahví. Současně také láhve neobsahovaly látku, která by sorbovala produkovaný oxid uhličitý např. KOH. Na obrázku (Obr. 12) je

vyznačena i hodnota 6-ti obj% kyslíku, která je hranicí, pod kterou nesmí obsah kyslíku v lahvi klesnout, aby byly zajištěny aerobní podmínky a nedošlo k zpomalení aktivity mikroorganismů. Koncentrace kyslíku v lahvi je úměrná % odstranění substrátu. Nejvyšší úbytek byl zaznamenán u nejlépe se rozkládající látky, kterou byl benzoan sodný.

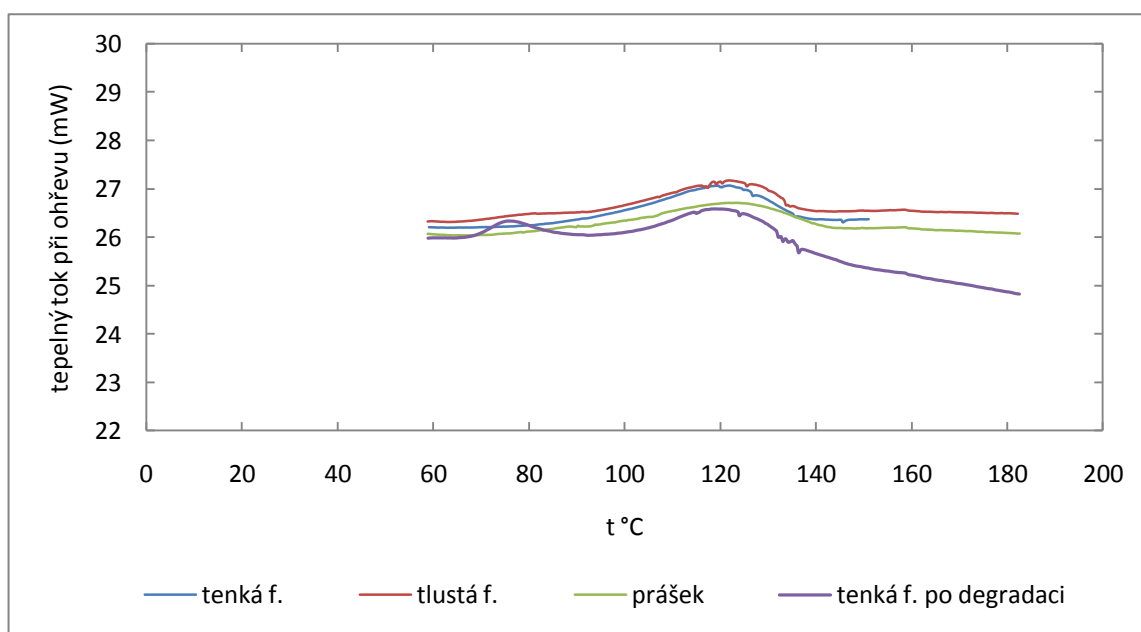
9.2 Mikroskopie

Veškeré formy Ecoflexu byly před a po provedení testu mikroskopovány optickým mikroskopem. Po degradaci nebyly pozorovány žádné změny.

9.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Touto metodou bylo provedeno stanovení krystalinity Ecoflexu. Je známo, že objem krystalické fáze může mít vliv na průběh biodegradace.

Na obrázku (Obr.13) je závislost tepelného toku na teplotě u vzorků tenké fólie, tlusté fólie a prášku před degradací a vzorek tenké fólie po degradaci z prvního pokusu (anaerobní degradace při 35°C).



Obr. 13. Graf závislosti tepelného toku na teplotě.

Tab. 16. Hodnoty z DSC.

	ΔH [J.g ⁻¹]	Tt [°]
Tenká fólie	12,738	119,090
Tlustá fólie	8,97	121,928
Prášek	8,448	123,608
Tenká folie po degradaci	12,107	121,452

Kde: ΔH - entalpie tání, Tt - teplota tání,

Z hodnot entalpie tání lze usoudit, že různé formy ecoflexu mají stejnou krystalinitu. Z nízké hodnoty entalpie tání vyplývá, že krystalinita je nízká. Polymer je z velké části amorfni.

Vzorek po degradaci nevykazuje žádnou velkou změnu v krystalinitě. Pík zobrazující se u vzorku po biodegradaci okolo 80°C je pravděpodobně odpařená voda. Vzorek nebyl dostatečně vysušen.

10 ZÁVĚR

V diplomové práci byla zkoumána biodegradace materiálu vyráběného pod názvem Ecoflex. Jedná se o ve vodě nerozpustný alifaticko-aromatický kopolyester, který je založen na kyselině tereftalové, adipové a 1,4 butandiolu. Uvedený materiál je rozložitelný v prostředí kompostu. V této práci byla studována jeho biodegradabilita ve vodném aerobním a anaerobním prostředí. Byly zkoumány 4 formy materiálu, fólie o dvou různých tloušťkách, prášek a tenký povlak, a to z důvodu vlivu jejich specifického povrchu na průběh rozkladu. Celkem byly provedeny 3 pokusy, kdy rozklad probíhal za různých podmínek. Prvním bylo testování materiálu v anaerobním vyhníle kalu z ČOV při 35°C, druhý pokus za anaerobních podmínek se lišil v teplotě, kdy místo mezofilních podmínek bylo pozorováno chování při termofilních podmínkách (50°C). U třetího pokusu byl použit aerobní aktivovaný kal z ČOV, pokus probíhal při 25°C. V průběhu testů byla monitorována plynná fáze (CO₂, CH₄ a O₂) plynovým chromatografem. Po ukončení testu bylo stanoveno množství CO₂ v kapalně fázi.

Tab. 17. Srovnání celkového procenta degradace různých forem vzorku při odlišných podmínkách.

Charakteristika prostředí	Typ vodného prostředí	Anaerobní	Anaerobní	Aerobní
	Teplota [°C]	35	50	25
	Doba kultivace[dny]	150	51	55
		D_T ± SD [%]		
Typ vzorku Ecoflex	Tenká fólie (100 – 150 μm)	1,96 ± 0,44	0,52 ± 0,18	0,55 ± 0,24
	Tlustá fólie (150 – 300 μm)	2,00 ± 0,24	0,81 ± 0,24	0,32 ± 0,09
	Prášek (do 200μm)	1,64 ± 0,21	1,13 ± 0,48	1,76 ± 0,13
	Tenký povlak	-	1,38 ± 0,40	1,79 ± 0,23

V žádném z uvedených testů Ecoflex nevykazoval významné odstranění substrátu. Nebyla překročena 2%ní hranice. U forem s větším specifickým povrchem (povlak, prášek) byla hodnota o něco vyšší než u fólií, ale jelikož se jednalo o nízké hodnoty, můžeme říci, že specifický povrch nemá na degradaci vliv. Hodnoty celkového procenta degradace jsou srovnány v tabulce (Tab. 17.).

Z naměřených hodnot vyplývá, že biodegradabilní plast Ecoflex se ve vodném aerobním a anaerobním prostředí prakticky nerozkládá.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SHAH, A. A., HASAN, F., HAMEED, A., AHMED, S. *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*. Biotechnology Advances 26 (2008).
- [2] KRZAN, A., HAMJINDA, S., MIESRTUS, S., CORTI, A., CHIELLINI, E. *Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics*. Polymer degradation and stability 91 (2006).
- [3] HOFFMANN, J., ŘEZNÍČKOVÁ, I., RŮŽIČKA, J. *Technologická cvičení z ochrany prostředí, část II*. Zlín, srpen 2000.
- [4] KUPEC, J. *Zpracování odpadních vod a kalů*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická ES, Zlín 2002.
- [5] DOHÁNYOS, M. a kolektiv. *Anaerobní čistírenské technologie*. NOEL s.r.o., Brno 2000.
- [6] DŘÍMAL, P., *Biodegradace polymerních průmyslových látek v půdním prostředí*. Disertační práce, Zlín 2007.
- [7] *Anaerobní čištění odpadních vod*. [on-line.]. [cit 2009.12.09]. Dostupné z www:
<http://water.fce.vutbr.cz/zamestnanci/hlavinek/download/cisteni_OV/prednasky/COV_11.pdf>.
- [8] FUNABASHI, M., NIMOMIYA, F., KUNIOKA, M. *Biodegradability Evaluation of Polymers by ISO 14855-2*. International journal of molecular science 10 (2009).
- [9] *Aktivovaný kal* [on-line.]. [cit 2010.01.12]. Dostupné z www:
<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es006/ebook.html?p=V007>.
- [10] *Anaerobní stabilizace čistírenských kalů*. [on-line.]. [cit 2009.12.18]. Dostupné z www: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu>>
- [11] BASTIOLI, C., *Handbook of Biodegradable Polymers*, Smithers Rapra Technology, 2005

- [12] KOLYBABA, M., TABIL, L.G, PANIGRAHI, S., CRERAR, W.J., POWELL, T., WNANG B., *Biodegradable Polymers: Past, present, Future*, University of Saskatchewan, Canada
- [13] KI, H.C., O. PARK, O.K, *Synthesis, characterization and biodegradability of the biodegradable aliphatic–aromatic random copolyesters*, Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology
- [14] Perspektivy biodegradabilních plastů. [on-line.]. [cit 2009.12.18]. Dostupné z www: <http://odpady.ihned.cz/1-10024740-13079170-E00000_detail-d0>
- [15] CHEN, Y., TAN, L., CHEN, L., YANG, Y., WANG, X. *Study on biodegradace aromati/aliphatic copolyesters*. Brazilian journal of chemical engineering 25 (2008).
- [16] MÜLLER, R.J., KLEEBERG, I., DECKWER, W.D. *Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents*. Journal of Biotechnology 86 (2001).
- [17] ABOU-ZEID, D-M, MÜLLER, R.J., DECKWER. W-D, *Biodegradation of Aliphatic homopolyesters and Aliphatic-Aromatic Copolyesters by Anaerobic Microorganisms*, Biomaclemocules, 2004.
- [18] MARTEN, E., MÜLLER, R.J., DECKWER W.D. *Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic aromatic copolyesters*. Polymer Degradation and Stability 88 (2005).
- [19] *Ecoflex*, [on-line.]. [cit 2009.11.24]. Dostupné z www: <www.plasticsportal.eu/ecoflex>
- [20] YAMOMOTO, M., WITT, U., SKUPIN G., BEIMBORN, G., MÜLLER, R.J., *Biodegradable aliphatic aromatic polyester „Ecoflex“*, BASF, Germany
- [21] *Biodegradable Polymers – Inspired by Nature: Ecoflex, Ecovio*. [on-line]. [cit. 21.11.2009]. Dostupný z www: <www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable_plastics/Ecoflex_Brochure.pdf>

- [22] WITT, U., EINING, T., YAMOMOTO, M., KLEEBERG, I., DECKWER, W-D., MÜLLER, R.J., *Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates*. Chemosphere 44 (2001)
- [23] WANG, Y., MO, W., YAO, H., WU, O., CHEN, J., CHEN, G., *Biodegradation studies of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)*, Polymer degradation and stability 85, 2004
- [24] HEERENKLAGEL, J., COLOMBO, F., STEGMANN, R., *Comparison of test systems for the determination of the biodegradability of organic materials under anaerobic conditions*, Department of Waste Management, Harburger

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ASTM	Americká společnost pro testování materiálů
BASF	Německá firma vyrábějící Ecoflex
BTA	Polymer složený z 1,4-butandiolu, kyseliny tereftalové a adipové
CH ₄	Metan
CO ₂	Oxid uhličitý
CEN	Evropský výbor pro normalizaci
ČOV	Čistírna odpadních vod
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
DIN	Evropská norma
IC	Anorganický uhlík
ISO	Mezinárodní organizace pro normy
JIS	Japonská normalizační firma
MESH	Charakteristická jednotka pro velikost zrn.
N ₂	Dusík
PBT	Polybutylentereftalát
PCB	Polychlorované bifenyly
pH	Záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů
PHB	Poly-3-hydroxybutyrátu
PHBHHx	Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyhexanát
SD	Směrodatná odchylka
TC	Celkový uhlík
TCD	Teplotně vodivostní detektor
TOC	Celkový organický uhlík

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr.1. Chemická struktura Ecoflexu [22].</i>	21
<i>Obr.2. Nalevo - elektronová mikroskopie Ecoflexu ve formě fólie zvětšená 1000x. Napravo - optická mikroskopie s fázovým kontrastem zvětšená 400x.</i>	33
<i>Obr.3. Elektronová mikroskopie Ecoflexu ve formě prášku, vlevo při zvětšení 1000x napravo při zvětšení 200x.</i>	33
<i>Obr.4. Vlevo elektronová mikroskopie Ecoflexu ve formě tenkého povlaku na perlitu zvětšeno 1000x. Vpravo čistý perlit 1000x zvětšen.</i>	34
<i>Obr.5. Testovací láhev.</i>	35
<i>Obr.6. Graf závislosti odstranění octanu sodného (z produkce bioplynu) na čase.</i>	46
<i>Obr.7. Graf závislosti odstranění substrátu Ecoflex (z produkce bioplynu) na čase.</i>	46
<i>Obr.8. Graf závislosti odstranění octanu sodného (z produkce bioplynu) na čase</i>	51
<i>Obr.9. Graf závislosti odstranění substrátu Ecoflex (z produkce bioplynu) na čase</i>	52
<i>Obr.10. Průběh koncentrace oxidu uhličitého během pokusu u benzoanu sodného.</i>	57
<i>Obr.11. Graf závislosti odstranění substrátu Ecoflex (z produkce bioplynu) na čase.</i>	57
<i>Obr.12. Aktuální koncentrace kyslíku v lahvi při měření.</i>	58
<i>Obr.13. Graf závislosti tepelného toku na teplotě.</i>	59

SEZNAM TABULEK

<i>Tab.1.Procentuální zastoupení jednotlivých složek v různých typech BTA polymerech [17].</i>	20
<i>Tab.2.Vlastnosti Ecoflexu [19-21].</i>	22
<i>Tab.3.Podmínky měření na plynovém chromatografu GC Agilent 7890.</i>	36
<i>Tab.4.Charakteristika použitého kalu – vstupní hodnoty.</i>	42
<i>Tab.5.Obsah testovacích lahví a navážky jednotlivých vzorků – vstup.</i>	43
<i>Tab.6.Sledované hodnoty po ukončení testu (po 151 dnech).</i>	44
<i>Tab.7.Procento biodegradace testovaných vzorků z produkce bioplynu (Dg) a celkový rozklad (D_T).</i>	45
<i>Tab.8.Charakteristika použitého kalu – vstupní hodnoty.</i>	48
<i>Tab.9.Obsah testovacích lahví a navážky jednotlivých vzorků – vstup.</i>	49
<i>Tab.10.Sledované hodnoty po ukončení testu (54den).</i>	50
<i>Tab.11.Procento biodegradace testovaných vzorků z produkce bioplynu (Dg) a celkový rozklad (D_T).</i>	51
<i>Tab.12.Charakteristika použitého kalu – vstupní hodnoty.</i>	53
<i>Tab.13.Obsah testovacích lahví a navážky jednotlivých vzorků.</i>	54
<i>Tab.14.Sledované hodnoty po ukončení testu (55den).</i>	55
<i>Tab.15.Procento biodegradace testovaných vzorků z produkce bioplynu (Dg) a celkový rozklad (D_T).</i>	56
<i>Tab.16. Hodnoty z DSC.</i>	60
<i>Tab.17.Srovnání celkového procenta degradace různých forem vzorku při odlišných podmínkách.</i>	61

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Sigla (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Název diplomové práce	Biodegradace alifaticko-aromatického kopolyesteru ve vodném prostředí
Autor diplomové práce	Bc. Marcela Gregovská
Vedoucí diplomové práce	Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D
Vysoká škola	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Adresa vysoké školy	nám. T.G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín
Fakulta (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Fakulta technologická, nám. T.G. Masaryka 275 , 762 72 Zlín
Katedra (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Rok obhájení DP	2010
Počet stran	68
Počet svazků	1
Vybavení (obrázky, tabulky...)	13 obrázků, 17 tabulek
Klíčová slova	Alifaticko-aromatický kopolyester, Ecoflex, Ananerobní biodegradace, aerobní biodegradace