



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

**Ing. Jitka HUBÁČKOVÁ**

**STUDIUM BIODEGRADACE NOVÝCH POLYMERNÍCH  
SMĚSÍ V ANAEROBNÍM VODNÉM PROSTŘEDÍ**

**Study of the Biodegradation of New Polymer Blends  
in an Aqueous Anaerobic Environment**

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

Program: P2808 Chemie a technologie materiálů  
Obor: 2808V006 Technologie makromolekulárních látek  
Školitel: Prof. Ing. Jan Kupec, CSc.

**Zlín, 2013**

**„PŘÍRODA DALA ČLOVĚKU ROZUM, ABY SE JÍ BRÁNIL, A SRDCE, ABY SE JÍ NEUBRÁNIL.“**

**CAMPRISTON JEAN GALBERT DE**

Touto cestou bych chtěla poděkovat mému školitelovi prof. Ing. Janu Kupcovi, CSc. za konzultace, odborné vedení, trpělivost a čas, který mi věnoval.

Nemalé poděkování patří Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za cenné rady, připomínky a podporu během doktorského studia. Dále bych chtěla poděkovat pracovníkům Ústavu inženýrství polymerů za možnost využití některých metodik a pomoc při jejich vyhodnocení.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala svým rodičům, sestře Zuzce a její rodině, a všem blízkým přátelům za jejich pomoc a trvalou morální podporu, bez které bych nedokázala zdárně dokončit studium.

## ABSTRAKT

Tato disertační práce byla zaměřena na hodnocení nových polymerních směsí na bázi poly- $\epsilon$ -kaprolaktonu (PCL), kyseliny poly- $\beta$ -hydroxy máselné (PHB), poly (vinyl) alkoholu (PVA) a rozdílných typů polysacharidů a změkčovadel, které byly vyrobeny na dvoušňkovém vytlačovacím zařízení LABtech za podmínek simulujících průmyslovou výrobu plastů. Vzhledem ke skutečnosti, že se většina publikovaných prací zaměřuje na hodnocení biorozložitelnosti materiálů v aerobním prostředí, byla podstatná část této studie věnována posouzení anaerobní biologické rozložitelnosti nových směsí v prostředí anaerobního kalu za mezofilních podmínek.

Pro hodnocení anaerobního rozkladu výše uvedených polymerních materiálů byla využita plynově chromatografická analýza vyprodukovaného  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  a měření změn hmotnostních úbytků jednotlivých vzorků. Testy byly rozšířeny o studie změn mechanických, tepelných a morfologických vlastností směsí. Na základě výsledků měření těchto vlastností a rozložitelnosti polymerních směsí lze konstatovat, že nejvhodnější vzorek pro praktické využití je směs o složení 61,8 hm. % PVA, 21 hm. % xanthanu a 17,4 hm. % glycerolu. V další části práce byl u vzorků na bázi PCL a škrobů posuzován vliv typu škrobu, jeho zrnitosti a plastifikace na mechanické vlastnosti a rozložitelnost vzorků při použití anaerobního kalu za mezofilních podmínek. Nejvhodnějším plnivem pro polymerní směsi s PCL se ukázal být škrob z geneticky upravené kukuřice označený Waxy. Bylo prokázáno, že forma a velikost škrobových zrn měly významný vliv na mechanické vlastnosti a biologický rozklad polymerních směsí PCL se škrobem nebo škrobem plastifikovaným glycerolem v anaerobním vodném prostředí. Z výsledků získaných v předložené práci je možné konstatovat, že nové polymerní směsi z praktického hlediska poskytují vyhovující mechanické vlastnosti pro obalové materiály, které pak mohou být použity např. jako mulčovací fólie, jednorázové nádoby, nákupní tašky a sáčky.

Klíčová slova: poly- $\epsilon$ -kaprolakton (PCL), poly- $\beta$ -hydroxy máselná kyselina (PHB), poly (vinyl) alkohol (PVA), škrob, anaerobní rozklad

## ABSTRACT

This Ph.D. thesis is focused on the evaluation of new polymer blends based on poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL), poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB), polyvinyl alcohol (PVA) and different types of polysaccharides and plasticizers, which had been made using a LABtech twin-screw extruder under conditions simulating industrial production. Due to the fact that most of the titles published so far are focused on assessing the biodegradability of materials in an aerobic environment, the major part of this study deals with assessing the anaerobic biodegradability of the new polymer blends using an anaerobic sludge under mesophilic conditions.

To evaluate the anaerobic biodegradation of new polymeric materials, gas chromatographic analysis of produced  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  and measurements of the weight loss of individual samples were used. The experiments were extended by studies focused on the mechanical, thermal and morphological properties of the blends and their changes. Based on the measured properties and the biodegradability of the polymer blends, it can be concluded that the most appropriate sample for practical usage is a mixture of 61.8 wt. % PVA, 21 wt. % Xanthan and 17.4 wt. % Glycerol. The following section of the thesis was focused on assessing samples based on PCL and starch. Namely, the influence of the starch type, its grain size and plasticization on the mechanical properties and biodegradability of the samples in the anaerobic sludge under mesophilic conditions was assessed. Starch obtained from genetically modified maize branded Waxy proved to be the best filler for polymer blends with PCL. It has been confirmed that the type and size of starch grains had a significant influence on the mechanical properties and biodegradation of PCL polymer blends with starch or starch-plasticized glycerol in an aqueous anaerobic environment. Based on the outcomes obtained within this work, it can be stated that the new polymer blends provide satisfactory mechanical properties applicable to a range of packaging materials. Their practical applications include mulching films, single-use cutlery, shopping and plastic bags, etc.

**Keywords:** poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL), poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB), polyvinyl alcohol (PVA), starch, aqueous anaerobic environment, biodegradation

**OBSAH**

<b>1</b>	<b>SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY .....</b>	<b>13</b>
1.1	BIODEGRADACE POLYMERŮ .....	14
1.2	ANAEROBNÍ ROZKLAD .....	14
1.2.1	Faktory ovlivňující biologickou rozložitelnost substrátu v anaerobním prostředí .....	15
1.2.2	Způsoby monitorování anaerobního rozkladu organických látek ve vodném prostředí .....	18
1.2.3	Posouzení míry biorozložitelnosti ve vodě nerozpustných materiálů .....	19
1.3	BIODEGRADABILNÍ POLYMERY .....	22
1.3.1	Poly(vinyl)alkohol (PVA) .....	22
1.3.2	Poly-ε-kaprolakton (PCL) .....	24
1.3.3	Poly-β-hydroxy máselná kyselina (PHB) .....	27
1.4	MOŽNOSTI ZLEPŠENÍ ROZLOŽITELNOSTI SYNTETICKÝCH POLYMERŮ PVA A PCL V ANAEROBNÍM PROSTŘEDÍ .....	28
1.4.1	Polysacharidy .....	28
1.4.2	Polymerní směsi na bázi PCL, PHB a PVA a jejich rozložitelnost za anaerobních podmínek .....	30
<b>2</b>	<b>CÍLE PRÁCE .....</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>34</b>
3.1.1	Testované materiály .....	34
3.1.2	Základní látky .....	34
3.1.3	Polymerní směsi .....	35
3.1.4	Srovnávací látky .....	40
3.2	HODNOCENÍ BIOROZLOŽITELNOSTI LÁTEK V PROSTŘEDÍ ANAEROBNÍHO KALU ZA MEZOFILNÍCH PODMÍNEK .....	40
3.2.1	Příprava minerálního média .....	40
3.2.2	Příprava biologického materiálu .....	41
3.3	METODY STANOVENÍ .....	41
3.3.1	Stanovení sušiny anaerobního inokula .....	41
3.3.2	Stanovení celkového uhlíku .....	41
3.3.3	Měření pH .....	42
3.3.4	Stanovení anaerobní biorozložitelnosti .....	42
3.3.5	Hodnocení anaerobní biorozložitelnosti z hlediska produkce CH <sub>4</sub> a CO <sub>2</sub> .....	42
3.3.6	Hodnocení anaerobní biorozložitelnosti z hlediska hmotnostních úbytků zkušebních tělísek .....	44
3.3.7	Měření mechanicko – fyzikálních vlastností zkušebních tělísek .....	44
3.3.8	Studie morfologických změn zkušebních tělísek .....	45
3.3.9	Měření tepelných vlastností zkušebních tělísek .....	45
3.3.10	Stanovení teoretického rozkladu polymerních směsí D <sub>TEOR</sub> .....	45
3.4	ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT .....	46
3.5	POUŽITÉ PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ .....	49
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>50</b>

4.1	HODNOCENÍ BIOROZLOŽITELNOSTI LÁTEK V PROSTŘEDÍ ANAEROBNÍHO KALU ZA MEZOFILNÍCH PODMÍNEK.....	50
4.2	ANAEROBNÍ BIOROZLOŽITELNOST POLYMERNÍCH SMĚSÍ NA BÁZI PVA, XANTHANU (GELLANU) A GLYCEROLU .....	54
4.3	ANAEROBNÍ BIOROZLOŽITELNOST POLYMERNÍCH SMĚSÍ NA BÁZI PCL, PVA, ŠKROBU MERITENA A GLYCEROLU .....	58
4.4	ANAEROBNÍ BIOROZLOŽITELNOST POLYMERNÍCH SMĚSÍ NA BÁZI PCL, PHB, T-BUTYLPERBENZOÁTU, TRIALLYLCYANURÁTU A TRIACETINU .....	62
4.5	ANAEROBNÍ BIOROZLOŽITELNOST POLYMERNÍCH SMĚSÍ NA BÁZI PCL, PHB A TRIACETINU .....	64
4.6	ANAEROBNÍ BIOROZLOŽITELNOST POLYMERNÍCH SMĚSÍ PCL S RŮZNÝMI TYPY ŠKROBŮ .....	69
4.7	ANAEROBNÍ BIOROZLOŽITELNOST POLYMERNÍCH SMĚSÍ NA BÁZI PCL S RŮZNÝMI TYPY ŠKROBŮ A GLYCEROLEM.....	71
4.7.1	Vliv různých typů škrobů a jejich plastifikace u směsí s PCL z hlediska posouzení změn jejich mechanických, tepelných a morfologických vlastností způsobených anaerobním rozkladem .....	73
<b>5</b>	<b>PŘÍNOS PRO VĚDU A VÝZKUM.....</b>	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>86</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>89</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM AKTIVIT A PUBLIKACÍ.....</b>	<b>95</b>
<b>9</b>	<b>CURRICULUM VITAE .....</b>	<b>97</b>

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka I: Srovnání mechanických, fyzikálních vlastností nízkohustotního polyethylenu (LDPE), polypropylenu (PP), poly- $\beta$ -hydroxy máselné kyseliny (PHB), PCL a PVA [22].....	22
Tabulka II Základní charakteristiky škrobů použitých v polymerních směsí s PCL (příp. PVA) .....	35
Tabulka III: Složení a základní charakteristiky polymerních směsí PVA s xathanem nebo gellanem plastifikovaným glycerolem. ....	36
Tabulka IV: Složení polymerních směsí PVA, PCL a škrobu Meritena a glycerolu a jejich základní charakteristiky.....	37
Tabulka V: Složení a základní charakteristiky polymerních směsí PHB s PCL a dalšími pomocnými látkami.....	37
Tabulka VI: Složení a základní charakteristiky polymerních směsí PHB, PCL s triacetinem.....	38
Tabulka VII: Složení a základní charakteristiky polymerních směsí PCL s různými typy škrobů.....	39
Tabulka VIII: Složení a základní charakteristiky polymerních směsí PCL s různými typy škrobů plastifikovaných glycerolem .....	40
Tabulka IX: Parametry při analýze plynů na plynovém chromatografu Agilent GC 7890A a CHROM5 .....	43
Tabulka X: Charakteristiky základních látek celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D, rozkladu vyhodnoceného na základě vyprodukovaného bioplynu D <sub>g</sub> , délky experimentu, sušiny (sušina <sub>poč</sub> ) a pH (pH <sub>poč</sub> ) stanovené na začátku experimentu .....	51
Tabulka XI: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu D <sub>g</sub> , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D a teoretického rozkladu směsí D <sub>TEOR</sub> .....	57
Tabulka XII: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu D <sub>g</sub> , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D a teoretického rozkladu směsí D <sub>TEOR</sub> .....	59

Tabulka XIII: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu $D_g$ , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D a teoretického rozkladu směsí $D_{TEOR}$ .....	63
Tabulka XIV: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu $D_g$ , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D, teoretického rozkladu směsí $D_{TEOR}$ a hmotnostních úbytků zkušebních tělísek způsobených rozkladem $\Delta W$ .....	65
Tabulka XV: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu $D_g$ , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D, teoretického rozkladu směsí $D_{TEOR}$ a hmotnostních úbytků zkušebních tělísek způsobených rozkladem $\Delta W$ .....	70
Tabulka XVI: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu $D_g$ , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D, teoretického rozkladu směsí $D_{TEOR}$ a hmotnostních úbytků zkušebních tělísek způsobených rozkladem $\Delta W$ .....	72



**SEZNAM ILUSTRACÍ**

Obr. 1 Průběh anaerobního rozkladu PCL a PHB při teplotě 30 °C [34].....	25
Obr. 2 Průběh anaerobního rozkladu PCL a PHB při teplotě 50 °C [34].....	26
Obr. 3 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu pro základní látky .....	51
Obr. 4 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu pro základní látky .....	53
Obr. 5 Srovnání hodnot pevnosti v tahu při přetržení polymerních směsí .....	54
Obr. 6 Srovnání hodnot poměrného prodloužení při přetržení polymerních směsí .....	55
Obr. 7 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu směsí PVA s gellanem a glycerolem .....	56
Obr. 8 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu směsí PVA s xanthanem a glycerolem.....	56
Obr. 9 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu směsí PVA, PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem .....	58
Obr. 10 Srovnání hodnot pevnosti v tahu při přetržení polymerních směsí a čistých komponent.....	60
Obr. 11 Srovnání hodnot poměrného prodloužení při přetržení polymerních směsí a čistých komponent .....	60
Obr. 12 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu směsí PCL s PHB .....	62
Obr. 13 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu směsí PCL, PHB s triacetinem (zkušební tělíska).....	64
Obr. 14 Srovnání hodnot pevnosti v tahu při přetržení polymerních směsí a čistých komponent.....	66
Obr. 15 Srovnání hodnot poměrného prodloužení při přetržení polymerních směsí a čistých komponent .....	66
Obr. 16 TGA křivky polymerních směsí PCL, PHB s triacetinem a samotného PCL a PHB.....	68
Obr. 17 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu směsí PCL se škroby (zkušební tělíska) .....	69
Obr. 18 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu směsí PCL se škroby plastifikovanými glycerolem (zkušební tělíska) .....	71
Obr. 19 Srovnání hodnot pevnosti v tahu při přetržení polymerních směsí a čistých komponent (zkušební tělíska) .....	74

Obr. 20 Srovnání hodnot poměrného prodloužení při přetržení polymerních směsí a čistých komponent (zkušební tělíska) .....	74
Obr. 21 DSC diagram samotného PCL a škrobu Meritena, směsi PCL se škrobem Meritena .....	76
Obr. 22 TGA křivky samotného vzorku PCL a škrobu Meritena, směsi PCL se škrobem Meritena před a po anaerobním rozkladu.....	77
Obr. 23 TGA křivky samotného vzorku PCL a škrobu Meritena, směsi PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem před a po anaerobním rozkladu.....	78
Obr. 24 TGA křivky samotného vzorku PCL a škrobu Gel Instant, směsi PCL se škrobem Gel Instant před a po anaerobním rozkladu.....	79
Obr. 25 TGA křivky samotného vzorku PCL a škrobu Gel Instant, směsi PCL se škrobem Gel Instant plastifikovaným glycerolem před a po anaerobním rozkladu.....	80
Obr. 26 SEM snímky lomových ploch polymerních směsí PCL se škrobem Meritena a) před a b) po anaerobním rozkladu; PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem c) před a d) po anaerobním rozkladu.....	81
Obr. 27 SEM snímky lomových ploch polymerních směsí PCL se škrobem Gel Instant e) před a f) po anaerobním rozkladu; PCL se škrobem Gel Instant plastifikovaným glycerolem g) před a h) po anaerobním rozkladu .....	82

**SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ**

<b>Zkratka</b>	<b>Název</b>
PVA	Poly (vinyl) alkohol
PCL	Poly – $\epsilon$ - kaprolakton
PHB	Poly- $\beta$ -hydroxy máselná kyselina
PHBV	Poly (3-hydroxybutyrát-co-20 mol. % hydroxyvalerát)
PVAc	Poly (vinyl) acetát
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
PLA	Kyselina polymléčná
S-M	Škrob Meritena 100
S-W	Škrob Waxy
S-GI	Škrob Gel Instant
S-A	Škrob z rostliny Amaranth
Ge	Gellan
X	Xanthan
TAC	Triallylcyanurát
t-BPB	t-butylperbenzoát
G	Glycerol
TPS	Termoplastický polysacharid (škrob)
CHSK (COD)	Chemická spotřeba kyslíku
TOC	Celkový organický uhlík
TC	Celkový uhlík
IC	Celkový anorganický uhlík
DOC	Rozpuštěný organický uhlík
DIC	Rozpuštěný anorganický uhlík
$M_w$	Hmotnostně průměrná molární hmotnost
$M_n$	Číselně průměrná molární hmotnost

---

$T_m$	Teplota tání
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$\sigma_b$	Pevnost v tahu při přetržení
$\varepsilon_b$	Poměrné prodloužení při přetržení
BMP	Stanovení biochemického potenciálu methanu
D	Celkový anaerobní rozklad s ohledem na rozpuštěný $CO_2$ v kapalně fázi
$D_g$	Anaerobní rozklad dle produkce bioplynu
$D_{TEOR}$	Teoretický anaerobní rozklad
$\Delta W$	Hmotnostní úbytky
kD	KiloDalton – atomová hmotnostní jednotka
SD	Směrodatná odchylka
ABR	Anaerobní přepážkový reaktor
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
FE-SEM	Vysokorozlišovací řádkovací skenovací elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
GC	Plynová chromatografie
MODA-B	Mikrobiálně oxidační degradační analyzátor typu B
ASTM	Americká společnost pro testování materiálů
ISO	Mezinárodní organizace pro standardizaci
ČSN	Český normalizační institut
STN	Slovenský ústav technickej normalizácie
UTB	Univerzita Tomáše Bati
ÚIOŽP	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí na FT UTB
STU	Slovenská technická univerzita

## 1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V současnosti česká národní legislativa odpadového hospodářství rozlišuje několik způsobů nakládání s odpady. V roce 2011 bylo nakládáno celkově s 30,5 mil. tun odpadu, z toho 37 % bylo materiálově využito na recyklaci či regeneraci, nebo využito energeticky (jako palivo nebo způsobem jiným k výrobě energie), 16 % odpadů bylo uloženo na skládky, v malé míře (0,2 %) bylo spáleno a se 43 % odpadů bylo nakládáno ostatními způsoby. Podíl komunálního odpadu činil 14 % (3,4 mil. tun) z celkové produkce všech odpadů, přičemž přibližně dvě třetiny jeho množství skončilo na skládkách. Za posledních deset let byl zaznamenán trojnásobný nárůst množství vytríděného odpadu na sklo, plasty, papír a kovy [1]. Ačkoli by navýšení procenta recyklování či spálení komunálního odpadu vedlo k nižšímu využívání skládek odpadů jako konečného úložiště, přináší to řadu úskalí. Většina použitého materiálu nacházející se v komunálním odpadu, může být recyklována, to však vyžaduje jejich správné třídění už při jeho vzniku. Spalováním odpadů dochází ke ztrátě mnoha hodnotných surovin. Prevenci vzniku odpadů (tzv. čistší produkce) by měla být věnována dostatečná pozornost.

Tradiční polymery běžně používané v obalovém průmyslu (např. polyethylen, polypropylen, polystyren aj.) se vyznačují velmi dobrými mechanickými a chemickými vlastnostmi, výhodnou cenou, i dobrou zpracovatelností. Jejich zásadní nevýhodou je fakt, že se vyrábí z neobnovitelných surovin a jsou rezistentní vůči biologickému prostředí. Vzhledem k rostoucí spotřebě plastů je možnou alternativou vývoj více environmentálně přijatelných produktů, což jsou biodegradabilní polymery. Uplatnění biodegradabilních polymerů je v obalovém průmyslu, zemědělství a také v lékařství, kdy se vedle mechanických vlastností hodnotí i biologická rozložitelnost v aerobním prostředí. Pro komplexní posouzení rozložitelnosti těchto materiálů je nutné znát i jejich chování v anaerobních prostředích. Tyto materiály se mohou dostat do splaškových vod, kde pak setrvávají ve vyhnívacích nádržích a septických. Velké objemy nevyužitého plastového materiálu skončí na skládkách, kde převládají pochody anaerobního charakteru. Nepřímým dopadem odhazování odpadků do přírody je například jejich kumulace ve vodních systémech a následné ukládání v říčních sedimentech. Předložená disertační práce se proto zabývala hodnocením nových biodegradabilních polymerních směsí z hlediska biologické rozložitelnosti v anaerobním vodním prostředí a jejich mechanickými vlastnostmi.

## 1.1 Biodegradace polymerů

Biodegradace polymerů je komplexní přírodní proces, při kterém jsou polymery rozkládány enzymy živých organismů. Při tom procesu se uplatňují nejrůznější druhy plísní, hub, bakterií a dalších mikroorganismů. V přírodě ve větší míře probíhá biologický rozklad organických látek za aerobních podmínek, v kompostu, ve vodě, půdě, příp. čistírenských kalech. Neméně významné jsou i rozkladné pochody látek za podmínek bez přístupu kyslíku, které se nacházejí v prostředích skládek odpadů, ve vyhnívacích nádržích a vodních sedimentech (říční, mořské).

Rozlišují se následující skupiny biologické rozložitelnosti polymerů:

- částečný biologický rozklad polymeru – změna chemické struktury, kdy dojde ke ztrátě specifických vlastností polymeru
- konečný biologický rozklad polymeru – celková mineralizace a asimilace, kdy polymer je zcela rozložen působením mikroorganismů za vzniku oxidu uhličitého (za aerobních podmínek) nebo methanu (za anaerobních podmínek), vody, minerálních solí a biomasy

## 1.2 Anaerobní rozklad

Anaerobní rozklad lze popsat následujícím schématem [2]:



V praxi anaerobní vyhnívání (fermentace, methanizace) přináší celou řadu výhod. Vzniká biomasa a bioplyn s obsahem zejména methanu (60 - 80 %) a oxidu uhličitého (20 - 40 %) a dalších plynů (např. sulfan, vodík, dusík) včetně nerozložené, ale stabilizované hmoty. Důležitým hlediskem je i hodnota oxidačně – redukčního potenciálu, která se pohybuje v záporných hodnotách (> 50 mV). Konečným akceptorem elektronů je vlastní organická látka (část molekul se oxiduje, část se redukuje). Z hlediska převodu hmoty a energie ze substrátu do produktů je možné vycházet z teoretického výpočtu pro oxid uhličitý a methan vyprodukovaného během tohoto procesu podle rovnice Buswella [3]:

$$C_n H_a O_b + (n - a/4 - b/2) * H_2O \rightarrow (n/2 + a/8 - b/4) * CH_4 + (n/2 - a/8 + b/4) * CO_2 \quad /2/$$

Velmi důležitou roli zde hraje koordinovaná spolupráce anaerobních mikroorganismů, kdy všechny dílčí kroky (hydrolýza, acidogeneze, acetogeneze, methanogeneze) musí být v rovnováze v celém systému [4]. Pro anaerobní mikroorganismy je typický pomalý metabolismus, tomu odpovídá i nižší růstová rychlost biomasy [5]

*Hydrolytické a fermentační mikroorganismy* rozkládají makromolekulární organické látky (polysacharidy, bílkoviny, tuky) na nízkomolekulární látky (kyselina octová, vodík, oxid uhličitý) hydrolýzou, respektive acidogenezí. Rozhodující krokem pro anaerobní rozklad polymerů je hydrolytické štěpení fermentačními bakteriemi [4].

Druhou skupinou jsou *acetogenní bakterie*, které fermentují organické kyseliny (máslaná, propionová) při velmi nízké koncentraci vodíku především na kyselinu octovou, vodík, a oxid uhličitý (acetogeneze) [4]. Naopak při vyšší koncentraci vodíku vznikají např. kyselina mléčná či kyselina valerová.

*Methanogenní mikroorganismy* vytvářejí methan z vodíku, čímž dochází k jeho snižování v systému, nebo oxidu uhličitého nebo z dalších látek jako např. methanol, kyselina mravenčí, kyselina octová [4].

Zastoupení jednotlivých skupin je závislé na typu anaerobního prostředí. Například na skládkách odpadů jsou zcela anoxické podmínky, kde jsou přítomná komplexní mikrobiální společenstva obsahující mimo fermentačních a methanogenních mikroorganismů i sulfát redukující bakterie [6].

### **1.2.1 Faktory ovlivňující biologickou rozložitelnost substrátu v anaerobním prostředí**

Průběh, rychlost a stupeň biologického rozkladu substrátu je ovlivňován řadou faktorů. Vedle podmínek anaerobního prostředí jsou vlastnosti a struktura látek i polymerů (včetně molekulové hmotnosti) významným činitelem ovlivňujícím stupeň biologického rozkladu.

#### **Vliv teploty**

Rychlost reakčních procesů v celém systému se mění s teplotou, protože v daných teplotních mezích je různé zastoupení jednotlivých druhů mikroorganismů. Obecně je pro udržení stability procesu nutné zabezpečit konstantní teplotu. Změny teploty jsou tím

nebezpečnější, čím je proces zatíženější, tj. čím je kratší doba zdržení a menší koncentrace biomasy v reaktoru [7].

Podle teplotních podmínek se anaerobní pochody dělí na:

- kryofilní, kdy proces probíhá velmi pomalu a prakticky se zastaví při teplotě  $< 6\text{ }^{\circ}\text{C}$
- psychofilní, tj. vyhívání bez vnějšího ohřevu po dobu 2-3 měsíců v rozmezí teplot  $7 - 27\text{ }^{\circ}\text{C}$
- mezofilní ( $27 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), které probíhají za nutné dodávky tepla během 20 - 30 dnů
- termofilní, ty probíhají při teplotě  $45 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  za intenzivního ohřevu v několika dnech [8].

K hlubšímu rozkladu substrátu dochází při termofilních podmínkách, což způsobuje vyšší produkci bioplynu, snížení množství stabilizovaného kalu a dosažení vyššího stupně hygienizace kalu. Jako nevýhody termofilních procesů se někdy uvádějí náklady spojené s ohřevem a nutnou tepelnou izolací vyhívacích reaktorů [9].

Při anaerobním rozkladu polymerních látek hraje teplota prostředí významnou roli. Se zvyšující se teplotou prostředí narůstá i pohyblivost řetězců polymeru, čímž se zvyšuje rychlost rozkladu. U polymerů s nízkou teplotou tání (např. u poly- $\epsilon$ -kaprolaktonu) probíhá rozklad při teplotních podmínkách cca  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  mnohem lépe než při mezofilních podmínkách (kolem  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [8].

### **Vliv pH**

Optimum pro vytváření methanu je pH kolem 6,5 - 7,5; mimo toto rozmezí hodnot je činnost většiny methanogenních mikroorganismů značně potlačena. K tomuto nežádoucímu jevu dochází tehdy, když se v systému nahromadí nadbytečné organické kyseliny (např. vlivem přetížení anaerobního kalu). Některé acidogenní bakterie jsou schopny tolerovat i pH 4, jiné methanogenní mikroorganismy tolerují nárůst pH až k hodnotám 9 [10].



### **Přítomnost živin**

Vyvážený poměr dusíku a fosforu k organickým látkám je nutný pro správný průběh anaerobního rozkladu. Jedná se o optimální poměr CHSK: N: P (300 - 500 : 6,7 : 1). Důležitá je přítomnost stopových prvků (K, Ca, Fe atd.) a růstových faktorů.

### **Přítomnost toxických a inhibujících látek**

Při nízkých hodnotách pH mohou inhibičně působit již zmíněné nižší mastné kyseliny. Dále se inhibiční účinky projevují při vyšším pH (např. při anaerobní fermentaci kejdy nebo jiných živočišných produktů je vysoký přebytek amoniaku). Toxicky může působit především kyslík, těžké kovy, sulfidy, fenoly, pesticidy, rozpouštědla.

### **Charakter rozkládané látky**

Vliv chemické struktury rozkládané látky patří k velmi významným faktorům ovlivňující průběh biodegradace. Je důležité, aby chemická struktura polymeru byla přístupná pro enzymatické štěpení molekul a následnou mineralizaci (úplná přeměna na CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a biomasu). Polymery s delším řetězcem podléhají rozkladu mnohem hůře než polymery s kratším řetězcem. Dále alifatické polymery jsou obecně mnohem lépe odbouratelné než aromatické a polyaromatické. Rozklad polymeru ovlivňuje také druh vazeb v molekule, např. přítomností hydrolyzovatelných skupin jsou vazby polymerního řetězce přístupnější pro enzymy a následně snadněji rozštěpeny.

Biodegradace polymeru souvisí i s jeho morfologií. Především velikost, tvar a množství krystalů u semikrystalického polymeru i délka opakujících se jednotek, které následně ovlivní stupeň krystalinity polymeru. U semikrystalických polymerů, jako jsou poly-ε-kaprolakton (PCL) a poly(vinyl)alkohol (PVA) biodegradace probíhá ve dvou fázích. V první fázi je nejdříve rozkládána amorfní část, čímž se zvýší podíl krystalinity v polymeru. Poté je mikroorganismy napadena krystalická část, přičemž tento proces úzce souvisí s velikostí, tvarem a množstvím krystalických útvarů v polymeru [11-13]. Vliv mají i druh a počet substituentů v molekule a velké postranní skupiny ovlivňující ohebnost polymeru. Ohebnější řetězec polymeru poskytne lepší dostupnost vodě a tím i hydrolytickým reakcím. Zásadní podmínkou pro lepší biodegradaci je rozpustnost polymeru ve vodě. Je-li polymer hydrofilní

(např. PVA), je usnadněn přístup mikroorganismům k substrátu, a tím se zlepší podmínky pro enzymatické degradační reakce [14]. Obecně, čím vyšší molekulární hmotnost, tím pomalejší biodegradace probíhá ve srovnání s nižší molekulární hmotnosti stejného polymeru.

### **Přítomnost enzymů a mikroorganismů**

Biologický rozklad ve vodě nerozpustných polymerů (např. PCL) je několikastupňový proces, který je vyvolaný působením enzymů. K nejznámějšímu enzymatickému štěpení patří hydrolýza. Hydrolýze podléhají zejména vazby glykosidické, esterové a peptidové, kdy enzymy napadnou uhlík tvořící karbonylovou skupinu příslušné vazby polymeru. Enzymatický rozklad polymeru hydrolýzou probíhá ve dvou fázích. Nejdříve se naváže na substrát polymeru a poté katalyticky řídí hydrolytické rozštěpení [6].

Vysokomolekulární a ve vodě nerozpustné polymery nejsou schopny proniknout do mikrobiální buňky. Některé bakterie vylučují enzymy (extracelulární) do okolního prostředí, pomocí nichž je tento proces usnadněn. Těmito enzymy pak jsou polymerní řetězce štěpeny na kratší fragmenty, které jsou již rozpustné ve vodě a následně mohou být transportovány přes buněčnou membránu. Uvnitř buňky jsou pak degradační produkty metabolizovány.

### **1.2.2 Způsoby monitorování anaerobního rozkladu organických látek ve vodném prostředí**

Testování anaerobní rozložitelnosti organických látek je oproti aerobní složitější, protože anaerobní podmínky vyžadují práci v uzavřeném systému, kdy je nutná absence kyslíku a také je nutné znát objem plynné fáze. Ke změnám v plynné a kapalně fázi dochází vlivem produkce methanu a oxidu uhličitého, respirace vodíku a spotřebě oxidu uhličitého [5].

Na základě těchto změn lze pozorovat průběh dílčích procesů anebo celkový průběh anaerobní biorozložitelnosti organických látek, a to v jednotlivých fázích reakční směsi [7]:

*V plynné fázi* lze sledovat množství vyprodukovaného bioplynu a jeho složení, především obsah CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, ale i H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S. Složení a množství bioplynu (CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>) a lze analyzovat plynovou chromatografií (GC) [15] a respirometrickými analyzátory [16]. Volumetrickými a manometrickým metodami je možné sledovat tlakové a objemové změny plynné fáze, které se během rozkladu mění.

*V kapalně fázi* je možné stanovit rozpuštěný organický a anorganický uhlík (DOC, DIC) [13], celkovou koncentraci mastných kyselin (popř. jednotlivých mastných kyselin, zásadovou a neutralizační kapacitu, koncentraci amoniaku), bílkoviny a sušinu.

*U biomasy* lze stanovit koncentraci suspendovaných látek a jejich organickou frakci, koncentraci organického dusíku (měřítko množství biomasy), sedimentační a filtrační vlastnosti suspendovaných látek nebo specifické metody pro sledování aktivity biomasy [7].

### 1.2.3 Posouzení míry biorozložitelnosti ve vodě nerozpustných materiálů

Pro určení rozsahu anaerobního rozkladu polymerních materiálů je známa celá řada testovacích metod, a to jak za jejich samostatného využití nebo kombinací více metod. Mnohé z nich jsou respirometrické, pomocí nichž je možné určit množství bioplynu vyprodukovaného během rozkladu, a to jak při testech ve vodných prostředích (anaerobní kaly), tak i v bioreaktorech napodobující reálná prostředí (např. „půdní pohřbívací testy“). Při degračních experimentech v anaerobním biologickém prostředí ve vodě nerozpustných plastových materiálů (např. obalů) je možné posuzovat změny jejich vlastností (fyzikální, mechanické a chemické) způsobené působením přítomných mikroorganismů.

#### Měření úbytků hmotnosti testovaného materiálu

Měření změn hmotnostních úbytků pevných vzorků, jako jsou fólie nebo zkušební tělíska, patří k metodám hojně využívaným. V tomto případě mohou nastat problémy při samotném čištění vzorku od zbytků biologického materiálu, nebo pokud dojde k jeho rozpadu v prostředí [18]. Abou-Zeid a kol. [8] porovnávali výsledky anaerobní biorozložitelnosti získané z měření podle produkce bioplynu a hmotnostních úbytků polymerů poly-ε-kaprolaktonu (PCL) a poly(3-hydroxybutyrát-co-20 mol. % hydroxyvalerátu) (PHBV). Bylo zjištěno, že hodnoty vypočítané na základě vyprodukovaného bioplynu byly poloviční

oproti hodnotám získaným měřeními hmotnostních úbytků. To naznačuje, že polovina meziproductů zůstala v prostředí a tedy nedošlo k jejich biologickému rozkladu. Měření hmotnostních úbytků pouze indikovalo, zda-li mikroorganismy byly schopny napadnout substrát, avšak měřeními produkce bioplynu ( $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ ), který byl vytvářen v průběhu rozkladu, již přímo odrážel metabolickou přeměnu substrátu v mikrobiálních buňkách.

### **Vizuální pozorování**

Sledovat vizuální změny povrchu plastových fólií je možné téměř u všech biologických testů. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) lze studovat morfologické změny povrchů polymerů, kompozitních materiálů, plniv atd. SEM má své uplatnění i pro stanovení velikosti částic a jejich tvaru, či dispergaci plniv v polymerních směsích. Při rozlišení fázového rozhraní fólie z PCL a termoplastického škrobu (TPS) bylo zaznamenáno, že polymerní matrice je tvořena PCL a v ní je dispergováno plnivo TPS [19].

Při biologických testech tato metoda slouží jako doplňková, která napoví o fyzikálním narušení povrchu materiálu. Mikroskopickou analýzou nelze zjistit stupeň rozkladu materiálu. K změnám popisujícím narušení povrchu patří např. zdrsňení materiálu, tvorba děr nebo různých prasklin [18]. Povrchové změny u směsi PCL se škrobem, způsobené biologickým rozkladem za použití tzv. „půdních pohřbívacích testů“, byly pozorovány pomocí vysokorozlišovací řádkovací skenovací elektronové mikroskopie – FE - SEM [20]. Bylo zjištěno, že během 90 dní se tato směs ve formě pásku téměř rozpadala, což se značně projevilo na fyzikálně-chemickém narušení povrchu testované směsi. Povrch směsi byl značně děrovaný o různých velikostech těchto útvarů. U vzorků poly- $\beta$ -sukcinátu (PBS) bylo pozorováno povrchové narušení ve formě „špaget“, které bylo způsobeno enzymatickou hydrolýzou esterových vazeb v PBS.

### **Změny fyzikálních, tepelných a mechanických vlastností testovaných materiálů**

Změny mechanických vlastností v důsledku působení biologického prostředí nelze vždy přisuzovat pouze metabolickým přeměnám substrátu v mikrobiální buňce. Mohou být způsobeny jak biotickými, tak i abiotickými procesy. V důsledku působení enzymů na daný materiál dochází jak ke změnám mechanických vlastností, tak i k významným úbytkům

hmotnosti. Naopak u abiotických degradačních procesů se mohou změnit mechanické vlastnosti, avšak nemusí být zaznamenány hmotnostní úbytky [18].

Studiem mechanických vlastností polymerních směsí jsou získány informace o možnostech jejich aplikací pro dané použití. Pevnost v tahu je jednou ze základních mechanických vlastností obalových materiálů charakterizujících jejich odolnost vůči mechanickému namáhání, podobně jako pevnost v tlaku, ohybu, zkrutu, nárazu, stříhu, lomu atd. Pro fólie je významná pevnost v tahu, často podmiňující jejich použití, která je definována jako maximální hodnota tahového napětí, při kterém obvykle dojde k přetržení vzorku  $\sigma$  (MPa). Kromě pevnosti v tahu jsou pro použití obalových fólií významné i další parametry. Maximální prodloužení, tj. deformace odpovídající pevnosti v tahu  $\varepsilon$  (prodloužení v okamžiku přetržení). Dále to je prodloužení na mezi elasticity, tj. maximální prodloužení, při kterém je deformace (prodloužení) vzorku vratné. Obě hodnoty mají pro použití polymerních obalových fólií velký význam [21]. Při výrobě biodegradabilní obalové folie obsahující PCL a TPS byly sledovány mechanické vlastnosti v závislosti na přídávku TPS k PCL [19]. Bylo prokázáno, že navýšením podílu PCL ze 40 hm. % na hodnotu 60 hm. % ve směsi s TPS jsou zlepšeny hodnoty prodloužení při přetržení z původní 100 % na hodnotu 600 %.

Další doplňující metodiky, které lze použít k posouzení biorozložitelnosti polymerních materiálů jsou např. diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), a termogravimetrická analýza (TGA). Jimi lze zjistit změny teplotních charakteristik polymerních materiálů. Jako je stanovení amorfní fáze v polymerní směsi charakterizované teplotou skelného přechodu  $T_g$ . U semikrystalických polymerů lze stanovit teplotu tání  $T_m$ . V případě DSC je sledován kompenzační tepelný tok, který je nutný k udržení nulového rozdílu teplot mezi měřenou a referenční látkou v závislosti na teplotě nebo čase. Okamžitá hmotnost v závislosti na čase při konstantní teplotě je pozorována u TGA [21].

Na základě výše uvedených vlastností, které lze u polymerních materiálů stanovit různými metodami můžeme zhodnotit jejich využití pro obalový průmysl. V Tab. I jsou uvedeny fyzikální vlastnosti běžně používaných polymerů v obalovém průmyslu ve srovnání s polymery biodegradabilními

Tabulka I: Srovnání mechanických, fyzikálních vlastností nízkohustotního polyethylenu (LDPE), polypropylenu (PP), poly- $\beta$ -hydroxy máselné kyseliny (PHB), PCL a PVA [22]

Charakteristiky	PP	LDPE	PCL	PHB	PVA
Teplota tání [ $^{\circ}\text{C}$ ]	176	110	60	175	230 - 267 <sup>1</sup> , 228 - 240 <sup>2</sup> , 213 - 235 <sup>3</sup>
Teplota skelného přechodu [ $^{\circ}\text{C}$ ]	- 10	- 30	- 60	4	85
Podíl krystalické fáze [%]	50	50	50	60	12 - 18 (98 - 99 % <sup>4</sup> ) 30 - 40 (88 - 89 % <sup>4</sup> )
Pevnost v tahu [MPa]	38	10	20 - 42	40	36
Prodloužení při přetržení [%]	400	600	700	5	180

<sup>1</sup>syndiotaktický, <sup>2</sup>ataktický, <sup>3</sup>izotaktický PVA, <sup>4</sup>při stupni hydrolyzy

### 1.3 Biodegradabilní polymery

O biodegradaci polymerních materiálů za aerobních podmínek bylo publikováno mnoho studií, o možnostech anaerobního rozkladu těchto materiálů je toho známo mnohem méně. Pro zlepšení biologického rozkladu plastů, se jako možné řešení jeví využití biodegradabilních polymerů. Uplatnění těchto polymerů je od lékařství až po oblast průmyslových aplikací. Pro tyto účely jsou obvykle voleny takové materiály, které jsou lehce dostupné z obnovitelných zdrojů, ekonomicky přijatelné a nejlépe plně biologicky rozložitelné. Dále je při navrhování těchto polymerů neméně důležitá i přítomnost hydrolyzovatelné vazby (amidové, esterové) [23]. K těmto biodegradabilním syntetickým polymerům se řadí ty, které jsou předmětem této doktorské disertační práce.

#### 1.3.1 Poly(vinyl)alkohol (PVA)

PVA patří mezi biodegradabilní vinylové polymery s výbornými fyzikálními vlastnostmi a je ve vodě rozpustný. Připravuje se hydrolyzou acetátových skupin polyvinylacetátu (PVAc) na hydroxylové skupiny. V závislosti od stupně hydrolyzy obsahuje výsledný produkt různá množství zbytkových acetátových skupin. Při vyšším podílu těchto skupin je polymer hůře rozpustný ve vodě. Teplota tání PVA je odvislá od takticity tohoto polymeru [22] (viz. Tab. I).

Biodegradační proces PVA závisí na mnoha faktorech: prostředí, kde biodegradace probíhá, molekulové hmotnosti, délce řetězce, stupni hydrolyzy a krystalinitě [24].

Aerobní biodegradace PVA v přítomnosti kyslíku probíhá enzymatickou oxidací sekundárních alkoholových skupin tohoto polymeru na ketony [24]. Rozklad PVA byl studován v několika prostředích. Bylo zjištěno, že tento polymer je degradován aktivovanými mikrobiálními společenstvy, která se nacházejí v aktivovaném kalu, usazovacích a anaerobních vyhnívacích nádržích, septicích, ve vodných prostředích a aktivovaných bioreaktorech [23, 25]. Nejvýraznějších hodnot degradace bylo dosaženo ve vodných prostředích, zejména v splaškových kalech a odpadních vodách, ve kterých byly bakteriální druhy směsných kultur adaptovány na PVA. Na druhou stranu v prostředích kompostu a půdě byla zjištěna autory Chiellini a kol. [24] mírná až zanedbatelná biodegradace; to bylo potvrzeno i některými studiemi Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí, UTB Zlín [26]. V další studii od autorů Chandra a kol. [25] bylo zjištěno, že na biodegradaci PVA se podílejí některé aerobní mikroorganismy (*Pseudomonas*, *Alcaligenes* a *Bacillus*).

Biologickému rozkladu za anaerobních podmínek PVA podléhá poněkud hůře oproti aerobním, ačkoliv z dosavadních studií byly získány různé hodnoty biodegradací. Matsumura a kol. [27] ve své práci uvádějí, že u středněmolárního PVA (14 kD) bylo dosaženo nižších hodnot rozkladů 50 - 60 % během 125 dní (poměr hodnot celkového organického uhlíku v degradačním mediu po biodegradaci k počáteční hodnotě celkového organického uhlíku), za využití anaerobního inokula z říčních usazenin. Za stejných podmínek byl vyzkoušen i nízkomolární PVA (2,2 kD), kde celková degradace byla až 75 %. Z čehož vyplývá, že s délkou polymerního řetězce PVA se snižuje schopnost tohoto polymeru se rozkládat v anaerobním prostředí. Podobných výsledků bylo získáno ve studii autorů Jinlan a kol. [28]. Zde byl použit anaerobní přepážkový reaktor ABR s granulovaným kalem obsahujícím acetogenní bakterie rozkládající PVA, kdy bylo odstraněno 70 % tohoto polymeru během 20 dní. Ve stejné práci [28], kde byl použit granulovaný kal s methanogenními mikroorganismy rozkládající PVA, byla účinnost odstraňování pouze 6,3 % během 20 dní. Nízké hodnoty biodegradace PVA uvádí i ve studii Gartiser a kol. [4], kde v prostředí anaerobního vyhnílého kalu dle ISO a ASTM norem byly za 77 dní získány hodnoty rozkladu PVA 0 a 12 %.

### 1.3.2 Poly- $\epsilon$ -kaprolakton (PCL)

Stejně jako v případě PVA, tak i PCL se řadí k biodegradabilním polymerům; je hydrofobní se stupněm krystalinity přibližně 50 %. PCL se řadí mezi syntetické alifatické polyestery s teplotou tání (60 °C) a teplotu skelného přechodu – 60 °C [23]. Vyrábí se chemickou syntézou z ropných olejů, a to polymerací otevírající  $\epsilon$  - kaprolaktonový kruh za přítomnosti katalyzátoru. Využívá se zejména při výrobě lepidel, pryskyřic, termoplastických polyuretanů a syntetických kůží. Dále může sloužit při výrobě ortopedických dlah a vložek, a také pro výrobu biodegradabilních kompostovatelných sáčků a vláken [29].

Obecně jsou polyestery biodegradabilní vzhledem k přítomnosti hydrolyzovatelných esterových skupin (např. PCL a PHB). Zejména alifatické polyestery jsou rozkládány lipázami nescifickou cestou. Abou-Zeid a kol. [8] uvádějí, že degradace není přímo řízená chemickou strukturou esterových skupin, ale schopností polymerního řetězce „zapadnout“ do aktivního místa lipázy, přičemž alifatické polyestery jsou enzymy mnohem lépe napadány oproti aromatickým polyesterům. Obdobných výsledků bylo získáno i ve studii autorů Tokiwa a kol. [30].

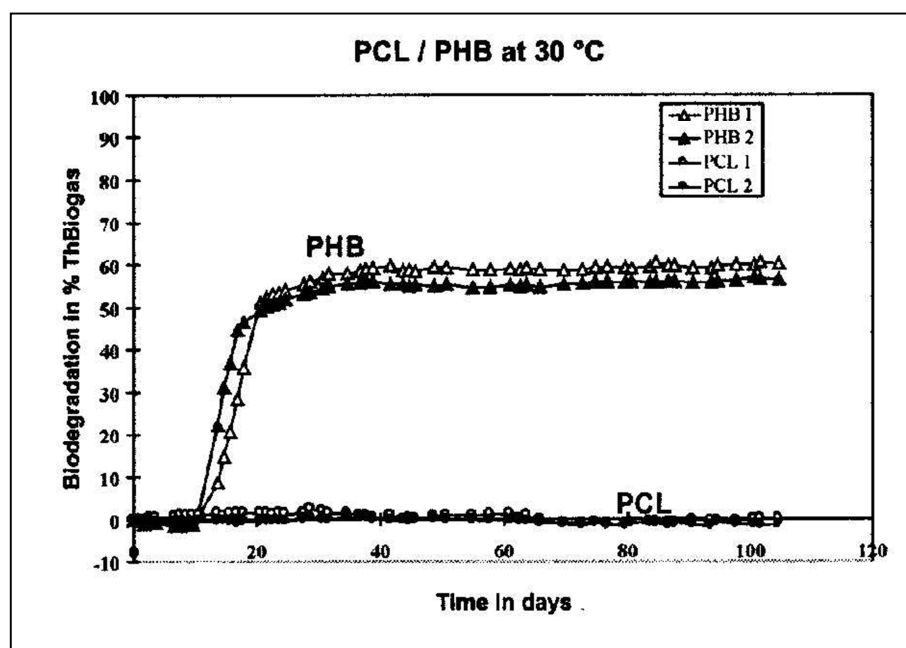
Jayasekara a kol. [23] uvádějí, že PCL je rozložitelný ve vodních systémech (řeky a jezera), dále čistírenských kalech, půdě, sedimentech a kompostu. Stejně tak jako PVA, tak i PCL je v anaerobním prostředí špatně rozložitelný. Jayasekara a kol. [23] a Albertsson a kol. [31] poukázali na to, že tento rozkladný proces je významně ovlivněn teplotou prostředí. Ve studii [31] uvádějí, že při vyšší teplotě, jak tomu bylo v kompostu a za přítomnosti anaerobního kalu ze splaškových vod (při teplotách 50-55 °C), je lepší degradace PCL dána rozmanitějším zastoupením mikroorganismů v obou prostředích. V přítomnosti anaerobního kalu byl vzorek PCL s procesními přísadami (např. erucamid, SiO<sub>2</sub>) zcela rozložen za 50 dní (změny číselně průměrné  $M_n$  a hmotnostně průměrné  $M_w$  molární hmotnosti během biodegradace); při teplotě nižší (36 °C) probíhal rozklad PCL pomaleji.

Jayasekara a kol. [23] uvádějí molární hmotnost a krystalinitu polymeru jako další významné faktory ovlivňující rozklad za anaerobních podmínek. V průběhu biodegradčního procesu dochází nejdříve k rozkladu amorfní části, poté jsou mikroorganismy napadeny krystalické části polymeru. K podobnému názoru dospěli i Abou-Zeid a kol. [8]. Obecně

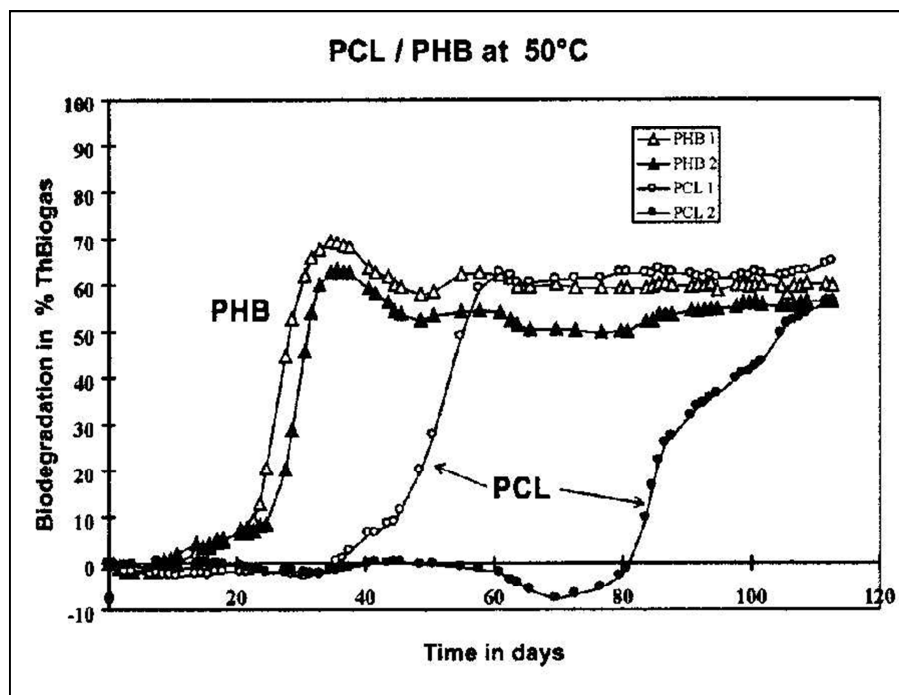


biodegradace polyesterů silně závisí na pohyblivosti řetězců, což je charakterizováno rozdílem mezi teplotou tání daného polymeru a teplotou degradačního prostředí. V jejich další studii, Abou-Zeid a kol. [32], mimo přírodního polyesteru PHB a PHBV uvádějí anaerobní rozklad i syntetického polyesteru PCL. Byly použity dva typy anaerobních kalů a izolovány druhy anaerobních bakterií rozkládající polyester. Syntetický PCL je odolnější vůči mikrobiálnímu působení. V této studii bylo autory zjištěno, že na depolymeraci PCL se podílejí extracelulární enzymy tzv. cutinázy nebo lipázy.

Jak již bylo zmíněno, na rozkladu PCL má výrazný vliv teplota prostředí; s nižší teplotou je PCL hůře rozložitelný. To bylo potvrzeno i Federlem a kol. [33], PCL není schopen rozkladu jak v prostředí anaerobně vyhnílého kalu (36 °C) za 122 dní, tak i v laboratorním modelovém reaktoru skládky odpadů (38 °C) během 200 dní, kdy byl rozklad sledován měřením izotopů uhlíku označených jako  $^{14}\text{CO}_2$  a  $^{14}\text{CH}_4$ . Nepatrná produkce bioplynu byla pozorována např. u PCL filmů za použití zředěného vyhnílého kalu po 80 dnech. Významný vliv vyšší teploty při anaerobním rozkladu byl potvrzen i autory Müllerem a kol. [34]. V této studii byl pro srovnání vybrán PHB a PCL; PCL vykazoval degradaci pouze při termofilních podmínkách (50 °C) po dlouhé lagové fázi (Obr. 1 a 2). PHB byl dobře rozložen při obou uvedených teplotách.



Obr. 1 Průběh anaerobního rozkladu PCL a PHB při teplotě 30 °C [34]



Obr. 2 Průběh anaerobního rozkladu PCL a PHB při teplotě 50 °C [34]

Metoda hodnocení anaerobního rozkladu bioplastů, např. PCL či kyseliny polymléčné (PLA) na analyzátoru MODA-B pracující za termofilních podmínek, byla vyvinuta autory Yagi a kol. [35, 36]. Testování probíhalo v uzavřené tlakové nádobě (1,5 l) s anaerobním preinkubovaným kalem při stálé teplotě 55 °C. Pro tyto účely byl použit kal, který byl získán z anaerobní fermentace, kde se při 37 °C zpracovává kravská kejda spolu s rostlinnými zbytky. Kal byl poté preinkubován (tzn. mikroorganismy přítomné v tomto kalu se postupně adaptovaly na podmínky termofilní). Na začátku preinkubace bylo přidáno inkulum, ve kterém již byla testována rozložitelnost bioplastů (PLA, PCL). Během rozkladu byl vyprodukovaný bioplyn jímán do odběrového vaku za normálního atmosférického tlaku a byl měřen objem plynu (vhodnější než sledování tlakových změn). Z celkové doby degradace 40 dnů bylo zjištěno, že nejvyšší aktivita rozkladných pochodů PLA byla dosažena po 18 dnech od zahájení preinkubace. Za podmínek tohoto testu autoři Yagi a kol. [35] otestovali rozklad PCL ve formě prášku (10 g, 125 – 250 mm). Opětovně se potvrdilo, že velmi dobrá rozložitelnost PCL je dána vyšší teplotou degradačního prostředí (55 °C). Bylo zjištěno, že za podmínek zředěného preinkubovaného anaerobního kalu (0,86 %) na analyzátoru MODA-B, byl PCL rozložen z 92 % za 47 dní.

Přestože se PVA a PCL řadí mezi biodegradabilní polymery lze na základě výše uvedených studií konstatovat, že v obou případech tyto polymery vykazují malý až zanedbatelný rozklad v podmínkách anaerobního prostředí. Biologický rozklad je ovlivněn molekulovou hmotností, teplotou prostředí, délkou řetězce a krystalinitou. V případě PVA podléhají vyššímu rozkladu za anaerobních podmínek spíše polymery s kratším řetězcem oproti polymerům s delším řetězcem, jak bylo uvedeno ve studiích autorů Matsumura a kol. [27] a Jinlan a kol. [28]. V jiné studii Gartiser a kol. [4] bylo dosaženo minimálního anaerobního rozkladu PVA (0 – 12 % za 77 dní). V případě polymeru PCL byly zaznamenány nepatrné hodnoty anaerobního rozkladu při teplotách cca 37 °C, při termofilních podmínkách byl zaznamenán rozklad vyšší (kolem 60 %) [33 - 35]. V průběhu anaerobního rozkladu je přednostně rozkládána amorfni a poté krystalická část polymeru PCL [8].

### 1.3.3 Poly- $\beta$ -hydroxy máselná kyselina (PHB)

PHB je netoxický biodegradabilní termoplastický polyester, který je získáván z obnovitelných zdrojů (produkovan např. bakteriemi *Alcaligenes eutrophus*). Ve vodě je nerozpustný, jeho teplota tání je 175 °C a teplota skelného přechodu 15 °C. Jeho nevýhodou je nestálost vůči teplotám kolem teploty tání; podléhá fyzikálnímu stárnutí [37], což má za následek horší zpracovatelské vlastnosti [22]. Ve srovnání se syntetickými polymery je výroba PHB drahá (cena za 1 kg PHB /6-10\$) [22]. Chemickou modifikací by bylo možné zlepšit fyzikálně chemické vlastnosti, a to začleněním  $\epsilon$ -kaprolaktonových jednotek do řetězce polymeru PHB [37]. PHB je biokompatibilní polymer, jeho uplatnění je v tkáňovém inženýrství.

Je známo, že PHB je aerobně dobře odbouratelný, jak uvádějí autoři Mergaert a kol. [38] a Müller a kol. [39]. Rovněž anaerobní rozložitelnost byla prokázána ve studiích autorů Reischwitz a kol. [40] a Budwill a kol. [41]. U přírodního PHB i jeho kopolymeru PHBV byl anaerobní rozklad podrobně zkoumán Abou-Zeid a kol. [32]. Tito autoři použili pro testování rozložitelnosti anaerobní kal při mezofilních podmínkách (získán z laboratorního anaerobního reaktoru z odpadních vod cukrárenského průmyslu) a izolovali druhy anaerobních mikroorganismů degradujících PHB a PHBV. Bylo zjištěno, že při použití anaerobního kalu (při 37 °C) byly stanoveny úbytky hmotnosti 23 % PHB-filmů během 10 týdnů; podobně tomu bylo i u jeho kopolymeru PHB-filmů (22,5 %). Pokud byl sledován rozklad na základě

produkce bioplynu, tak PHB-filmy byly zcela rozloženy během 9 dnů, zatímco u PHBV byla tato produkce v podstatě nižší, a to 29 % teoretického množství bioplynu (po 42 dnech). Srovnání těchto dvou metod posuzující biorozložitelnost, poukazuje na to, že PHB-filmy byly mnohem lépe využity při metabolické činnosti mikroorganismů, než filmy z PHBV. Druhy mikroorganismů podílející se na rozkladu PHB a PHBV byly klasifikovány jako druhy *Clostridium* [36]. Ze substrátové specifity bylo odvozeno, že na depolymeraci PHB a PHBV se podílejí extracelulární enzymy podobné enzymatickým systémům některých aerobních kmenů – hydroláz (PHB–depolymerázy).

#### **1.4 Možnosti zlepšení rozložitelnosti syntetických polymerů PVA a PCL v anaerobním prostředí**

Jednou z možností, jak lze zlepšit rozklad biodegradabilních syntetických polymerů PCL a PVA za anaerobních podmínek je přidavek aditiv, která jsou lehce rozložitelná. K těmto látkám se řadí poly- $\beta$ -hydroxy alkanóaty (např. PHB), polysacharidy, změkčovadla a další zpracovatelské přísady (antibloková činidla, pomocná síťovací činidla), jež mohou příznivě ovlivnit i výsledné fyzikální a chemické vlastnosti těchto směsných polymerů. Účelem přídatku změkčovadel je snížení teploty tání čistého polymeru (resp. krystalického podílu v čistém polymeru), zvýšení flexibility směsi [22]. Ve směsích s PVA a PCL jsou jako změkčovadla používány výše vroucí alkoholy (např. glycerol).

##### **1.4.1 Polysacharidy**

###### **Škrob**

Nejčastěji využívaným plnivem k přípravě biodegradabilních plastů je škrob. Tento polysacharid je získáván z obnovitelných surovin (rýže, brambory, kukuřice, rostlina Amarant). Je složen ze dvou rozdílných polysacharidů, amylozy (cca 20 %) a amylopektinu (cca 80 %). Škrob je rozkládán pomocí enzymů  $\alpha$ -amylázy štěpící molekuly škrobu na dextriny a maltózu a  $\beta$ -amylázy štěpící molekuly škrobu za vzniku glukózy [43]. Škrob je plně rozložitelný, jak v prostředí aerobním tak i anaerobním [24, 25].

Již od poloviny 80-tých let 20. století byl přidavek škrobu uváděn jako jedna z možných variant k přípravě obalových materiálů ze syntetických polymerů [44]. Použitím škrobu

ve směsích je snižována cena konečného produktu a zlepšována i biorozložitelnost polymerů. Výhodou přírodního neupraveného škrobu, jakým je kukuřičný škrob Meritena, je jeho přímé použití do plastů. Oproti modifikovaným škrobům je levnější a dostupnější surovinou. Dále se využívá škrob, který je získáván ze zrn různých druhů rostlin např. Amarant. V porovnání s kukuřičným škrobem má jemnější zrno, větší absorpční schopnost a nižší rozpustnost [45].

Modifikované škroby, které se upravují před samotnou aplikací do plastu, nabízí zlepšení fyzikálních, chemických a biologických vlastností samotného škrobu. Jedná se o takovou modifikaci škrobu, kdy je některá vlastnost zvýrazněna (viskozita, schopnost vázat vodu, želírující schopnost, tvorba filmů), jiná potlačena nebo vytvořena vlastnost nová [46]. Jedním způsobem úpravy škrobu je jeho mírná hydrolýza, kterou se zvýší rozpustnost a sníží viskozita mazu. Vzhledem k omezené termické zpracovatelnosti čistého škrobu je připravován tzv. termoplastický škrob (TPS). Za zvýšené teploty a tlaku je ze škrobu, plastifikátoru (glycerol, triacetin apod.) a vody vytvořen TPS.

Speciální modifikací jsou škroby, které se získávají z geneticky upravených odrůd kukuřice. Patří sem např. škrob Waxy, ve kterém převažuje obsah amylopektinu. Získá se vysoce viskózní materiál s nízkou gelovací schopností [43]. Škroby upravené výše popsanými způsoby mohou být smíchány i s jinými plasty, jako např. PE, PVA, PVC. Společnost Novamont vyrábí směs TPS s PCL nebo s PVA pod komerčním názvem Mater-Bi® (MB). Tento materiál nabízí řadu zpracovatelských technologií, kterými je možné ho vyrábět (např. vyfukováním, vstřikováním, lisováním), přičemž se získají výrobky, jako jsou poháry, obalové fólie, nákupní tašky [22]. Prokázána byla i dobrá kompatibilita připravené folie PCL s TPS (obsah 40 – 50 hm. %), a to vzhledem k dobré disperzi TPS v polymerní matici PCL [47].

Fólie vyráběné ze škrobu v kombinaci s biodegradabilními plasty vykazují dobré mechanické vlastnosti jako například velkou pevnost a odolnost vůči ohybu; jsou antistatické, propustné pro kyslík a vodní páry. Směsi PCL se škrobem vykazují dobrou pružnost a odolnost vůči vlhkosti [44]. Rosa a kol. [48] připravili směsi takovým způsobem, že do polymerního řetězce PCL začlenily amylopektin. Tímto bylo docíleno snížení celkového podílu krystalické části. A to se pozitivně projevovalo na výsledné rozložitelnosti směsi.

## **Xanthan, gellan**

Dalšími polysacharidy, jimž je věnována stále větší pozornost, jsou bakteriální polysacharidy, např. xanthan, gellan. Tyto dva polysacharidy se na rozdíl od škrobu skládají z více než jednoho druhu opakujících se sacharidických jednotek [49]. Jsou připravovány bakteriálním kvašením: v případě xanthanu jsou produkovány bakteriemi *Xanthomonas campestris*, u gellanu *Pseudomonas elodea* [49, 50]. Mají i podobné využití jako želírující činidlo, xanthan zejména v potravinářství a gellan v dentální a osobní kosmetice a v některých technických odvětvích [51].

Biodegradaci xanthanu se zabývali Ruijssenaarse a kol. [52], kdy za využití půdního inokula byl tento polysacharid téměř rozložen za 5 dní. V jiné studii autoři Moslemy a kol. [53] využili gellan k enkapsulaci aktivovaného kalu, který využili při biodegradaci benzínu. Gellanem enkapsulovaný aktivovaný kal vykazoval zvýšenou biologickou aktivitu mikroorganismů.

Hydrogely z gellanu a xanthanu mohou mít využití v lékařství. Coutino a kol. [54] navrhli novou řadu hydrogelů z gellanu (methakrylové skupiny zařazené do řetězce polysacharidu gellan gum), u kterých byla prokázána jejich biokompatibilita s buňkami fibroplastů, umožňující využití v širokém spektru tkáňového inženýrství. Molekulární interakce mezi PVA a gellanem byly prokázány Sudhamani a kol. [55]. Pomocí DSC analýzy zjistili u fólií PVA s gellanem, které byly připraveny licí metodou, že teplota tání a skelného přechodu byla posunuta směrem k vyšším hodnotám s rostoucím podílem PVA.

### **1.4.2 Polymerní směsi na bázi PCL, PHB a PVA a jejich rozložitelnost za anaerobních podmínek**

Vliv přídavku škrobu na výsledný rozklad směsí PCL/škrob studovali Rosa a kol. [56] za použití kukuřičného škrobu s 50 % a 75 % podílem ve směsi. Přídavek škrobu příznivě ovlivnil výsledný rozklad, což se projevilo zejména u směsí PCL se zastoupením 75 % škrobu, kdy bylo během 48 hodin rozloženo 75 - 90 % vzorků. Při nižším zastoupení škrobu ve směsi (50 %) proběhl rozklad pouze z 8 % za 144 hodin. Jiní autoři, Massardier-Nageotte a kol. [57], testovali podobné směsi PCL s plastifikovaným škrobem pod komerčním názvem Mater-Bi® (MB) za anaerobních podmínek. Tato směs byla rozložena z 25 % (sledován

přírůstek tlaku vyprodukovaného bioplynu v testovacích lahvích) za anaerobních podmínek, ve srovnání se samotným PCL, kde měřením úbytku hmotnosti i tlaku nebyl rozklad prokázán.

Obdobné výsledky byly zjištěny autory Cho a kol. [58]. Biorozklad a její rychlost u směsi PCL se škrobem (55 % PCL, 30 % škrob, 15 % alifatický polyester) a u poly (butylensukcinátu) (PBS) byla pozorována za aerobních (respirometrické testy) a anaerobních podmínek (stanovením biochemického potenciálu methanu, tzv. BMP test) za využití degradačního prostředí podobného podmínkám skládky. Byly zjištěny poměrně vysoké hodnoty anaerobního rozkladu u směsi PCL se škrobem (83 % za 139 dní).

Autoři Abou-Zeid a kol. [8] studovaly rozklad polyesterů PCL a PHB, syntetických polyesterů: poly (trimethylen adipát) (SP3/6), poly (tetramethylen adipát) (SP4/6), směs PCL se škrobem (PCL/S obsahující 40 % škrobu) a kopolyester aromaticko-alifatický obsahující 1,4-butandiolu, kyseliny tereftalové a adipové (BTA). Jako inokulum byly použity anaerobní kaly z městské čistírny odpadních vod a laboratorního reaktoru, z bioodpadu získaného z anaerobních biologických odpadních vod a dále inokulum z říčních sedimentů. U těchto syntetických polyesterů bylo zaznamenáno nízké mikrobiální napadení, v případě výsledků získaných z měření produkce bioplynu. Přídavek škrobu ve směsi PCL/S měl pozitivní dopad na výsledný rozklad ve srovnání s čistým PCL. Během 3 týdnů inkubace při teplotě 37 °C byl snížen podíl škrobu z původních 40 % na 8 % (při teplotě 50 °C byl odbourán veškerý škrob ve směsi). Kopolyester s vysokým obsahem kyseliny tereftalové (BTA 40:60) ve směsích se škrobem odolává anaerobnímu prostředí dokonce i za termofilních podmínek. Pouze při nízkém podílu aromatické složky u BTA byl zjištěn mikrobiální rozklad v anaerobních podmínkách. Autoři nevyloučili fakt, že enzymy (lipázy) přítomné v anaerobním prostředí, které nejsou schopny štěpit esterové vazby v blízkosti aromatických skupin, mohou rozkládat kopolyestery obsahující alifatické skupiny. Opět zde byla potvrzena skutečnost, že enzymy degradující PHB a PHBV nejsou schopny štěpit syntetické polyestery (v tomto případě PCL a jeho kopolyestery). Navíc u enzymů rozkládající PCL nebyla prokázána depolymerační aktivita k ostatním testovaným polymerům (SP3/6, SP4/6 nebo BTA-kopolyestery).

Ishigaki a kol. [59] testovali anaerobní rozklad biodegradabilních plastů: kopolymeru polyhydroxybutyrát/polyhydroxyvalerát (PHBV, složený z 92 % PHB a 8 % PHV), samotného PCL, směsi škrob/PVA (SPVA, obsahuje 60 % škrobu a 40 % PVA), acetát celulózy (CA). Degradčním prostředím byl půdní modelový reaktor pracující v podobných podmínkách jako u reálné skládky, v tomto případě kombinující aerobní a anaerobní podmínky. Hmotnostní úbytek PCL činil 30 % za aerobních a 17 % za anaerobních podmínek po 80 dnech. U kopolymerů SPVA a PHBV byl zjištěn pomalejší anaerobní rozklad (hmotnostní úbytky u SPVA činily 50 % po 50 dnech). Vzhledem k tomu, že PVA je špatně odbouratelný za anaerobních podmínek, byl toto důvod nižšího rozkladu u směsi SPVA.

Rozklad směsných plastů na bázi PVA s TPS v prostředí vyhnívacího reaktoru nebo v bioreaktoru napodobující prostředí skládky sledovali autoři Russo a kol. [56]. Byla sledována rychlost a biodegradace směsí z hlediska jejich míry rozpouštění stanovením chemické spotřeby kyslíku (COD). Na základě stanovení COD bylo zjištěno, že směs TPS:PVA (poměr složek 90:10) byla rozložena z 60 %, u směsi o poměru 75:25 činila tato hodnota 40 %, u směsi o poměru složek 50:50 (TPS:PVA) činila 30 % a pro čistý PVA byla 15 %. Nejvyšší rychlost degradace dle měření COD byla zjištěna u směsi TPS:PVA o poměru 90:10 ( $0,041 \text{ h}^{-1}$ ), u zbývajících směsí rychlost klesala se snižujícím podílem TPS. Na základě stanovení celkového podílu pevných látek (TS – stanovením sušiny vzorků), které zůstaly v prostředí po 900 h, bylo 10 hm. % u vzorku o poměru 90:10, 23 hm. % u vzorku o poměru 75:25, 55 hm. % u vzorku o poměru 50:50 a 90 hm. % u PVA. U směsí obsahující škrob byla zaznamenána vyšší koncentrace těkavých mastných kyselin (VFAs) a bioplynu, ve srovnání s čistým PVA. Výsledkem bylo zjištění, že PVA významně potlačuje degradaci škrobu ve směsi a jeho převážná část zůstala nerozložena.

V současnosti se studie zabývají problematikou nových biodegradabilních polymerů na bázi PVA a PCL, avšak nezkoumaly rozložitelnost těchto materiálů v anaerobních biologických prostředích. V případě PCL Cometa a kol. [60] studovali mikrobiální degradaci kopolymeru polyuretanu s poly- $\epsilon$ -kaprolaktonem/polyethylen glykolem za využití lipáz. Zhang a kol. [61] ve své studii testovali rozklad kompozitních materiálů PVA s celulóзовými vlákny za podmínek pohřbívacích testů („burial tests“).



## 2 CÍLE PRÁCE

Přestože se zvyšuje množství plastů, které je recyklováno, převážná většina obalových materiálů je ukládána na skládky, kde převládají procesy anaerobního charakteru. Tyto druhy odpadu jsou vůči přirozenému prostředí rezistentní a vhodným řešením je vývoj nových biodegradabilních polymerů, kdy se vedle mechanických vlastností hodnotí i jejich rozložitelnost v aerobním biologickém prostředí. Vzhledem k tomu, že polymerní materiály přicházejí i do anaerobního prostředí je důležité posoudit jejich biologický rozklad i za těchto podmínek.

Cílem práce bylo vyhodnocení anaerobní biologické rozložitelnosti nových typů polymerních směsí za využití anaerobního kalu za mezofilních podmínek. Ve spolupráci se Slovenskou technickou univerzitou v Bratislavě [22], na základě předchozích prací a zkušeností [15, 62, 63] byly vyvinuty nové polymerní směsi:

- PVA s extracelulárními polysacharidy plastifikovanými glycerolem
- PVA, PCL se škrobem plastifikovaným glycerolem
- PCL, PHB s iniciátorem, síťovadlem a triacetinem
- PCL, PHB plastifikované triacetinem
- PCL s různými typy škrobů odlišujícími se svými morfologickými vlastnostmi, a to ve formě plastifikované glycerolem nebo bez přídavku glycerolu

U nových polymerních směsí určených pro obalovou techniku, byly měřeny i mechanické vlastnosti.

Změny vlastností polymerních směsí PCL, PHB plastifikované triacetinem a PCL se škrobem nebo škrobem plastifikovanými glycerolem způsobené biologickým prostředím anaerobního kalu byly posuzovány na základě měření:

- mechanických a tepelných vlastností za pomoci diferenciální skenovací kalorimetrie a termogravimetrie
- morfologické vlastnosti za využití skenovací elektronové mikroskopie

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1.1 Testované materiály

V této části disertační práce je uveden souhrn testovaných základních látek a polymerních směsí. Uvedené charakteristiky a postupy přípravy polymerních směsí byly poskytnuty výrobcem, nebo laboratorně stanoveny.

#### 3.1.2 Základní látky

Pro celkové zhodnocení biorozložitelnosti polymerních směsí bylo nutné otestovat jejich základní komponenty:

**Poly (vinyl) alkohol** – komerční název MOWIOL 5-88 vyr. Kuraray, Německo, viskozita 4 % vodného roztoku při teplotě 20 °C: 5 – 6 mPas, stupeň hydrolyzy 86,7 – 88,7 %, obsah acetátových skupin 10 – 11,6 %, TC - 50,8 %.

**Poly-ε-kaprolakton** – komerční název CAPA 6800 vyr. Solvay Caprolactones, UK, teplota tání 58 – 60 °C, teplota rozkladu 200 °C, TC - 64,3 %.

**Poly – β – hydroxy máselná kyselina** – vyr. Biomer, Německo, teplota tání 168 – 172 °C, TC - 54,2 %.

**Xanthan** – Xanthan gum, extracelulární polysacharid, vyr. Fluka Chemie, ČR, TC - 35,2 %.

**Gellan** – Gellan gum, extracelulární polysacharid, vyr. Fluka a.s., Německo, TC - 34,8 %.

**Glycerol** - změkčovadlo pro přípravu biodegradabilních polymerních směsí na bázi PVA a PCL, vyr. H.C.I. Slovakia, obsah glycerolu 99,5 %,  $\rho$  - 1,231 g/cm<sup>3</sup>, TC - 39,1 %.

**Triacetin** – triester glycerolu a kyseliny octové, vyr. Setuza, ČR, změkčovadlo pro přípravu biodegradabilních směsí s PHB,  $\rho$  - 1,155 g/cm<sup>3</sup>, TC - 58,9 %.

**Stearin** - Stearin III, směs kyseliny stearové a palmitové, vyr. Setuza, ČR, TC - 86,6 %.

Tabulka II Základní charakteristiky škrobů použitých v polymerních směsích s PCL (příp. PVA)

Označení škrobu	Výrobce	Typ	Tvar škrobových zrn	Velikost škrobových zrn [μm]	Specifický povrch [m <sup>2</sup> /g]	TC ve vzorku <sup>1</sup> [%]
<i>Meritena 100 (S-M)</i>	Amylum Slovakia, SK	Přírodní, ze škrobových zrn kukuřice	Typický	5 - 20	1,8	40,1
<i>Waxy (S-W)</i>	Cerestar, Benelux	Ze škrobových zrn geneticky upravené kukuřice	Typický	5 - 20	1,5	37,3
<i>Gel Instant (S-GI)</i>	Cerestar, Benelux	Před-želatinovaný škrob Waxy	Nepravidelný až amorfní	< 150	1,4	-
<i>Amarant (S-M)</i>	LIKO, Bratislava	Ze škrobových zrn rostliny Amarant	Pravidelný	0,9 – 1,3	5,1	40,8

<sup>1</sup> množství uhlíku v pevném vzorku stanoveném na analyzátoru uhlíku

Pozn. pro zjednodušení budou dále v práci použity názvy jednotlivých škrobů označením: škrob Meritena, Waxy, Gel Instant, Amarant.

### 3.1.3 Polymerní směsi

Polymerní směsi byly připraveny ve spolupráci s Oddelením plastov a kaučuku, Ústavom polymérnych materiálov, Fakulty chemickej a potravinárskej technológie, Slovenské technické univerzity v Bratislavě [22]. Na přípravu bylo využito dvoušnekové vytlačovací zařízení LABtech s parametry L: D = 40, D = 16 mm. Do násypky byly nadávkovány základní komponenty a směs byla po výstupu ze zařízení ochlazená ve vodě či vzduchu a následně granulována. Dle potřeby byly směsi ponechány ve formě granulátu nebo pásků. Z granulátu byly vyrobeny pásky na jednošnekovém zařízení Brabender při určitém teplotním profilu a rychlosti dle typu směsi. Pásky byly vytlačeny přes štěrbinu (šířka: 19 mm, výška: 1 mm, délka: 72 mm), ze kterých se po ochlazení vysekala v podélném směru zkušební tělíska o rozměrech 50 x 9 (4) x 1 mm a hmotnosti 450 – 500 mg.

Výjimkou byla pouze řada polymerních směsí PHB s PCL (viz. kapitola 4.4.), tyto směsi byly připraveny na Ústavu polymerů, Slovenské akademie věd v Bratislavě [66].

### Polymerní směsi PVA, xathan nebo gellan, glycerol

Polymerní směsi s obsahem PVA, xanthanu nebo gellanu plastifikovaného glycerolem byly připravené na dvoušnekovém vytlačovacím zařízení LABtech při teplotním profilu 120/130/140/150/160/170/180/190/160/150 °C (násypka/hlava) a rychlosti 300 ot/min. Směsi byly zpracovány na granuláty. Složení a základní charakteristika polymerních směsí jsou uvedeny v Tab. III.

Tabulka III: Složení a základní charakteristiky polymerních směsí PVA s xathanem nebo gellanem plastifikovaným glycerolem.

Vzorek	Typ polysacharidu	TPS <sup>1</sup> [hm. %]	Glycerol [hm. %]	PVA [hm. %]	TC ve vzorku <sup>2</sup> [%]
<i>PVA75/Ge10/G15</i>	Gellan	10,5	14,7	74,8	46,5
<i>PVA62/Ge21/G17</i>		21	17,4	61,8	46,8
<i>PVA33/Ge42/G25</i>		42	25,2	32,8	40,1
<i>PVA75/X10/G15</i>	Xanthan	10,5	14,7	74,8	52,1
<i>PVA62/X21/G17</i>		21	17,4	61,8	49,9
<i>PVA33/X42/G25</i>		42	25,2	32,8	43,0

<sup>1</sup> termoplastický polysacharid

<sup>2</sup> množství uhlíku v pevném vzorku stanoveném na analyzátoru uhlíku

### Polymerní směsi PCL, PVA, škrob Meritena a glycerol

V případě směsí PCL s PVA, škrobem Meritena a glycerolem (PVA13/PCL39/S-M31/G17, PVA23/PCL35/S-M27G15) byl nejdříve smíchán škrob se změkčovadlem, PCL a byl přidán PVA. Směs byla důkladně promíchána a následně zpracována na dvoušnekovém vytlačovacím zařízení za teplotních podmínek: 120/130/140/150/160/170/180/190/160/150 °C (násypka/hlava) a při rychlosti 300 ot/min.

Polymerní směs PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem (PCL45/S-M36/G19) byla připravena za účelem optimalizace požadovaných mechanických vlastností a

maximálního množství škrobu ve směsi. Stearin byl ve směsích použit jako činidlo zlepšující jejich zpracovatelnost. Jednalo se o jednostupňovou přípravu, kdy PCL, škrob Meritena a glycerol byly zpracovány na dvoušnekovém vytlačovacím zařízení při teplotním profilu 110/120/130/140/150/150/150/140/120/110 °C (násypka/hlava) a rychlosti 110 ot/min. V Tab. IV jsou uvedeny charakteristiky a složení polymerních směsí.

Tabulka IV: Složení polymerních směsí PVA, PCL a škrobu Meritena a glycerolu a jejich základní charakteristiky

Vzorek	Škrob Meritena [hm. %]	Glycerol [hm. %]	PVA [hm. %]	PCL [hm. %]	Stearin [hm. %]	TC ve vzorku <sup>1</sup> [%]
<i>PVA13/PCL39/S-M31/G17</i>	30,81	16,59	13,26	39,03	0,31	50,6
<i>PVA23/PCL35/S-M27/G15</i>	27,2	14,64	23,42	34,46	0,28	48,3
<i>PVA45/S-M36/G19</i>	35,52	19,12	-	45	0,36	45,3

<sup>1</sup> množství uhlíku v pevném vzorku stanoveném na analyzátoru uhlíku

#### Polymerní směsi PCL, PHB, t-butylperbenzoát (t-BPB), triallylcyanurát (TAC), triacetin

Za účelem zlepšení kompatibility a mechanických vlastností směsi PCL s PHB byly použity t-BPB jako iniciátor (pro síťování polymerních směsí), síťovadlo TAC (pro reakce PCL a PHB) a změkčovadlo triacetin. Složení polymerních směsí a jejich charakteristiky jsou uvedeny v Tab. V.

Tabulka V: Složení a základní charakteristiky polymerních směsí PHB s PCL a dalšími pomocnými látkami

Vzorek	PHB/PCL (60:40) [hm. %]	t-BPB [hm. %]	TAC [hm. %]	Triacetin [hm. %]	TC ve vzorku <sup>1</sup> [%]
<i>PHB/PCL100</i>	100	-	-	-	52,4
<i>PHB/PCL99</i>	27,2	14,64	23,42	34,46	51,9
<i>PHB/PCL83</i>	35,52	19,12	-	45	50,7

<sup>1</sup> množství uhlíku v pevném vzorku stanoveném na analyzátoru uhlíku

### Polymerní směsi PCL, PHB, triacetin

Nové polymerní směsi PHB s PCL a triacetinem byly připraveny při teplotních profilu 100/120/130/140/140/140/140/140/120/110 °C (násypka/hlava) a rychlosti 150 ot/min. Směsi byly zpracovány na granuláty. Z granulátů byly na jednošnekovém vytlačovacím zařízení Brabender zhotoveny pásy vytlačení směsi přes štěrbinu při teplotním profilem 120/140/130/120 °C a rychlosti 30 ot/min, které byly následně ochlazeny ve vodě. Z takto připravených pásek byla vyseknuta zkušební tělíska o daných rozměrech. Polymerní směs PCL47/PHB26/T26 byla navržena tak, aby při maximálním množství PHB byly zachovány mechanické vlastnosti na úrovni, která by umožňovala praktické využití. U polymerní směsi PCL74/PHB13/T13 byl optimalizován procentuální obsah jednotlivých složek s ohledem na maximální pevnost. Složení polymerních směsí a jejich základní charakteristiky jsou uvedeny v Tab. VI.

Tabulka VI: Složení a základní charakteristiky polymerních směsí PHB, PCL s triacetinem

Vzorek	PCL [hm. %]	PHB [hm. %]	Triacetin [hm. %]	TC ve vzorku <sup>1</sup> [%]
<i>PCL47/PHB26/T26</i>	47	26	26	60,3
<i>PCL74/PHB13/T13</i>	74	13	13	62,2

<sup>1</sup> množství uhlíku v pevném vzorku stanoveném na analyzátoru uhlíku

### Polymerní směsi PCL, různé typy škrobů (bez glycerolu)

Jednostupňová příprava polymerních směsí PCL s různými typy škrobů bez přídavku glycerolu spočívala v tom, že PCL a škrob byly přímo nadávkovány do dvoušnekového vytlačovacího zařízení LABtech. Teplotní profil, při kterém byla směs zpracována, byl 110/120/140/150/150/150/140/130/130/120/110 °C (násypka/hlava) a rychlost 350 ot/min. Ze vzniklého granulátu byly na jednošnekovém zařízení Brabender zhotoveny pásy vytlačení směsi přes štěrbinu při teplotním profilem 130/150/140/130 °C a rychlosti 30 ot/min, které byly následně ochlazeny ve vodě. Z takto připravených pásek byla vyseknuta zkušební tělíska o rozměrech 50 x 9 (4) x 1 mm (hmotnosti 450 – 500 mg). Škroby, které byly

použity ve směsích, se navzájem odlišovaly typem a granulometrií (viz Tab. II). V Tab. VII je uvedeno složení a základní charakteristiky polymerních směsí.

Tabulka VII: Složení a základní charakteristiky polymerních směsí PCL s různými typy škrobů

Vzorek	PCL [hm. %]	Typ škrobu	Škrob [hm. %]	TC ve vzorku <sup>1</sup> [%]
<i>PCL70/S-M30</i>	70	Meritena	30	57,7
<i>PCL70/S-W30</i>		Waxy		59,6
<i>PCL70/S-GI30</i>		Gel Instant		57,9
<i>PCL70/S-A30</i>		Amarant		58,8

<sup>1</sup> množství uhlíku v pevném vzorku stanoveném na analyzátoru uhlíku

### Polymerní směsi PCL, různé typy škrobů a glycerol

Polymerní směsi PCL s různými typy škrobů plastifikovaných glycerolem byly připraveny dvoustupňově. Nejdříve byla provedena plastifikace škrobu, a to smícháním glycerolu, vody a škrobu za laboratorních podmínek. Takto připravená směs plastifikovaného škrobu spolu s PCL byly nadávkovány do dvoušnekového vytlačovacího zařízení LABtech při teplotním profilu 110/120/130/140/150/150/150/140/120/110 °C (násypka/hlava) a rychlosti 110 ot/min. Z granulátu byly následně vyrobeny pásy a zpracovány na zkušební tělíska stejným postupem jako v předchozím případě (u směsí PCL se škroby). Ve směsích byly použity škroby, které jsou uvedeny v Tab. II. V Tab. VIII je uvedeno složení a základní charakteristiky polymerních směsí.

Tabulka VIII: Složení a základní charakteristiky polymerních směsí PCL s různými typy škrobů plastifikovaných glycerolem

Vzorek	PCL [hm. %]	Typ škrobu	Škrob [hm. %]	Glycerol [hm. %]	H <sub>2</sub> O [hm. %]	TC ve vzorku <sup>1</sup> [%]
<i>PCL61/S-M26/G13</i>	61,3	Meritena	26,3	11,3	1,1	57,5
<i>PCL61/S-W26/G13</i>		Waxy				55,8
<i>PCL61/S-GI26/G13</i>		Gel Instant				53,3
<i>PCL61/S-A26/G13</i>		Amarant				56,5

<sup>1</sup> množství uhlíku v pevném vzorku stanoveném na analyzátoru uhlíku

### 3.1.4 Srovnávací látky

**Octan sodný** - pro ověření správné funkčnosti použitého anaerobního inokula a přístrojů, u nějž se předpokládala rozložitelnost větší než 60 %.

## 3.2 Hodnocení biorozložitelnosti látek v prostředí anaerobního kalu za mezofilních podmínek

### 3.2.1 Příprava minerálního média

Minerální médium bylo připraveno tak, že do láhve o objemu 1 l bylo nejdříve dáno 500 ml destilované vody a poté bylo postupně přidáváno: 40 ml fosfátového pufru (8,5 g/l KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 21,75 g/l K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 44,7 g/l Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12 H<sub>2</sub>O); 50 ml (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 g/l); 1 ml CaCl<sub>2</sub> (7,5 g/l); 1 ml FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,25 g/l); 1 ml MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (22,5 g/l); 1 ml roztoku stopových prvků (0,75 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 3 g/l FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 0,1 g/l ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 0,5 g/l MnSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O; 0,05 g/l CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O; 0,1813 g/l CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 0,05 g/l (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O). Vše bylo promícháno a doplněno destilovanou vodou na objem 1 l. Před samotným ředěním kalu bylo médium odkysličeno probubláním N<sub>2</sub> (20 min). V případě potřeby bylo upraveno pH zředěnou HCl na hodnotu 7 ± 0,2. Při přípravě minerálního média se postupovalo dle předpisů ÚIOŽP UTB ve Zlíně a částečně se vycházelo z požadavků norem ASTM D 5210 [63] a ČSN EN ISO 11734 [64].



### 3.2.2 Příprava biologického materiálu

Jako inokulum byl použit vyhnílý kal z anaerobní stabilizace přebytečného aktivovaného kalu z čistírny městských odpadních vod Zlín - Malenovice. Kal, který byl uchovávan v termostatu při teplotě  $35 \pm 2$  °C, byl nejdříve zbaven hrubých nečistot pomocí síta. Pro zamezení nadbytečného okysličování byl kal probublán dusíkem 20 min a poté byla stanovena sušina (příp. ztráty žiháním) dle kap. 3.3.2. Před použitím byl kal odstředěn při podmínkách: 5259 ot/min, teplota 15 °C a doba odstředění 20 min. Oddělený kal byl resuspendován v odkysličené pitné vodě a znovu odstředěn (tím byla snížena koncentrace rozpuštěného anorganického uhlíku v kapalně fázi) [64]. Nakonec byl odstředěný kal zředěn minerálním médiem tak, aby jeho výsledná sušina pro testování byla v rozmezí 3 - 4 g/l. V případě potřeby bylo u takto připraveného kalu upraveno pH na hodnotu  $7 \pm 0,2$  zředěnou HCl. Při manipulaci s anaerobním kalem je nutné brát ohled na jeho co nejmenší kontakt se vzduchem.

## 3.3 Metody stanovení

### 3.3.1 Stanovení sušiny anaerobního inokula

Pro stanovení sušiny kalu bylo odebráno 10 ml (příp. 5 ml) suspenze anaerobního kalu, které bylo vakuově zfiltrováno přes filtrační papír červené pásky. Filtrační papír s přefiltrovanou suspenzí kalu byl sušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti (cca 2 hod) a po vychladnutí v exsikátoru zvážen na analytických vahách. Koncentrace sušiny kalu byla vyjádřena v g/l. Stanovení sušiny bylo provedeno 3x vedle sebe.

### 3.3.2 Stanovení celkového uhlíku

Celkový uhlík (TC) testovaných vzorků byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku Shimadzu, model 5000A. Princip stanovení TC pro kapalně vzorky je založen na oxidaci veškerého uhlíku ve vzorku ve spalovací trubici s platinovým katalyzátorem při teplotě 670 °C v proudu kyslíku. Vzniklý oxid uhličitý je veden do infračerveného detektoru (IČ). Signál vzniklý absorpcí záření příslušné vlnové délky je zapisován ve formě píku a jeho výška je přímo úměrná koncentraci TC ve vzorku. Stanovení anorganického uhlíku (IC) je prováděno v nádobce s kyselinou fosforečnou, do které je vzorek nastříknut v proudu kyslíku.

Zde dochází k vytěsnění CO<sub>2</sub>. Pro stanovení IC je opět jako koncovka použita IČ detekce. Množství celkového organického uhlíku (TOC) se vypočte s rozdílu hodnot TC a IC. Každé stanovení bylo provedeno 2 – 3x vedle sebe.

### 3.3.3 Měření pH

Za použití dvou pH-roztoků s hodnotou pH 4,00 a 7,00 byl nakalibrován pH-metr. Poté bylo změřeno pH jednotlivých vzorků.

### 3.3.4 Stanovení anaerobní biorozložitelnosti

Pro testování bylo použito inokulum připravené dle postupu v kapitole 3.2.2. Do testovacích láhví o objemu 300 ml byl nadávkován testovaný vzorek (ve formě prášku, granulí, roztoku) o koncentraci celkového uhlíku 200 mg/l (ve formě zkušebních tělísek vstupní koncentrace celkového uhlíku činila 2000 mg/l) a 100 ml anaerobního inokula o sušině 3 – 4 g/l. Vedle testovaných vzorků bylo provedeno slepé stanovení bez přítomnosti vzorku a pro ověření aktivity kalu byl použit octan sodný. Takto naplněné láhve byly 10 min probublávány dusíkem, aby se z nich odstranil kyslík, poté rychle uzavřeny a vloženy do vodní lázně se stálou teplotou  $35 \pm 2$  °C s kontinuálním mícháním. V průběhu testu byl ve zvolených časových intervalech (2 - 3x/týdně) odebírán k analýze daný objem plynné fáze ke stanovení obsahu CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> pomocí plynové chromatografie. Experiment byl ukončen v době, kdy byl indikován ustálený stav (tj. v době, kdy bylo dosaženo nejvyššího rozkladu). Bylo provedeno stanovení pH, obsahu rozpuštěného celkového organického uhlíku (TOC) a IC, sušiny inokula na začátku testu a po jeho skončení u všech vzorků. Každé stanovení bylo provedeno 2 – 3x vedle sebe.

### 3.3.5 Hodnocení anaerobní biorozložitelnosti z hlediska produkce CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>

Anaerobní rozložitelnost testovaných vzorků byla sledována na základě vyprodukovaného CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>, a to pomocí plynového chromatografu Agilent GC 7890A, příp. CHROM5. K analýze vzorků bylo odebíráno 0,2 ml plynné fáze (za použití CHROM5) nebo 0,1 ml (za použití Agilent GC 7890A) z testovací láhve plynotěsnou stříkačkou Hamilton. Na základě změřeného množství CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> v plynné fázi u zkoušené látky a po odečtení jeho množství u slepého stanovení a následného podělení teoretickým množstvím

uhlíku obsaženého ve vzorku, byl vypočítán anaerobní rozklad Dg. Vzhledem k tomu, že anaerobní rozklad látek probíhal v uzavřeném systému, tak CO<sub>2</sub> vznikající při tomto procesu byl distribuován, jak do fáze plynné, tak část CO<sub>2</sub> byla rozpuštěna do fáze kapalné. Zde byl CO<sub>2</sub> přeměněn na hydrogenuhličitany a uhličitany. Proto bylo nutné vždy po ukončení testu stanovit anorganický uhlík (IC) v kapalném podílu a zohlednit ho do celkového biologického rozkladu látky D (dle vztahu /9/).

### Stanovení plynovou chromatografií

Princip stanovení pomocí plynové chromatografie je založen na rozdělování složek mezi fází mobilní a stacionární. Mobilní fází byl nosný plyn He čistoty 4.6 a stacionární fází byla skleněná náplňová kolona Porapak Q (u Agilent GC) o délce 1,829 m. U plynového chromatografu CHROM 5 byla použita náplň kolony Porapak Q o délce 3,6 m. Pomocí plynotěsné stříkačky Hamilton byl vzorek o objemu 0,1 ml (příp. 0,2 ml) obsahující majoritní složky CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> dávkován do proudu nosného plynu, který byl dále unášen kolonou. V koloně byly složky separovány na základě různé schopnosti se poutat na stacionární fází. Složky byly dále indikovány teplotně vodivostním detektorem (TCD). U TCD nosný plyn proudil přes vlákno žhavené konstantním elektrickým proudem a ochlazoval jej na určitou teplotu. Přítomnost složky mění tepelnou vodivost prostředí kolem žhaveného vlákna a tím byla měněna teplota vlákna, čímž se změnil jeho odpor a ten byl zaznamenán. Signál detektoru byl vyhodnocován a z jeho časového průběhu byl určen druh a kvantitativní zastoupení složek (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) [21]. V Tab. IX jsou uvedeny hodnoty parametrů při analýze plynů na plynovém chromatografu Agilent GC 7890A a CHROM5.

Tabulka IX: Parametry při analýze plynů na plynovém chromatografu Agilent GC 7890A a CHROM5

Parametr	CHROM5 <sup>1</sup>		Agilent GC 7890A	
	Teplota [°C]	Průtok He [ml/min]	Teplota [°C]	Průtok He [ml/min]
<i>TCD</i> <sup>1</sup>	100	30	250	30
<i>Injektor</i>	100		200	53
<i>Kolona</i>	-		220	50
<i>Termostat</i>	50		35	-

<sup>1</sup> u katharometru – žhavení vlákna 120 mA, citlivost 6

Před samotnou analýzou plynů CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> každého vzorku bylo nutné sestrojít kalibrační závislost. Pro tyto účely byl použit kalibrační plyn o stanoveném množství CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> (4,1 % obj. % CH<sub>4</sub>, 0,8 obj. % CO<sub>2</sub> a 95,1 obj. % N<sub>2</sub>, vyr. Linde Gas a.s., Laboratoř speciálních plynů, Praha), který byl odebrán k analýze do Tedlarova vaku.

V případě použití plynového chromatografu CHROM5 byla sestrojena kalibrační závislost plochy píku (I.J.) na množství CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> obsaženého v jednotlivých analyzovaných objemech (0,2; 0,5; 0,7 a 1 ml) kalibračního plynu.

U plynového chromatografu Agilent GC 7890A byla sestrojena jednobodová kalibrace. Pomocí plynotěsné stříkačky Hamilton bylo odebíráno 0,2 ml plynu, který byl pak analyzován, a dále zpracován programem GC ChemStation. V kalibrační tabulce byly hodnoty retenčních časů a ploch píků upraveny na aktuální hodnoty.

### **3.3.6 Hodnocení anaerobní biorozložitelnosti z hlediska hmotnostních úbytků zkušebních tělísek**

U vzorků ve formě zkušebních tělísek byla sledována biorozložitelnost, jak na základě stanovení vyprodukovaného bioplynu pomocí GC, tak i měřením hmotnostních úbytků před a po anaerobním rozkladu. Zkušební tělíška byla před experimentem uchována v exsikátoru a poté zvážena na analytických vahách. Po ukončení biologického testu byla tělíška vyjmuta, očištěna od zbytků kalu, osušena a následně vložena do exikátoru a ponechána na dobu do konstantní hmotnosti. Z hmotností zkušebních tělísek zvážených před a po rozkladu, byl vypočítán jejich hmotnostní úbytek  $\Delta W$  dle vztahu /11/.

### **3.3.7 Měření mechanicko – fyzikálních vlastností zkušebních tělísek**

Mechanické vlastnosti zkušebních tělísek polymerních směsí jako pevnost v tahu při přetržení  $\sigma_b$  (MPa) a poměrné prodloužení při přetržení  $\varepsilon_b$  (%), byly změřeny před a po anaerobním rozkladu. K těmto účelům bylo použito trhací zařízení TIRATEST 270 25 při rychlosti posunu čelisti 50 mm/min dle normy STN ISO 527 – pre stanovenie ťahových vlastností plastov [65]. Na testování byla použita zkušební tělíška ve tvaru lopatky o rozměrech 50 x 9 (4) x 1 mm (hmotnosti 450 – 500 mg). Z tahové křivky byly vyhodnoceny hodnoty  $\sigma_b$  a  $\varepsilon_b$ .

### 3.3.8 Studie morfologických změn zkušebních tělísek

Povrchové změny lomových ploch zkušebních tělísek polymerních směsí před a po anaerobním rozkladu byly sledovány za využití skenovacího elektronového mikroskopu VEGA II/LMU. Lomové plochy zkušebních tělísek byly připraveny jejich zlomením v kapalném dusíku.

### 3.3.9 Měření tepelných vlastností zkušebních tělísek

U zkušebních tělísek polymerních směsí byly sledovány změny jejich tepelných vlastností, které byly způsobeny anaerobním rozkladem, a to za použití diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrie (TGA). Souřadnice teplot charakteristických píků a změny hmotnosti vzorků byly stanoveny DSC přístrojem Mettler Toledo DSC v uzavřených hliníkových nádobkách a TGA přístrojem TA TGA G500 v platinových nádobkách. V obou případech bylo do nádobek naváženo 6 mg vzorku a měření bylo provedeno v prostředí dusíku při průtoku plynu 60 ml/min a teplotním programem 20 – 200 °C (u DSC), a 20 – 500 °C (u TGA),  $dT/dt = 10$  °C/min. Z DSC analýzy vzorků byl získán DSC diagram závislosti tepelného toku (mW) na teplotě (°C), ze které byly získány píky odpovídající teplotě tání ( $T_m$ ) pro danou složku. TGA křivky znázorňovaly změny hmotnosti vzorku v závislosti na vzrůstající teplotě. Pomocí termogravimetrie byla stanovena tepelná stabilita vzorku. Každý vzorek byl analyzován 2 – 3x vedle sebe.

### 3.3.10 Stanovení teoretického rozkladu polymerních směsí $D_{TEOR}$

Pro hodnocení celkového rozkladu polymerních směsí bylo nutné znát chování jednotlivých složek v daném anaerobním prostředí. Jednotlivé složky polymerních směsí byly testovány za využití anaerobního kalu za mezofilních podmínek. Hodnoty rozkladů za těchto podmínek  $D_i$  jednotlivých složek jsou uvedeny v Tab. X. Naměřené hodnoty byly následně použity k výpočtu teoretického rozkladu  $D_{TEOR}$  polymerních směsí. Pro výpočet  $D_{TEOR}$  (dle vztahu /10/) byly použity hodnoty poměrného zastoupení jednotlivých složek ve směsi  $w_i$  a stanoveného rozkladu  $D_i$ . Hodnoty teoretických rozkladů polymerních směsí byly srovnávány s hodnotami reálně naměřenými u polymerních směsí.

### 3.4 Zpracování naměřených hodnot

**Celkový organický uhlík rozpuštěný v kapalně fázi  $TOC$ , [mg/l]**

$$TOC = TC - IC \quad /3/$$

Kde: TC – celkový uhlík stanovený na analyzátoru uhlíku, [mg/l]; IC – anorganický uhlík stanovený na analyzátoru uhlíku, [mg/l]

**Množství vyprodukovaného  $CH_4$  stanovené plynovou chromatografií  $n_{CH_4}$ , [mmol]**

$$n_{CH_4} = \frac{V_g \cdot V_{reg} \cdot 10^{-3}}{V_D \cdot 22,414} \quad /4/$$

Kde:  $V_g$  – objem plynné fáze v láhvi, [ml];  $V_{reg}$  – objem  $CH_4$  odečtený z rovnice kalibrační přímky, [ $\mu$ l];  $V_D$  – objem plynu z láhve dávkovaný k analýze, [ml]

**Množství vyprodukovaného  $CO_2$  stanovené plynovou chromatografií  $n_{CO_2}$ , [mmol]**

$$n_{CO_2} = \frac{V_g \cdot V_{reg} \cdot 10^{-3}}{V_D \cdot 22,414} \quad /5/$$

Kde:  $V_g$  – objem plynné fáze v láhvi, [ml];  $V_{reg}$  – objem  $CO_2$  odečtený z rovnice kalibrační přímky, [ $\mu$ l];  $V_D$  – objem plynu z láhve dávkovaný k analýze, [ml]

**Teoretické množství uhlíku pro nerozpustné vzorky  $Th_c$ , [mol]**

$$Th_c = \frac{m_s \cdot TC_{vz}}{M_C} \quad /6/$$

Kde:  $m_s$  – navážka substrátu, [g];  $TC_{vz}$  – množství celkového uhlíku v sušině zkoumaného vzorku, [g/g],  $M_C$  – atomová hmotnost uhlíku, [g/mol]

**Anaerobní rozklad podle produkce CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> stanovený v plynné fázi D<sub>g</sub>, [%]**

$$D_g = \frac{[(CO_2)_l - (CO_2)_s] + [(CH_4)_l - (CH_4)_s]}{Th_C} \cdot 100 \quad /7/$$

Kde: (CO<sub>2</sub>)<sub>l</sub> – množství CO<sub>2</sub> uvolněného v láhvi se vzorkem, [mmol]; (CO<sub>2</sub>)<sub>s</sub> – průměrné množství CO<sub>2</sub> uvolněného v láhvi při slepém stanovení, [mmol]; (CH<sub>4</sub>)<sub>l</sub> – množství CH<sub>4</sub> uvolněného v láhvi se vzorkem, [mmol]; (CH<sub>4</sub>)<sub>s</sub> – průměrné množství CH<sub>4</sub> uvolněného v láhvi při slepém stanovení, [mmol]; Th<sub>C</sub> – teoretické množství uhlíku ve zkoušeném vzorku v testovací láhvi, [mmol]

**Množství CO<sub>2</sub> rozpuštěného v kapalně fázi (ve 100 ml) n(CO<sub>2</sub>)<sub>l</sub>, [mmol]**

$$n(CO_2)_l = \frac{(m_{IC})_l - (m_{IC})_s}{M_C \cdot 10^3} \quad /8/$$

Kde: (m<sub>IC</sub>)<sub>l</sub> – množství IC v testovací láhvi vzorku na konci testu, přepočteno na 100 ml kapalně fáze, stanoveno na analyzátoru uhlíku, [mg]; (m<sub>IC</sub>)<sub>s</sub> – množství IC v testovací láhvi slepého pokusu na konci testu, přepočítáno na 100 ml kapalně fáze, stanoveno na analyzátoru uhlíku, [mg]; M<sub>C</sub> – atomová hmotnost uhlíku, [g/mol]

**Celkový anaerobní rozklad D, [%]** – vyhodnocený na základě množství vyprodukovaného CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> a s ohledem na množství CO<sub>2</sub> rozpuštěného (IC) v kapalně fázi

$$D = (D_g + \frac{n(CO_2)_l}{Th_C}) \cdot 100 \quad /9/$$

Kde: D<sub>g</sub> – anaerobní rozklad podle produkce CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> v plynné fázi; n(CO<sub>2</sub>)<sub>l</sub> - množství CO<sub>2</sub> rozpuštěného v kapalně fázi (ve 100 ml), [mmol]; Th<sub>C</sub> – teoretické množství C ve zkoušeném vzorku v testovací láhvi, [mmol]

**Teoretický rozklad polymerních směsí  $D_{TEOR}$ , [%]**

$$D_{TEOR} = D_i \cdot w_i + \dots \quad /10/$$

Kde:  $D_i$  – stanovený rozklad jednotlivých komponent polymerní směsi za podmínek anaerobního prostředí (dle Tab. X);  $w_i$  – procentuální zastoupení jednotlivých komponent ve směsi

**Hmotnostní úbytky zkušebních tělísek způsobené anaerobním rozkladem  $\Delta W$ , [%]**

$$\Delta W = \frac{(W_o) - (W_t)}{W_o} \cdot 100 \quad /11/$$

Kde:  $W_o$  – hmotnost zkušebního tělíska polymerní směsi před anaerobním rozkladem, [g];  
 $W_t$  – hmotnost zkušebního tělíska polymerní směsi po anaerobním rozkladu, [g].



### 3.5 Použité přístrojové vybavení

Chromatograf plynový CHROM 5 (kolona náplň Porapak Q, detektor katharometr TCD, nosný plyn He), výr. Laboratorní přístroje Praha

Dvoukanálový plynový chromatograf Agilent 7890A (kolona Porapak Q, detektor TCD, nosný plyn He), výr. Agilent Technologies, USA

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

Trhačka TIRATEST 270 25, výr. TIRA, Německo

Skenovací elektronový mikroskop VEGA II/LMU, výr. TESCAN, Česká republika

Diferenciální skenovací kalorimetr Mettler Toledo DSC, výr. Mettler-Toledo, Indie

Termogravimetrický analyzátor TA GA G500, výr. TA Instruments, USA

Chlazená centrifuga Rotanta 460R (použitý sing – out rotor), výr. Sigma-Aldrich, Česká republika

Laboratorní sušárna UM200, výr. Memmert, Německo

Laboratorní pec LH09MT LAC, výr. LAC, Německo

Zapisovač Line Recorder TZ 4601, výr. Laboratorní přístroje Praha (chart speed 0,15cm/min)

Integrátor Hewlett Packard, USA

Plynotěsná injekční stříkačka HAMILTON, objem 1000  $\mu$ l, výr. HAMILTON Company, Nevada

Tedlarový vak (objem 600 ml), výr. Labicon, Česká republika

Třepací vodní lázeň GFL 1092, výr. HELAGO-CZ, Česká republika

Analytické váhy SATORIUS, výr. Satorius AG, Německo

Laboratorní pH metr ionoLab pH735, výr. WTW, Německo

Míchačka elektromagnetická STIRRER OP-913/3, výr. HANNA INSTRUMENTS Canada, Kanada

Běžné laboratorní sklo a vybavení

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Hodnocení biorozložitelnosti látek v prostředí anaerobního kalu za mezofilních podmínek

Biorozložitelnost synteticky vyráběných polymerů PCL a PVA je v současnosti sledována v prostředích např. kompostu, půdy a aerobního aktivovaného kalu. Avšak význam anaerobního prostředí (skládky, sedimenty, anaerobní vyhnívání kalů) by neměl být podceňován. Třebaže se PCL a PVA řadí mezi biodegradabilní polymery, tyto polymery vykazují v anaerobních biologických prostředích minimální hodnoty rozkladů.

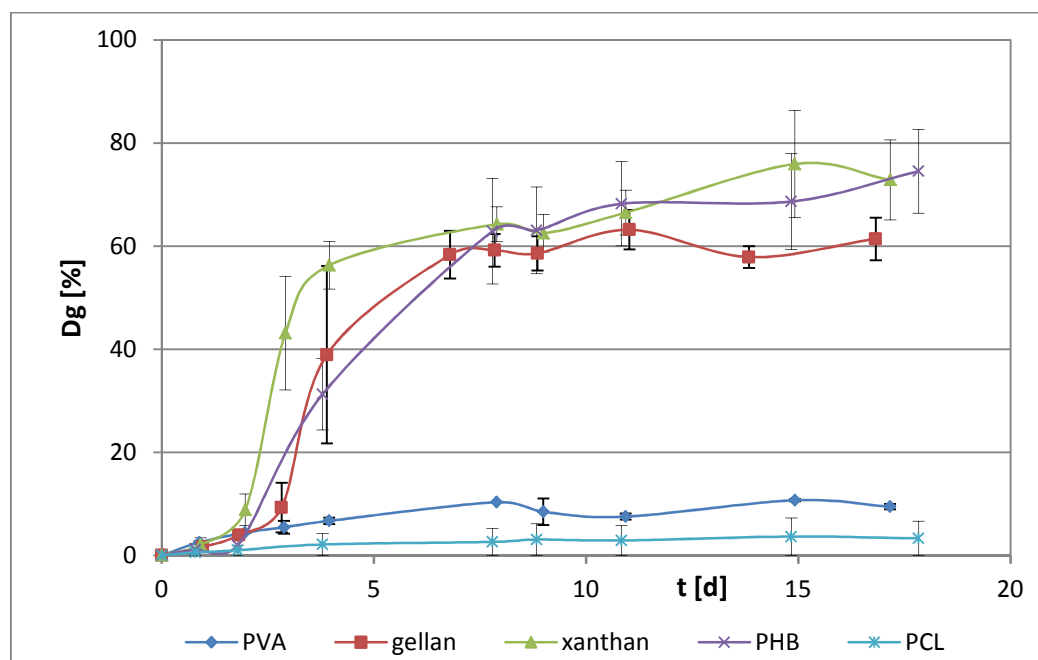
Pro zlepšení rozložitelnosti výše uvedených polymerů byly ve spolupráci se Slovenskou technickou univerzitou v Bratislavě [22] připraveny nové polymerní směsi na bázi PVA a PCL s různým zastoupením polysacharidů (xanthan, gellan, škrob), příp. dalších přísad (PHB) a plastifikačního činidla (glycerol, triacetin). Pro účely sledování biorozložitelnosti nových polymerních směsí a základních látek byl jako inokulum použit anaerobní vyhníly kal produkovaný za mezofilních podmínek, který byl připraven podle kapitoly 3.2.2. Vyhodnocení rozkladu se opíralo o předchozí práce a zkušenosti na pracovišti ÚIOŽP, UTB ve Zlíně a částečně se vycházelo z požadavků normy ČSN EN ISO 11734 [64].

Nezbytnou součástí práce bylo testování rozložitelnosti základních látek a octanu sodného pro ověření správné funkčnosti anaerobního inokula. Základní látky byly PVA, PCL, PHB, glycerol, triacetin, polysacharidy: gellan a xanthan, škroby – Meritena, Waxy, Gel Instant a Amarant. Tyto látky byly dávkovány ve formě prášku, granulí nebo roztoku. Anaerobní biorozložitelnost základních látek byla sledována na základě vyprodukovaného množství  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  za využití plynové chromatografie. Z naměřených hodnot byl vyhodnocen průběh anaerobního rozkladu a následně byl proveden výpočet celkového anaerobního rozkladu  $D$  (dle vztahu /9/). Do této hodnoty bylo nutné zohlednit i množství rozpuštěného  $\text{CO}_2$  v kapalně fázi (vyjádřené jako IC), a to vzhledem k jeho částečné distribuci do kapalně fáze, kde byl přeměněn na hydrogenuhličitanu a uhličitanu. V níže uvedené Tab. X jsou uvedeny hodnoty celkového anaerobního rozkladu  $D$  základních komponent, které byly následně využity pro výpočet tzv. teoretického rozkladu připravených směsí  $D_{\text{TEOR}}$ .

Tabulka X: Charakteristiky základních látek celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D, rozkladu vyhodnoceného na základě vyprodukovaného bioplynu Dg, délky experimentu, sušiny (sušina<sub>poč</sub>) a pH (pH<sub>poč</sub>) stanovené na začátku experimentu

Vzorek	Dg ±SD [%]	D [%]	doba testu [d]	sušina <sub>poč</sub> [g/l]	pH <sub>poč</sub> [-]
PVA	6,1±0,4	7	22,9	3,4	7,20
PCL	6,1±0,8	10	58,3	2,5	7,06
PHB	79,7±8,9	90	37,5	2,5	7,06
Xanthan	82,2±2,2	98	16,7	3,7	7,09
Gellan	80,1±8,3	86	33,3	4,8	7,02
S-M <sup>1</sup>	68,2±3,8	70	20,8	2,9	7,15
S-W <sup>2</sup>	72,3±3,6	77	22,9	3,4	7,2
S-A <sup>3</sup>	74,4±3,1	81	29,2	2,5	7,04
Glycerol	67,5±6,3	80	16,7	3,7	7,09
Triacetin	58,4±2,3	72	16,7	4,1	7,51

<sup>1</sup>škrob Meritena, <sup>2</sup>škrob Waxy, <sup>3</sup>škrob Amarant



Obr. 3 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu pro základní látky

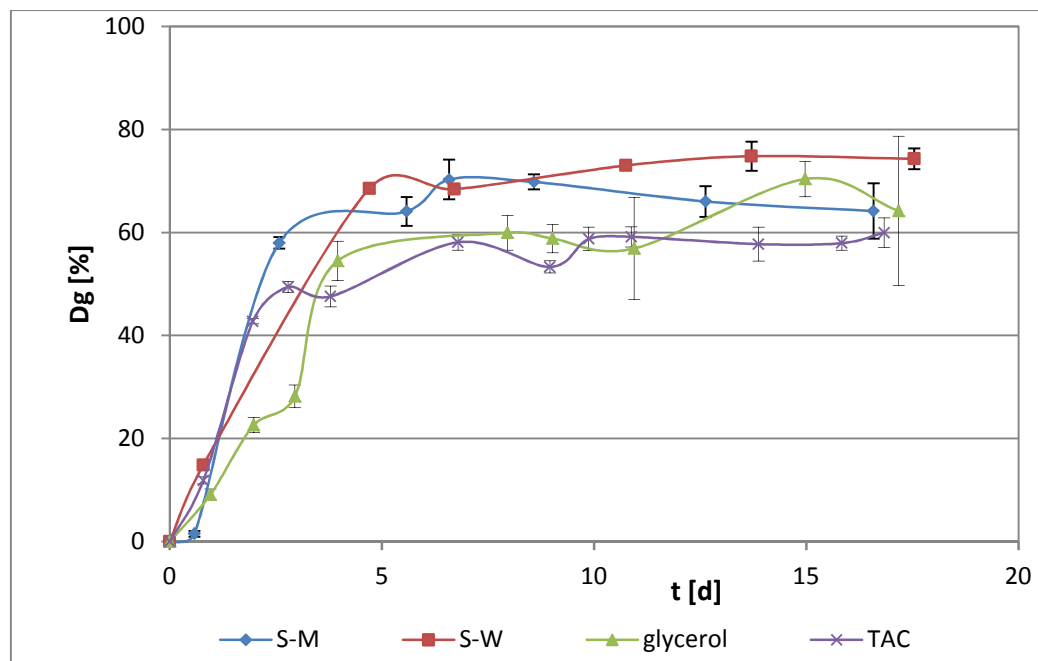
Za velmi dobře rozložitelné látky byly považovány bakteriální polysacharidy (gellan a xanthan), a to na základě získaných výsledků při použití anaerobního kalu za mezofilních

podmínek. Z Obr. 3 je patrné, že gellan byl rozložen z 80,1 % za 33,3 dní dle produkce CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> (Dg), hodnota rozkladu dle D pak činila 86 %. Podobně tomu bylo u xanthanu, kdy anaerobní rozklad dle produkce bioplynu činil 82,2 % a hodnota D byla 98 % (za 16,8 dní).

Pro zlepšení anaerobního rozkladu samotného PCL byly připraveny směsi s přidavkem přírodního polyesteru PHB. Za podmínek experimentu, sušiny a pH uvedených v Tab. X, byla PHB rozložena dle Dg ze 79,7 % (za 37,5 dní), po započítání IC rozpuštěného v kapalně fázi tato hodnota činila 90 %. To korespondovalo se studiemi [8, 32], kde Abou-Zeid a kol. uvádí, že PHB byla rozložena ze 100 % během 9 dní. Jako degradační prostředí byly použity anaerobní kaly z laboratorního reaktoru a čistírny odpadních vod.

Během 22,9 dní byla u PVA zjištěna hodnota anaerobního rozkladu dle Dg 6,1 % (resp. 7 % dle D). Ve studii Gartiser a kol. [4] jsou uvedeny podobné hodnoty rozkladu PVA, kde za 77 dní byly získány 0 - 12 % hodnoty rozkladu PVA v prostředí anaerobního vyhnílého kalu.

Podobně tomu bylo u syntetického polyesteru PCL, který byl rozložen během 58,3 dní z 6,1 % (Dg) a celkový anaerobní rozklad D činil 10 %. Federle a kol. [33] za stejných podmínek (prostředí anaerobně vyhnílého kalu při teplotě 36 °C), uvádí nižší hodnoty rozkladu PCL, a to 0,2 % za 122 dní. V tomto případě se jedná o biodegradabilní polymer, u kterého byl zaznamenán rozklad v anaerobním prostředí kolem 60 % pouze za specifických podmínek, tj. za vyšší teploty prostředí (kolem 50°C) [34, 39]. Navzdory těmto výsledkům je nutné uvážit, že v řadě přírodních anaerobních prostředí probíhá rozklad při nižších teplotách (např. v říčních a mořských sedimentech, v septiku), a je nutné znát rozložitelnost PCL i za těchto reálných podmínek.

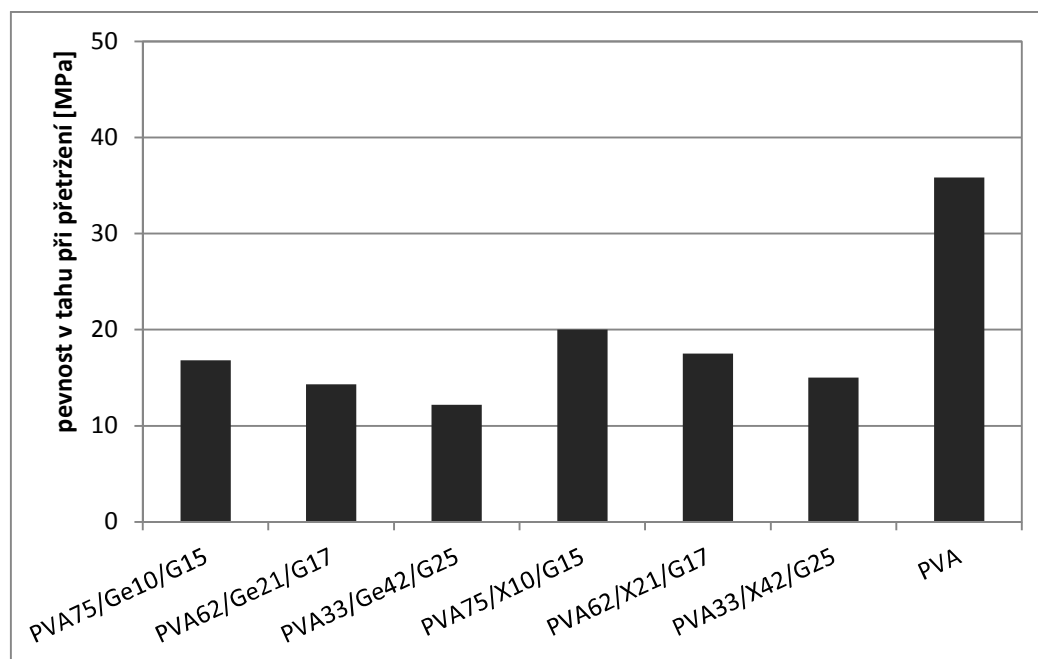


Obr. 4 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu pro základní látky

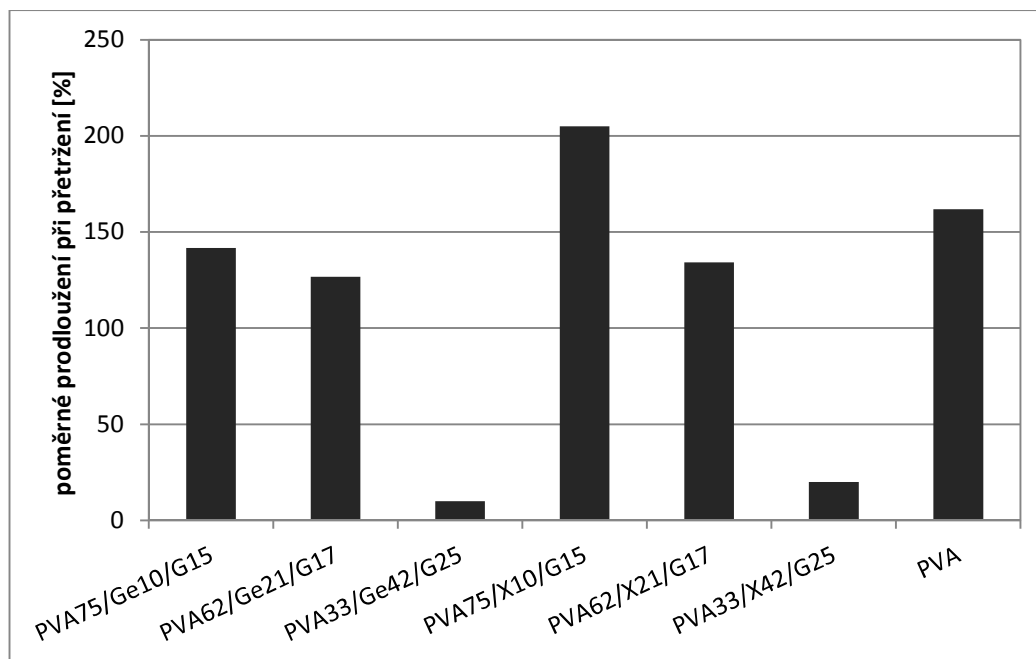
Škroby, které byly použity jako plnivo ve směsích s PCL, se navzájem odlišovaly velikostí a tvarem škrobových zrn. U škrobu Meritena (S-M) byl zaznamenán rozklad z 68,2 % (Dg) během 20,8 dní dle produkce bioplynu (Obr. 4), poté hodnota celkového anaerobního rozkladu D činila 70 %. V případě škrobu Waxy byly hodnoty nepatrně vyšší. Během 22,9 dní rozklad dle Dg činil 72,3 %, hodnota D byla 77 %. U dalšího typu škrobu Amarant byly hodnoty anaerobního rozkladu dle Dg 74,4 %, po započítání rozpuštěného CO<sub>2</sub> v kapalně fázi celkový rozklad činil 81 % (D). Posledním typem škrobu, který byl použit pro přípravu směsi s PCL, byl škrob Gel Instant. U něj bylo počítáno s hodnotou celkového anaerobního rozkladu D 75 %. Za účelem lepšího zpracování nově připravených polymerních směsí byl jako změkčovadlo směsi PCL s PHB použit triacetin, a glycerol pro směsi PCL, PVA se škroby nebo extracelulárními polysacharidy. Při srovnání hodnot anaerobního rozkladu jednotlivých změkčovadel lze konstatovat, že lépe se rozkládal glycerol. Z průběhu vyprodukovaného CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> během anaerobního rozkladu glycerolu byla zjištěna hodnota rozkladu dle Dg 67 % a následně celkový rozklad dle D činil 80 %. Triacetin vykazoval nižší hodnoty rozkladu, dle Dg 58 % a dle D 72 %.

## 4.2 Anaerobní biorozložitelnost polymerních směsí na bázi PVA, xanthanu (gellanu) a glycerolu

Uplatnění bakteriálních polysacharidů xanthanu a gellanu pro přípravu směsí spolu s PVA a jejich biologický rozklad v anaerobním prostředí nebyly doposud příliš zkoumány, především kvůli vyšším nákladům na jejich výrobu. Nicméně tyto polysacharidy mohou nabídnout nové možnosti využití pro svou odlišnost ve struktuře a vlastnostech ve srovnání s ostatními polysacharidy.

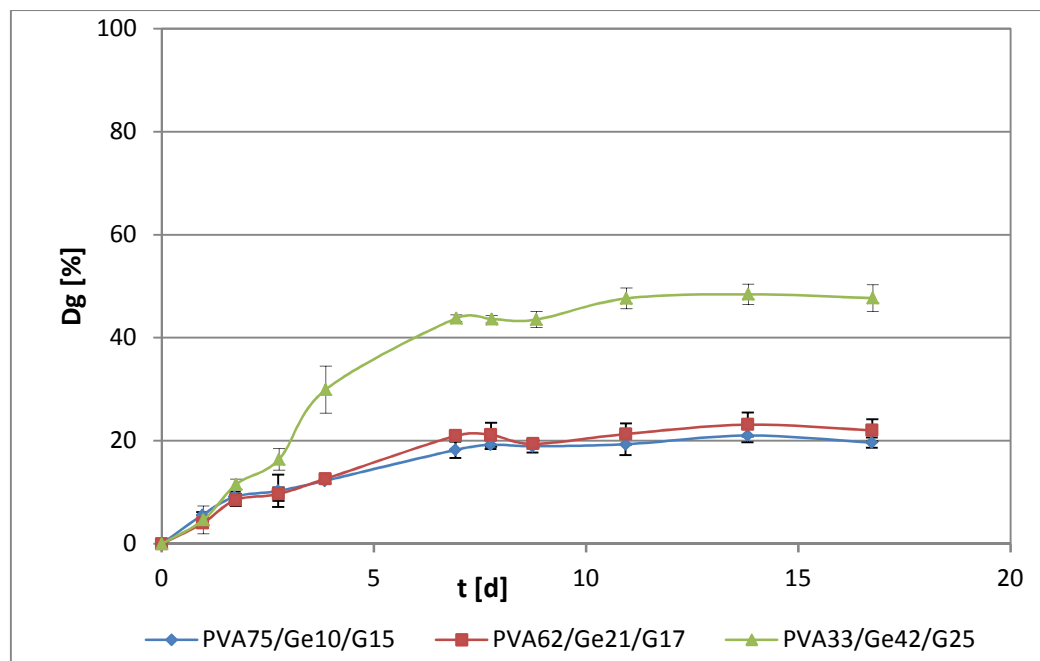


Obr. 5 Srovnání hodnot pevnosti v tahu při přetržení polymerních směsí

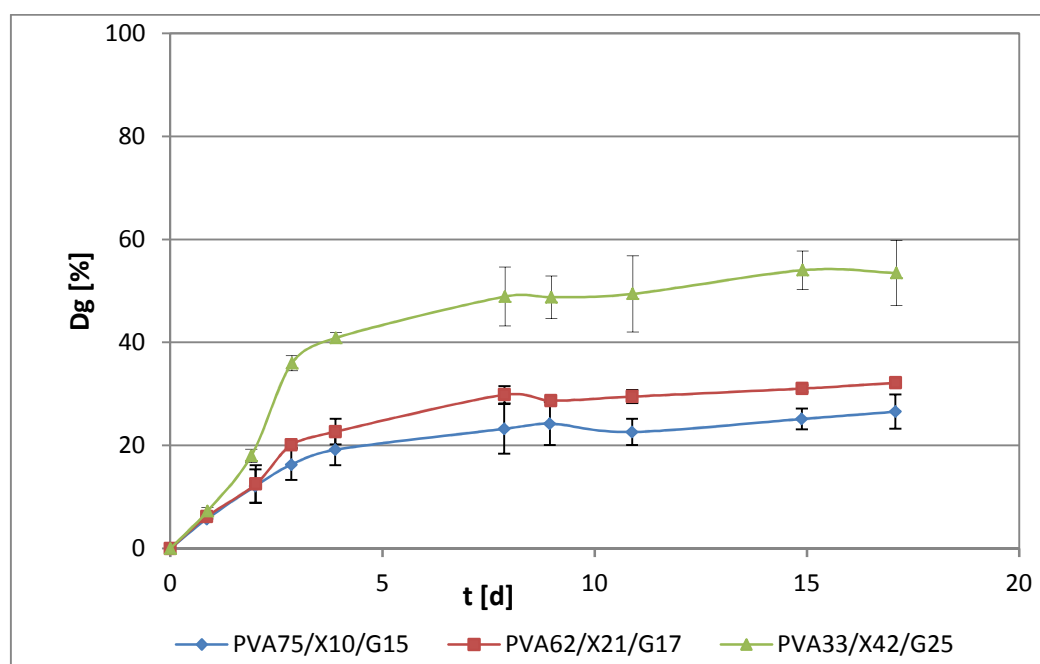


Obr. 6 Srovnání hodnot poměrného prodloužení při přetržení polymerních směsí

Základní mechanické vlastnosti polymerních směsí PVA s xanthanem nebo gellanem plastifikovaným glycerolem jsou uvedeny na Obr. 5 a 6. Z obrázků je patrné, že se zvyšujícím podílem přírodních složek se zhoršovaly mechanické vlastnosti směsí. Směsi s xanthanem vykazovaly přibližně poloviční hodnoty pevností v tahu (15 – 20 MPa), oproti čistému PVA (35 MPa). V případě hodnot poměrného prodloužení při přetržení, u směsí obsahující 10 nebo 21 % polysacharidů, byly hodnoty relativně podobné čistému PVA. Jen u směsí s obsahem 42 % polysacharidů byla prokázána značná křehkost. Výsledky měření mechanických vlastností jednotlivých směsí ukázaly jako výhodnější použití směsí PVA s xanthanem plastifikovaným glycerolem, protože byly naměřeny vlastnosti lepší než u směsí PVA s gellanem plastifikovaným glycerolem.



Obr. 7 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu směsí PVA s gellanem a glycerolem



Obr. 8 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu směsí PVA s xanthanem a glycerolem



Byly testovány polymerní směsi s různým zastoupením PVA, extracelulárních polysacharidů a glycerolu ve formě granulí. U směsi PVA s gellanem byla počáteční sušina inokula 4,8 g/l a hodnota pH 7,02 a test probíhal 17 dní. U směsi PVA s xanthanem byla delší testovací doba, a to 35 dní, počáteční sušina inokula byla 3,7 g/l a hodnota pH činila 7,09. Průběh anaerobního rozkladu podle produkce bioplynu ( $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ ) směsí PVA s gellanem je znázorněn na Obr. 7, směsí PVA s xanthanem na Obr. 8. Z výše uvedených grafů vyplývá, že nepatrně lépe byly rozloženy polymerní směsi PVA s xanthanem oproti sérii směsí s gellanem. Nejlépe byly rozloženy směsi s 42 % podílem polysacharidů, a to u směsi PVA33/X42/G25 dle  $D_g$  z 52,3 % (dle  $D$  68 %). U směsi PVA33/Ge42/G25 dle produkce bioplynu hodnota  $D_g$  činila 49,5 % (dle  $D$  58 %). Se snižujícím se podílem polysacharidů a glycerolu ve směsích byl zaznamenán i klesající trend hodnot anaerobních rozkladů.

Tabulka XI: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu  $D_g$ , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi  $D$  a teoretického rozkladu směsí  $D_{\text{TEOR}}$

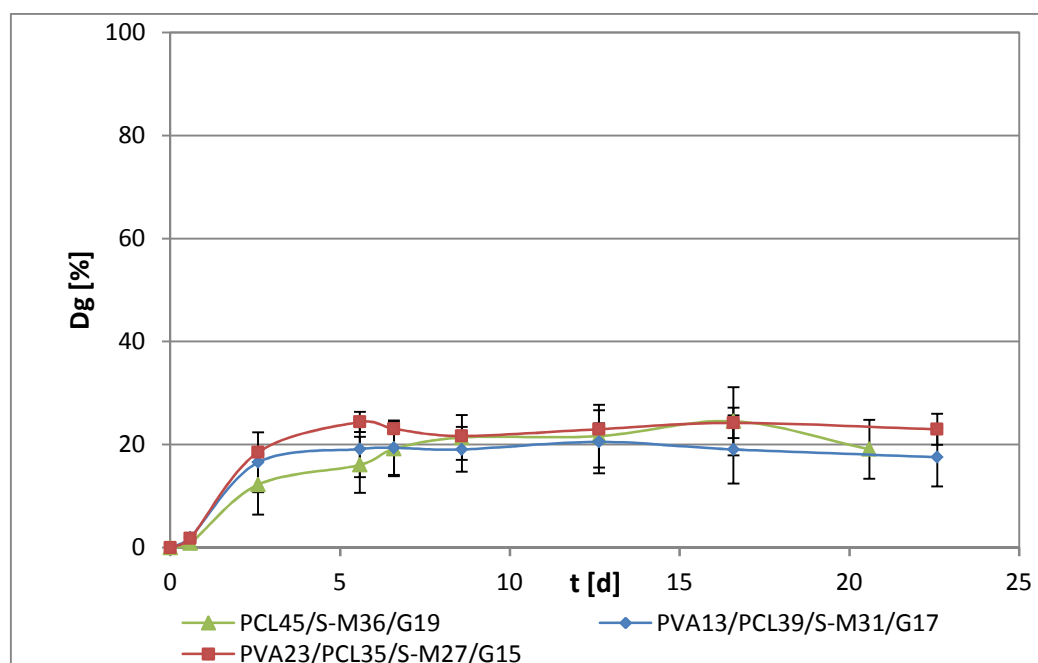
Vzorek	Xanthan Gellan [hm. %]	Glycerol [hm. %]	PVA [hm. %]	$D_{\text{TEOR}}$ [%]	$D_g \pm SD$ [%]	$D$ [%]
PVA75/Ge10/G15	10,5	14,7	74,8	26	22,2±2,0	29
PVA62/Ge21/G17	21	17,4	61,8	36	23,3±1,2	30
PVA33/Ge42/G25	42	25,2	32,8	59	49,5±3,3	58
PVA75/X10/G15	10,5	14,7	74,8	27	25,6±1,8	33
PVA62/X21/G17	21	17,4	61,8	39	30,2±1,9	36
PVA33/X42/G25	42	25,2	32,8	64	52,3±3,9	68

Pro hodnocení rozkladu polymerních směsí je nutné znát chování jednotlivých komponent v daném anaerobním prostředí. Komponenty obsažené v těchto polymerních směsích byly testovány za použití anaerobního kalu za mezofilních podmínek a hodnoty rozkladů jednotlivých polysacharidů, glycerolu a samotného PVA jsou uvedeny v Tab. XI. Na základě hodnot rozkladů jednotlivých složek  $D$  a jejich poměrného zastoupení ve směsi, byl vypočítán teoretický rozklad  $D_{\text{TEOR}}$ . Vycházelo se z předpokladu, že PVA za podmínek testu podléhá rozkladu ze 7 %, a že se na něm budou podílet z větší části xanthan, gellan či glycerol. Pro tyto účely se u xathanu vycházelo z hodnoty rozkladu 98 %, u gellanu 86 %. U glycerolu byl zaznamenán rozklad z 80 %. Jak je z uvedených výsledků patrné, xanthan

(gellan) a glycerol byly ve směsi zcela rozloženy. Nerozloženou částí ve směsích zůstal pouze PVA. Obecně lze usoudit, že výsledné hodnoty anaerobních rozkladů polymerních směsí PVA s extracelulárními polysacharidy odpovídaly procentuálnímu zastoupení přírodních komponent.

### 4.3 Anaerobní biorozložitelnost polymerních směsí na bázi PCL, PVA, škrobu Meritena a glycerolu

Nízká teplota tání PCL (60 °C) limituje možnosti aplikace samotného polymeru PCL. Jedním z možných řešení je příprava směsí s PVA, čímž se nabízí jeho širší uplatnění pro následné aplikace. Přídavkem dalších přísad (např. biopolymerů a změkčovadla) jsou upraveny zpracovatelské a mechanické vlastnosti směsí a její výsledná teplota tání. Na rozklad za anaerobních podmínek byly testovány polymerní směsi PVA, PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem. Další směsí, která byla v rámci tohoto experimentu otestována, byla PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem. Tato směs byla připravena za účelem optimalizace mechanických vlastností a maximálního množství škrobu ve směsi.



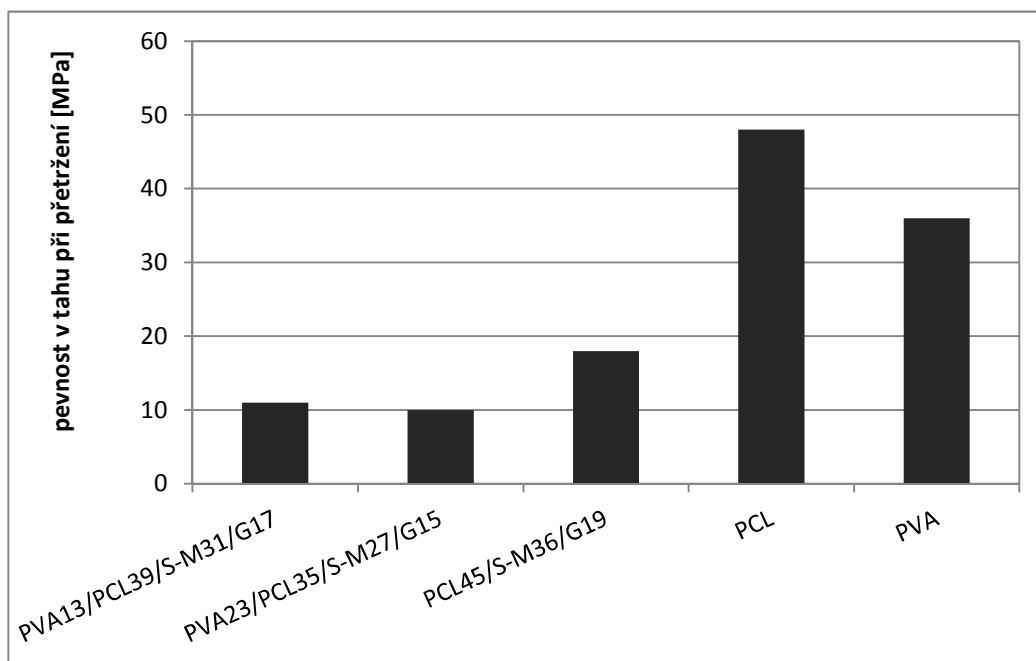
Obr. 9 Průběhy anaerobního rozkladu  $D_g$  dle produkce bioplynu směsí PVA, PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem

Polymerní směsi s různým zastoupením PCL, PVA a škrobu Meritena plastifikovaného glycerolem byly testovány na anaerobní rozložitelnost, kdy počáteční sušina inokula byla 2,9 g/l a hodnota pH činila 7,15. Pro experiment byly použity směsi ve formě prášku. Průběh anaerobního rozkladu podle produkce bioplynu ( $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ ) polymerních směsí je znázorněn na Obr. 9. Vzorek s vyšším zastoupením lehce rozložitelného škrobu Meritena, který byl plastifikovaný glycerolem (PVA13/PCL39/S-M31/G17), vykazoval hodnoty rozkladu vyhodnocené na základě produkce bioplynu  $D_g$  23,5 %. Po 23 dnech pak celkový rozklad činil  $D$  24,5 %. Druhý vzorek (PVA23/PCL35/S-M27/G15) s nižším podílem škrobu Meritena plastifikovaný glycerolem byl rozložen z 19,1 % za 23 dní ( $D$  23 %). Optimalizovaná směs PCL45/S-M36/G19 byla rozložena za stejnou dobu z 26,4 % ( $D$  29 %).

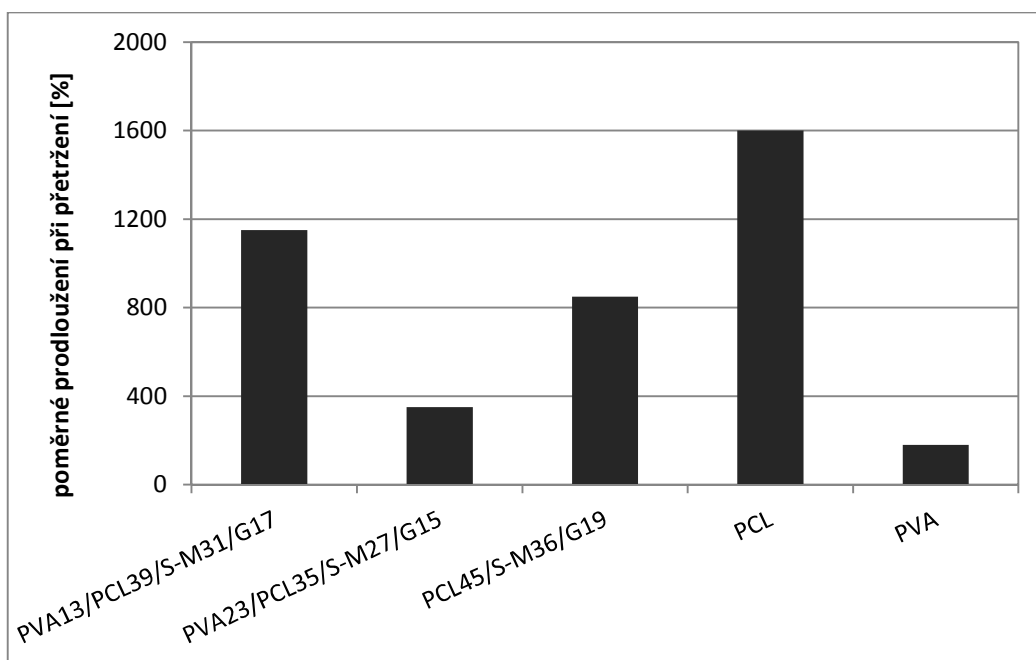
Tabulka XII: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu  $D_g$ , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi  $D$  a teoretického rozkladu směsí  $D_{\text{TEOR}}$

Vzorek	S-M [hm. %]	Glycerol [hm. %]	PVA [hm. %]	PCL [hm. %]	Stearin [hm. %]	$D_{\text{TEOR}}$ [%]	$D_g \pm SD$ [%]	$D$ [%]
<i>PVA13/PCL39/ S-M31/G17</i>	30,8	16,6	13,3	39	0,3	39,7	23,5±5,6	24,5
<i>PVA23/PCL35/ S-M27/G15</i>	27,2	14,6	23,4	34,5	0,3	37,4	19,1±1,6	23
<i>PCL45/ S-M36/G19</i>	35,5	19,1	-	45	0,4	40,4	26,4±8,5	29

Z Tab. XII vyplývá, že vypočítaná hodnota teoretického rozkladu dané směsí byla vyšší oproti hodnotě rozkladu reálně získané. Důvodem je skutečnost, že PCL a PVA jsou vůči anaerobnímu vodnému prostředí rezistentní, čímž byly ovlivněny reálné hodnoty rozkladu polymerních směsí. Přednostně docházelo k primárnímu rozkladu lépe rozložitelných složek (škrobu, glycerolu a stearinu).



Obr. 10 Srovnání hodnot pevnosti v tahu při přetržení polymerních směsí a čistých komponent

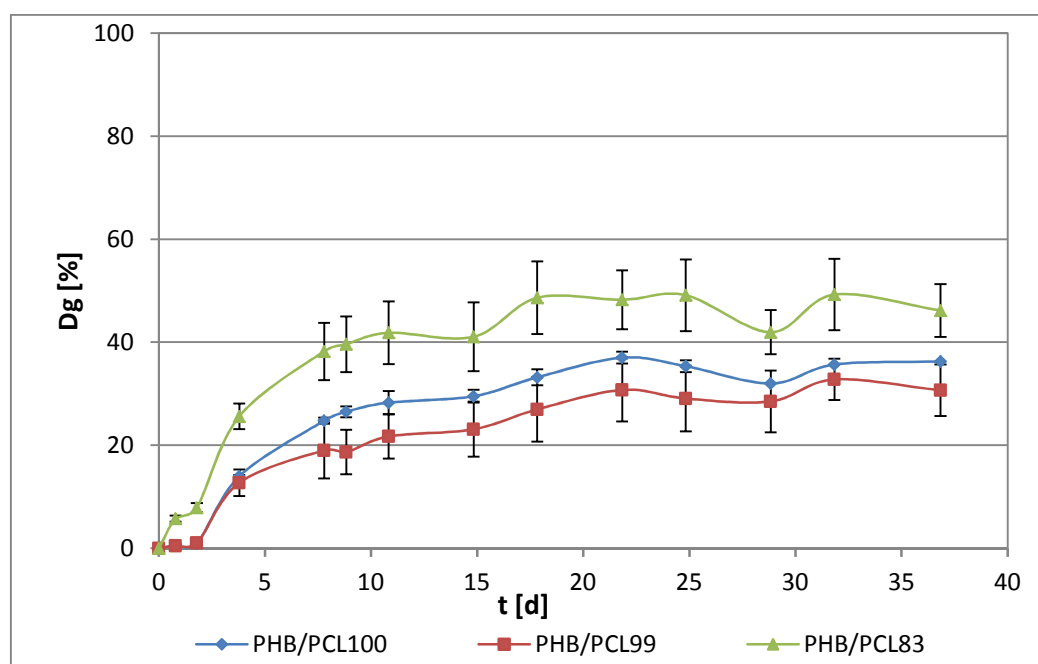


Obr. 11 Srovnání hodnot poměrného prodloužení při přetržení polymerních směsí a čistých komponent

Mechanické vlastnosti polymerních směsí PVA, PCL, škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem jsou uvedeny na Obr. 10 a 11. Optimalizovaná směs na maximální pevnost v tahu a zároveň obsah škrobu (PCL45/S-M36/G19), vykazovala pevnosti v tahu 18 MPa a poměrné prodloužení při přetržení 1200 %, což je vysoko nad hodnotami pro běžně používané polymery v obalovém průmyslu (LDPE 600 %) [22]. Porovnáme-li hodnoty poměrného prodloužení u směsí obsahující kromě PVA i PCL se škrobem plastifikovaným glycerolem lze usoudit, že vlivem vyššího obsahu PVA (23 hm. %) ve směsi se toto významně projevilo na křehkosti směsi, oproti směsi se 13 m. % PVA.

#### 4.4 Anaerobní biorozložitelnost polymerních směsí na bázi PCL, PHB, t-butylperbenzoátu, triallylcyanurátu a triacetinu

Polymerní směsi v kombinaci PCL a PHB poskytují vhodné řešení při zpracovatelských problémech obou polymerů. Při teplotě tání PHB (180 °C) je polymer prakticky nezpracovatelný, prudce klesá jeho molekulová hmotnost a tím dochází k výrazným ztrátám na mechanických vlastnostech materiálu. Podobně je tomu i u PCL. Tento polymer při teplotě tání sice nedegraduje, ale vzhledem k nízké teplotě tání je omezené jeho použití. Přípravou směsí kombinací PCL a PHB se zabrání těmto nežádoucím vlivům. Jako vhodné změkčovadlo pro přípravu těchto směsí byl použit triacetin. Dalšími pomocnými látkami, které byly použity pro přípravu směsí, byly triallylcyanurát (TAC) jako síťovadlo polymerů PCL a PHB, t-butylperbenzoát (t-BPB) jako iniciátor síťování polymerních reakcí.



Obr. 12 Průběhy anaerobního rozkladu Dg dle produkce bioplynu směsí PCL s PHB

U polymerních směsí PCL, PHB, t-BPB, TAC a triacetinem byl testován anaerobní rozklad po dobu 36 dní. Počáteční sušina inokula byla 2,52 g/l, hodnota pH 7,06 a vzorky byly dávkovány ve formě prášku. Na Obr. 12 je uveden průběh anaerobního rozkladu podle produkce bioplynu ( $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ ). Je patrné, že nejlépe byla rozložena směs PHB/PCL83, obsahující kromě PCL, PHB i t-BPB, TAC a triacetin, a to ze 47,7 % (Dg), celkový biorozklad D činil 58 % za 58 dní.

Tabulka XIII: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu  $D_g$ , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D a teoretického rozkladu směsí  $D_{TEOR}$

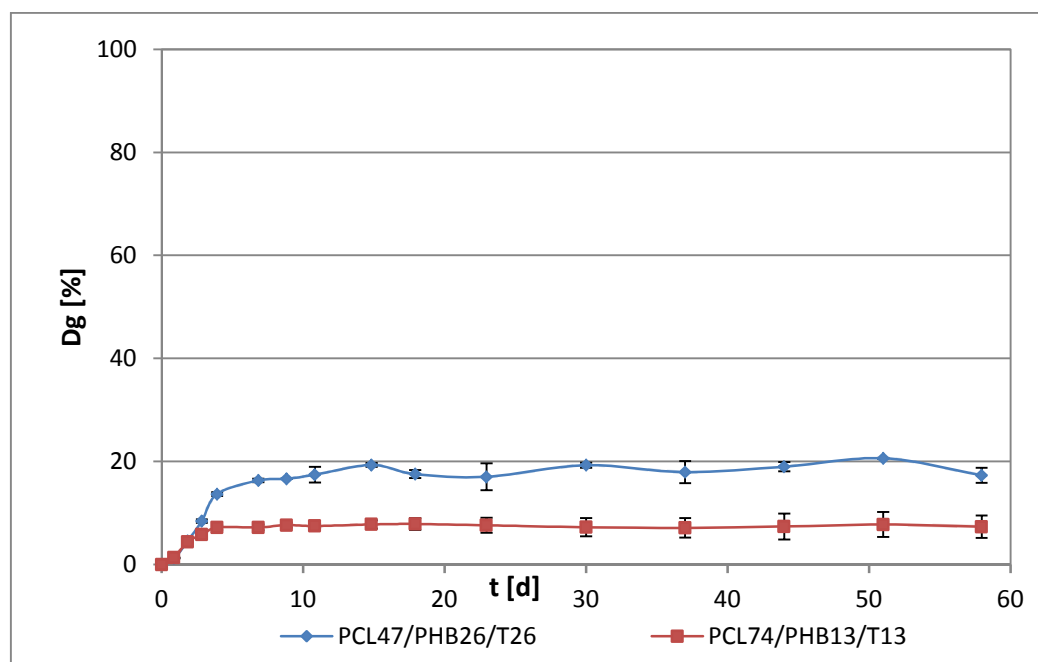
Vzorek	PHB/PCL (60:40) [hm. %]	t-BPB [hm. %]	TAC [hm. %]	Triacetin [hm. %]	$D_{TEOR}$ [%]	$D_g \pm SD$ [%]	D [%]
PHB/PCL100	100	-	-	-	54	35,3±1,0	40,5
PHB/PCL99	99	1	-	-	53,5	33,1±1,7	42,5
PHB/PCL83	83,75	1	0,25	15	53	47,7±1,1	58

Stejně jako v předchozích testech, bylo i zde při výpočtu  $D_{TEOR}$  postupováno dle vztahu /9/, přičemž bylo využito údajů uvedených v Tab. X. Předpokládalo se, že PCL za podmínek testu podléhá rozkladu z 10 %. Přičemž se z větší části na celkovém rozkladu směsí budou podílet rozložitelné složky, kterými byly přírodní polyester PHB (stanoven rozklad D 90 %) a změkčovadlo triacetin (D 72 %). Z uvedených výsledků v Tab. XIII lze usoudit, že na dosažení vyššího rozkladu vzorku PHB/PCL83 ve srovnání se vzorky PHB/PCL99 a PHB/PCL100 měl vliv nejnižší obsah podílu směsi PHB/PCL vůči dalším pomocným látkám, zejména zastoupení triacetinu (15 hm. %), t-BPB a TAC. Tímto se snížil celkový podíl špatně rozložitelného PCL ve směsi PHB/PCL.

Problematikou nedostačujících mechanických vlastností modifikovaných směsí PHB/PCL se zabýval Chodák [66]. S použitím iniciátoru síťování t-BPB byla získána lepší kompatibilita směsí a s malým přídavkem TAC a triacetinu bylo dosaženo mnohem vyšších hodnot mechanických vlastností (prodloužení při přetržení 400%). Vliv iniciátoru t-BPB, který způsobuje lepší zreagování směsí PHB/PCL, na celkový rozklad vzorků byl zanedbatelný. To je patrné při srovnání hodnot rozkladu u vzorku PHB/PCL100 (bez přídavku t-BPB), který činil 40,5 % a u vzorku PHB/PCL99 (t-BPB - 1 hm. %) tato hodnota činila 42,5 %. Použití těchto směsí se nabízí např. v lékařství, a dále s přídavkem dalších modifikátorů (agáve sisálová, vylisovaná cukrová třtina, juta, škrob) je lze použít jako plniva či náhradu přírodních vláken [67].

#### 4.5 Anaerobní biorozložitelnost polymerních směsí na bázi PCL, PHB a triacetinu

Byly testovány polymerní směsi na bázi PCL, PHB a změkčovadlem triacetinem, přičemž byl kladen důraz na maximální obsah PHB ve směsi a v případě druhé směsi na maximální pevnost v tahu. U daných polymerních směsí byly nejprve zkoumány mechanické vlastnosti a následně byla sledována jejich rozložitelnost v prostředí anaerobního kalu za mezofilních podmínek. U zkušebních tělísek PCL, PHB a triacetinem byl biologický rozklad zhodnocen na základě vyprodukovaného bioplynu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi  $D_g$  % a na základě změn hmotnostních úbytků zkušebních tělísek před a po anaerobním rozkladu  $\Delta W$ . Tyto experimenty byly doplněny mechanickými zkouškami a termogravimetrickou analýzou.



Obr. 13 Průběhy anaerobního rozkladu  $D_g$  dle produkce bioplynu směsí PCL, PHB s triacetinem (zkušební tělíska)

Pro testování biologického rozkladu polymerních směsí s různým podílem PCL, PHB a triacetinu byla počáteční sušina inokula 2,7 g/l a hodnota pH 7,13. Vzorky byly testovány ve formě zkušebních tělísek o daných rozměrech a hmotnosti. V případě vzorku testovaného v práškové formě (o velikosti 0,5 – 1  $\mu\text{m}$ ) trval experiment 29 dní, počáteční sušina inokula byla 2,5 g/l a hodnota pH 7,04. Průběh anaerobního rozkladu v případě zkušebních tělísek byl

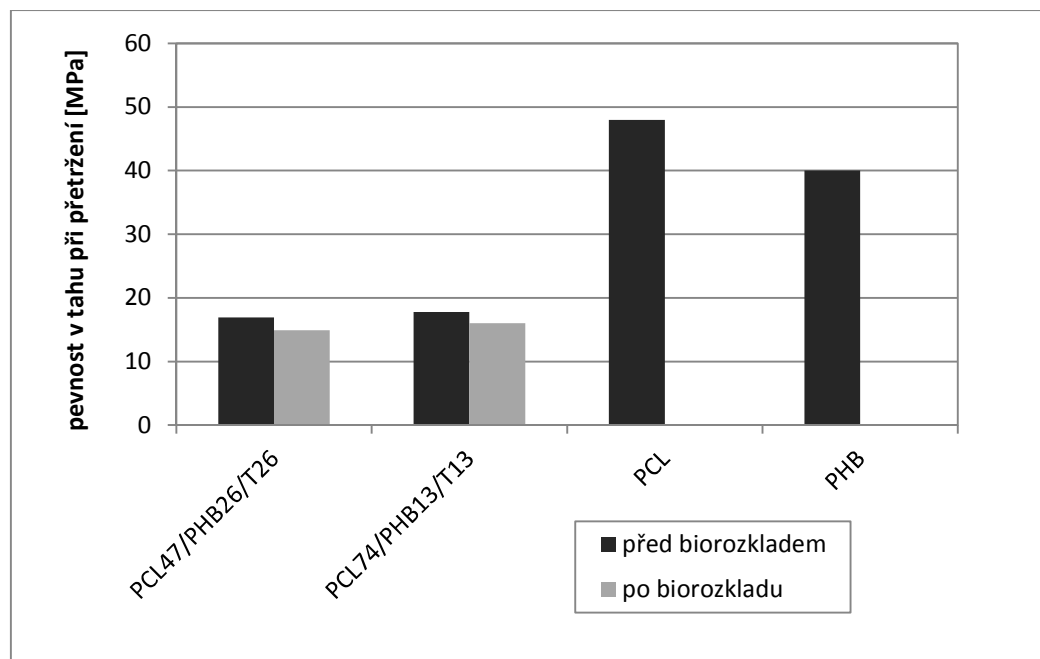


sledován po dobu cca 58 dní stanovením množství vyprodukovaného  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  pomocí plynové chromatografie (Obr. 13).

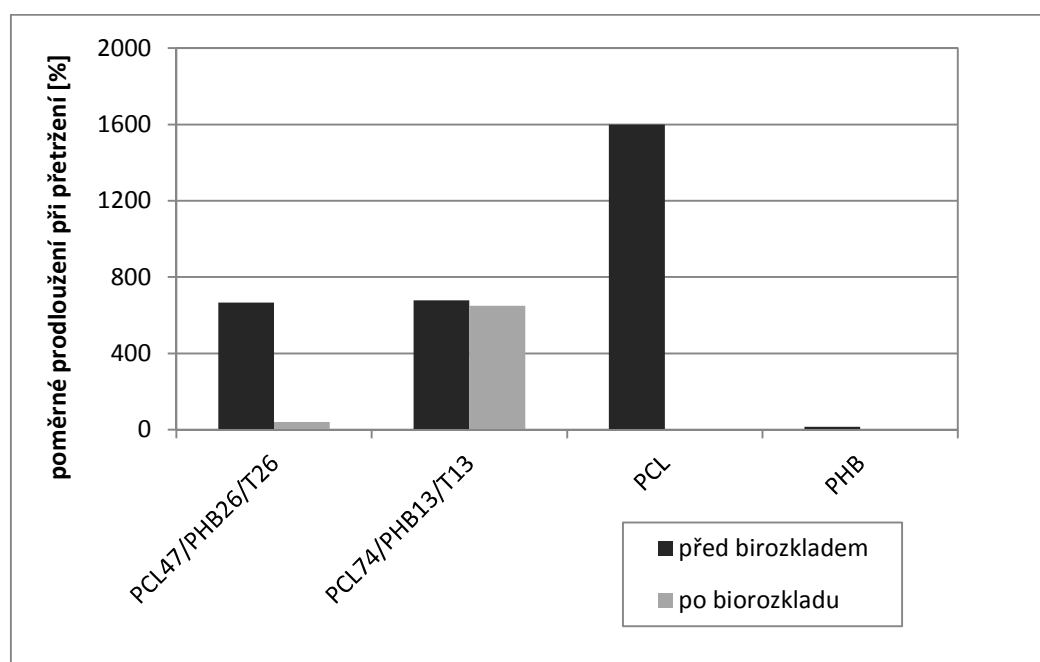
Tabulka XIV: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu  $D_g$ , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi  $D$ , teoretického rozkladu směsí  $D_{\text{TEOR}}$  a hmotnostních úbytků zkušebních tělísek způsobených rozkladem  $\Delta W$

Vzorek	PCL [hm. %]	PHB [hm. %]	Triacetin [hm. %]	$D_{\text{TEOR}}$ [%]	$D_g \pm SD$ [%]	$D$ [%]	$\Delta W$ [%]
<i>PCL74/PHB13/T13</i> (tělíska)	74	13	13	21,1	$5,7 \pm 2,1$	8,0	13,9
<i>PCL47/PHB26/T26</i> (tělíska)	47	26,5	26,5	42,9	$15,3 \pm 1,0$	21,2	25
<i>PCL47/PHB26/T26</i> (prášek)					$15,5 \pm 1,4$	16,2	-

Z Tab. XIV vyplývá, že vyššího rozkladu dle hodnot  $D$  bylo dosaženo u vzorku ve formě zkušebního tělíska obsahující 26 hm. % PHB a 26 hm. % triacetinu, a to 21,2 % za 58 dní. Stejný vzorek ve formě prášku byl rozložen z 16,2 % během 29 dní. Hodnoty získané měřením hmotnostních úbytků zkušebních tělísek ( $\Delta W$  13,9 a 25 %) byly nepatrně vyšší než hodnoty celkového rozkladu (dle  $D$  8 a 21,2 %). Z uvedené Tab. XIV je patrné, že reálně získané hodnoty rozkladů  $D$  směsí byly přibližně poloviční oproti vypočteným hodnotám teoretických rozkladů. Z výsledků je možné usoudit, že rozložitelnost do vyššího stupně byla potlačena obsahem PCL.

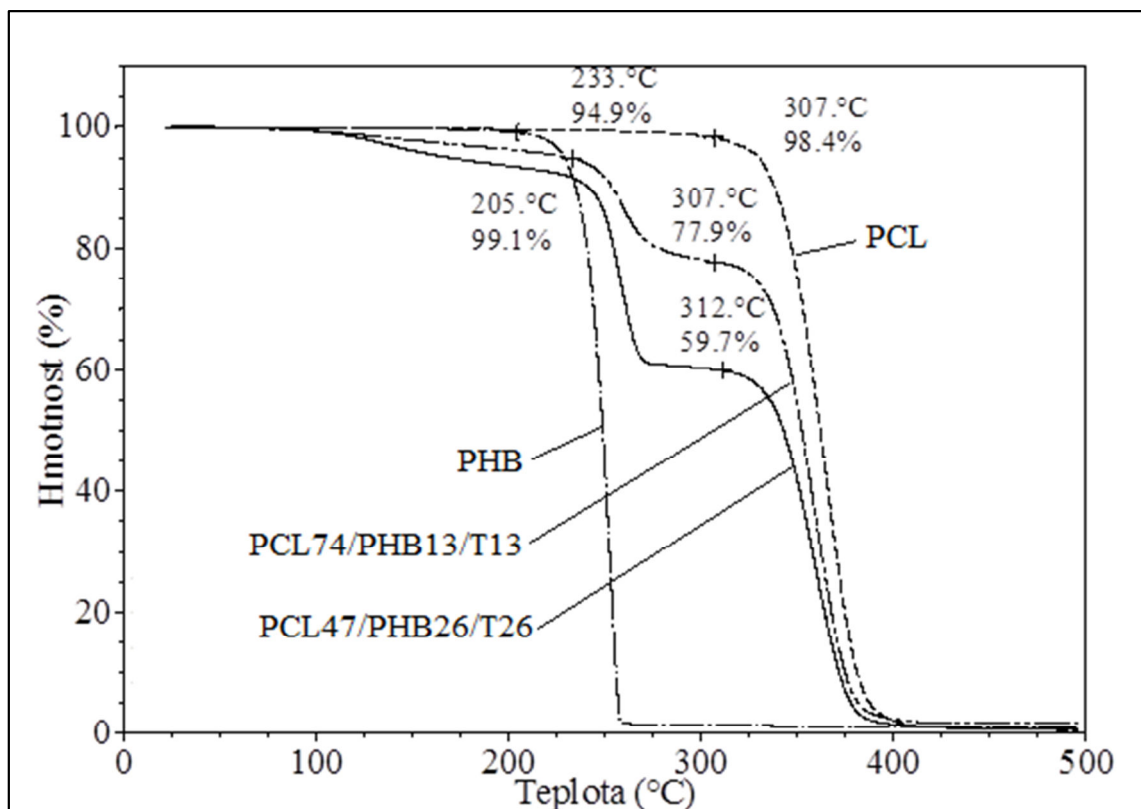


Obr. 14 Srovnání hodnot pevnosti v tahu při přetržení polymerních směsí a čistých komponent



Obr. 15 Srovnání hodnot poměrného prodloužení při přetržení polymerních směsí a čistých komponent

Výsledky měření základních mechanických vlastností jsou uvedeny na Obr. 14 a 15. Poměrné prodloužení při přetržení  $\epsilon_b$  a pevnosti v tahu při přetržení  $\sigma_b$  byly změřeny u zkušebních tělísek PCL, PHB a triacetinu, a to před a po anaerobním rozkladu. Pro srovnání byly uvedeny i hodnoty samotného PCL a PHB. Mechanické vlastnosti polymerních směsí dosahovaly polovičních hodnot oproti čistému PCL. Vzorek PCL47/PHB26/T26, který byl navržen s ohledem na maximální obsah PHB a vzorek PCL74/PHB13/T13, optimalizovaný na maximální pevnost v tahu, vykazovaly podobné mechanické vlastnosti. U čistého PHB byla prokázána značná křehkost tj. 15 % (Obr. 15), což korespondovalo se studií [22]. Vlivem působení anaerobního vodného prostředí došlo k nepatrnému zhoršení mechanických vlastností polymerních směsí. V případě vzorku obsahující 13 hm. % PHB a 13 hm. % triacetinu, který byl rozložen z 8 %, došlo k nepatrnému zhoršení mechanických vlastností. Avšak u vzorku s vyšším podílem PHB (26 hm. %) a triacetinu (26 hm. %), který vykazoval rozklad dle D 21 %, bylo zaznamenáno výrazné zhoršení poměrného prodloužení při přetržení z hodnoty 660 % na hodnotu známou pro čistý PHB tj. 17 %.

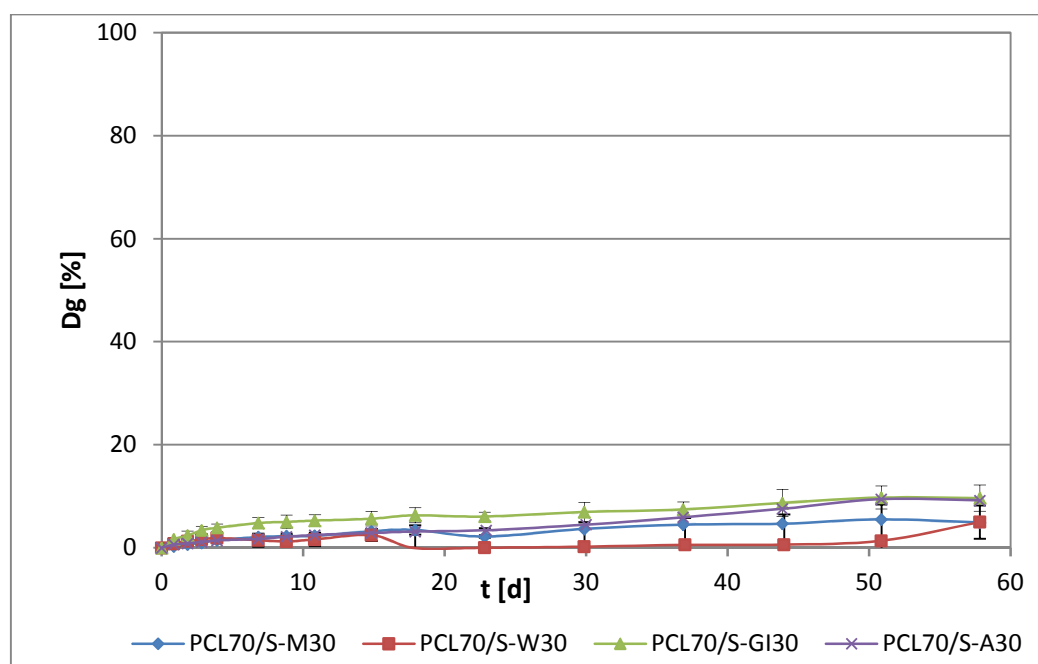


Obr. 16 TGA křivky polymerních směsí PCL, PHB s triacetinem a samotného PCL a PHB

Testované vzorky byly podrobeny teplotnímu režimu za stanovených podmínek (uvedených v kapitole 3.3.9), přičemž byla monitorována změna hmotnosti. Z Obr. 16 je patrné, že počátek tepelné degradace PCL byl při teplotě 307 °C, u PHB byla hodnota 205 °C. I touto metodou se potvrdilo, že vzorek se 74 hm. % PCL byl tepelně stabilnější, protože při teplotě degradace 307 °C byl zaznamenán nižší hmotnostní úbytek 22 %. Oproti vzorku s nižším obsahem PCL (47 hm. %), u něhož byl při teplotě degradace 312 °C hmotnostní úbytek 41 %. To dokazuje, že vzorek s vyšším obsahem PCL byl stabilnější a tedy hůře rozložitelný v prostředí anaerobního kalu.

#### 4.6 Anaerobní biorozložitelnost polymerních směsí PCL s různými typy škrobů

Přídavkem škrobu k PCL bylo docíleno zvýšení teploty tání samotného PCL, čímž se nabízelo širší uplatnění směsí v praxi. Tyto materiály jsou výhodné díky kombinaci levného a dostupného škrobu a dobrých technologických vlastností PCL. Byly testovány směsi PCL s různými typy škrobů, které se navzájem lišily svým původem a granulometrií a jejich příprava byla jednostupňová. Použitými škroby ve směsích byly: škrob Meritena (S-M), škrob Waxy (S-W), škrob Amarant (S-A), škrob Gel Instant (S-GI). Vliv různých typů škrobů použitých ve směsi s PCL byl posouzen z hlediska biorozložitelnosti v prostředí anaerobního kalu. Pro testování byly použity vzorky ve formě prášku o velikost částic 0,5 – 1 mm a zkušebních tělísek o daných rozměrech a hmotnosti. U zkušebních tělísek byl anaerobní rozklad zhodnocen na základě vyprodukovaného bioplynu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi  $D_g$  % a na základě hmotnostních úbytků zkušebních tělísek před a po anaerobním rozkladu  $\Delta W$  %.



Obr. 17 Průběhy anaerobního rozkladu  $D_g$  dle produkce bioplynu směsí PCL se škroby (zkušební tělíska)

Při testování biologické rozložitelnosti polymerních směsí PCL s různými typy škrobů byla počáteční sušina inokula 2,7 g/l a hodnota pH 7,13. V případě testovaného vzorku v práškové formě trval experiment 29 dní, počáteční sušina inokula byla 2,5 g/l a hodnota pH 7,04. Průběh anaerobního rozkladu vzorků ve formě zkušebních tělísek byl sledován po dobu cca 58 dní na základě stanovení množství vyprodukovaného CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> použitím plynové chromatografie (Obr. 17). U vzorku Obr. 17 je patrné, že vzorky ve formě zkušebních tělísek byly rozloženy z 9 % (Dg), rozklad dle D činil 10,1 %. Výjimkou byl vzorek PCL se škrobem Meritena, kde byly zaznamenány poloviční hodnoty dle Dg 5,2 % a dle D 5,6 %.

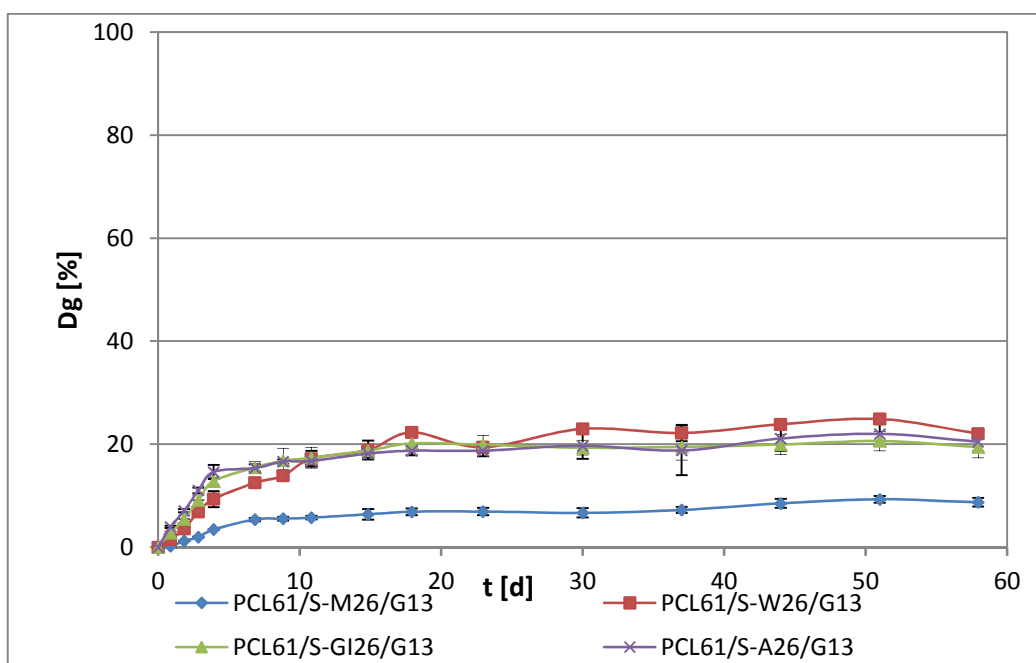
Tabulka XV: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu Dg, celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D, teoretického rozkladu směsí D<sub>TEOR</sub> a hmotnostních úbytků zkušebních tělísek způsobených rozkladem ΔW

Vzorek	PCL [hm. %]	Škrob [hm. %]	D <sub>TEOR</sub> [%]	Dg±SD [%]	D [%]	ΔW [%]
<i>PCL70/S-M30</i> (tělíska)	70	30 (Meritena)	21	5,2±1,6	5,6	6,5
<i>PCL70/S-W30</i> (tělíska)	70	30 (Waxy)	23,1	9,0±5,2	10,7	9,8
<i>PCL70/S-A30</i> (tělíska)	70	30 (Amarant)	22,5	9,0±2,6	10,1	11,9
<i>PCL70/S-GI30</i> (tělíska)	70	30 (Gel Instant)	24,3	9,3±2,1	10,4	14,0
<i>PCL70/S-GI30</i> (prášek)				17,2±1,5	19,9	-

Pro výpočet teoretického rozkladu směsí D<sub>TEOR</sub> bylo postupováno dle kapitoly 3.3.10. Z uvedených výsledků v Tab. XV vyplývá, že směsi PCL připravené jednostupňovou technologií, tj. přímým zamícháním PCL a škrobu na dvoušnekovém vytlačovacím zařízení, nedosahovaly teoretických hodnot ani z poloviny. Vzorek PCL se škrobem Meritena byl rozložen za podmínek testu pouze z 5,6 %, i když teoretický předpoklad vypočtený na základě podílu škrobu v PCL byl 21 %. Závěry o tom, zda má na výsledný rozklad vliv typ použitého škrobu ve směsi s PCL, budou uvedeny po zhodnocení výsledků v nadcházející kapitole, kde byly použity ve směsi s PCL stejné typy škrobů, ale plastifikovaných glycerolem.

#### 4.7 Anaerobní biorozložitelnost polymerních směsí na bázi PCL s různými typy škrobů a glycerolem

Účelem přípravy polymerních směsí na bázi PCL se škroby plastifikovanými glycerolem je získat jednak materiál s vyhovujícími mechanickými vlastnostmi pro obalovou techniku, tak i materiál s co nejvyšším obsahem škrobu ve směsi. Při mísení PCL se samotným škrobem nastávají problémy při termoplastickém zpracování kvůli vysokému obsahu krystalické části ve škrobu. Pro lepší zpracování těchto směsí se provádí plastifikace škrobu glycerolem. Nové směsi PCL s různými typy škrobů plastifikovanými glycerolem, byly připraveny dvoustupňově. V prvním kroku byla provedena plastifikace škrobu glycerolem, následně byla směs škrobu a glycerolu smíchána s PCL a dávkována do dvoušnekového vytlačovacího zařízení. Vliv různých typů škrobů použitých ve směsi s PCL a jejich plastifikace byl posouzen z hlediska rozložitelnosti v prostředí anaerobního kalu za mezofilních podmínek. Pro testování byly použity vzorky ve formě prášku a zkušebních tělísek. U zkušebních tělísek byl anaerobní rozklad hodnocen na základě množství vyprodukovaného bioplynu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi D % a na základě hmotnostních úbytků zkušebních tělísek před a po anaerobním rozkladu  $\Delta W$  %.



Obr. 18 Průběhy anaerobního rozkladu  $D_g$  dle produkce bioplynu směsí PCL se škroby plastifikovanými glycerolem (zkušební tělíska)

Polymerní směsi PCL s různými typy škrobů plastifikovaných glycerolem byly testovány za podmínek počáteční sušiny inokula 2,7 g/l, hodnoty pH 7,13 a po dobu 58 dní. Pro test byly použity vzorky ve formě zkušebních tělísek o daných rozměrech a hmotnosti. V případě testovaných vzorků v práškové formě trval experiment 29 dní, počáteční sušina inokula byla 2,5 g/l a hodnota pH 7,04. Průběh anaerobního rozkladu podle produkce bioplynu směsí PCL s různými typy škrobů plastifikovaných glycerolem ve formě zkušebních tělísek je znázorněn na Obr. 18. Ze závislosti  $D_g$  na čase je patrné, že vzorky ve formě zkušebních tělísek byly rozloženy v rozmezí 21,5 – 22,5 %, a hodnoty celkového anaerobního rozkladu  $D$  byly od 29,8 do 31,2 %. Výjimkou byla směs PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem, kde hodnota celkového rozkladu  $D$  byla 12,6 %, tedy více jak o polovinu nižší než u ostatních směsí v řadě plastifikované.

Tabulka XVI: Hodnoty anaerobního rozkladu dle produkce bioplynu  $D_g$ , celkového anaerobního rozkladu s ohledem na rozpuštěný IC v kapalně fázi  $D$ , teoretického rozkladu směsí  $D_{TEOR}$  a hmotnostních úbytků zkušebních tělísek způsobených rozkladem  $\Delta W$

Vzorek	PCL [hm. %]	Škrob [hm. %]	Glycerol [hm. %]	$D_{TEOR}$ [%]	$D_g \pm SD$ [%]	$D$ [%]	$\Delta W$ [%]
<i>PCL61/S-M26/G13</i> (tělíska)	61,3	26,3 (Meritena)	12,4	26,7	9,0±0,7	12,6	13,8
<i>PCL61/S-W26/G13</i> (tělíska)	61,3	26,3 (Waxy)	12,4	28,5	22,5±0,8	31,2	30,7
<i>PCL61/S-W26/G13</i> (prášek)					17,5±2,1	19,0	-
<i>PCL61/S-A26/G13</i> (tělíska)	61,3	26,3 (Amarant)	12,4	29,6	21,9±2,8	30,3	30,6
<i>PCL61/S-A26/G13</i> (prášek)					17,0±0,9	17,9	-
<i>PCL61/S-GI26/G13</i> (tělíska)	61,3	26,3 (Gel Instant)	12,4	30,7	21,5±1,9	29,8	30,4
<i>PCL61/S-GI26/G13</i> (prášek)					15,5±1,8	16,4	-

Jak je patrné z Tab. XVI, vzorky polymerních směsí PCL se škrobem plastifikovanými glycerolem ve formě prášku byly rozloženy z 16,4 – 19,0 % (dle  $D$ ) během 29 dní a u stejných typů vzorků ve formě zkušebních tělísek tyto hodnoty činily 29,8 – 31,2 % (dle  $D$ )



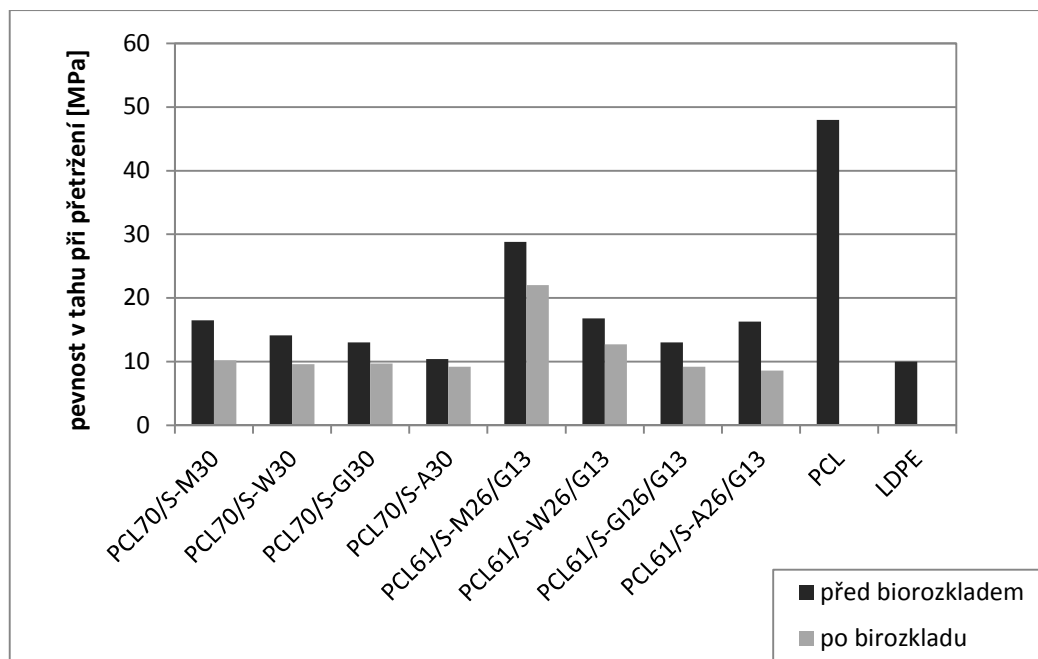
za 58 dní. Tyto výsledky anaerobních rozkladů směsí PCL se škroby a glycerolem byly vyšší, než tomu bylo u směsi MB, která byla rozložena z 25 % za anaerobních podmínek [57].

K výpočtu teoretického rozkladu  $D_{TEOR}$  bylo použito poměrné zastoupení jednotlivých složek ve směsi a hodnoty rozkladů jednotlivých škrobů, samotného PCL a glycerolu (údaje  $D$  pro jednotlivé složky uvedeny v Tab. IX). Teoreticky vypočteným rozkladům zkušebních tělísek odpovídaly hodnoty rozkladů reálně získaným ( $D$  %). Významný vliv na vyšší hodnoty rozkladů v anaerobním vodném prostředí měla plastifikace škrobu ve směsích s PCL, oproti směsím PCL jen se škroby. Hodnoty hmotnostních úbytků stanovených na základě změn hmotnosti vzorku, které byly způsobeny biologickým rozkladem, jsou podobné s hodnotami rozkladů směsí vyhodnocenými z produkce bioplynu. Toto se projevilo jak v případě směsí PCL s čistými škroby, tak se škroby plastifikovanými glycerolem.

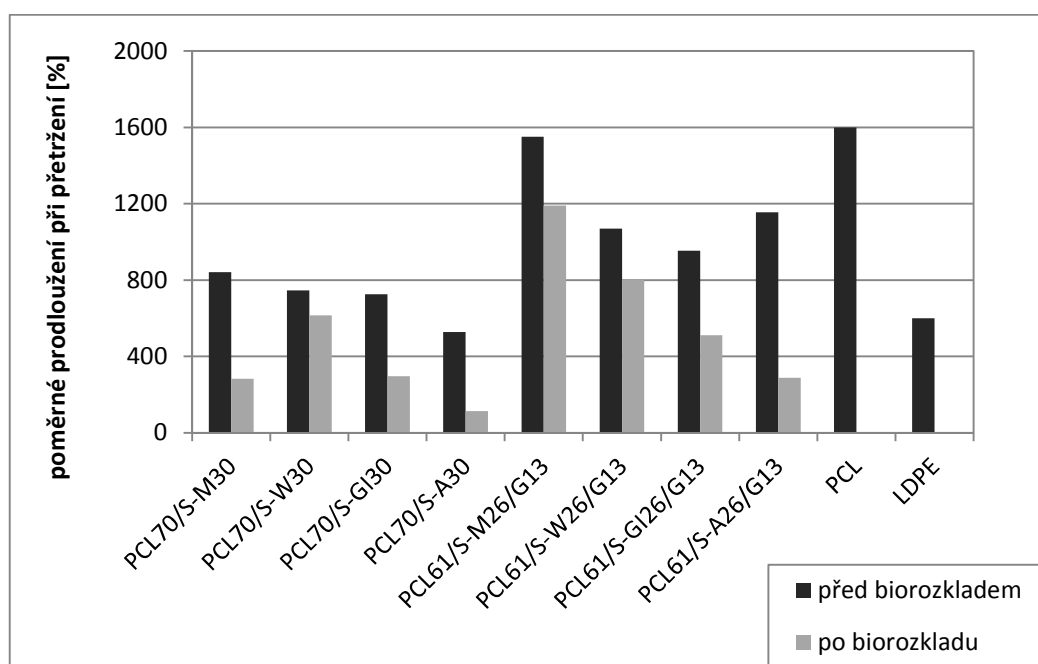
Pro zhodnocení odlišného chování směsí v prostředí anaerobního kalu, které byly zjištěny na základě výsledků směsí PCL s různými typy škrobů s přídavkem či bez přídavku škrobů, je nutné hledat příčinu v typu použitého škrobu a ve způsobu zpracování polymerních směsí. V obou případech u směsí PCL se škrobem Meritena, jak bez přídavku glycerolu, tak i s jeho přídavkem, vykazovaly hodnoty celkového rozkladu  $D$  o více jak polovinu nižší oproti ostatním směsím příslušné řady. Vysvětlení je možné najít v tom, že škrob Meritena má menší velikosti částic s tvarem typickým pro škrobová zrna (kulaté, pravidelné) a při jeho zapracování do polymerní matrice PCL vytváří kompaktnější strukturu. Z toho lze odvodit, že směsi PCL s čistým škrobem Meritena jsou vůči anaerobnímu vodnému prostředí odolnější.

#### **4.7.1 Vliv různých typů škrobů a jejich plastifikace u směsí s PCL z hlediska posouzení změn jejich mechanických, tepelných a morfologických vlastností způsobených anaerobním rozkladem**

U nových polymerních směsí PCL s různými typy škrobu s přídavkem glycerolu či bez něj, byly posouzeny mechanické vlastnosti zkušebních tělísek porovnáním jejich hodnot před a po anaerobním rozkladu. U vybraných směsí PCL se škroby Meritena a Gel Instant a u směsí se stejnými typy škrobů plastifikovanými glycerolem byly změny vlastností směsí (tepelné a morfologické) způsobené anaerobním rozkladem zhodnoceny pomocí termogravimetrické analýzy (TGA), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM).



Obr. 19 Srovnání hodnot pevnosti v tahu při přetržení polymerních směsí a čistých komponent (zkušební tělíska)

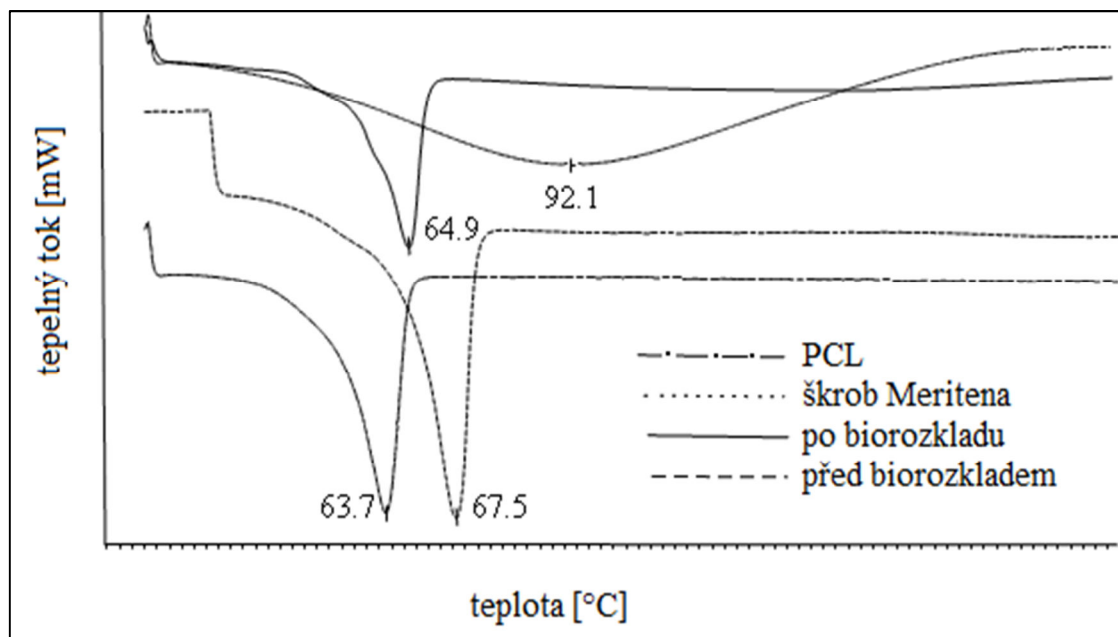


Obr. 20 Srovnání hodnot poměrného prodloužení při přetržení polymerních směsí a čistých komponent (zkušební tělíska)

U směsí PCL se škroby nebo škroby plastifikovanými glycerolem byly změřeny pevnost v tahu při přetržení ( $\sigma_b$ ) a poměrné prodloužení při přetržení ( $\epsilon_b$ ) před a po rozkladu v anaerobním vodném prostředí (Obr. 19 a 20). Je patrné, že všechny připravené směsi vykazovaly srovnatelné mechanické vlastnosti s běžně používanými polymery v obalovém průmyslu např. LDPE, který se pro použití v praxi vyrábí zejména vyfukováním. Mechanické vlastnosti vzorků PCL připravenými mísením se škroby dosahovaly přibližně polovičních nebo nižších hodnot oproti čistému PCL. Tyto hodnoty korespondovaly s jinými studiemi [68], u kterých bylo zjištěno, že přidavkem škrobu a dalších přísad došlo ke zhoršení mechanických vlastností ve srovnání s čistými PCL. Naproti tomu u směsí, kde byly do PCL zamíchány škroby plastifikované glycerolem, se tato změna projevila ve vyšších hodnotách  $\sigma_b$  a  $\epsilon_b$ . Je to dáno pravděpodobně tím, že plastifikací škrobu glycerolem se zlepšila homogenita směsí a struktura škrobových zrn [22]. Směs PCL se škrobem Meritena plastifikovaný glycerolem vykazuje hodnoty poměrného prodloužení při přetržení srovnatelné s čistým PCL. V případě pevnosti v tahu při přetržení tato směs vykazuje nejvyšší hodnoty oproti všem ostatním.

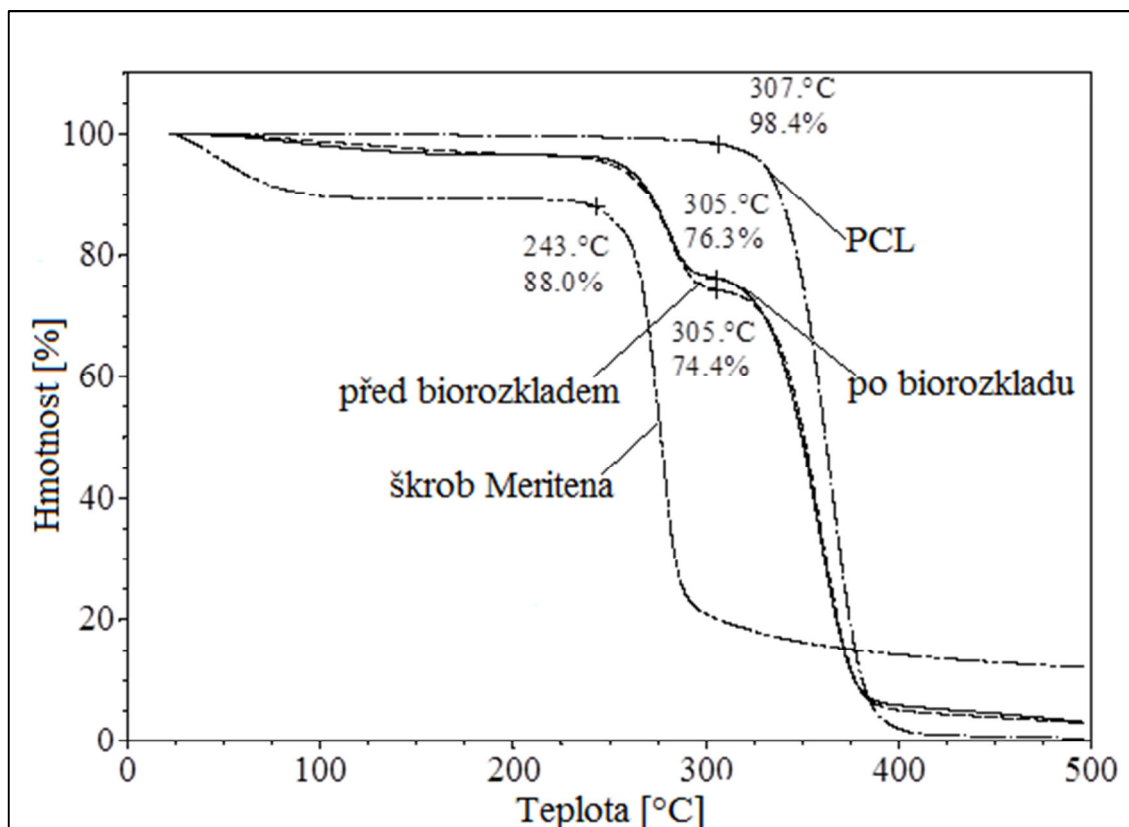
Dále je z Obr. 19 a 20 zřejmé, že došlo podle očekávání vlivem působení anaerobního vodného prostředí ke zhoršení mechanických vlastností směsí. Směsi PCL s čistým škrobem Meritena byly rozloženy z 5,6 % a směsi PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem z 12,6 %. Tyto směsi byly vůči anaerobnímu biologickému prostředí nejodolnější. Opětovně se zde potvrdilo, že typ škrobu a velikost jeho zrn má vliv na mechanické vlastnosti směsí.

Nejvýraznější snížení hodnot poměrného prodloužení při přetržení během anaerobního rozkladu bylo získáno u směsí PCL s čistým škrobem Amarant či u směsí se stejným typem škrobu plastifikovaným glycerolem. Pravděpodobně u tohoto typu škrobu použitého ve směsi s PCL, který měl nejmenší velikost částic škrobových zrn, se nejvíce projevilo zhoršení mechanických vlastností vlivem působení prostředí. Příčinu v nejnižších hodnotách poměrného prodloužení u směsí PCL se škrobem Gel Instant v řadě plastifikované glycerolem je možné vidět opět v typu a velikosti škrobových zrn. Pro tento škrob je typická nepravidelná až amorfní struktura s největší velikostí škrobových zrn [22].



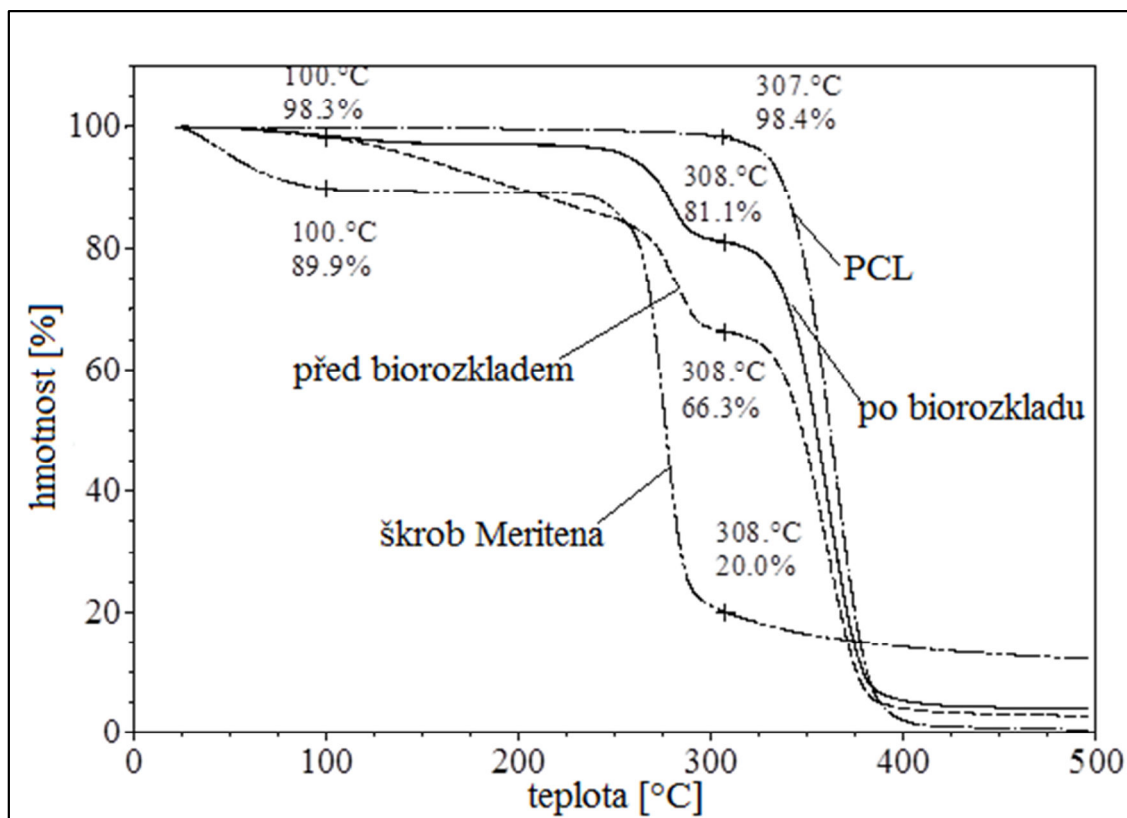
Obr. 21 DSC diagram samotného PCL a škrobu Meritena, směsi PCL se škrobem Meritena

Z Obr. 21 je zřejmé, že teplota tání ( $T_m$ ) polymerní směsi PCL se škrobem Meritena je vyšší, než teplota tání čistého PCL. Vlivem přídavku škrobu k PCL došlo pravděpodobně k navýšení amorfnní fáze v polymerní směsi [69]. Podobný trend byl zaznamenán i u vzorků PCL se škrobem Gel Instant, a to i v případě vzorků PCL se škrobem Meritena a Gel Instant plastifikovaným glycerolem. Z toho lze usoudit, že smícháním PCL se škrobem a glycerolem byla výsledná polymerní směs amorfnnější oproti samotnému PCL. To se příznivě projevilo i na vyšších hodnotách výsledné biodegradace za anaerobních podmínek oproti čistému PCL. V důsledku biologického odstranění škrobu z polymerní směsi PCL se škrobem Meritena se teplota tání tohoto vzorku blížila teplotě tání samotného PCL. To naznačovalo snížení amorfnní fáze v polymerní směsi PCL se škrobem Meritena.



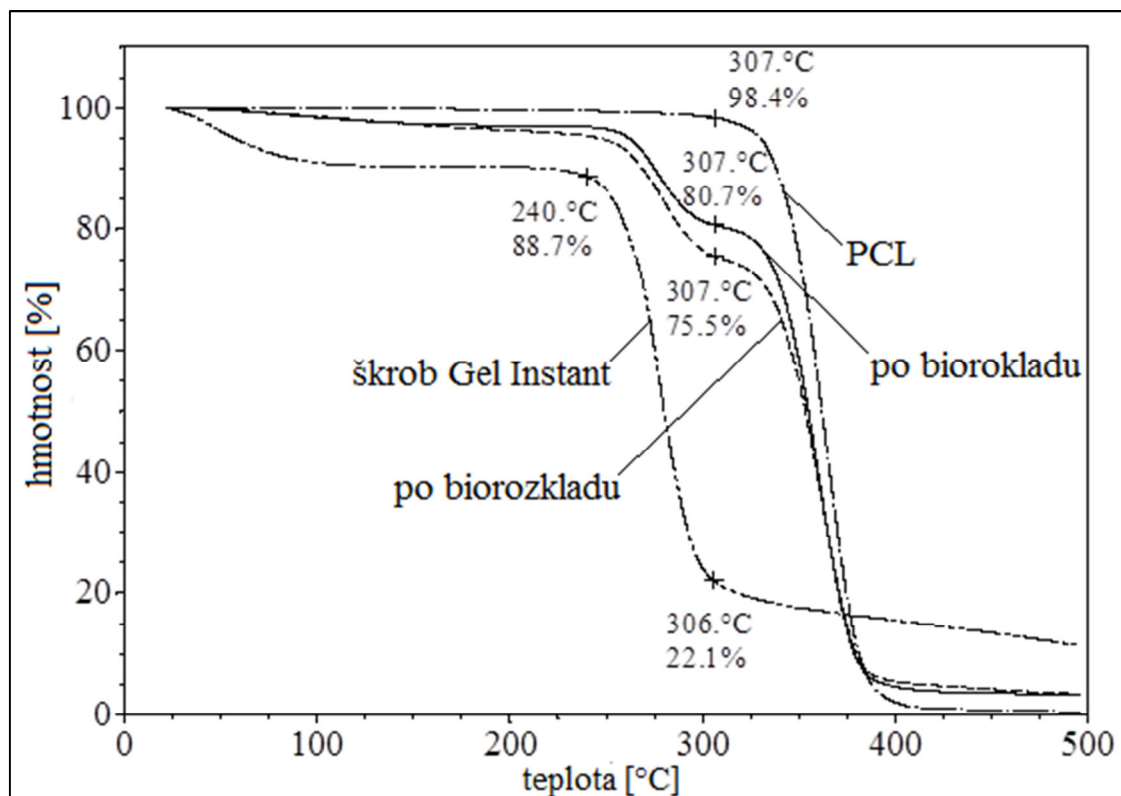
Obr. 22 TGA křivky samotného vzorku PCL a škrobu Meritena, směsi PCL se škrobem Meritena před a po anaerobním rozkladu

Termogravimetrickou analýzou bylo zjištěno, že počátek tepelné degradace PCL byl při teplotě 307 °C a u škrobu docházelo k degradaci při teplotách nad 240 °C, jak je patrné z Obr. 22. Z průběhu TGA křivek charakterizujících tepelnou stabilitu vzorku PCL se škrobem Meritena je zřejmé, že směs před a po rozkladu se výrazně nelišily. Na základě uvedených výsledků je možné odvodit, že tato směs je značně stabilní jednak vůči teplotě, tak i mikrobiálnímu napadení. Teplotně stabilnější chování přisuzovali Cerruti a kol [70] pevnější struktuře materiálu typu Mater-Bi, která byla způsobena zesíťováním škrobu ve směsi.



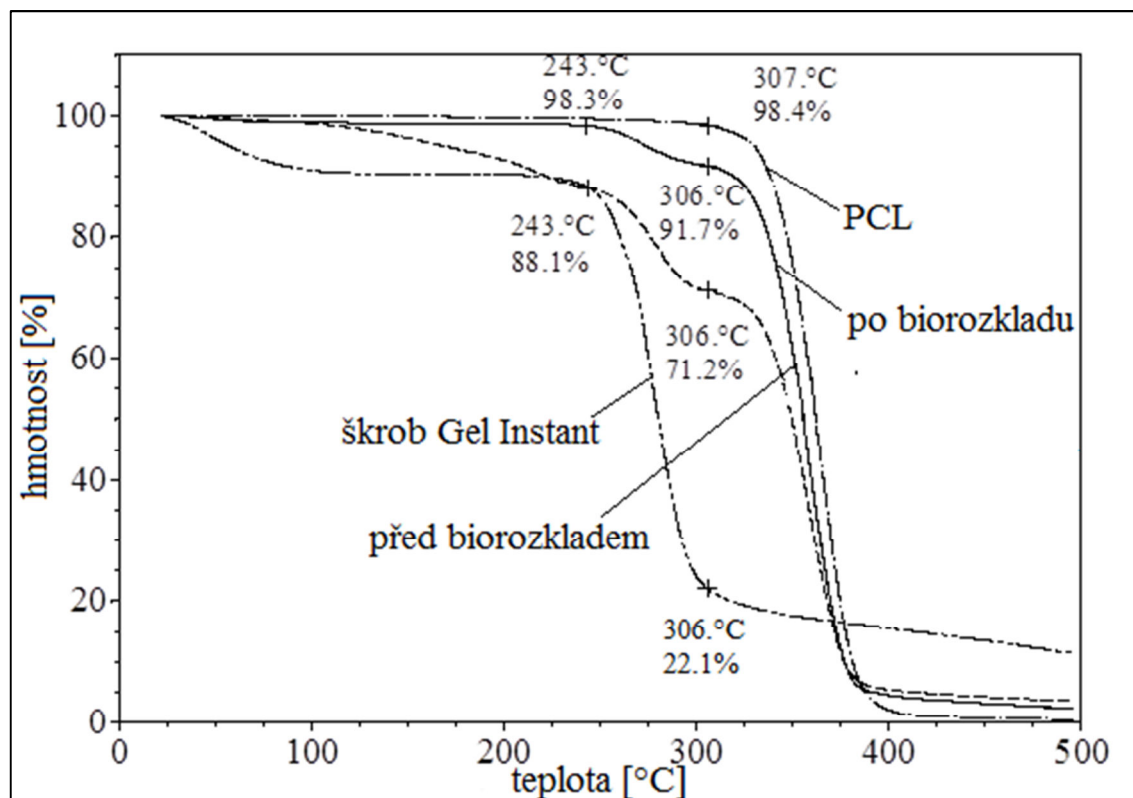
Obr. 23 TGA křivky samotného vzorku PCL a škrobu Meritena, směsi PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem před a po anaerobním rozkladu

Vzorek PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem vykazoval ztelnější rozdíl v průběhu TGA křivek (Obr. 23), než v předcházejícím případě. U této směsi se potvrdilo, že přítomností změkčovadla ve směsi se zlepšil její celkový anaerobní rozklad, ve srovnání se směsí PCL pouze se škrobem Meritena. TGA analýzou bylo zjištěno, že vzorek před anaerobním rozkladem vykazoval při 308 °C 34 % úbytek hmotnosti. Naopak u vzorku po rozkladu činil úbytek hmotnosti 19 %. Rozdíl hmotnostních úbytků byl 15 %. Je zřejmé, že vlivem působení biologického prostředí došlo přednostně k odstranění změkčovadla a části škrobu Meritena z polymerní směsi s PCL. Avšak nedošlo k biologickému odstranění PCL z polymerní směsi.



Obr. 24 TGA křivky samotného vzorku PCL a škrobu Gel Instant, směsi PCL se škrobem Gel Instant před a po anaerobním rozkladu

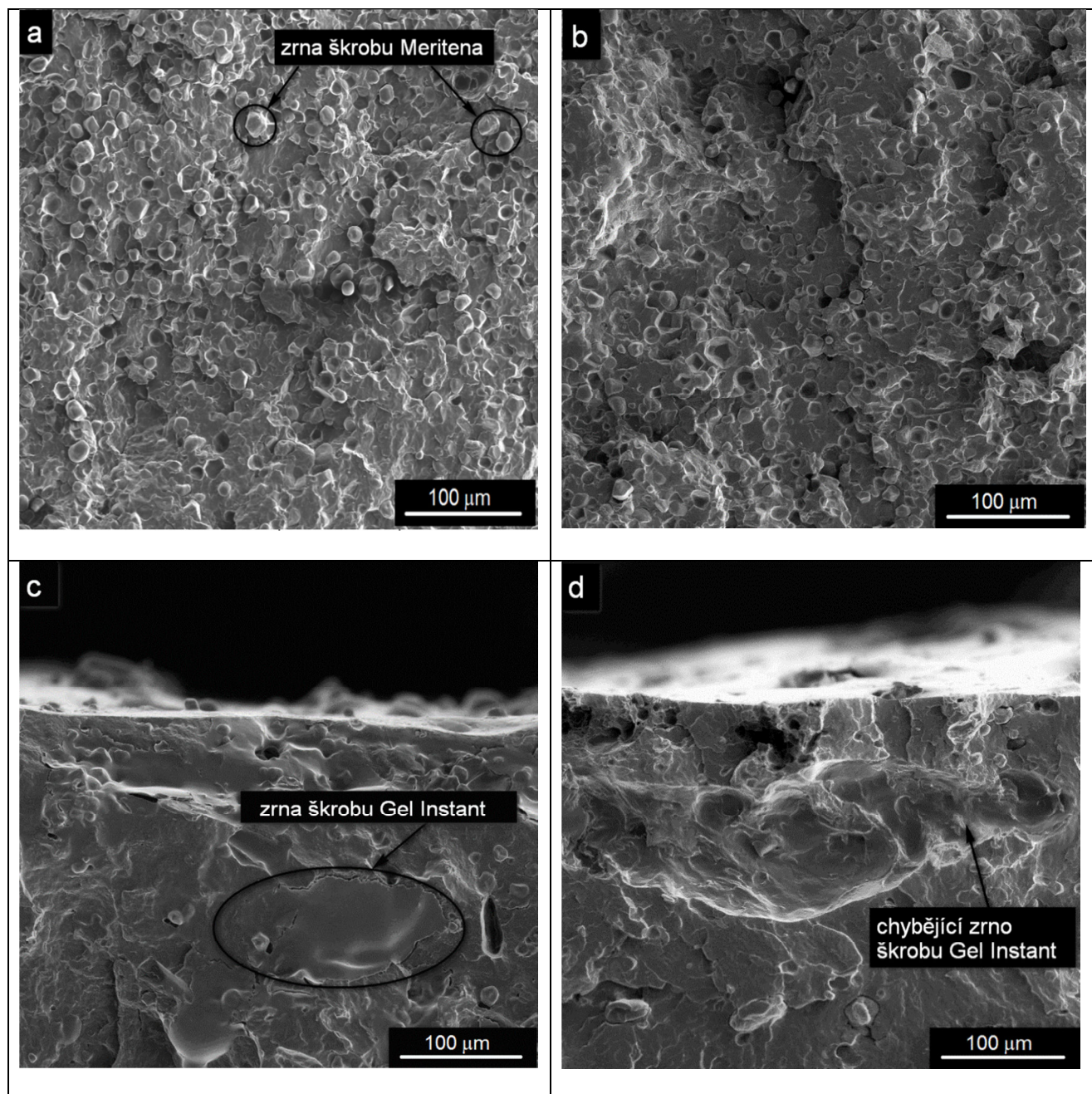
Z Obr. 25 je zřejmé, že u vzorku PCL se škrobem Gel Instant nevykazovaly TGA křivky před a po anaerobním rozkladu výrazné rozdíly. Rozdíl mezi těmito vzorky byl 5 % úbytku hmotnosti při teplotě 306 °C. To bylo způsobeno částečným odstraněním škrobu ze směsi. I v tomto případě lze pozorovat, že směs PCL se škrobem Gel Instant je teplotně stabilnější.



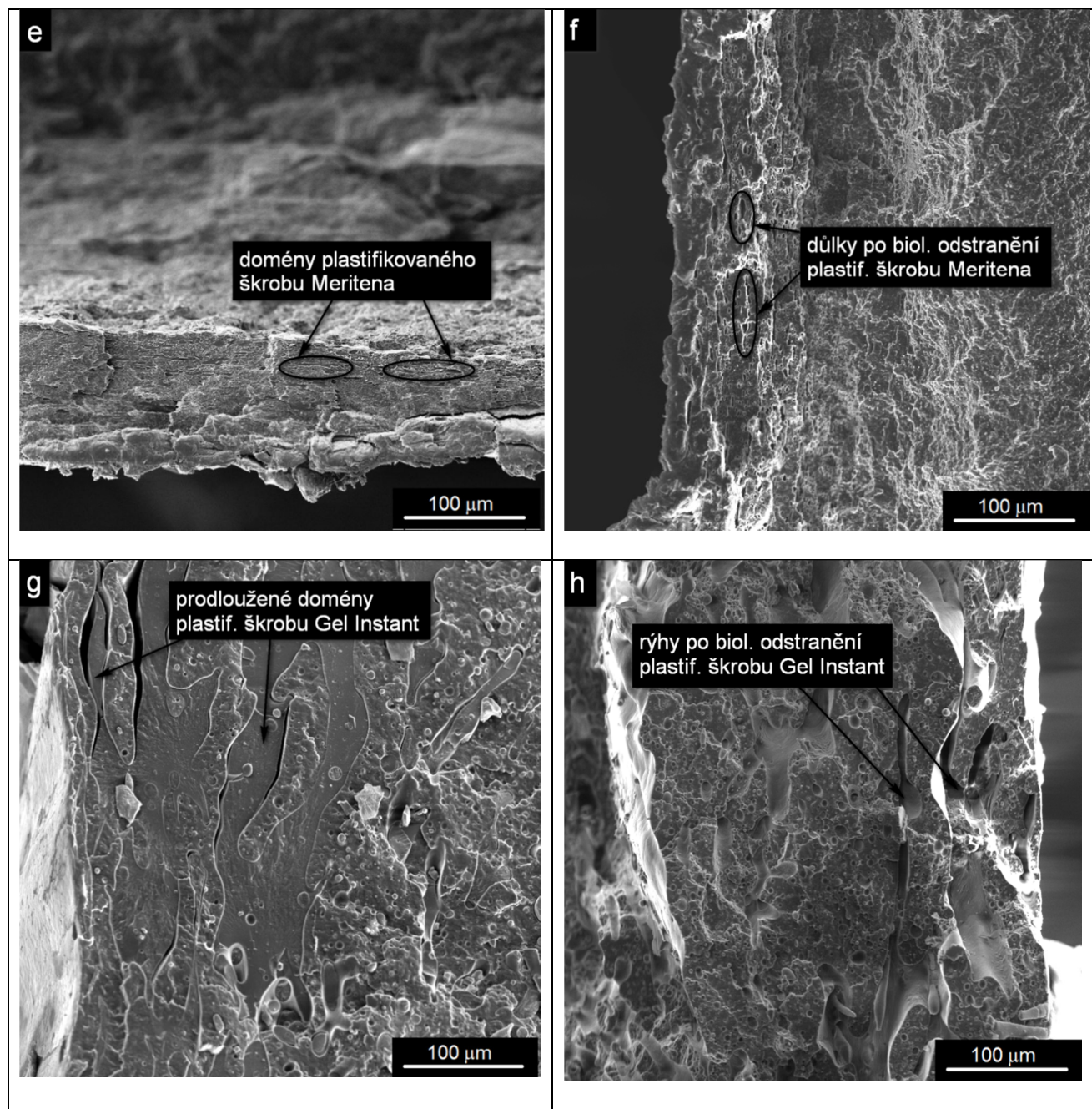
Obr. 25 TGA křivky samotného vzorku PCL a škrobu Gel Instant, směsi PCL se škrobem Gel Instant plastifikovaným glycerolem před a po anaerobním rozkladu

Nejvýraznější rozdíl mezi TGA křivkami vzorku před a po anaerobním rozkladu byl zaznamenán u vzorku PCL se škrobem Gel Instant plastifikovaným glycerolem (Obr. 25). Vzorek vykazoval při 306 °C 29 % úbytek hmotnosti; po rozkladu 8 %. Rozdíl hmotnostních úbytků tedy činil 21 %. Stejně jako v předchozím případě, tak i zde se projevilo biologické odstranění glycerolu a části škrobu ze směsi s PCL. Dále je z Obr. 25 zřejmé, že TGA křivka vzorku PCL se škrobem Gel Instant plastifikovaným glycerolem se po proběhnutém rozkladu více blíží průběhu křivky TGA samotného PCL. U tohoto vzorku došlo k vyššímu stupni anaerobního rozkladu. Naproti tomu u vzorku PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem byla pozorována vyšší odlišnost od křivky čistého PCL. Toto bylo dáno typem použitého škrobu a velikostí škrobových zrn ve směsi s PCL. Opětovně se zde potvrdilo, stejně jako v případě měření mechanických vlastností, že typ a velikost zrn škrobu a jeho způsob zpracování do matrice PCL ovlivňuje tepelné vlastnosti směsi. Škrób Gel Instant má největší velikost zrn o nepravidelné až amorfní struktuře, čímž byly dány větší rozdíly v průběhu křivek TGA. Naproti tomu škrób Meritena se vyznačuje menší velikostí částic s tvarem typickým pro škrobová zrna (kulatá, pravidelná).





Obr. 26 SEM snímky lomových ploch polymerních směsí PCL se škrobem Meritena a) před a b) po anaerobním rozkladu; PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem c) před a d) po anaerobním rozkladu



Obr. 27 SEM snímky lomových ploch polymerních směsí PCL se škrobem Gel Instant e) před a f) po anaerobním rozkladu; PCL se škrobem Gel Instant plastifikovaným glycerolem g) před a h) po anaerobním rozkladu

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) byla zkoumána morfologie směsí PCL se škroby Meritena a Gel Instant nebo směsí se stejnými škroby plastifikovanými glycerolem. Byly snímány lomové plochy zkušebních tělísek, které byly získány jejich zlomením v kapalném dusíku. Zkoumáním morfologie obou sérií vzorků polymerních směsí bylo zjištěno, že plastifikací škrobu glycerolem ve směsi s PCL byla výrazně ovlivněna struktura a charakter škrobových zrn (Obr. 26 a – d, 27 e - h). U vzorků PCL se škrobem je viditelný původní charakter a forma zrn škrobu Meritena a Gel Instant v polymerní matrici PCL (Obr. 26 a-d), bez výrazných změn a destrukce. U obou sérií polymerních směsí byl pozorován dvoufázový systém, kde fáze PCL převažovala a vytvářela matrici. Dvoufázové systémy vytváří PCL i s jinými materiály (s poly(styrene-co-acrylonitrilem)) [71].

V případě směsi se škrobem Meritena byl pozorován vyšší obsah zrn škrobu Meritena (Obr. 26 a). Po rozkladu byly zaznamenány pouze některá zbývající škrobová zrna, ale většina z nich vymizela. Pro čistý škrob Gel Instant, použitý ve směsi s PCL, jsou charakteristické větší škrobová zrna (150  $\mu\text{m}$ ) a nepravidelný tvar ve srovnání se zrny škrobu Meritena (5 - 20  $\mu\text{m}$ ) (Obr. 26 c). Vlivem anaerobního rozkladu vymizela škrobová zrna ze směsi, čímž se vytvořily tzv. prázdné důlky v matrici PCL (Obr. 26 d). Vlivem plastifikace škrobu Meritena ve směsích s PCL došlo k destrukci zrn za vzniku malých prodloužených domén obsahující plastifikovaný škrob Meritena. Tyto útvary byly způsobeny jejich vytvořením během míchání směsi v dvoušnekovém vytlačovacím zařízení (Obr. 27 e). Na Obr. 27 f) u stejného typu vzorku je možné pozorovat menší viditelné rýhy po odstranění škrobu a glycerolu. Obecně je možné říci, že jemnější struktura byla zaznamenána u směsí PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem s menší velikostí částic (Obr. 27 e, f). U vzorku PCL se škrobem Gel Instant plastifikovaným glycerolem byly zaznamenány mnohem větší a jasnější domény škrobu a glycerolu (Obr. 27 g). Po anaerobním rozkladu u tohoto vzorku byly zřetelné rýhy po odstranění škrobu a glycerolu z matrice PCL (Obr. 27 h). Tyto rýhy byly mnohem větší než v případě vzorku směsi PCL se škrobem Meritena plastifikovaným glycerolem. Podobné výsledky byly publikovány ve studiích [72], kdy u směsi PCL se škroby byl po 9 měsících v reálném prostředí (tzv. „při půdních pohřbivacích testech“) zaznamenán nepravidelný povrch se znatelnými rýhami po odstraněném škrobu jako důsledek jeho odbourání ze směsi.

Z výše uvedených výsledků je možné usoudit, že vlivem rozkladu byly zaznamenány výraznější morfologické změny u směsi PCL se škroby plastifikovanými glycerolem (Obr. 27 e, h). Obecně lze říci, že v závislosti na typu škrobu se více či méně ztrácel charakter škrobových zrn. U směsí se škroby plastifikovanými glycerolem se rovněž zlepšila kompatibilita na rozhraní škrobových zrn a PCL. Podobné mezifázové rozhraní mezi PCL a TPS škrobem pozorovali autoři Shin a kol. [73]. Uvádějí, že lepší kompatibilita na rozhraní fází by mohla být způsobena interakcí vodíkových můstků mezi karbonylovou skupinou esterové vazby PCL a hydroxylovou skupinou škrobu.

## 5 PŘÍNOS PRO VĚDU A VÝZKUM

V současnosti je výzkum zaměřen na nové biodegradabilní materiály především s ohledem na jejich rozklad v aerobních prostředích, ve kterých je většina z nich považována za dobře rozložitelné. Avšak to nutně neznamená, že se rozkládají i za anaerobních podmínek.

Pro zlepšení anaerobního rozkladu PCL a PVA byly ve spolupráci se Slovenskou technickou univerzitou v Bratislavě [22] vyvinuty nové biodegradabilní polymerní směsi na bázi PVA/xanthan nebo gellan plastifikovaný glycerolem, PCL/PHB a triacetin, PCL/PVA/škrob Meritena plastifikovaný glycerolem, PCL/různé typy škrobů a PCL/různé typy škrobů plastifikované glycerolem. Práce byla zaměřena hlavně na zhodnocení nových polymerních směsí z hlediska jejich rozložitelnosti v anaerobním vodném prostředí a s ohledem na jejich mechanické vlastnosti.

Kombinace synteticky vyráběných polymerů s využitím plniv z obnovitelných zdrojů nabízí nové možnosti využití biodegradabilních materiálů pro obalový průmysl. Na základě získaných výsledků je možné konstatovat, že výše uvedené polymerní směsi z praktického hlediska poskytují vyhovující mechanické vlastnosti pro obalové materiály. Podle daného složení a účelu použití mohou být vhodnou alternativou pro výrobu mulčovacích a obalových fólií i jednorázových produktů jako jsou sáčky, nádoby, nákupní tašky. Výsledky získané v této práci mohou přispět k bližším poznatkům o chování rozložitelných plastů v anaerobním biologickém prostředí a tím i k navýšení zájmu výrobců plastů s ohledem na výrobky s optimálními vlastnostmi.

## 6 ZÁVĚR

Cílem disertační práce bylo zhodnocení rozložitelnosti nových polymerních směsí na bázi PVA/xanthan nebo gellan plastifikovaný glycerolem, PVA/PCL a škrob Meritena s plastifikovaným glycerolem, PCL/PHB plastifikovaný triacetinem spolu s pomocnými látkami (síťovadly, iniciátory), PCL/PHB plastifikovaný triacetinem a PCL s různými typy škrobů a stejnými škroby v řadě plastifikované glycerolem, a to v prostředí anaerobního kalu za mezofilních podmínek. Práce byla doplněna o studie mechanických vlastností směsí z hlediska použitelnosti pro obalový průmysl.

Změny tepelných, mechanických a morfologických vlastností u vybraných polymerních směsí způsobených biologickým rozkladem ve vodném anaerobním prostředí byly posuzovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, termogravimetrickou analýzou a skenovací elektronovou mikroskopií.

Na základě získaných výsledků lze vyvodit následující závěry a poznatky:

- Lepší rozložitelnosti za anaerobních podmínek i mechanických vlastností bylo dosaženo u směsí PVA s xanthanem plastifikovaným glycerolem ve srovnání se vzorky se stejným podílem gellanu. Vhodnější směsí je kombinace PVA s xanthanem plastifikovaným glycerolem. Je nutné konstatovat, že značná křehkost byla zaznamenána u směsí PVA s nejvyšším podílem polysacharidů a glycerolu (67 hm. %), přestože se tyto směsi vyznačovaly nejvyšší hodnotou rozkladu (58 a 68 %). Proto se směsí PVA obsahující 61,8 hm. %, 21 hm. % xanthanu a 17,4 hm. % glycerolu jeví jako nejnadějnější volbou u takových aplikací, kde není vyžadována vysoká odolnost vůči mechanickému namáhání.
- Srovnatelné mechanické vlastnosti s běžnými obalovými materiály vykazovala polymerní směs s označením PVA13/PCL39/S-M31/G17 obsahující 39 hm. % PCL, 13 hm. % PVA, 31 hm. % škrobu Meritena a 17 hm. % glycerolu, avšak podíl PVA a PCL ve směsi bránil anaerobnímu rozkladu do vyššího stupně 24,5 %.
- Nejvyšší rozložitelnosti za podmínek prostředí anaerobního kalu bylo dosaženo u směsí PCL/PHB s iniciátorem t-butylperbenzoátem, síťovadlem triallylcyanurátem a triacetinem, přičemž směs vykazovala i uspokojivé hodnoty poměrného prodloužení

při přetržení (400 %). Vzhledem k vysokému anaerobnímu rozkladu (dle D 58 %) lze tyto polymerní směsi považovat v daných podmínkách za dobře rozložitelné.

- Dobré mechanické vlastnosti srovnatelné s polymery běžně používanými v obalovém průmyslu vykázaly směsi PCL, PHB plastifikovaných glycerolem, avšak na úkor nižších hodnot biorozložitelnosti. Směs s obsahem 74 hm. % PCL (PCL74/PHB13/T13), jež byla optimalizována na maximální pevnost v tahu, se rozložila z 8 %.
- Vliv plastifikace různých typů škrobů u polymerních směsí s PCL se výrazně projevil lepšími mechanickými vlastnostmi i anaerobní biorozložitelností. Všechny směsi PCL se škroby nebo škroby plastifikovanými glycerolem vykazovaly mechanické vlastnosti podobné, jako u běžně používaných obalových materiálů (např. LDPE).
- Nejlepší mechanické vlastnosti vykazovala směs PCL se škrobem Meritena a škrobem plastifikovaným glycerolem, ale hodnoty anaerobního rozkladu byly nejnižší. Škrob Meritena o pravidelné struktuře škrobových zrn a velikosti (5 – 20  $\mu\text{m}$ ) vytváří s polymerní matricí PCL kompaktnější materiál značně odolný vůči degradačním vlivům mikroorganismů, což se i projevilo na vysokých hodnotách pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení. Naopak s větší velikostí (do 150  $\mu\text{m}$ ) a nepravidelností škrobových zrn byla zaznamenána vyšší biologická rozložitelnost směsi PCL se škrobem Gel Instant (s nebo bez přídavku glycerolu), avšak na úkor snížení mechanických vlastností. Rozdílné chování polymerních směsí PCL se škrobem Meritena a Gel Instant v anaerobním vodném prostředí a na základě měření tepelných a mechanických vlastností lze přisuzovat právě formě a velikosti škrobových zrn použitého škrobu.
- Nejvhodnějším plnivem použitým pro polymerní směs s PCL se ukázal škrob získaný z geneticky upravené kukuřice s označením Waxy, z hlediska dobrých mechanických vlastností, i s ohledem na uspokojivé hodnoty anaerobního rozkladu.

Je známo, že PVA a PCL patří k polymerům téměř nerozložitelným v anaerobním biologickém prostředí. Výsledky získané v této práci naznačují řešení, že se u těchto polymerů přídavkem vhodného plniva docílí jejich lepšího a rychlejšího rozkladu za anaerobních podmínek. Tento poznatek může být dobrým podkladem pro další rozvoj biodegradabilních plastů.

Použitím metody plynové chromatografie pro stanovení vyprodukovaného CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> během anaerobního rozkladu polymerních směsí bylo prokázáno, že mikroorganismy jsou schopny tento materiál využít jako zdroj energie a uhlíku a metabolizovat ho ve svých buňkách.

Doplňující měření hmotnostních úbytků, změn mechanických vlastností, TGA, DSC a SEM rozšířila znalosti o fyzikálních vlastnostech polymerních směsí ovlivněných anaerobním biologickým rozkladem. Podrobnější znalosti o vznikajících intermediátech, či konečných produktech během a po rozkladu by mohly být dobrým vodítkem k určení mechanismu degradace polymeru (případně vzájemného působení polymeru a plniva). Pochopení těchto jevů by mohlo být předmětem dalšího výzkumu.



## 7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Český statistický úřad, Životní prostředí, Veřejná databáze [online]. [cit. 2013-03-01]. Dostupné z: [http://www.czso.cz/csu/redakce.nsf/i/zivotni\\_prostredi\\_zem](http://www.czso.cz/csu/redakce.nsf/i/zivotni_prostredi_zem)
- [2] BASTIOLLI, C. *Biodegradability of Polymers-Mechanisms and Evaluation Methods*, Handbook of Biodegradable Polymers, Smithers Rapra Technology, 2005.
- [3] YAGI H., NINOMIYA, F., FUNABASHI, M., KUNIOKA, M. *Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) and polycaprolactone using new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge*, 2009, Polymer Degradation and Stability, vol. 94, p. 1397 – 1404.
- [4] GARTISER, S., WALLRABENSTEIN, M., STIENE, G. *Assessment of several test methods for the determination of the anaerobic biodegradability of polymers*, Journal of Environmental Polymer Degradation, 1998, vol. 6, p. 159–173.
- [5] ZÁBRANSKÁ, J. *Anaerobní rozložitelnost organických látek a aktivita anaerobní biomasy* [online]. České Budějovice: Česká bioplynová asociace, 2012 [cit. 2013-02-26]. Dostupné z: <http://www.czba.cz/anaerobni-rozlozitelnost-organickych-latek-a-aktivita-anaerobni-biomasy.html>
- [6] ABOU-ZEID, D.-M. *Anaerobic Biodegradation of Natural and Synthetic Polyesters*, Braunschweig, 2001. Dissertation. Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- [7] DOHÁNYOS, M. *Anaerobní reaktor není černou skřínkou - teoretické základy anaerobní fermentace*. [online]. Praha: CZ Biom – České sdružení pro biomasu, 2008 [cit. 2011-09-10]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/anaerobni-reaktor-neni-cernou-skrinkou-teoreticke-zaklady-anaerobni-fermentace>. ISSN: 1801-2655.
- [8] ABOU-ZEID, D.-M., MÜLLER, R.-J., DECKWER, W.-D. *Biodegradation of Aliphatic Homopolyesters and Aliphatic-Aromatic Copolyesters by Anaerobic Microorganisms*, Biomacromolecules, 2004, vol. 5, p. 1687-1697.
- [9] ZÁBRANSKÁ, J., DOHÁNYOS, M., JENÍČEK, P., KUTIL, J. *Thermophilic proces and enhancement of excess activated sludge degradability - two ways of intesification of sludge teatment in the Prague Central Wastewater Treatment Plant*. Water Science and Technology, 2000, vol. 41, no. 9, p. 265-272.
- [10] STRAKA, F. a kolektiv. *BIOPLYN – příručky pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů*, Praha: GAS, 2006, str. 20-23, 27, 31. ISBN 80-7328-090-6.
- [11] KALE, G., KIJCHAVENGKUL, T., AURAS, R., RUBINO, M., SELKE, S.E., SINGH, S. P. *Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview*, Macromolecular Biosciens, 2007, vol. 7, p. 255 – 277.
- [12] COOK, W. J., CAMERON, J. A., BEL, J. P., HUANG, S. J. *Scanning elektron microscopic visualization of biodegradation of polycaprolactones by fungi*, Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1981, vol. 19, p. 159-165.
- [13] RUTKOWSKA, M., KRASOWSKA, K., HEIMOWSKA, A., STEINKA, I., JANIK, H., HAPONIUK, J., KARLSSON, S. *Biodegradation of Modified Poly( $\epsilon$ -caprolactone) in Different Environments*, Polish Journal of Environmental Studies, 2002, vol. 11 , no. 4, p. 413-420.

- [14] *Biodegradable Plastics – Developments and Environmental Impacts* [online]. Australia: Nolan-ITU Pty Ltd, 2002 [cit.2006-12-20]. Dostupné z: <http://www.deh.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/chapter2.html>.
- [15] JULINOVÁ, M., DVOŘÁČKOVÁ, M., KUPEC, J., HUBÁČKOVÁ, J., KOPČILOVÁ, M., HOFFMANN, J., ALEXY, P., NAHÁLKOVÁ, A., VAŠKOVÁ, I. *Influence of Technological Process on Biodegradation of PVA/Waxy Starch Blends in an Aerobic and Anaerobic Environment*, *Journal of Polymer and the Environment*, 2008, vol. 16, no. 4, p. 241-249.
- [16] STERGAR, V., ZAGORC KONČAN, J. *The Determination of Anaerobic Biodegradability of Pharmaceutical Waste Using Advanced Bioassay Technique*, 2002, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, vol. 16, no. 1, p. 17 – 24.
- [17] RUSSO, M. A. L., O’SULLIVAN, C., ROUNSEFELL, B., HALLAY, P. J., TRUSS, R., CLARKE, W. P. *The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials*, 2009, *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 1705 – 1710.
- [18] SHAH, A.A., HASAN, F., HAMEED, A., AHMED S. *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*, 2008, *Biotechnology Advances*, vol. 26, p. 246-265.
- [19] RAMÍREZ-ARREOLA D. E., ROBLEDO-ORTIZ, J.R., MOSCOSO, F., ARELLANO, M., RODRIGUE, D., GONZÁLEZ-NÚÑEZ R. *Film Processability and Properties of Polycaprolactone/Thermoplastic Starch Blends*, 2012, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 123, p. 179-190.
- [20] CHO H., S., MOON, H.S., KIM, M., NAM, K., KIM, J.Y. *Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment*, 2011, *Waste Management*, vol. 31, p. 475 – 480.
- [21] PAVLÍNEK, V. *Kontrolní a zkušební metody*, UTB ve Zlíně.
- [22] BUGAJ, P. *Biodegradovatelné polymerné obalové materiály na báze polykaprolaktónu*, Bratislava, 2007. Disertační práce. Slovenská technická univerzita v Bratislavě.
- [23] YASEKARA, R., HARDING, I., BOWATER, I., LONERGAN, G. *Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation*, *Journal of Polymers and the Environment*, 2005, vol. 13, p. 231-251.
- [24] CHIELLINI, E., COSRTI, A., D’ANTONE, S., SOLARO, R. *Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials*, *Progress in Polymer Science*, 2003, vol. 28, p. 963-1014.
- [25] CHANDRA, R., RUSTGI, R. *Biodegradable polymers*, *Progress in Polymer Science*, 1998, vol. 23, p. 1273-1335.
- [26] KOPČILOVÁ, M. *Studium chování polymerních materiálů v mikrobiálním prostředí*. Zlín, 2011. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [27] MATSUMURA, S., KURITA, H., SHIMOKOBE, H. *Anaerobic biodegradability of polyvinyl alcohol*, *Biotechnology Letters*, 1993, vol. 15, no. 7, p. 749–754.

- [28] JINLAN, X., TINGLIN, H., ZHIYING, W. *Pilot study on characteristics of anaerobic biodegradation of PVA*, Huanjing Wuran Zhili Jishu Yu Shebei, 2004, vol. 10, p. 30-34.
- [29] FUNABASHI, M., NINOMIYA, F., KUNIOKA, M. *Biodegradation of Polycaprolactone Powders Proposed as Reference Test Materials for International Standard of Biodegradation Evaluation Method*, Journal of Polymers and the Environment, 2007, vol. 15, no. 1, p. 7-17.
- [30] TOKIWA, Y., CALABIA, P. *Biodegradability and biodegradation of polyesters*, Journal of Polymers and the Environment, 2007, vol. 15, p. 259-267.
- [31] ALBERTSSON a kol. *Effect of processing additives on (bio)degradability of film-blown poly( $\epsilon$ -caprolactone)*, Journal of Applied Polymer Science, 1998, vol. 70, p. 61 – 74.
- [32] ABOU-ZEID, D.-M. a kol. *Degradation of natural and synthetic polyesters under anaerobic conditions*, Journal of Biotechnology, 2001, vol. 86, p. 113 – 126.
- [33] FEDERLE, T. W., BARLAZ, M. A., PETTIGREW, C. A., KERR, K. M., KEMPER, J. J., NUCK, B. A., SCHECHTMAN L. A.: *Anaerobic Biodegradation of Aliphatic Polyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyoctanoate) and Poly( $\epsilon$ -caprolactone)*, Biomacromolecules, 2002, vol. 3, p. 813-822.
- [34] MÜLLER, W.-R., FROMMENT, I., JOGR, R. *Standardized methods for anaerobic biodegradability testing*, 2004, Environmental Science and Bio/Technology, vol. 3, p. 141-158.
- [35] YAGI H., NINOMIYA, F., FUNABASHI, M., KUNIOKA, M. *Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) and polycaprolactone using new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge*, 2009, Polymer Degradation and Stability, vol. 94, p. 1397 – 1404.
- [36] YAGI, H., NINOMIYA, F., FUNABASHI, M., KUNIOKA, M. *Bioplastic biodegradation activity of anaerobic sludge prepared by preincubation at 55 °C for new anaerobic biodegradation test*, Polymer Degradation and Stability, 2010, vol. 95, p. 1349-1355.
- [37] KUTÁČOVÁ, M. *Modifikace poly(3-hydroxybutyrátu)  $\epsilon$ -kaprolaktonem*, [online] Praha, Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemické technologie, 2006. [cit. 2009-01-03] Dostupné z: <http://www.vscht.cz/document.php?docId=1571>
- [38] MERGAERT, J., WEBB, A., ANDERSON, C., WOUTERS, A., SWINGS, J. *Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-valerate) in soils*. Applied and Environmental Microbiology, 1993, vol. 59, p. 3233 – 3238.
- [39] MÜLLER, R.-J. *Mechanistic studies on the biodegradation of polyesters*. In. Proceedings of the 10th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium. VCH, 1996, Germany, p. 211–219.
- [40] REISCHWITZ, A., STOPPOK, E., BUCHHOLZ, K. *Anaerobic degradation of poly-3-hydroxybutyrate and poly-3-hydroxybutyrate-co-valerate*. Biodegradation, 1998, vol. 8, p. 313–319.
- [41] BUDWILL, K., FEDERAK, P., PAGE, W. J. *Methanogenic degradation of poly(3-hydroxyalkanoates)*. Applied and Environmental Microbiology, 1998, vol. 58, p. 1398–1401.

- [42] MERGAERT, J., GLORIEUX, G., HAUBEN, L., STORMS, V., MAU, M., SWINGS, J. *Biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoates) in anaerobic sludge and characterization of a poly(3-hydroxyalkanoates) degrading anaerobic bacterium*, 1996, *Systematic and Applied Mikrobiology*, vol. 19, no. 3, p. 407-413.
- [43] BLAŽKOVÁ, A. *Modifikované škroby a jejich využití v potravinářském průmyslu*. Zlín, 2007. Bakalářské práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [44] ODPADY, *Nakládání s odpady, Perspektivy biodegradabilních plastů* [online] ODPADY, Odpadové hospodářství, ekonomika životního prostředí [cit. 2011-09-29]. Dostupný z: [http://odpady.ihned.cz/1-10024740-13079170-E00000\\_detail-d0\\_ISSN\\_1213-7693](http://odpady.ihned.cz/1-10024740-13079170-E00000_detail-d0_ISSN_1213-7693).
- [45] CALZETA RESIO, A. N., TOLABA M. P., SUAREZ C. *Some physical and thermal characteristics of amaranth starch*, *Food Science and Technology International*, 2000, vol. 6, no. 5, p. 371 – 378.
- [46] *Modifikovaný škrob* [online]. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta zemědělská, [cit. 2006-11-29]. Dostupné z: <http://www.zf.jcu.cz/>
- [47] MATZINOS, P., TSERKI, V., KONTOYIANNIS, A., PANAYIOTOU, C. *Processing and characterization of starch/polycaprolactones products*, 2002, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 77, p. 17-24.
- [48] ROSA, D. S., RODRIGUES, T. S., GUEDES, C. G. F., CALIL, M. R. *Effect of thermal aging on the biodegradation of PCL, PHBV and their blends with starch in soil compost*, 2003, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, no. 13, p. 3539 – 3546.
- [49] VELÍŠEK, J., HAJŠLOVÁ, J. *Chemie potravin 1*, Tábor: Osis 1999. ISBN 978-80-86659-17-6.
- [50] U.S. Congress, *Office of Technology Assessment: Biopolymers Making Material Nature's Way-Background Paper*, OTA-BP-E-102 Washington, DC: U.S. Government Prutiny Office, 1993, p. 30-31, 35-37.
- [51] SUTHERLAND, I. W. *Novel and established applications of microbial polysaccharides*, 1998, TIBTECH January 16.
- [52] RUIJSSENAARS, H. J., STINGELE, F., HARTMANS, S. *Biodegradability of Food-Associated Extracellular Polysaccharides*, 2000, *Current Mikrobiology*, vol. 40, p. 194-199.
- [53] MOSLEMY, P., GUIOT, S. R., NEUFELD R. J. *Activated sludge gellan gum microbeads for gasoline biodegradation*, 2004, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, vol. 26, no. 4, p. 197-204.
- [54] COUTINHO, D. F. a kol. *Modified Gellan Gum hydrogels with tunable physical and mechanical properties*, 2010, *Biomaterials*, vol. 31, no. 29, p. 7594 – 7502.
- [55] SUDHAMANI, S. R., PRASAD, M. S., UDAYA SANKAR, K. *DSC and FTIR studies on gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blends films*, 2003, *Food Hydrocolloids*, vol. 17, no. 3, p. 245-250.
- [56] ROSA, D. S., LOPES, D. R., CALIL, M. R. *Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly( $\epsilon$ -caprolactone) with starches*, *Polymer Testing*, 2005, vol. 24, p. 756-761.

- [57] MASSARDIER-NAGEOTTE, PESTRE, C., CRUARD-PRADET T., BAYARD, R. *Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization*, 2006, *Polymer degradation stability*, vol. 91, p. 620-627.
- [58] ISHIGAKI, I., SUGANO, W., NAKANISHI, A., TATEDA, M., IKE, M., FUJITA, M. *The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors*, 2004, *Chemosphere*, vol. 54, p. 225-233.
- [59] COMETA, S., BARTOLOZZI, I., CORTI, A., CHIELLINI, F., DE GIGLIO E., CHIELLINI, E. *Hydrolytic and microbial degradation of multi-block polyurethanes based on poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(ethylene glycol) segments*, 2010, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, p. 2013-2021.
- [60] ZHANG, Y., LENG, Y., ZHU, M., FAN, B., YAN, R., WU, G. *Starches modified with polyurethane microparticles: Effects of hydroxyl numbers of polyols in polyurethane*, 2012, *Carbohydrate Polymers*, vol. 88, p. 1208-1213.
- [61] PŠEJA, J., CHARVÁTOVÁ, H., HRUZÍK, P., HRNČÍŘÍK, J., KUPEC, J. *Anaerobic biodegradation blends based on polyvinyl alkohol*, *Journal of Polymers and The Environment*, 2006, vol. 14, no. 2, p. 185-190.
- [62] KOPČILOVÁ, M., HUBÁČKOVÁ, J., RŮŽIČKA, J., DVORÁČKOVÁ, M., JULINOVÁ, M., KOUTNÝ, M., TOMALOVÁ, M., ALEXY, P., BUGAJ, P., FILIP, J. *Biodegradability and Mechanical Properties of Poly(vinylalkohol)-Based Blend Plastics Prepared Through Extrusion Method*, 2013, *Journal of Polymer and the Environment*, vol. 21, p. 88-94.
- [63] ASTM D 5210. *Standard Test Method for determining anaerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge*. USA: American Society for Testing and Materials, 1992.
- [64] ČSN EN ISO 11734. *Jakost vod – Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace – Metoda stanovení produkce bioplynu*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [65] STN EN ISO 527-1. *Plasty. Stanovenia ťahových vlastností. Část 1:Všeobecné zásady*, Bratislava: Slovenský ústav technickej normalizácie, 2012.
- [66] CHODÁK I. *Tailoring the interface in thermoplastics/organic filler composites via crosslinking*. 7-8 December 2004, In *Proceedings of International Symposium on Interfaces in Polymer Composites*, Savannah, USA. p. 7.
- [67] WO/2007/095708 - *Environmentally degradable polymeric blend and process for obtaining an environmentally degradable polymeric blend*, [online], World Intellectual Property Organization, [cit.2013-01-22] dostupný z WWW: [http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?IA=BR2007000044&wo=2007095708&DISP\\_LAY=DESC](http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?IA=BR2007000044&wo=2007095708&DISP_LAY=DESC).
- [68] AVEROUS, L., MORO, L., DOLE, P., FRINGANT, C. *Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone*, 2000, *Polymer*, vol. 41, p. 4157-4167.
- [69] SARAZIN, P., LI, G., ORST, W. J., FAVIS, B. D. *Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch*, 2008, *Polymer*, vol. 49, p. 599-609.
- [70] CERRUTI, P., SANTAGATA, G., GOMEZ d'AYALA, G., AMBROGI, V., CARFAGNA, C., MALINCONICO, M., PERSICO, P. *Effect of a natural*

- polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer, 2011, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, p. 839-846.
- [71] SVOBODA, P., SVOBODOVA, D., SLOBODIAN, P., MERINSKA, D., IIZUKA, Y., OUGIZAWA, T., INOUE, T. *Phase separation and phase dissolution in poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blend*, 2009, *European Polymer Journal*, vol. 45, p. 2434-2442.
- [72] DI FRANCO, C.R., CYRAS, V.P., BUSALMEN, J.P., RUSECKAITE, R.A., VÁZQUEZ, A. *Degradation of polycaprolactone/starch blends and compisites with sisal fibres*, 2004, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, p. 94-103.
- [73] SHIN, B.Y., LEE S.I., SHIN Y.-S., BALAKRISHNAN, S., NARAYAN, R. *Rheological, Mechanical and Biodegradation Studies on Blends of Thermoplastic Starch and Polycaprolactone*, 2004, *Polymer Engineering and Science*, vol. 44, no. 8, p. 1429-1438.

## 8 SEZNAM AKTIVIT A PUBLIKACÍ

### Práce publikované v nadnárodních vědeckých časopisech ve světovém jazyce

Kopčilová M., **Hubáčková J.**, Růžička J., Dvořáčková M., Tomalová M., Alexy P., Bugaj P., Filip J.: *Biodegradability and mechanical properties of innovation poly (vinylalcohol)-based blend plastics*, Journal of Polymer and the Environment, Vol. 21, 2013, p. 88-94, IF = 1,504.

Julinová M., Dvořáčková M., Kupec J., **Hubáčková J.**, Kopčilová M., Hoffmann J., Alexy P., Nahálková A., Vašková I.: *Influence of Technological Process on Biodegradation of PVA/Waxy Starch Blends in an Aerobic and Anaerobic Environment*, Journal of Polymer and the Environment, Vol. 16, No. 4, 2008, p. 241-249, IF = 1,504.

### Příspěvky na mezinárodních kongresech, symposiích a významných konferencích

Dvořáčková M., **Hubáčková J.**, Alexy P.: *Assessing biodegradability of PVAL/starch blends in an anaerobic environment*, 11<sup>th</sup> International Research/Expert Conference „Trends in the Development of Machinery and Associated Technology“, TMT 2007, Hammamet, Tunisia, 05-09 September, 2007, ISBN 978-9958-617-34-8.

**Hubáčková J.**, Dvořáčková M., Michnáčová Ž., Alexy P., Vašková I.: *Biodegradation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone), poly (vinylalcohol) and starch blends in aqueous anaerobic environment*, 35th International Conference of SSCHE, Tatranské Matliare, Slovensko, 2008, pp. 269/1-6, ISBN 978-80-227-2903-1.

**Hubáčková J.**, Dvořáčková M., Marušincová H.: *Study of possibilities in biological removal of polyvinylpyrrolidone*, 36th International Conference of SSCHE, Tatranské Matliare, Slovensko, 2009, pp. 257/1-6, ISBN 978-80-227-3072-3.

Marušincová H., **Hubáčková J.**, Kupec J., Růžička J.: *Biodegradation of polyvinylpyrrolidone (pre)treated by fentons reagent or photo-oxidation reaction*, 37th International Conference of SSCHE, Tatranské Matliare, Slovensko, 2010, pp. 75, ISBN 978-80-227-3290-1.

### Příspěvky na národních i mezinárodních konferencích v češtině nebo slovenštině

Dvořáčková M., **Hubáčková J.**, Alexy P., Nahálková A.: *Anaerobní degradace směsí polyvinylalkoholu s xanthanem a glycerolem*, 3. ročník česko – slovenského symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství – Odpadové fórum 2008, Milovy, Česká republika, 2008, pp. 3190 – 3195, ISBN 978-80-02-02011-0.

**Hubáčková J., Dvořáčková M., Chodák I., Michnáčová Ž.:** *Biorozklad směsí polyesterů PHB a PCL za anaerobních podmínek*, 4. ročník česko – slovenského symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství – Odpadové fórum 2009, Milovy, Česká republika, 2009, pp. 3233 – 3238, ISBN 978-80-02-02108-7.

### **Konzultace diplomových prací**

Bc. Všečekková L.: *Chování blendů na bázi poly –  $\epsilon$  – kaprolaktonu, polyvinylalkoholu a škrobu za biotických podmínek ve vodním prostředí*, 2008, FT UTB Zlín.

Bc. Michnáčová Ž.: *Biodegradace vybraných polyesterů a jejich směsí v anaerobním prostředí*, 2008, FT UTB Zlín.

Bc. Marušincová H.: *Studie možností biologického odstraňování polyvinylpyrrolidonu*, 2009, FT UTB Zlín.

Bc. Požárová I.: *Testování biodegradace směsí poly- $\epsilon$ -kaprolaktonu se škrobem v anaerobním vodním prostředí*, 2009, FT UTB Zlín.

Bc. Červenáková L.: *Předúprava polyvinylpyrrolidonu před biologickým rozkladem*, 2010, FT UTB Zlín.



## 9 CURRICULUM VITAE

### OSOBNÍ INFORMACE

Jméno	<b>HUBÁČKOVÁ JITKA, ING.</b>
Adresa	<b>Česká 4759, 760 05 Zlín, Česká Republika</b>
Telefon	<b>+420 608 775 596</b>
E-mail	<b>hubackovaj@seznam.cz</b>
Národnost	<b>česká</b>
Datum narození a místo	<b>30.10.1982, Zlín</b>

### VZDĚLÁNÍ

2007 - doposud	Univerzita T. Bati ve Zlíně, Fakulta technologická Ústav Inženýrství a ochrany životního prostředí Doktorský studijní program Chemie a technologie materiálů Obor Technologie makromolekulárních látek. Doktorská práce: „Studium biodegradace nových polymerních směsí v anaerobním vodném prostředí“
2005 - 2007	Univerzita T. Bati ve Zlíně, Fakulta technologická Ústav Inženýrství a ochrany životního prostředí Magisterský studijní program Chemie a technologie materiálů Obor Inženýrství ochrany životního prostředí Diplomová práce „Stanovení anaerobního rozkladu směsných polymerů na bázi PVAL“ Dosažený titul: Inženýr – Ing.
2002 - 2005	Univerzita T. Bati ve Zlíně, Fakulta technologická Ústav Inženýrství a ochrany životního prostředí Bakalářský studijní program Chemie a technologie materiálů Obor Inženýrství ochrany životního prostředí Bakalářská práce „Stav NEL za posledních 10 let v ČR“ Dosažený titul: Bakalář – Bc
1998 - 2002	Střední průmyslová škola Otrokovice Obor Aplikovaná chemie Ukončení: maturitní zkouška

<b>VZDĚLÁNÍ</b>	
Srpen 2008	Högskolan I Halmstad, Box 823, SE-301 18 Halmstad, Sverige – Švédsko Kurz Efficient Energy Use Získaná zkouška: Course certificate
<b>PRACOVNÍ ZKUŠENOSTI</b>	
1. 6. 2009 – doposud	Česká inspekce životního prostředí, Oblastní inspektorát Brno, Lieberzeitova 14, 614 00 Brno, místo výkonu práce: pobočka Zlín, tř. T. Bati 3792, 760 01 Zlín Odvětví: Ochrana ovzduší Dosažená pozice: Inspektor oddělení ochrany ovzduší
1.10.2008 – 31.5.2009	Univerzita T. Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín Odvětví: Věda a výzkum Dosažená pozice: Odborný pracovník pro řešení Výzkumného záměru
1.7.2008 – 31.5.2009	Lokální centrum IAESTE při Univerzitě T. Bati Zlín, Mostní 5139, 760 01 Zlín Odvětví: Spolupráce na projektech pro studenty.
<b>OSOBNÍ SCHOPNOSTI A DOVEDNOSTI</b>	
Mateřský jazyk	Český
Ostatní jazyky	Anglický slovem i písmem
Sociální a organizační schopnosti a dovednosti	Komunikativní schopnosti a týmová spolupráce. Schopnosti při organizaci práce.
Technické schopnosti a dovednosti	Výpočetní technika: MS Aplikace (WIN XP/WIN 7), MS Office (Word, Excel, PowerPoint), Internet, Statistica cz, Adobe acrobat, PDF Creator, Total Commander Respirometr MicroOxymax, Plynový chromatograf Agilent 7898A Orientace v legislatově (v oblasti ochrany ovzduší, integrované prevence)
Ostatní schopnosti a dovednosti	Spolehlivost, zodpovědnost, flexibilita, ochota dalšího vzdělání a cestovat, technické myšlení, samostatnost, organizace a koordinace pracovních činností
Řidičské průkazy	A1, B