

# **Příprava, charakterizace a biodegradace kompozitů na bázi PBAT a zeolitů**

Bc. Eva Krajíčková

---

Diplomová práce  
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Eva Krajíčková**

Osobní číslo: **T15250**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava, charakterizace a biodegradace kompozitů na bázi PBAT a zeolitu**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte rešerši na téma přípravy, charakterizace a biorozložitelnosti kompozitních materiálů na bázi alifaticko- aromatického kopolyesteru Poly(butylen) adipat tereftalát (PBAT) a minerálních plniv.
2. Připravte směsi PBAT (Ecoflex F blend C 1200) s vybranými zeolity.
3. Připravené materiály podrobte testu biodegradace v kompostu, popř. v anaerobním prostředí.
4. Vyhodnoťte změny mechanických a morfologických vlastností připravených kompozitních materiálů před a po biodegradaci.
5. Výsledky přehledně zpracujte do písemné formy diplomové práce.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. R. Muthuraj, M. Misra, A.K. Mohanty, Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions, J Appl Polym Sci 132 (27) (2015)
2. Fukushima, K. Rasyida, A. Yang, M. C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites Applied Clay Science 80, 291–298 (2013).
3. Odborné články z Web of Science.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**3. února 2017**

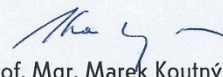
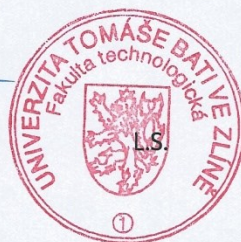
Termín odevzdání diplomové práce:

**12. května 2017**

Ve Zlíně dne 3. února 2017



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



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

Příjmení a jméno: EVA KRAJČÍKOVÁ

Obor: UIOŽP

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 9.5.2017



.....

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Cílem této diplomové práce byla příprava vzorků folií Ecoflexu se zeolitem v různých hmotnostních poměrech a sledování vlivu přídavku zeolitu na změnu vlastností folií. Biodegradabilita připravených vzorků v prostředí kompostu byla sledována měřením produkce oxidu uhličitého metodou plynové chromatografie. Dále byly hodnoceny mechanické vlastnosti v závislosti na množství přídavku zeolitu a tyto vlastnosti byly s přídavkem zhoršeny. Diferenciální skenovací kalorimetrií byly zaznamenány změny v teplotě tání, teplotě krystalizace a stupni krystalinity.

Klíčová slova: Ecoflex, zeolit, biodegradace, kompost, charakterizace.

## **ABSTRACT**

Aim of this work was to prepare Ecoflex foils samples containing zeolite in various mass ratios and determination of property changes inflicted by zeolite addition. Determination of biodegradability of prepared samples was carried out by measuring CO<sub>2</sub> concentrations generated during composting the samples. Furthermore, mechanical properties were determined. It was discovered that the addition of zeolite deteriorates mechanical properties of the EcoFlex foils. Differential scanning calorimetry measurements revealed changes in melting points, crystallization temperature and degree of crystallinity.

Keywords: Ecoflex, zeolite, biodegradation, compost, characterization.

Poděkování patří především Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za její profesionální vedení, rady a připomínky k této diplomové práci. Dále mé rodině a příteli za podporu při studiu.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 CHARAKTERIZACE ECOFLEXU</b> .....	<b>12</b>
1.1 STRUKTURA .....	12
1.2 VLASTNOSTI.....	12
1.3 VYUŽITÍ .....	13
<b>2 CHARAKTERIZACE ZEOLITŮ</b> .....	<b>14</b>
2.1 STRUKTURA .....	14
2.2 VLASTNOSTI.....	15
2.3 VYUŽITÍ .....	16
<b>3 BIODEGRADACE</b> .....	<b>17</b>
3.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BIODEGRADACI.....	18
3.1.1 Teplota.....	18
3.1.2 pH.....	18
3.1.3 Vlhkost půdy .....	18
3.1.4 Salinita a hydrostatický tlak .....	18
3.1.5 Živiny .....	19
3.1.6 Synergismus.....	19
3.2 POLYMERNÍ MATERIÁLY A JEJICH BIODEGRADACE .....	19
3.2.1 Dělení biodegradabilních polymerů .....	20
3.2.2 Využití.....	21
3.2.3 Fáze polymerní biodegradace .....	21
3.2.4 Normy .....	22
3.2.4.1 ISO 14855-1 .....	23
3.3 BIODEGRADABILITA POLY(BUTYLENADIPÁT – CO – TEREFTALÁTU).....	24
3.3.1 PBAT ve směsi.....	25
3.4 KOMPOSTOVÁNÍ .....	27
3.4.1 Hnití.....	27
3.4.2 Tlení .....	28
3.4.3 Fáze kompostování.....	28
3.4.4 Faktory ovlivňující proces kompostování .....	28
<b>4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>30</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>31</b>
<b>5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>32</b>
5.1 PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	32
5.2 CHEMIKÁLIE.....	33
5.3 ROZTOKY .....	33
5.4 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	35
5.4.1 Příprava směsi Ecoflexu se syntetickým zeolitem JB - MKS.....	37
5.5 POUŽITÉ METODY CHARAKTERIZACE A BIODEGRADACE VZORKŮ.....	39
5.5.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) fólií.....	39



5.5.2	Biodegradace připravených folií Ecoflexu se syntetickým zeolitem v kompostu .....	39
	Příprava kompostu a perlitu .....	39
	Příprava bioreaktorů .....	40
5.5.2.1	Biodegradace folií Ecoflexu se zeolitem v komerčním kompostu .....	40
5.5.2.2	Biodegradace folií Ecoflexu se zeolitem v komerčním a domácím kompostu .....	40
5.5.3	Stanovení produkce oxidu uhličitého pomocí plynové chromatografie .....	41
5.5.3.1	Zpracování naměřených dat .....	42
5.5.4	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) .....	43
5.5.5	Polarizační mikroskop .....	44
5.5.6	Mechanické zkoušky .....	44
5.5.7	Adsorpce olova .....	45
<b>6</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>47</b>
6.1	SNÍMKY ZE SKENOVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE .....	47
6.2	VYHODNOCENÍ BIODEGRADABILITY VZORKŮ .....	48
6.2.1	Biodegradace směsí Ecoflexu se syntetickým zeolitem v prostředí komerčního kompostu .....	48
6.3	SLEDOVÁNÍ TEPLOTNÍHO CHOVÁNÍ VZORKŮ POMOCÍ DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) .....	51
6.4	POLARIZAČNÍ MIKROSKOP .....	54
6.5	MECHANICKÉ ZKOUŠKY .....	55
6.6	ADSORPCE OLOVA .....	56
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>59</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>67</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>68</b>
	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>70</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>71</b>

## ÚVOD

Poslední dobou dochází ke zvyšování produkce polymerních materiálů. Tyto polymery začaly nahrazovat materiály jako je dřevo, sklo, keramiku, porcelán a kovy. Následně tedy dochází k hromadění plastových výrobků a jejich stabilita v prostředí znamená velké riziko pro životní prostředí. Tento problém má několik řešení. Jedním z nich je třídění odpadů a následná recyklace. Avšak dnešní době je na skládkách komunálního odpadu až 90% plastových výrobků či obalů. Další možností je spalování polymerních materiálů. Plasty by se měly však spalovat pouze ve spalovnách odpadu, kde jsou na to přírodně přizpůsobeni. Domácí spalování plastových výrobků vede k tvorbě toxických a nebezpečných látek pro člověka i životní prostředí. Koncem dvacátého století se začal hledat způsob, jak vyrobit plasty, které by se mohly následně v životním prostředí „samy“ degradovat se současným zachováním jejich příznivých vlastností. A tak začaly vznikat tzv. biodegradabilní polymery. Nejčastěji jsou tyto polymery směsí určitých materiálů. Jako první biodegradabilní polymer byl například polyethylen smíchaný se škrobem. Největší nevýhodou těchto materiálů je samozřejmě cena.

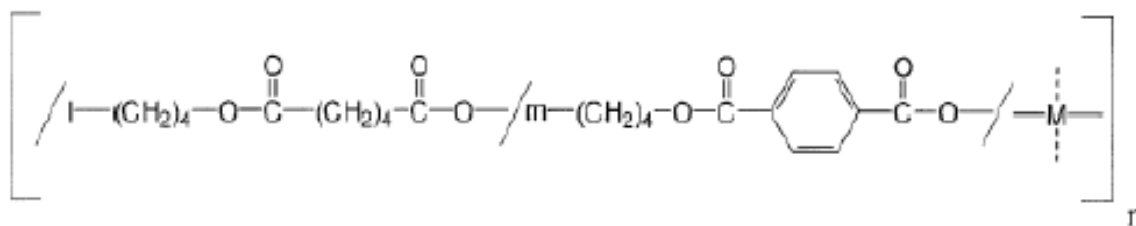
Tato práce je zaměřena na pozorování biodegradace a změn vlastností fólií vyrobených z biodegradabilního alifaticko- aromatického polymeru s obchodním názvem *Ecoflex* smíchaným v různých hmotnostních podílech se syntetickým zeolitem.

## I. TEORETICKÁ ČÁST

## 1 CHARAKTERIZACE ECOFLEXU

Společnost BASF AG v roce 1998 vyvinula biologicky rozložitelný aromaticko-alifatický kopolyester vyrobený z fosilních zdrojů (primárně z ropy) PBAT - poly (butylenadipát-co-tereftalát) s obchodním názvem *Ecoflex*. Tento polymer je složen z kyseliny tereftalové, kyseliny adipové a 1, 4-butandiolu. Nicméně množství kyseliny tereftalové ovlivňuje teplotu tání a rychlost degradace. Nedávno společnost BASF uvedla na trh novou formu Ecoflexu, kde kyselina adipová byla nahrazena dlouhým řetězcem kyseliny dikarboxylové. Tato změna vedla ke zvýšení množství monomerů v polymerním řetězci a tudíž k jeho lepší biodegradabilitě a celkovým lepším vlastnostem materiálu. Tato modifikace vedla také k větší flexibilitě materiálu, která je využita především při výrobě fólií s tloušťkou až 10 $\mu$ m. [1,2]

### 1.1 Struktura



Obrázek 1 Chemická struktura Ecoflexu. [3]

### 1.2 Vlastnosti

Ecoflex je biologicky rozložitelný materiál, který byl uveden na trh v roce 2001. Tento materiál je velmi odolný vůči vodě a tuku. Mechanické vlastnosti PBAT jsou srovnatelné s nízkohustotním polyethylenem. Tyto vlastnosti ale může ovlivňovat mnoho faktorů, a tudíž vlastnosti Ecoflexu mohou být proměnlivé. Filmy z Ecoflexu jsou pružné, odolné proti mechanickému poškození a nenaruší je ani změny vlhkosti. Byly zkoumány ekologické vlastnosti Ecoflexu a bylo prokázáno, že nemá žádné negativní účinky na přírodu ani životní prostředí a nezanechává žádná toxická rezidua. [4,5]

Tabulka 1 Obecné fyzikální vlastnosti Ecoflexu [5]

Vlastnosti	Fyzikální jednotka	Ecoflex
Hustota	$\text{g} \cdot \text{cm}^3$	1,25 - 1,27
Teplota tání	$^{\circ}\text{C}$	110 - 115
Teplota skelného přechodu	$^{\circ}\text{C}$	-30
Tvrдость	-	32
Průzračnost	%	82
Pevnost v tahu	$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	32/36
Mez pevnosti	$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	32/36
Propustnost kyslíku	$\text{cm}^3(1/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$	1600
Míra pronikání vodní páry	$\text{g} (1/\text{m}^2 \cdot \text{d})$	140
Obsah uhlíku	%	62,54

### 1.3 Využití

Ecoflex je v hojné míře využíván na výrobu fólií a kompostovatelných pytlů na biologický odpad. Také na výrobu mulčovacích pytlů, které se nemusí složitě ze země sbírat, ale nechají se v zemi a zorají se spolu s půdou. Použití těchto fólií zvyšuje finanční výnosy ze zemědělství díky častější sklizni a vyšší kvalitě úrody. Dále se používají jako ostatní fólie v zemědělství a v domácnostech, jako nákupní tašky, sáčky, hygienické výrobky nebo jako materiál pro použití v oblasti cateringu a potravinářství. Zejména pak obalové materiály. Ecoflex je možno zpracovat vyfukováním fólií, na které se následně může tisknout a svařovat konvenčním zařízením. Tyto fólie jsou velmi dobře odolné proti tukům, vlhkosti a změnám teplot. [3]

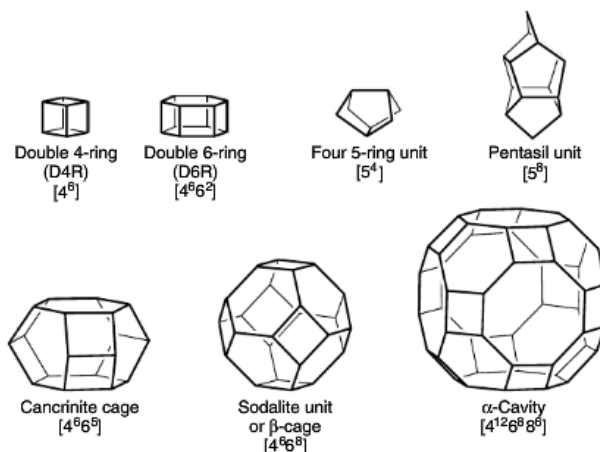
## 2 CHARAKTERIZACE ZEOLITŮ

Zeolity byly objeveny již před 250 lety, ale až v 60. letech 20. století se začaly důkladněji zkoumat jejich vlastnosti. Název zeolit pochází z řečtiny a toto slovo vzniklo spojením dvou slov- „zeon“ a „lithos“, která znamenají „var“ a „kámen“. Zeolity jsou přírodní nebo syntetické hlinitokřemičité minerály s mikroporézní a trojrozměrnou strukturou. Patří do velké skupiny silikátových minerálů, které vznikly reakcí zvětralých vyvěřelých hornin s alkalickou podzemní vodou. Vznik zeolitů je ovlivněn především složením a propustností horniny, pórovitostí, velikostí zrn a dále také podmínkami prostředí jako je pH vody a teplota. Mají velmi dobré iontoměničové vlastnosti. [6,7,8,9,10];

### 2.1 Struktura

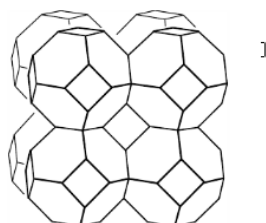
Základní stavební jednotkou zeolitů jsou tetraedry  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  a  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  obsahující ve středu ion  $\text{Si}^{4+}$  nebo  $\text{Al}^{3+}$ . Hliníku nemůže být nikdy ve struktuře více než křemíku, protože nemohou být dva tetraedry hliníku navzájem spojeny. Krystalická mřížka má negativní náboj, odpovídající množství tetraedrů  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Tento negativní náboj je kompenzován kationty ( $\text{Mn}^+$ ) a protony ( $\text{H}^+$ ), které se nacházejí v polohách mimo zeolitovou mřížku. Kationty mohou být anorganického nebo organického původu a jsou to často anorganické kationty alkaických kovů, kationty kovů alkaických zemin nebo protony v hydratované formě  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ .  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  jsou neutrální.

Tetraedry se mohou skládat do složených tvarů, které následně vytváří druhotné stavební jednotky, klece neboli dutiny, tyto tvary nazýváme cykly nebo polyedry, ze kterých vzniká trojrozměrná struktura zeolitu. [11,12]

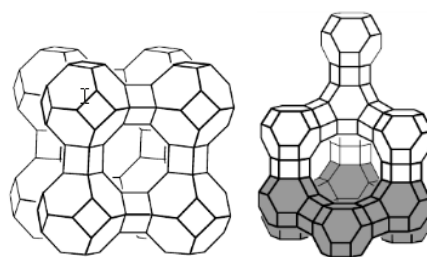


Obrázek 2 Jednotlivé stavební jednotky a klece [11]

Složení stavebních jednotek vznikají sodalidové jednotky (Obr. 4), které dělíme podle tvaru a velikosti dutin na 3 základní typy. Zeolit typu A, X, Y. Velikost a tvar dutin jsou velmi důležité a klíčové pro další využití zeolitů. Tyto dva parametry udávají velikost molekul, které jsou schopny do kanálové struktury vstoupit a také vystoupit. [11]



Obrázek 3 Složená sodalidová jednotka [11]



Obrázek 4 Zeolit typu A (vlevo) a zeolit typu X, Y (vpravo) [11]

## 2.2 Vlastnosti

Jak již bylo zmíněno v úvodu, zeolity jsou mikroporézní, krystalické, hydratované hlinitokřemičitany alkaických kovů a kovů alkaických zemin. Nejsou toxické a jsou šetrné k životnímu prostředí. Chemickými a fyzikálními podmínkami je možné měnit jejich tvar a vlastnosti, čehož se hojně využívá při umělé syntéze zeolitů. Jedna ze základních vlastností zeolitů je reverzibilní adsorpce vody, která lze pozorovat při postupném zahřívání zeolitu. Takto se voda umístěná v kanálových dutinách zeolitu vypuzuje ze struktury zeolitu. Sorpční vlastnosti tedy závisí na velikosti pórů. Další významnou vlastností je iontoměničová schopnost, která závisí na povaze kationtů, jejich umístění a přístupnosti. Chemické složení zeolitů hraje významnou roli při charakterizaci určitého typu zeolitu. Většina synteticky vyrobených zeolitů je polykrystalická, jejich barva je světlá nebo mírně zbarvená a mají nekovový vzhled. Obchodní komerční materiály nevykazují žádné nepříznivé účinky na zdraví člověka, zvířat nebo na životní prostředí. Ovšem některé zeolity s vláknitou krystalickou strukturou mohou být karcinogenní. [10,11,13]

## 2.3 Využití

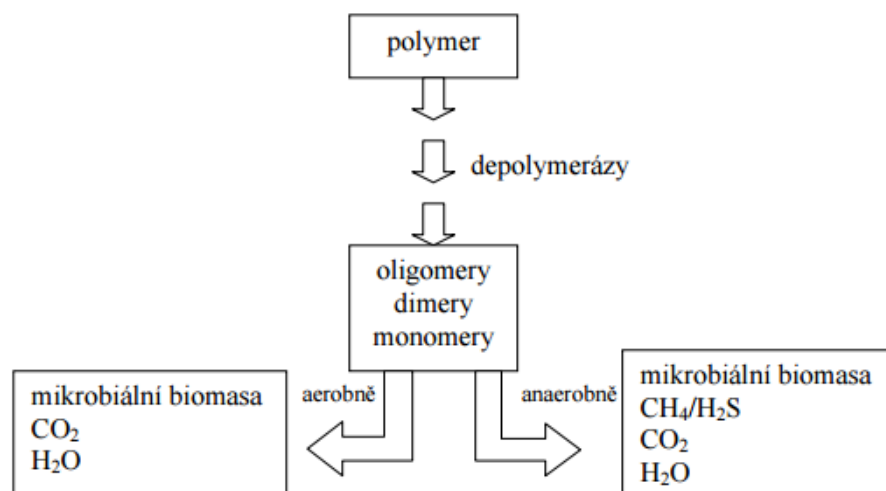
Zeolity jsou nejčastěji používány jako makromolekulární síta. Dále mohou být používány pro změkčení vody (často jsou přidávány do bezfosfátových pracích prostředků a v dnešní době jsou zeolity v jedné třetině těchto prostředků), jako sorpční pumpy pro vakuové systémy, krmivo pro zvířata (drůbež a dobytek), pro čištění odpadních vod, nosiče pesticidů a fungicidů apod. Poslední dobou začaly být hojně používány jako adsorbéry zápachu a jiných těkavých látek z plastové výroby. Zeolit je využíván především v petrochemickém průmyslu, zemědělství, při zpracování ropy, plynových separací, automobilovém průmyslu apod. Kvůli hojnému využití jsou tyto materiály podrobně studovány. [14,15,16]



### 3 BIODEGRADACE

Principem biodegradace je schopnost mikroorganismů rozložit daný materiál pomocí enzymů na jednodušší látky. Tento proces může probíhat za přítomnosti kyslíku (aerobně) nebo za nepřítomnosti kyslíku (anaerobně). Konečné produkty po rozkladu organického substrátu jsou rozdílné podle závislosti na kyslíkových podmínkách. Pokud dochází k aerobní biodegradaci, tak je konečným produktem oxid uhličitý, voda a minerální soli. Pokud rozklad probíhá bez přítomnosti kyslíku, pak je konečným produktem biodegradace methan, oxid uhličitý, voda a minerální soli. [17,18,19,20]

Některé polutanty a xenobiotika se dostávají do prostředí a mohou být vysoce toxické pro lidi, zvířata, ale i pro mikroorganismy. Proto musí dojít k úplné mineralizaci dané látky. Některé sloučeniny však mikroorganismy nemohou za daných podmínek úplně mineralizovat a dochází k transformačním procesům, kdy mohou vznikat nové organické látky. Takto vzniklé produkty mohou být velmi perzistentní, toxické nebo jinak nebezpečné pro člověka, zvířata i prostředí. [21]



Obrázek 5 Schéma biodegradace [22]

Podmínky pro uskutečnění biodegradace:

- V kontaminovaném prostředí se musí vyskytovat mikroorganismus produkující vhodné enzymy pro rozklad dané látky
- Látka, která se má rozložit, musí být mikroorganismům dobře přístupná (nesmí být například sorbovaná na pevné povrchy)
- Mikroorganismy musí mít pro biodegradaci vhodné fyziologické podmínky.[21]

Pokud tyto podmínky nejsou splněny, mohou být sloučeniny v prostředí perzistentní a degradace probíhá velmi pomalu nebo neprobíhá vůbec. [21]

Biodegradaci určité látky můžeme měřit třemi parametry:

- Produkci oxidu uhličitého
- Stanovením chemické nebo biologické spotřeby kyslíku
- Stanovením rozpuštěného organického uhlíku. [26]

### **3.1 Faktory ovlivňující biodegradaci**

#### **3.1.1 Teplota**

Teplota je pro biodegradaci velmi dominantním faktorem. V zimním období nebo ve velkých hloubkách probíhá rozklad velmi pomalu nebo vůbec neprobíhá. Obecně lze tedy říci, že ve většině případů platí, že rozklad probíhá lépe při vyšších teplotách, protože teplota ovlivňuje fyzikální stav uhlovodíku a jeho dostupnost pro mikroorganismy, kdy s vyšší teplotou biodegradabilita roste. [21,23,24]

#### **3.1.2 pH**

Biodegradaci může ovlivňovat také příliš vysoké nebo příliš nízké pH. Zároveň závisí na obsahu kyslíku v prostředí. K výkyvům pH může dojít i během samotné degradace a tudíž k následnému zpomalení nebo úplnému zastavení rozkladu dané látky. [21,25]

#### **3.1.3 Vlhkost půdy**

Vodu potřebují mikroorganismy nejen pro růst, ale také k biochemické aktivitě enzymů. V půdách by měla být vlhkost 30-90 % jejich vodní kapacity. Na vlastnostech dané půdy a biodegradabilitě organické látky je závislá optimální vlhkost půdního prostředí. Půdní vlhkost ovlivňuje množství kyslíku v půdě, proto jsou mokré půdy vhodnější spíše pro anaerobní procesy. [21]

#### **3.1.4 Salinita a hydrostatický tlak**

Vysoká salinita a hydrostatický tlak v kombinaci s nízkou teplotou mohou způsobovat zpomalení biodegradace. [21]

### 3.1.5 Živiny

Obohacení půdy sloučeninami dusíku a fosforu přispívá k růstu mikroorganismů. Při nedostatku těchto živin dochází ke zpomalení růstu nebo úplnému zastavení. Kromě těchto nejdůležitějších živin jsou většinou mikroorganismům dodávány i stopové prvky jako je například chrom, nikl, molybden, kobalt atd. Tyto prvky jsou většinou nezbytné pro činnost některých specifických enzymů. [27,28]

### 3.1.6 Synergismus

Synergismus neboli vzájemná spolupráce více druhů mikroorganismů na přeměně organického polutantu je dalším z faktorů ovlivňující biodegradaci. Synergismus většinou využívají mikroorganismy, které nemohou samostatně degradovat daný polutant. [21]

## 3.2 Polymerní materiály a jejich biodegradace

Stále dochází k výraznému zvyšování produkce polymerních obalových materiálů a tím pádem i k vyšší produkci odpadů. Jejich stabilita v přírodním prostředí však znamená problém. Proto se začal hledat způsob, jak vyrobit biodegradabilní polymery se současným zachováním jejich příznivých vlastností. [17,29]

Biologicky rozložitelné polymerní materiály jsou definovány jako plasty, které se výrazně mění v chemickém složení za určitých podmínek životního prostředí a které mohou mikroorganismy rozložit na vodu, oxid uhličitý a další látky. Takovéto změny vedou ke ztrátě fyzikálních a mechanických vlastností.

První biologicky rozložitelné materiály byly vyrobeny v roce 1980. Polyethylen byl obvykle smíchán se škrobem nebo jinými organickými látkami. Nejdříve došlo k biodegradaci škrobu a produkt se rozpadl na malé části polymeru. [30]

Biodegradabilní polymerní materiál je možno získat například úpravou chemické struktury polymeru, aditivací nebo syntézou vhodné chemické struktury. Struktury syntetických polymerů jsou obvykle jednoduché a degradace by měla probíhat bez problémů. Ovšem často jsou polymerní materiály stabilní a obtížně biodegradabilní kvůli jejich fyzikálnímu charakteru. [29,31]

Jednotlivé molekuly materiálů jsou těsně vedle sebe a tak není snadné je oddělit a zpřístupnit jejich vazby enzymatickému ataku, který probíhá pouze na povrchu materiálu a pouze na zpřístupněných vazbách. Důležitým faktorem pro umožnění enzymatického ataku

je mobilita polymerních řetězců, kterou určuje teplota skelného přechodu daného polymeru. Biodegradace probíhá lépe, pokud je teplota vyšší než teplota skelného přechodu daného materiálu. [29,31]

Vlastnosti materiálu, které ovlivňují rychlost biodegradace:

- Pohyblivost polymerních řetězců a krystalinita polymerů
- Rozložení sekvencí aromatických a alifatických řetězců
- Aditiva ovlivňující rychlost degradace
- Molekulová hmotnost
- Specifický povrch
- Doba biodegradace [32].

### 3.2.1 Dělení biodegradabilních polymerů

Polymery můžeme klasifikovat do několika následujících skupin:

Biologicky snadno rozložitelné látky – mohou být pro mikroorganismy samostatným zdrojem organického uhlíku a energie. Nevyžadují kometabolismus a mohou být rozkládány bez náročnější adaptace a selekce mikroorganismů. Rozklad musí probíhat tak, aby v prostředí nebyly projeveny žádné nežádoucí ekologické účinky. U těchto látek je možné dosáhnout až 90% odstranění CHSK při rychlosti rozkladu větší než  $11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  nebo k odstranění až 80-90% uhlíku z původního znečištění. Dále jsou látky posuzovány podle poměru hodnot  $\text{BSK}/\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Pokud je tento poměr větší nebo roven 0,5, tak tato látka může být klasifikována jako látka snadno biologicky rozložitelná. [33]

Biologicky středně rozložitelné látky – jsou to látky, které podléhají velmi pomalému a úplnému biologickému rozkladu nebo mají odstranitelnou CHSK v rozmezí mezi 50 – 80% z původní hodnoty. Pro tyto polymery platí, že jejich hodnota poměru  $\text{BSK}/\text{CHSK}$  je v rozmezí 0,2-0,5. [33]

Biologicky těžko rozložitelné látky – v podstatě je to opak snadno rozložitelných látek. Mikroorganismy vyžadují adaptaci a někdy je potřeba i jiný zdroj organického uhlíku a energie. Pokud je během testu odstraněno méně než 50% počáteční hodnoty CHSK, tak se tato látka označuje jako těžce biologicky rozložitelná. Pokud je jejich hodnota poměru  $\text{BSK}/\text{CHSK}$  menší než 0,2, patří mezi látky těžko biologicky rozložitelné. [33]

Kompletně biodegradabilní polymery – jsou velmi drahé a mají špatné mechanické vlastnosti, proto jsou méně využívány.

Částečně biodegradabilní polymery – jsou to polymery složené z nebiodegradabilního a z kompletně biodegradabilního syntetického polymeru. Tyto materiály jsou i přes jejich neúplnou biodegradabilitu více využívaným, protože dochází alespoň ke snížení objemu odpadu. [34]

### 3.2.2 Využití

Nejvýznamnější využití mají biodegradabilní polymerní materiály v lékařství. Mohou být aplikovány do těla, kde se také po nějaké době rozloží a vstřebají. Konkrétně se používají například v regenerativní medicíně, tkáňovém inženýrství nebo při genové terapii. [35,36]

Dále jsou tyto polymery často používány v zemědělství jako kompostovací pytle, mulčovací fólie, na ochranu kořenů nebo pro řízené uvolňování živin a pesticidů.

V neposlední řadě jsou tyto materiály používány v potravinářství jako obalové materiály – jednorázové i dlouhodobé. [32]

### 3.2.3 Fáze polymerní biodegradace

Nejdříve dochází k rozpadu polymeru na menší částice důsledkem působení abiotických faktorů nebo vlivem mikroorganismů. Tento proces se nazývá biodeteriorace.

Následuje depolymerace, kdy mikroorganismy štěpí daný polymer na monomery, oligomery a dimery. Molekuly, které mikrobiální receptory buněk rozpoznaly, procházejí přes plazmatickou membránu a nerozpoznané molekuly zůstávají v extracelulárním prostředí.

Dále v cytoplazmě dochází k asimilaci. Transportované molekuly se začleňují do metabolismu organismu a produkují energii, novou biomasu a primární nebo sekundární metabolity. Poslední fází polymerní degradace je mineralizace, kdy jsou metabolity (např. oxid uhličitý, methan, dusík nebo voda) vyloučeny do prostředí mimo buňku. [37]

Polymerní biodegradaci můžeme také popsat chemickými pochody. V první fázi dochází k dehydrogenaci polymerů a adici vody za současného vzniku alkoholů, které jsou následně oxidovány na mastné kyseliny. V druhé fázi dochází k adici volného kyslíku za současného vzniku hydroxyperoxidu, který se poté rozpadá a jeho produkty reagují za vzniku alkoholů a dalších sloučenin, které jsou následně odbourány až na kyselinu octovou a propionovou. Ve třetí fázi dochází k převedení celulózy a některých termoplastů přes pyruvát a acetylkoentym-A do trikarboxylového cyklu. [38]

### 3.2.4 Normy

Existuje několik norem zabývajících se biodegradací polymerních materiálů [39]:

<u>ISO 14851</u> – Stanovení úplné aerobní biodegradability polymerních materiálů ve vodném médiu – metoda měření spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru
<u>ISO 14852</u> – Stanovení úplné aerobní biodegradability polymerních materiálů ve vodném médiu – metoda analýzy vyvinutého oxidu uhličitého
<u>ISO 14855-1</u> – Stanovení úplné aerobní biodegradability polymerních materiálů za řízených podmínek kompostování – metoda analýzy vyvinutého oxidu uhličitého – obecná první část
<u>ISO 14855-2</u> – Stanovení úplné aerobní biodegradability polymerních materiálů za řízených podmínek kompostování – metoda analýzy vyvinutého oxidu uhličitého - Grafimetrické měření vyvinutého oxidu uhličitého v laboratorní zkoušce – část druhá
<u>ISO 16929</u> – Plasty – Stanovení stupně rozkladu plastových materiálů za definovaných podmínek kompostování v průzkumné zkoušce
<u>ISO 20200</u> – Plasty – Stanovení stupně rozkladu plastových materiálů za simulace podmínek kompostování – v rozsahu laboratorní zkoušky
<u>ISO 17556</u> – Plasty – stanovení úplné aerobní biodegradace v půdě měřením odběru kyslíku v respirometru, nebo množství vyvinutého oxidu uhličitého
<u>ISO 14853</u> – Plasty – Stanovení úplné anaerobní biodegradace ve vodném systému - metoda měření produkovaného bioplynu
<u>ISO 15985</u> – Plasty – stanovení úplné anaerobní biodegradace a rozpadu – metoda analýzy uvolněného bioplynu
<u>ISO 17088</u> – Specifikace pro kompostování plastů
<u>DIS 10210</u> – Plasty – Příprava zkoušených materiálů pro biodegradační zkoušku. [39]

### 3.2.4.1 ISO 14855-1

V této normě jsou přesně popsány parametry, princip, testovací podmínky, příprava vzorků a sestavení respirometrického systému. [40]

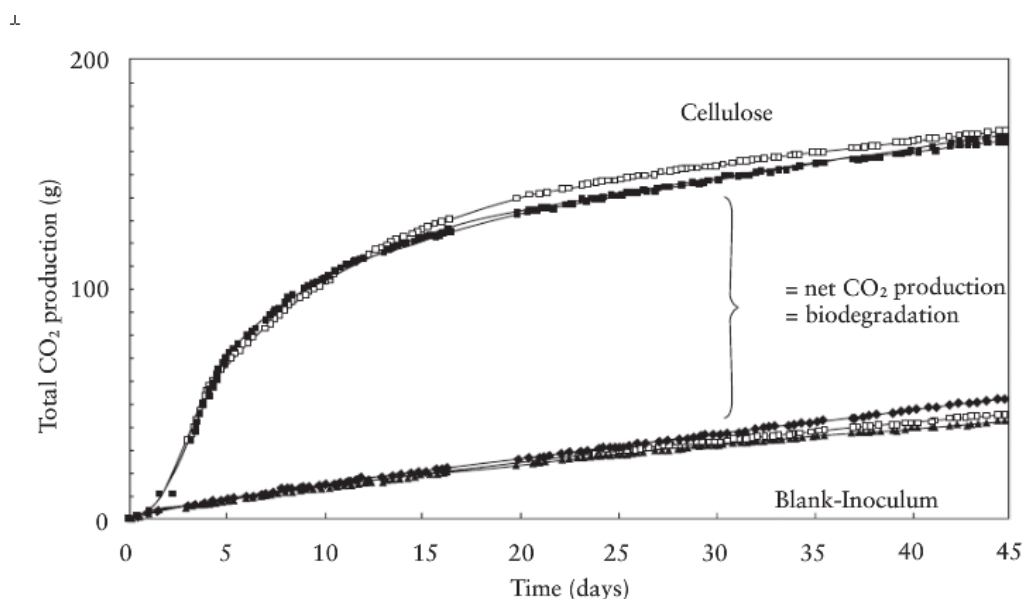
Měl by být použit vyžrálý kompost s bohatým mikrobiálním oživením (např. kompost z pevného komunálního odpadu). Kompost by se měl před vložením do bioreaktoru přesít přes síto s velikostmi ok 0,5 – 1 cm. Takto upravený kompost je homogenní a bez inertních předmětů. Kompost by měl být asi 2 – 4 měsíce starý od jeho založení. Nejdříve je nutno stanovit určité parametry jako je pH (7 - 9), sušina, spalitelný podíl a mikrobiální aktivita kompostu. [41]

Hodnota pH se zjišťuje přípravou roztoku kompostu, kdy se kompost smíchá s destilovanou vodou v poměru 1:5.

Celková sušina se stanovuje sušením známého množství kompostu při 105°C do konstantní hmotnosti. Výsledná sušina by měla být 50 – 55%.

Spalitelný podíl se stanovuje spálením určité hmotnosti kompostu při 550°C.

Mikrobiální aktivita se ověřuje až v průběhu experimentu sledováním rozkladu referenčního materiálu, který by měl být za 45 dnů rozložen alespoň z 70%. Nejčastěji je používán jako referenční materiál celulóza. Samotný kompost by měl během prvních 10 dnů vyprodukovat 50 – 150 mg oxidu uhličitého na spalitelný podíl. [41]



Obrázek 6 Křivka mezinárodní normy produkce CO<sub>2</sub> [42]

Yang a kol. studovali možný vliv rozdílné teploty a délky skladování kompostu na mikrobiální aktivitu a následnou biodegradaci materiálů. Byly stanovovány počty mezofilních a termofilních organismů. Kompost se skladoval při  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $4^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  po dobu 30,60 a 90 dnů. Mezofilních mikroorganismů bylo při nižší teplotě více. Termofilní mikroorganismy jsou náchylné na mrazivé podmínky, tudíž jich bylo méně. Enzymová aktivita s dobou skladování kompostu mírně klesala. Při biodegradaci celulózy v různě zralém a skladovaném kompostu nezaznamenali žádné výrazné změny, z toho tedy vyplývá, že ani jeden z těchto parametrů nemá zásadní vliv na biodegradaci experiment. [40]

U vzorku polymeru je nutné zjistit množství celkového organického uhlíku k následnému výpočtu teoretického množství oxidu uhličitého, které by vzniklo při úplné mineralizaci vzorku.

Vzorky mohou mít různé tvarové modifikace – fólie, zrníčka, prášek atd. Specifický povrch vzorku ovlivňuje rychlost biodegradace. [41]

### 3.3 Biodegradabilita poly(butylenadipát – co – tereftalátu)

PBAT je dobře biodegradabilní polymer. Bylo prokázáno, že z 99% využívají Ecoflex termofilní aktinomycéty. [1]

Dle výzkumu Fumihito Muroi a kol. bylo zjištěno, že na biodegradaci PBAT při vyšších teplotách se podílí především aktinomycéta *Thermobifida fusca*, kdy dochází k enzymatické degradaci esterových vazeb. Enzymy katalyzují hydrolitické štěpení. Dále k degradaci přispívají některé mezofilní bakterie a plísňe, které tento polyester využívají jako zdroj uhlíku. [5]

Ve studii Tabasi a kol. byla sledována mimo jiné biodegradabilita samostatného Ecoflexu F Blend C1200 od firmy BASF v kompostu. Tento test byl proveden podle normy ASTM D5338. Z Ecoflexu byly vyrobeny fólie o tloušťce  $35\mu\text{m}$ . Následně byly fólie rozstříhány na části  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ . Takto připravené vzorky byly umístěny do biometrických lahví a smíchány s kompostem v poměru 1:6. Kompostovací testy probíhaly 28 dní při  $55 \pm 3^{\circ}\text{C}$  a PBAT bylo rozloženo z 32%. [43]

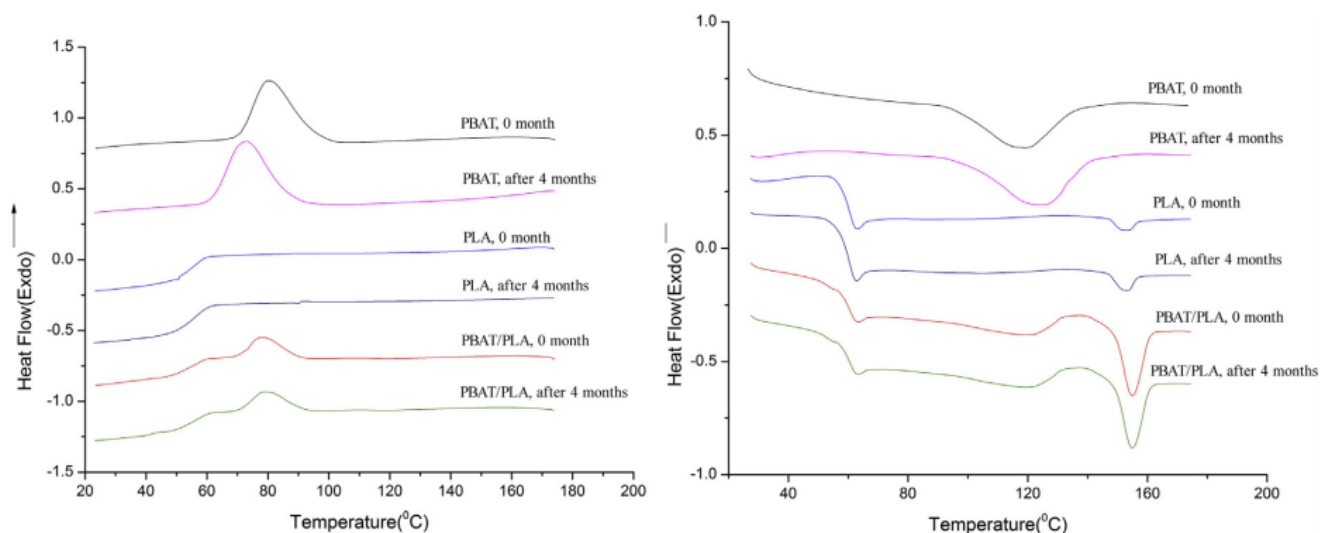
Ve studii Morita a kol. je uváděno, že dle normy ASTM G 160 byl v půdě biodegradován čistý Ecoflex po dobu 180 dní a byl sledován procentuální úbytek hmotnosti Ecoflexu. Bylo zjištěno, že po 30 dnech biodegradace došlo k úbytku asi 0,4%, po 60 dnech 0,5%, po 120 dnech 1,26% a po 180 dnech došlo k úbytku hmotnosti 1,95%. Dále v této



studii také sledovali vliv biodegradace na teplotu tání a stupeň krystalinity. Tyto vlastnosti Ecoflexu studovali pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie. Bylo zjištěno, že dochází k menší změně teploty tání a k poklesu stupně krystalinity a že k těmto změnám nejspíše dochází z důsledku nedostatku amorfni části v polymeru. [44]

### 3.3.1 PBAT ve směsi

V práci Yun-Xuan Weng a kol. se zabývali srovnáváním vlastností fólií z PBAT, PLA a směsi PLA s PBAT (v poměru 40:60) před a po biodegradaci v půdním prostředí. Vzorky byly analyzovány infračervenou spektrální analýzou. Charakteristické peaky z této analýzy vzorků před a po biodegradaci byly v podstatě stejné. Z křivky diferenční skenovací kalorimetrie lze vidět, že teplota tání PBAT se po biodegradaci mírně snížila (viz .Obrázek 7 DSC křivky při chlazení a zahřívání před a po biodegradaci. [45]. [45]

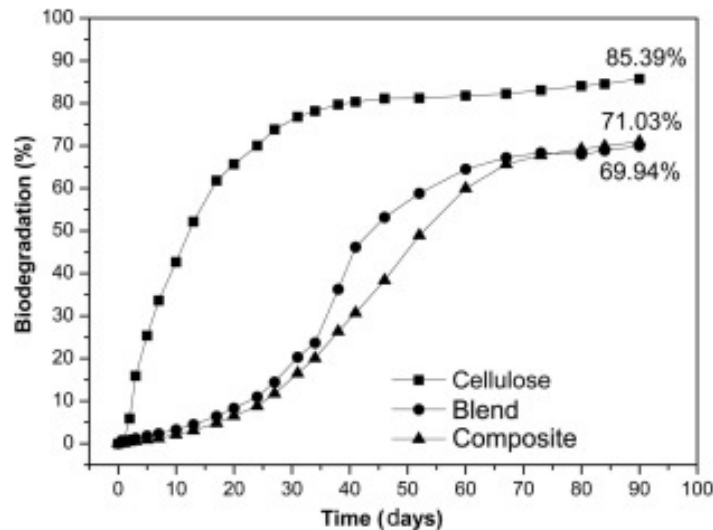


Obrázek 7 DSC křivky při chlazení a zahřívání před a po biodegradaci. [45]

Fukushima a kol. ve své práci připravili mísením taveniny směs PBAT s jíly ( 5hm.%). Přídavek jílu v PBAT vedl ke zlepšení mechanických a termo-mechanických vlastností v tlaku a tahu. Bylo zjištěno, že tyto mechanické vlastnosti jsou nejspíš ovlivněny disperzí a chemickou kompatibilitou kompozitů v polymerní matici. [46]

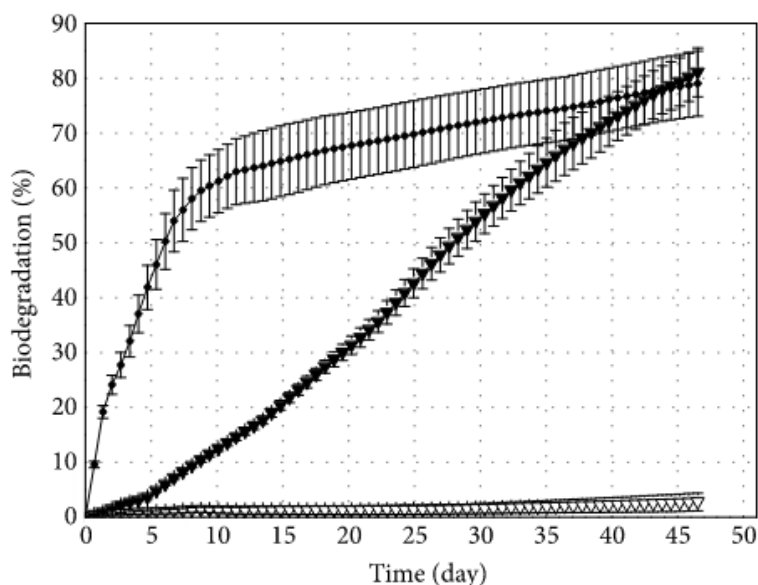
Girtherp a spol. se ve své práci zabývali zkoumáním vlastností vyrobených fólií PBAT, PLA s přídavkem kaolinitu se stříbrem. Bylo zjištěno, že přídavek tohoto kaolinitu zpomaluje degradaci filmů. Biodegradace probíhala podle ISO 14855-1 při 58°C po dobu 90 dní. Byla kompostována směs PLA/PBAT a tato směs s kompozitem kaolinitu se stříbrem. Fó-

lie pro kompostovací testy měla 2x2 cm<sup>2</sup>. Pro srovnání výsledků byla také kompostována celulóza (viz Obrázek 3). [47]



Obrázek 8 Biodegradační křivky pro směs PLA/PBAT a kompozit s porovnáním k celulóze. [39]

Ve studii Castellani a kol. byla pozorována biodegradace PLA/PBAT (*Ecovio* od firmy BASF) v kompostu z odpadu olivových mlýnů. Biodegradaci hodnotili sledováním produkce oxidu uhličitého podle normy ISO 14855-1. Po 45 dnech došlo k rozkladu polymerní směsi až z 80%. Z této studie také vyplývá, že na biodegradaci polymerních materiálů mají vliv především kompostovací podmínky a prostředí. Záleží tedy na druhu kompostu, teplotě, přístupu kyslíku, množství vody a mnoho dalších parametrech. [48]



Obrázek 9 Biodegradční křivky celulózy (nahore), směsi PLA/PBAT (uprostřed) a polyethylenové fólie (dole) [48]

### 3.4 Kompostování

Půda je živým systémem minerálních látek a humusu. Humus pomáhá při tvorbě půdní struktury, zlepšuje tepelné, vodní a vzdušné půdní vlastnosti a je zdrojem živin pro rostliny. Kompostováním se získává cenný humus, díky kterému můžeme hnojením zlepšit vlastnosti půdy. Živiny vázané na humus jsou dobře přístupné rostlinám a nevyplavují se vodou. Nejdůležitější vlastnosti humusu pro půdu a rostliny jsou například pomalé uvolňování dusíku a fosforu, zvyšování pufrční kapacity půdy, vyšší biologická aktivita a také snižování toxicity přírodních jedovatých látek. [49]

#### 3.4.1 Hnití

Hnitím může dojít k rozložení organické hmoty za nepřístupu vzduchu nebo nedostatku kyslíku. Při tomto procesu některé bakterie mohou tvořit zápachající plyny jako například sirovodík a čpavek. Mohou také vznikat jedovaté sloučeniny, které lákají škodlivý hmyz a ti mohou být původci různých chorob. Proto také není hnití při kompostování žádoucím procesem. Hnitím dochází k poškození úrodnosti půdy a obohacuje se nevhodnými organismy. [49]

### 3.4.2 Tlení

Tlení probíhá za přístupu kyslíku. Na tlení se podílejí především bakterie, plísně, aktinomycéty a kvasinky, které využívají kyslík. Živiny jsou nejdříve vázány v mikroorganismech a později se využívají při tvorbě humusu. Organické látky jsou mineralizovány a poté dusík a vzniklé minerální prvky snadno využívají rostliny.

Tlení probíhá při vysokých teplotách a dochází tak ke zneškodňování původců chorob. Při tomto procesu dochází také k tvorbě fermentů a enzymů, které mohou z části přijímat rostliny a tak posilovat jejich odolnost proti chorobám. Tlením získáváme humusové látky, a tudíž se tímto procesem zvyšuje úrodnost půdy a zdraví rostlin. [49]

### 3.4.3 Fáze kompostování

Fáze rozkladu trvá 3-4 týdny. Teplota v této fázi stoupá na 50 až 70°C. Bakterie a houby mineralizují snadno rozložitelné sloučeniny (cukry, škrob, bílkoviny, atd.) na látky jednodušší.

Fáze přeměny trvá od čtvrtého až do osmého nebo desátého týdne. V této kompostovací fázi začíná teplota klesat a mineralizované živiny se zabudovávají do humusového komplexu. Kompost získává hnědou barvu, stejnoměrnou strukturu a má vůni po lesní zemině. V této fázi je kompost pro rostliny nejvýživnější.

Fáze zralosti probíhá od desátého týdne. Kompost získává zemitou strukturu a živiny jsou stále pevněji vázány. [49]

### 3.4.4 Faktory ovlivňující proces kompostování

Jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňující kvalitu kompostu je obsah živin a poměr uhlíku a dusíku. Tento poměr C:N by měl být 30:1. Organická hmota je pro mikroorganismy důležitým zdrojem uhlíku a spolu s dusíkem umožňuje syntetizovat proteiny a podílí se na stavbě a reprodukci buněk. Fosfor a dusík hrají významnou roli při látkové výměně. Pro svůj život dále mikroorganismy potřebují patřičné množství stopových prvků pro lepší asimilaci všech živin. Během mikrobiální aktivity dochází k uvolňování oxidu uhličitého. Jeho množství se úměrně snižuje s dobou zrání kompostu a také snižující se mikrobiální aktivitou. [50]

Dalším významným parametrem je vlhkost a provzdušňování. Počáteční vlhkost by měla být kolem 50-60%. Pro mikroorganismy je voda velmi důležitá, protože velkou část živin čerpají právě z ní. Nadměrná vlhkost může na aerobní proces působit nepříznivě.

Dále je důležitá správná teplota, protože většina mikroorganismů v materiálu je mezofilní, ale následně začíná převažovat skupina termofilních aerobních organismů. Proto je optimální teplota pro kompostování mezi 45-65°C. Při této teplotě nedochází ke klíčivosti semen plevelů, dochází ke snížení množství patogenních mikroorganismů atd.

Optimální pH čerstvého kompostu by měla být mezi 6-8. [51]

## 4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce byla příprava fólií z Ecoflexu se syntetickým zeolitem v různých hmotnostních poměrech a následné vyhodnocení vlivu množství zeolitu na vlastnosti fólie. Nejdříve byla sledována aerobní biodegradace jednotlivých vzorků v kompostu při 58°C. Dále byl sledován vliv množství zeolitu a biodegradace na teplotu tání, teplotu krystalizace a stupeň krystalinity pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie. Vzorky byly také podrobeny mechanickým zkouškám, díky kterým byly zjištěny hodnoty absolutní deformace, pevnosti v tahu, modul pružnosti a tažnost jednotlivých vzorků. Dalším způsobem testování vzorků byly sledovány adsorpční vlastnosti fólií a sledování vzorků polarizačním a skenovacím elektronovým mikroskopem.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Přístroje a pomůcky

- Váhy KERN WEW 1500-2M, Německo
- Analytické váhy KERN ABJ 220-4NM, Německo
- Elektrická sušárna UM 100 MEMMERT, Německo
- Lednička Zanussi ZC255R, Česká republika
- Laboratorní autokláv LAM-3-20-MCS-J Sanoclav, Německo
- Plynotěsná injekční stříkačka Hamilton, USA
- Plynový chromatogram Agilent 7890A Labicom, USA
- Skenovací elektronový mikroskop VEGA LMU Tescan, Česká republika
- Polarizační mikroskop OLYMPUS, Japonsko
- Trhací stroj GALBINI QUASAR 25, Itálie
- Stolní elektronový rastrovací mikroskop Phenom, Německo
- Vakuová sušárna MEMMERT UFP800, Německo
- Laboratorní kulový mlýn RETSCH MM301, Německo
- Čerpadlo HP-6000 ATMAN, Česká republika
- Mechanický lis ruční
- Laboratorní hnětič BRABENDER PLASTI-CORDER, Německo
- Atomový absorpční spektrofotometr
- Trouba MORA 524, Česká republika
- Vysekávací stroj Svit, Česká republika
- Diferenční snímací kalorimetr DSC1 METTLER Toledo, Austrálie
- 500 ml skleněné láhve s umělohmotným vrškem a septem
- Exsikátor
- Promývací nádoby
- Běžně používané laboratorní sklo a pomůcky
- Standardní plyn: CO<sub>2</sub> 0,8 %, CH<sub>4</sub> 4 %, zbytek N<sub>2</sub> (Linde Technoplyn a. s., Praha, Česká republika)
- Helium: nosný plyn, čistota 4,6 (Linde Technoplyn a. s., Praha, Česká republika)
- Stlačený vzduch (Linde Technoplyn a. s., Praha, Česká republika)



## 5.2 Chemikálie

$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	dihydrát chloridu vápenatého
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	hexahydrát síranu železnato-amonného
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	dihydrogenfosforečnan draselný
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu hořečnatého
$\text{NaCl}$	chlorid sodný
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného
$\text{NH}_4\text{Cl}$	chlorid amonný
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	hexahydrát dusičnanu kobaltnatého
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	pentahydrát síranu měďnatého
$\text{H}_3\text{BO}_3$	kyselina boritá
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	pentahydrát síranu manganatého
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	tetrahydrát molybdenanu amonného
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu zinečnatého
Celulóza mikrokrystalická	
Chloroform	

Všechny použité chemikálie v laboratorních testech byly p.a. čistoty od společnosti PENTA s.r.o.

## 5.3 Roztoky

### Příprava minerálního média:

Pro přípravu 400 ml minerálního média byla připravena série následujících zásobních roztoků:

Roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ( 1g/l)	4 ml
Roztok $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (3g/l)	4 ml
Roztok $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (9 g/l)	8 ml
Roztok $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (1 g/l)	4 ml

Roztok NaCl (50 g/l)	4 ml
Roztok Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12 H <sub>2</sub> O (24 g/l)	32 ml
Roztok NH <sub>4</sub> Cl (30 g/l)	4 ml
Roztok stopových prvků	0,8 ml

Následně byl roztok sterilizován v autoklávu při teplotě 125°C po dobu 30 minut.

Minerálním médiem je dodávána vlhkost, která by měla být kolem 60%.

Roztok stopových prvků

Pro přípravu zásobního roztoku o objemu 1 l bylo naváženo:

Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,025 g
CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	0,040 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,057 g
MnSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,043 g
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	0,037 g
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,043 g

Všechny navážky byly nejdříve rozpuštěny v příslušném množství destilované vody a promíchány.

Roztok CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O ( 1g/l)

Pro přípravu 100 ml bylo naváženo do odměrné baňky 0,1 g CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O a doplněno destilovanou vodou na požadovaný objem.

Roztok Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (3g/l)

Pro přípravu 100 ml bylo naváženo do odměrné baňky 0,3 g Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O a doplněno destilovanou vodou po rysku na požadovaný objem.

Roztok  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (9 g/l)

Pro přípravu 100 ml bylo naváženo do odměrné baňky 0,9 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  a doplněno destilovanou vodou po rysku na požadovaný objem.

Roztok  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (1 g/l)

Pro přípravu 100 ml bylo naváženo do odměrné baňky 0,1 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  a doplněno destilovanou vodou po rysku na požadovaný objem.

Roztok  $\text{NaCl}$  (50 g/l)

Pro přípravu 100 ml bylo naváženo do odměrné baňky 5 g  $\text{NaCl}$  a doplněno destilovanou vodou po rysku na požadovaný objem.

Roztok  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (24 g/l)

Pro přípravu 100 ml bylo naváženo do odměrné baňky 2,4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  a doplněno destilovanou vodou po rysku na požadovaný objem.

Roztok  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (30 g/l)

Pro přípravu 100 ml bylo naváženo do odměrné baňky 3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a doplněno destilovanou vodou po rysku na požadovaný objem.

#### **5.4 Použité materiály a příprava vzorků**

Pro přípravu fólií byl použit Ecoflex F Blend C1200 (dodán společností BASF spol. s.r.o. ve formě bílých granulí) jako polymerní matrice.

Tabulka 2 Vlastnosti polymeru Ecoflex F Blend C1200 (BASF)

Vlastnosti	Fyzikální jednotka	Ecoflex F Blend C1200
Hustota	$\text{g} \cdot \text{cm}^3$	1,25 – 1,27
Teplota tání	$^{\circ}\text{C}$	110 - 120
Tvrdość	-	32
Průzračnosť	%	82
Pevnosť v tahu	$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	35/44
Mez pevnosti	$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	36/45
Procentuální přetržení	%	560/710
Propustnosť kyslíku	$\text{cm}^3 (1/ \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$	1200
Míra pronikání vodní páry	$\text{g} (1/\text{m}^2 \cdot \text{d})$	135

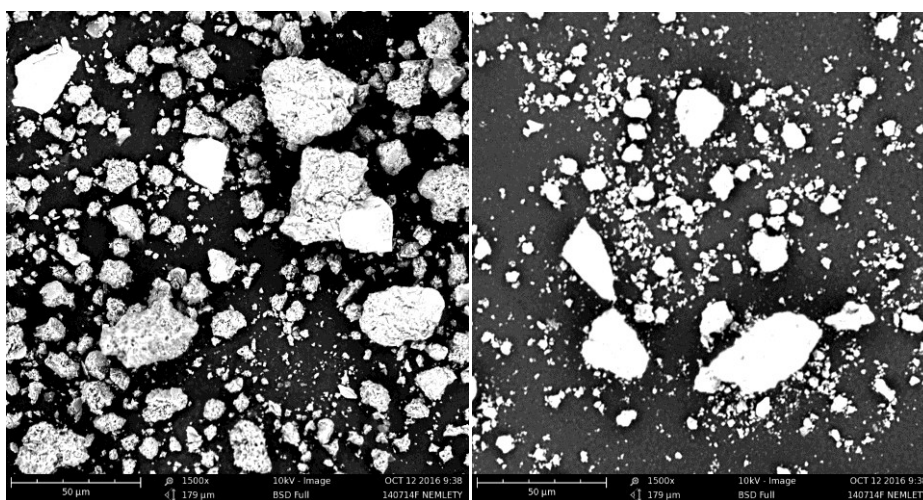
Syntetický zeolit byl použit jako plnivo. Byl vyroben z jílu Blaná (JB) a vodního skla typu metakřemičitan sodného (pevný, MKS). Jeho teoretické molární poměry jsou  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  3,2 a  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  1,2. Označení zeolitu v této diplomové práci je JB-MKS.

Kaolinitický jíl Blaná je surovina, kterou produkuje společnost LB Minerals, s.r.o. se sídlem v obci Horní Bříza v Plzeňském kraji, která je součástí koncernu Lasselsberger. Jedná se o jíl s vysokým a nestabilním obsahem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4,58 %), jehož kvalita bez předchozích úprav není dostatečná pro klasická použití. Složení JB - 53,47% oxidu křemičitého, 27,85% oxidu hlinitého, 4,58 % oxidu železitého, 1,18 % oxidu titaničitého, 1,61 % oxidu draselného, ztráta žiháním 10,22%

Kaolinitický jíl byl pomlet v mlýnu, následně byl materiál kalcinován v Muflové peci při teplotě  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 6 hodin. Poté smíchán s metakřemičitanem sodným a vodou a vzniklá směs tuhne po dobu 24 hodin. Takto připravený vzorek byl podroben hydrotermálnímu ošetření po dobu 72 hodin při teplotě  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Vzniklý syntetický zeolit byl rozemlet a promýván destilovanou vodou do úplného odstranění alkalické složky a poté vysušen.

Před přípravou směsí s Ecoflexem byl zeolit JB-MSK namlet pomocí přístroje Ret-sch MM301, pro získání co nejmenších velikostí částic, aby bylo dosaženo co nejlepší disperze částic v Ecoflexu při další přípravě fólií. Do obou železných nádob byly naváženy 3 g zeolitu. Drcení zrn probíhalo po dobu 2 minut o frekvenci 20 1/s. Po ukončení mletí bylo nutné obě železné nádoby řádně umýt a vytřít do sucha. Zeolit před a po mletí byl mikroskopován pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (viz Obrázek 610).

Z obrázku můžeme konstatovat, že došlo k výraznému zmenšení částic. Před mletím měly částice velikost cca od 10  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$ . Po mletí byla většina částic menší než 5  $\mu\text{m}$ , avšak nedošlo k dokonalému pomletí všech těchto částic.



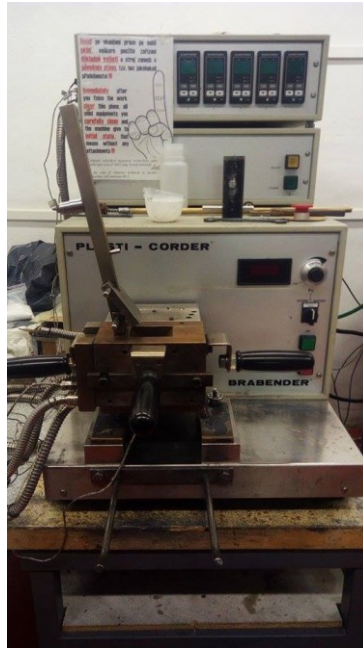
Obrázek 10 Snímek zeolitu z elektronového mikroskopu před mletím (vlevo) a po mletí (vpravo)

#### 5.4.1 Příprava směsí Ecoflexu se syntetickým zeolitem JB - MKS

Bylo připraveno 5 druhů směsí o různém hmotnostním podílu syntetického zeolitu s Ecoflexem. Zvoleno bylo 0, 1, 5, 10 a 15 hmot. % zeolitu v Ecoflexu.

Nejdříve bylo nutno Ecoflex vysušit. Sušení probíhalo 24 hodin při 50°C.

Navážené množství vysušeného Ecoflexu a zeolitu byly smíchány v hnětací komůrce na přístroji Brabender. První bylo vždy nasypáno veškeré množství Ecoflexu a zeolit byl přidáván postupně, aby došlo k co nejdokonalejšímu smíchání obou směsí. Po smíchávání materiálů bylo na hnětací komůrku přidáno závaží a samotné promíchávání ještě probíhalo při 130°C po dobu 10 minut a frekvenci 70 ot./min. Poté se odstranila zátěž a z komůrky byla manuálně získána směs pro přípravu fólií. Po dokončení míchání bylo vždy nutné komůrku řádně vyčistit ocelovým kartáčem.



Obrázek 11 Laboratorní hnětič Brabenter

V komůrce bylo nutné míchat 50 ml materiálu, což odpovídalo cca 63g Ecoflexu. Na tuto hmotnost byl také přepočítáván podíl zeolitu podle následující rovnice:

$$w (\%) = \frac{m}{M} \cdot 100 \quad /1/$$

$w$  Hmotnostní zlomek látky

$m$  Hmotnost jedné látky

$M$  Celková hmotnost směsi

Tab. 1. Vypočítané hmotnosti materiálů pro různé hmotnostní podíly dle rovnice /1/

Hmot. % zeolitu ve vzorku	Hmotnost Ecoflexu [g]	Hmotnost zeolitu [g]	Název vzorku
0	63,00	0	EKO 0
1	62,37	0,63	EKO 1
5	59,85	3,15	EKO 5
10	56,70	6,30	EKO 10
15	53,55	9,45	EKO 15

Takto připravená směs byla následně lisována do fólií na mechanickém lisu při 135°C. Nejdříve se musela tato směs lisovat ve formě 15x 15x 0,3cm. Z této zlisované směsi bylo následně naváženo 3,5 gramu a tato část byla dále lisována mezi dvěma předem nahřátými deskami s papírem na pečení při již zmíněných 135°C. Fólie měly tloušťku asi 100 až 200 $\mu$ m a tato tloušťka byla minimální, kterou jsme byli schopni připravit. Takto vylišované fólie se následně nechaly vychladnout v exsikátoru a byly připraveny k dalšímu použití.

## **5.5 Použité metody charakterizace a biodegradace vzorků**

### **5.5.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) fólií**

Tato metoda je používána k pozorování povrchů daných objektů. Byly pozorovány povrchy všech druhů vyrobených fólií. Pro sledování těchto vlastností byl použit Stolní elektronový rastrovací mikroskop Phenom s Pro Suite softwarem. Na vodivou pásku byl nejdříve nalepen vzorek fólie nebo zeolitu a mikroskopován při daném zvětšení.

### **5.5.2 Biodegradace připravených fólií Ecoflexu se syntetickým zeolitem v kompostu**

Stupeň mikrobiální degradace směsi Ecoflexu se zeolitem byl sledován při 58°C v prostředí kompostu. Principem stanovení biodegradace bylo sledování produkce oxidu uhličitého v bioreaktorech metodou plynové chromatografie s teplotně vodivostní detekcí pomocí plynového chromatografu Agilent 7890A. K uvolňování oxidu uhličitého docházelo degradací Ecoflexu mikroorganismy, protože byl jejich jediným zdrojem uhlíku a energie.

Test biodegradace s kompostu byl proveden ve dvou druzích kompostů.

#### Příprava kompostu a perlitu

Byl připraven kompost od firmy AGRO CS a směs kompostu AGRO CS s domácím kompostem v poměru 1:1. Nejdříve bylo nutné půdu přesít, aby byly odstraněny větší částice (hroudy a větvičky). Následně byl kompost uložen do plastové nádoby se sítkou, pod kterou byl uložen perlit pro lepší udržení vlhkosti. Takto připravený kompost se nechal asi týden až dva uzrát při 58°C a za kontinuálního provzdušňování. Kompost bylo nutné pomocí promývací nádrže s vodou stále zavlhčovat a také byl každý druhý den zvlhčován manuálně pomocí stříčky s destilovanou vodou.

Perlit je lehký, zrnitý a pórovitý materiál bílé barvy. Před použitím byl několikrát promyt destilovanou vodou a sušen v troubě při 105°C po dobu cca 2 hodin. Perlit byl dále použit přímo v bioreaktorech pro zlepšení provzdušňování a na udržování vlhkosti v láhvích.

#### Příprava bioreaktorů

Biodegradace probíhala za aerobních podmínek ve skleněných biometrických láhvích o celkovém objemu 580 ml se septem namontovaným na uzávěru. Nejdříve byly láhve řádně umyty a sterilizovány při teplotě 130°C po dobu 20 minut. Vršky s otvorem pro septum byly sterilizovány pomocí UV záření po dobu 30 minut.

Pro každý připravený vzorek folie byly připraveny 4 biometrické láhve. Dále byly připraveny 3 láhve pro slepý pokus (láhev bez vzorku) a 3 láhve pro standard – celulózy.

##### **5.5.2.1 Biodegradace folií Ecoflexu se zeolitem v komerčním kompostu**

Bioreaktor obsahoval:

5,00 ± 0,01 g kompostu (inokulum)

5,00 ± 0,01 g perlitu (Agroperlit od firmy AGRO CS, a. s.) pro udržení vlhkosti

0,10 ± 0,01 g testovaného vzorku

5 ml minerálního média (složení viz. 5.2.3.)

Všechny tyto složky byly naváženy do bioreaktorů. Testované vzorky fólií byly nařezány na malé čtverečky cca 5 x 5 mm.

Pro další testování byly odebrány vzorky po 64 dnech biodegradace a po konci biodegradace, která probíhala celkem 91 dní.

##### **5.5.2.2 Biodegradace folií Ecoflexu se zeolitem v komerčním a domácím kompostu**

Druhý pokus byl proveden jednak v jiném typu kompostu a také byl použit jiný poměr kompostu a perlitu.

Bioreaktor obsahoval:

10,00 ± 0,01 g kompostu (inokulum)

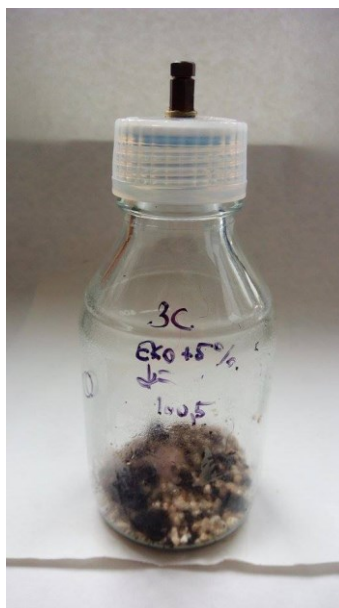
2,50 ± 0,01 g perlitu (Agroperlit od firmy AGRO CS, a. s.) pro udržení vlhkosti

0,10 ± 0,03 g testovaného vzorku



3 ml minerálního média (složení viz. 4.3)

Všechny tyto složky byly naváženy do skleněných lahví. Testované vzorky fólií byly vysekány do tvaru oboustranných zkušebních tělísek o velikosti 3,5cm. Do každé láhve byl vložen jeden vzorek vyseknuté fólie.



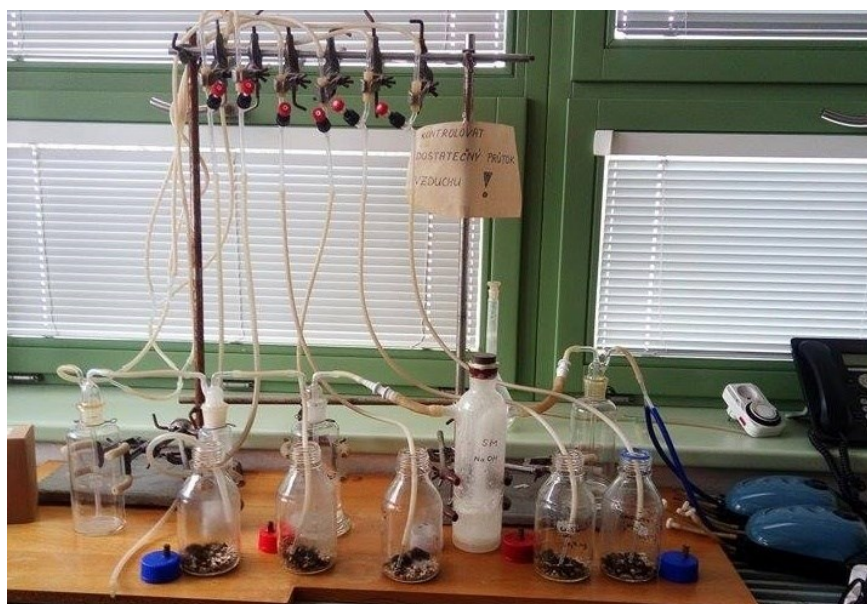
Obrázek 12 Bioreaktor

### 5.5.3 Stanovení produkce oxidu uhličitého pomocí plynové chromatografie

Při měření produkce oxidu uhličitého se nejdříve musely bioreaktory nechat vychladnout na laboratorní teplotu. Následně bylo odebráno plynotěsnou stříkačkou 100  $\mu\text{l}$  plynné fáze přes septum v uzávěru bioreaktoru a dávkováno do plynového chromatografu Agilent 7890 A, vybaveného dvěma kolonami spojenými do série z nerezové oceli o rozměrech 2 m délka, 1,8 mm vnitřní průměr a 2 mm vnější průměr. Kolony byly naplněny stacionárními fázemi Porapak Q (80-100mesh, 1,829 m délka) a molekulovým sítem Molsive 5A (60-80 mesh, 1,829 m délka). Teplota kolon byla nastavena na 60°C. Jako nosný plyn bylo použito helium o čistotě 4,6 a průtoku 53ml·min<sup>-1</sup>. K detekci plynů byl použit teplotně vodivostní detektor. Koncentrace CO<sub>2</sub> byla vypočtena z kalibrační křivky za použité plyné kalibrační směsi o deklarovaném složení (4% metanu, 0,8 % oxidu uhličitého) Linde.

Po ukončení měření byly bioreaktory provzdušňovány po dobu 20 minut za pomoci provzdušňovací aparatury (viz Obrázek 13).

Toto aerační zařízení obsahovalo promývací láhev s 5M roztokem hydroxidu sodného, pomocí kterého byl odstraňován z přichozího vzduchu atmosférický oxid uhličitý. Dále zde byla láhev s destilovanou vodou, díky které byl zvlhčován proudící vzduch a promývací láhev s 0,05M roztokem hydroxidu barnatého. Pokud se v hydroxidu barnatém vytvořila bílá sraženina, značila přítomnost oxidu uhličitého ve vzduchu, a tudíž byl hydroxid sodný vyčerpán.



Obrázek 13 Provzdušňovací zařízení

### 5.5.3.1 Zpracování naměřených dat

Naměřená data byla dále zpracována dle následujících vzorců:

#### Výpočet denní produkce uhlíku

$$m_{(d)c} = \frac{M_c p}{R \cdot T} \cdot w(CO_2) \cdot \frac{V_g}{1000} \cdot \frac{V_{St} S_{Vz}}{S_{St} V_{Vz}} \cdot 1000 \quad /2/$$

kde:

$m_{(d)c}$  množství vyprodukovaného uhlíku ve formě  $CO_2$  [mg]

$M_c$  atomární hmotnost uhlíku;  $M_c = 12$  [g.mol<sup>-1</sup>]

$p$  tlak v okamžiku provzdušňování; [kPa]

$R$  molární plynová konstanta;  $R = 8,314$  [J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>]

T	termodynamická teplota v okamžiku provzdušňování [K]
$V_g$	plynný objem láhve; $V_g = 580$ [ml]
w (CO <sub>2</sub> )	množství CO <sub>2</sub> v kalibračním plynu; w = 0,008 [-]
$V_{St.}, V_{Vz.}$	dávkový objem plynné fáze standardu resp. vzorku do plynového chromatografu; $V_{St.}, V_{Vz.} = 100$ [μl]
$S_{St.}, S_{Vz.}$	plocha peaku u standardu resp. vzorku; [μV.s]

### Výpočet kumulativní produkce uhlíku

$$m_{(k)C_2} = m_{(k)1} + m_{(k)d_2} \quad /3/$$

Kde:

$m_{(k)C_2}$	kumulativní produkce uhlíku z aktuálního měření [mg]
$m_{(k)C_1}$	kumulativní produkce uhlíku z předchozího měření [mg]
$m_{(k)d_2}$	denní produkce uhlíku z aktuálního měření [mg]

### Substrátová produkce uhlíku

$$n_{(s)C} = m_{(k)CVz} - m_{(k)CSl} \quad /4/$$

Kde:

$n_{(s)C}$	Substrátová produkce uhlíku ve formě CO <sub>2</sub> [mg]
$m_{(k)CVz}$	Kumulativní produkce uhlíku z láhve se vzorkem [mg]
$m_{(k)CSl}$	denní produkce uhlíku z láhve bez vzorku [mg]

#### 5.5.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Teplné vlastnosti vzorků byly testovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Zkoušky byly provedeny na přístroji Mettler Toledo DSC1 STAR System. Před samotným měřením bylo nutno vzorky očistit destilovanou vodou a sušit v sušárně 2 hodiny při 50°C. Následně byly vzorky naváženy do jednotlivých hliníkových pánviček. Hmotnost vzorků se pohybovala kolem 7mg ± 1 mg. Všechna měření byla provedena v atmosféře dusíku o průtoku cca 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. Teplotní rozsah byl nastaven v rozmezí od

25 °C do 200 °C rychlostí 20 °C·min<sup>-1</sup>. Následovalo chlazení vzorku z 200 °C na -10°C (20 °C·min<sup>-1</sup>). Takto byla získána teplota tání ( $T_m$ ) a také exotermická odezva související se studenou krystalizací, teplota krystalizace ( $T_c$ ).

Stupeň krystalinity  $\chi_c$  byl vypočítán podle následující rovnice:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_{0m}} \cdot 100 \quad /5/$$

Kde:

$\chi_c$  stupeň krystalinity [%]

$\Delta H_m$  entalpie tání [ $J \cdot g^{-1}$ ]

$\Delta H_c$  entalpie studené krystalizace [ $J \cdot g^{-1}$ ]

$\Delta H_{0m}$  teplota tání pro 100 % krystalický homopolymer PBAT [ $114 J \cdot g^{-1}$ ]

Touto metodou jsou zkoumány tepelné vlastnosti materiálů. V této práci konkrétně krystalinita, teplota tání a stupeň krystalizace.

### 5.5.5 Polarizační mikroskop

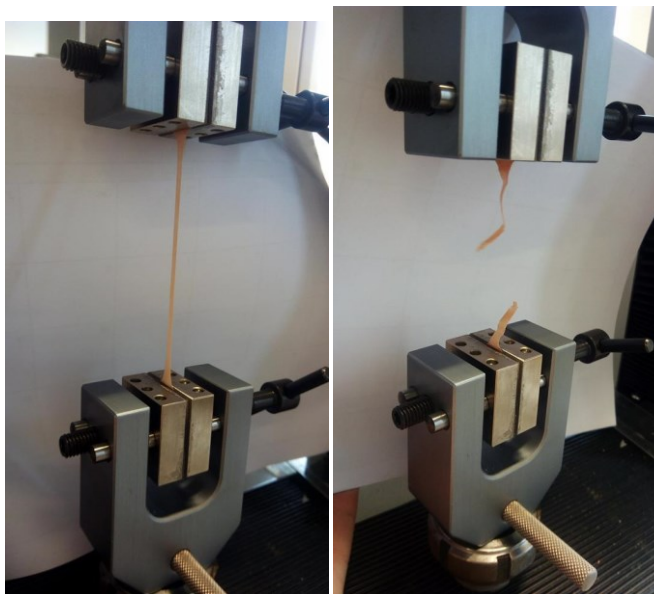
Vzorek byl nejdříve vložen mezi dvě předem vyčištěná sklička za současného zahřívání. K mikroskopu byl také nainstalován fotoaparát pro pořízení sférolitických snímků našich vzorků. Vzorky byly zvětšeny 10x.

### 5.5.6 Mechanické zkoušky

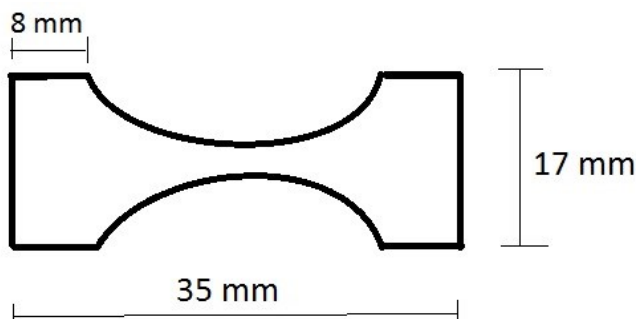
Mechanické zkoušky jsou velmi ovlivňovány tvarem výrobku a stavem a druhem materiálu. Byly zkoumány mechanické vlastnosti všech druhů vyrobených fólií a to nejméně 4x vedle sebe. Byla stanovována absolutní deformace, napětí při přetržení, modul pružnosti a procentuální přetržení. Stanovení těchto vlastností se provádí podle normy ČSN EN ISO 527-3 (Třetí část: Zkušební podmínky pro fólie a desky). Pro tyto zkoušky byly použity vzorky vysekané do tvaru oboustranných lopatek. Zkoušky se prováděly na trhacím přístroji Galbini Quasar 25.

Na vzorek je působeno pomalu se zvyšující silou až do jeho přetržení. Nejdříve byla změřena digitálním posuvným mikrometrem tloušťka a délka daného vzorku fólie. Tyto naměřené hodnoty byly zadány do počítače připojeného k trhacímu stroji. Následně se

zkušební vzorek (Obrázek 14 Vzorek EKO 10 připevněný v čelistech při mechanických zkouškách) vložil mezi čelisti trhačího stroje a tyto čelisti byly pevně dotaženy tak, aby vzorek během měření nevyklouzl z čelistí. Zkoušený vzorek byl napínán konstantní rychlostí ve směru své hlavní podélné osy až do jeho přetržení.



Obrázek 14 Vzorek EKO 10 připevněný v čelistech při mechanických zkouškách



Obrázek 15 Rozměry zkušebního tělíka

### 5.5.7 Adsorpce olova

Fólie byly podrobeny adsorpčním testům, kdy byly zkoušeny jejich iontoměnné vlastnosti v určitém čase, které byly dokazovány koncentrací zbylých olovnatých iontů v roztoku pomocí výbojky s dutou katodou z olova na atomovém absorpčním spektrofotometru.

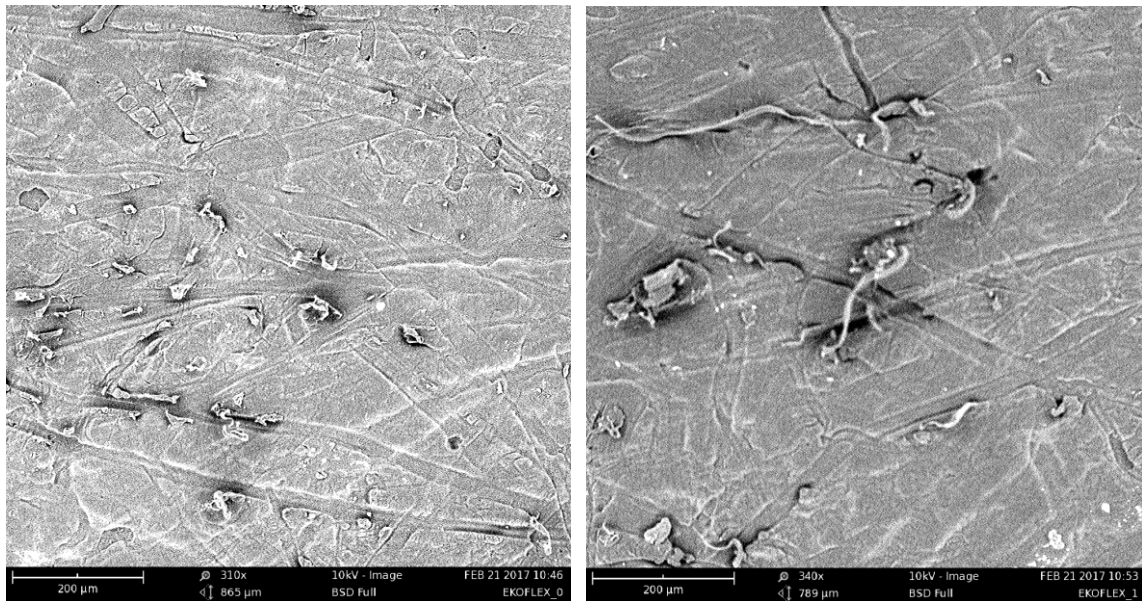
Vždy bylo množství fólie voleno tak, aby celkové množství zeolitu ve zkoušeném vzorku fólie bylo 250mg. Fólie byla za stálého míchání vložena do 600ml vody, kam bylo

následně přidáno 5 ml roztoku  $\text{Pb}^{2+}$  o koncentraci  $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Původní koncentrace olovnatých iontů v roztoku byla tedy  $0,82 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Vzorok roztoků z měření adsorpce folie EKO 15 probíhala v čase 0; 0,5; 2; 4; 10; 20; 30; 60 minut a 2 dny. Ostatní vzorky roztoků u zbylých folií byly odebírány v čase 0, 10, 20, 40, 60, 120, 180 minut a 24 hodin. Celý experiment probíhal za stálého míchání, tudíž docházelo ke stálé homogenizaci roztoku.

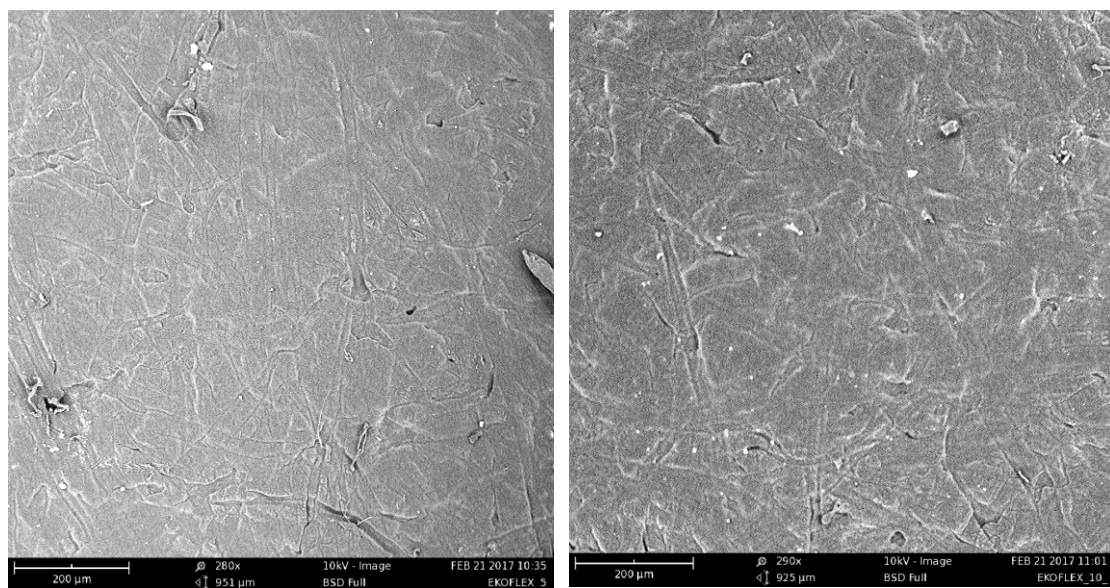
## 6 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 6.1 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie

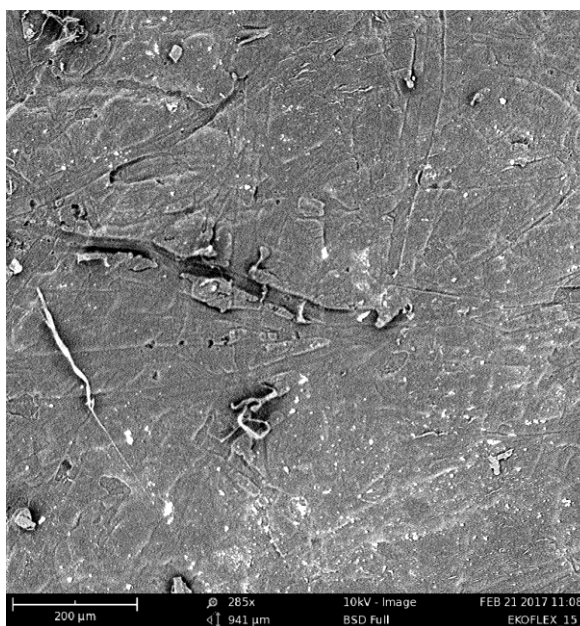
Snímky byly pořízeny u všech vzorků před biodegradací. Velikost měřítka na obrázcích vlevo dole je 200 $\mu$ m. Žádné zásadní rozdíly na površích vzorků nejsou patrné.



Obrázek 16 Snímek povrchů fólií EKO 0 (vlevo) a EKO 1 (vpravo)



Obrázek 17 Snímek povrchu fólií EKO 5(vlevo) a EKO 10 (vpravo)



Obrázek 18 Snímek povrchu fólie EKO 15

## 6.2 Vyhodnocení biodegradability vzorků

### 6.2.1 Biodegradace směsí Ecoflexu se syntetickým zeolitem v prostředí komerčního kompostu

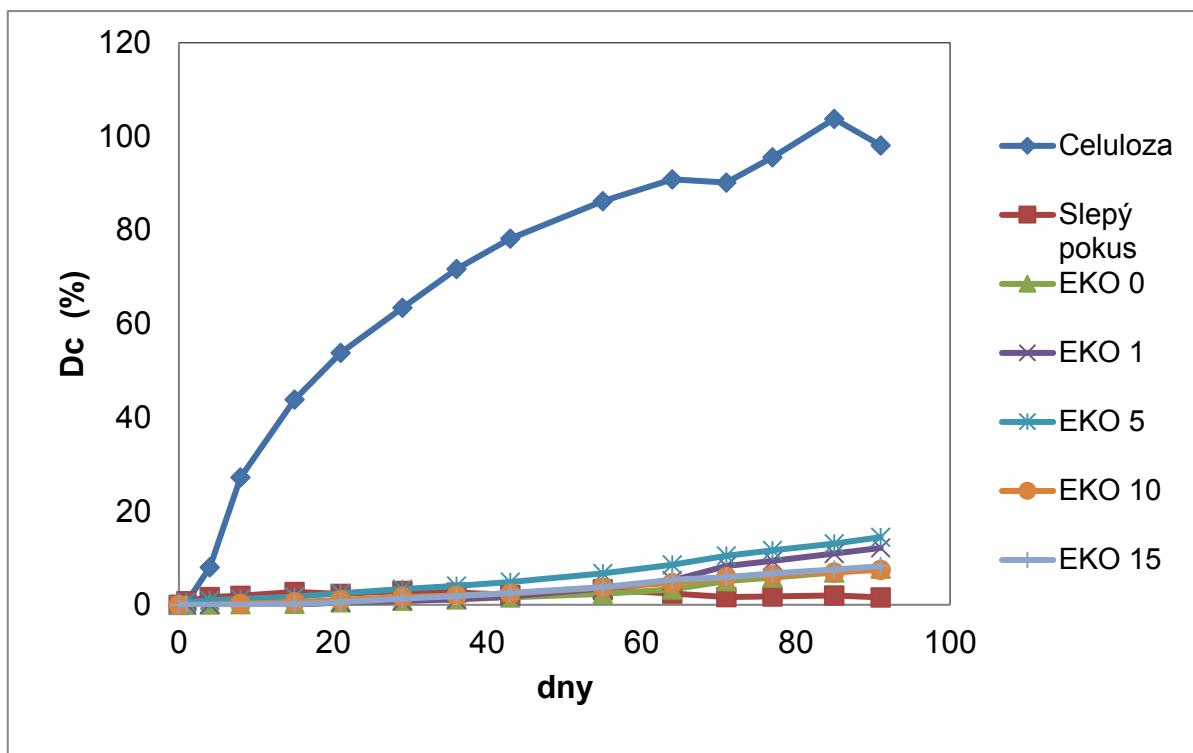
Pokus s komerčním kompostem AGRO CS byl zahájen 9. 11. 2016 a poslední odběr byl proveden 9. 2. 2017. Biodegradace Ecoflexu a Ecoflexu se zeolitem tedy probíhala v prostředí komerčního kompostu celkem 91 dní.

Podle vzorců v kapitole 5.6 byl vypočítán procentuální rozsah biodegradace v daném prostředí pro dané vzorky. Při každém měření byla zaznamenána teplota a tlak v laboratoři.

V níže uvedeném grafu (viz Obrázek 18) jsou znázorněna přepočítaná naměřená data na procenta mineralizace uhlíku ve formě oxidu uhličitého pro jednotlivé testované typy námi vyrobených vzorků. Byly průměrovány vždy 3 až 4 hodnoty pro jednotlivý bod



v grafu.



Obrázek 19 Průběh mineralizace u vzorků směsí Ecoflexu a zeolitu v prostředí kompostu při 58°C

Z tohoto obrázku je patrné, že zhruba do 55 dnů biodegradace se vzorky skoro vůbec nerozkládaly, probíhala totiž tzv. lagová fáze mikroorganismů. Křivky stupně mineralizace vzorků se do této doby pohybují v těsné blízkosti slepého pokusu, avšak po tomto dni se vzorky začínají rozkládat. V poslední den biodegradace byl nejvíce mineralizován vzorek EKO 5, obsahující 5 hm.% zeolitu JB-MKS, který dosáhl procentuální biodegradace 14,42%. Druhé nejvyšší biodegradace dosáhl vzorek EKO 1, který byl rozložen z 12,13%. Hůře se rozkládaly poslední tři vzorky, kdy všechny tři typy vzorků byly rozloženy téměř stejně. EKO 0 byl rozložen ze 7,73%, EKO 10 byl rozložen z 7,47% a EKO 15 z 8,24%. Avšak všechny vzorky, byly mnohem křehčí než na začátku experimentu.

Láhve z druhého biodegradačního pokusu se směsí kompostů byly pravidelně každý týden provzdušňovány a po 64 dnech biodegradace byly vzorky vyjmuty z láhví pro vizuální kontrolu změn (viz Obrázek 20). Byl také pozorován procentuální rozklad biodegradace, avšak nejspíše došlo k nějaké chybě během přípravy experimentu, protože výsledky u jednotlivých lahví se stejnými vzorky se výrazně lišily. Proto v této diplomové práci ani nejsou uvedeny tyto výsledky. Nejspíše nebyl kompost dostatečně vyzrál, zůstaly v něm ještě nějaké větší organické části, které poté výsledky zkreslily.



Obrázek 20 Vzorky po 64 dnech biodegradace

Na obrázku 22 vlevo je vzorek EKO 0 před biodegradací, tento vzorek slouží pouze ke srovnání. Na vzorku EKO 0 a EKO 1 po 64 dnech biodegradace lze vidět viditelnější rozklad vzorků. Tyto vzorky byly nejkřehčí, ale také nejtenčí. Vzorek EKO 15 byl nejpevnější, ale také jeho tloušťka byla asi 200 $\mu$ m. Tyto změny vlastností byly přisouzeny možné desintegraci. Celková nízká mineralizace všech vzorků fólií je možná z důvodu nízkého specifického povrchu vzorků. Všechny tyto vzorky z biodegradačních testů se smíchaným kompostem měly být podrobeny mechanickým zkouškám, ovšem právě kvůli rozpadu vzorku již při manipulaci tyto zkoušky nebyly provedeny.

Na Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí v minulosti probíhalo mnoho experimentů biodegradace alifaticko-aromatického kopolyesteru Ecoflex. Avšak žádná ve směsi Ecoflexu se zeolitem. V diplomové práci Ing. Novákové [54] byla sledována biodegradabilita Ecoflexu v kompostu, kdy vzorek čistého Ecoflexu byl po 99 dnech rozložen z 16%.

V diplomové práci Ing. Piše [52] byl také testován vzorek Ecoflexu v kompostu. Vzorek byl zpracován do formy fólií o tloušťce 100 $\mu$ m a vystaven UV záření. Biodegradace probíhala 97 dní a dosáhla asi 27%. Výsledky ukázaly, že na biodegradaci nemá vliv doba ozáření.

V diplomové práci Ing. Foltýnové [53] probíhala biodegradace po dobu 83 dní. Zabývala se biodegradací Ecoflexu v různých formách vzorku. Tenká a tlustá folie byla rozložena cca z 14%. Lépe se rozkládal Ecoflex v prášku a tenkého povlaku na perlitu. Oba vzorky byly po 83 dnech rozloženy z cca 40%. Z toho vyplývá, že rozklad Ecoflexu je závislý na svém specifickém povrchu.

### **6.3 Sledování teplotního chování vzorků pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)**

Po biodegradaci vzorků s komerčním kompostem následovala analýza DSC. Při přípravě vzorků k analýze DSC bylo potřeba vzorky očistit od zbytků kompostu - destilovanou vodou, manuálně dočistit a vysušit v sušárně při 50 $^{\circ}$ C. Při manipulaci v pinzetě a jiných pomůckách se vzorky ihned rozpadaly. Následně byly vzorky naváženy do jednotlivých hliníkových pánviček. Hmotnost vzorků se pohybovala kolem 7 mg  $\pm$  1 mg. Všechna měření byla provedena v atmosféře dusíku o průtoku cca 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. Teplotní rozsah byl nastaven v rozmezí od 25  $^{\circ}$ C do 200  $^{\circ}$ C rychlostí 20  $^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup>. Následovalo chlazení vzorku z 200  $^{\circ}$ C na -10 $^{\circ}$ C (20  $^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup>).

Po každé analýze jednotlivých vzorků byly zaznamenány exotermické křivky, díky kterým získáme námi hledané hodnoty jako je již zmíněná krystalinita X[%], teplota krystalizace T<sub>c</sub>[ $^{\circ}$ C] a teplota tání T<sub>m</sub>[ $^{\circ}$ C]. Pomocí této metody byly analyzovány vzorky Ecoflexu se zeolity před biodegradací, po 64 dnech biodegradace a na konci biodegradace tj. 91 dní.

Získané hodnoty byly vyhodnoceny programem STARe Evaluation Software, Mettler Toledo. Tyto získané grafy jsou součástí přílohy.

Grafy byly pro větší přehlednost sestaveny tak, aby šla vidět změna peaků oproti vzorku EKO 0 před biodegradací (viz příloha).

Teplotu krystalizace T<sub>c</sub> [ $^{\circ}$ C] znázorňuje peak, který směřuje nahoru. Naopak teplotu tání T<sub>m</sub> [ $^{\circ}$ C] znázorňuje peak směřující dolů. Krystalinitu X [%] představuje celková plocha peaku.

V následujících tabulkách jsou zaznamenány výše zmíněné naměřené hodnoty v jednotlivých dnech biodegradace.

Tabulka 3 Výsledky analýzy DSC jednotlivých vzorků před biodegradací

Vzorek	$T_{m0}$ [°C]	$X_{m0}$ [%]	$T_{c0}$ [°C]	$X_{c0}$ [%]
EKO 0	121,42	10,07	76,25	13,42
EKO 1	122,07	9,28	78,27	12,76
EKO 5	121,77	8,49	79,9	11,33
EKO 10	122,45	7,86	78,91	11,93
EKO 15	122,42	7,23	80,93	11,23

Teplota tání  $T_m$  se u všech vzorků před biodegradací pohybuje kolem 122°C. Přídavek zeolitu způsobí zvýšení teploty tání maximálně o 1 °C. Teplota krystalizace  $T_c$  se s přidavkem zeolitu zvyšuje z původních 76,25 °C u vzorku Ecoflexu bez přídavku zeolitu až na 80,93 s přidavkem 15% zeolitu.

Stupeň krystalizace se v obou případech pohybuje kolem 10% a s rostoucím zastoupením zeolitu klesá. Obecně by měla být krystalinita Ecoflexu malá, protože tento alifaticko-aromatický polymer je z velké části amorfni, čemuž odpovídají naměřené hodnoty. Čím nižší je hodnota krystalizace, tím lépe a snadněji by měl probíhat biologický rozklad daného materiálu. Toto ovšem neplatí pro alifaticko-aromatický kopolyester PBAT (komerčně Ecoflex).

Tabulka 4 Výsledky DSC analýzy jednotlivých vzorků po 64 dnech biodegradace

Vzorek	$T_{m64}$ [°C]	$X_{m64}$ [%]	$T_{c64}$ [°C]	$X_{c64}$ [%]
Eko 0 64D	129,93	6,41	107,32	9,74
Eko 1 64D	129,96	6,63	110,61	8,87
Eko 5 64D	130,03	5,72	109,2	7,62
Eko 10 64D	-	-	-	-
Eko 15 64D	128,65	5,6	106,24	8,4

Teplota tání  $T_m$  se oproti předešlému měření (vzorků před biodegradací) navýšila u všech vzorků o nejméně 7°C. Tyto teploty tedy dosahují teplot kolem 129°C. Teplota krystalizace  $T_c$  se zvýšila až o 20 °C. Po 64 dnech biodegradace se zvýší z hodnoty 76,25°C u čistého Ecoflexu až na 107,32 °C. Podobné hodnoty zvýšení platí i pro vzorky směsí se zeolity. Hodnoty krystalinity  $X$  se naopak oproti předešlému měření snížily o 3 až 4 %. Z grafů (viz příloha) lze pozorovat nezvykle strmý graf pro hodnoty vzorku EKO 10. Tento vzorek byl přeměřen 2x, pokaždé z jiných kousků fólie po biodegradaci a vyšel stejně. Proto tedy tyto hodnoty nejsou uvedeny v tabulce, z důvodu následného vyčerpání vzorku nebylo možné vzorek řádně změřit.

Tabulka 5 Výsledky DSC analýzy jednotlivých vzorků po 91 dnech biodegradace

Vzorek	$T_{m91}$ [°C]	$X_{m91}$ [%]	$T_{c91}$ [°C]	$X_{c91}$ [%]
Eko 0 91D	132,4	9,27	115,6	12,96
Eko 1 91D	133,09	7,39	117,92	10,05
Eko 5 91D	132,8	7,58	117,54	11,31
Eko 10 91D	134,51	5,7	115,49	5,63
Eko 15 91D	134,32	7,55	115,96	13,78

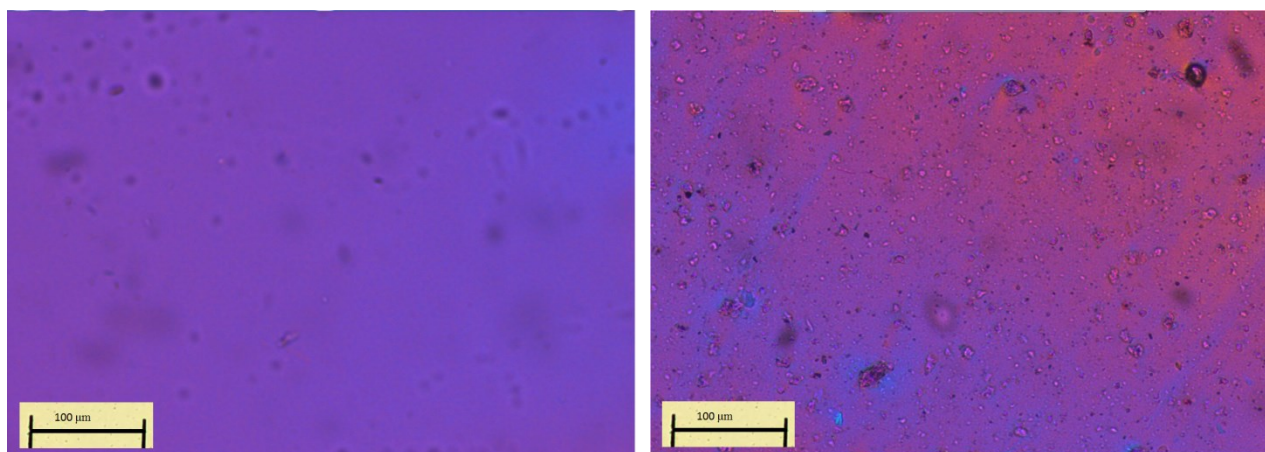
Jako poslední byly zkoumány vzorky po 91 dnech biodegradace. Jejich teplota tání  $T_m$  byla oproti vzorkům před biodegradací navýšena asi o 10°C. Teplota krystalizace  $T_c$

stoupala u jednotlivých vzorků o cca 36°C a procentuální krystalizace byla proti vzorkům před biodegradací opět mírně snížena, avšak méně než u vzorků po 64 dnech biodegradace.

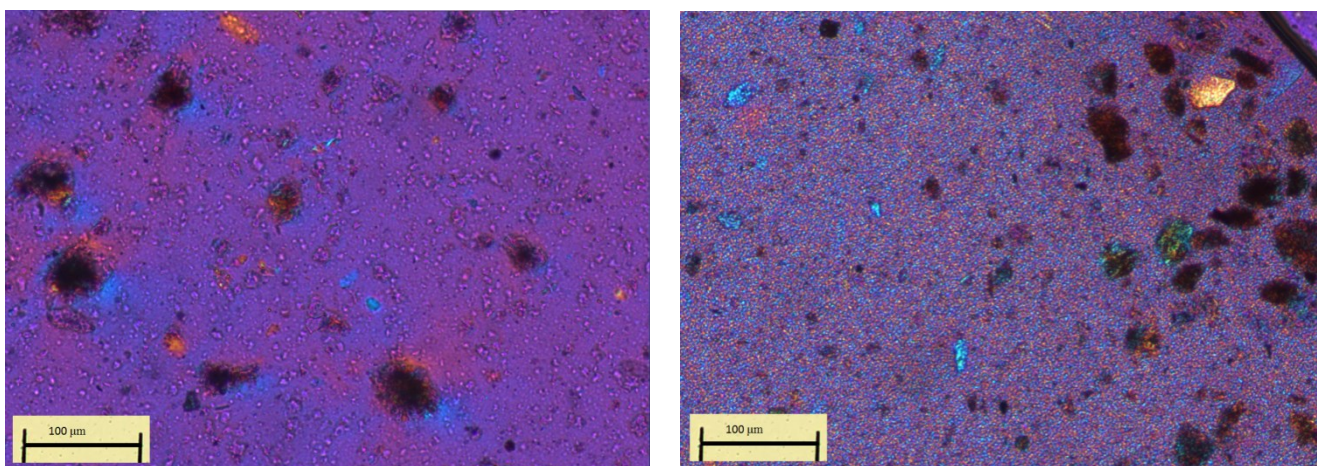
Můžeme tedy konstatovat, že se zvyšujícím se počtem dnů biodegradace se zvyšují teploty tání  $T_m$  a teploty krystalizace  $T_c$ . Naopak stupeň krystalinity se snižoval, tudíž by měl být rozklad daného materiálu snadnější.

V diplomové práci Ing. Foltýnové byl sledován vliv krystalinity na biodegradaci různých forem materiálu – tenká fólie, tlustá a prášek Ecoflexu. Teploty tání všech těchto forem dosáhly maxima kolem 120°C.

#### 6.4 Polarizační mikroskop



Obrázek 21 Snímek z polarizačního mikroskopu Vzorku EKO 0 (vlevo) a EKO 5 (vpravo)



Obrázek 22 Snímek z polarizačního mikroskopu Vzorku EKO 10 (vlevo) a EKO 15 (vpravo)

Na snímcích (vlevo dole) je umístěno měřítko, které značí 100 $\mu$ m. U jednotlivých vzorků nebyly zaznamenány žádné sférolity. U vzorku EKO 15 byla také zvýšena teplota na 80°C, ale ani následném chladnutí nebyl zaznamenán žádný růst sférolitů.

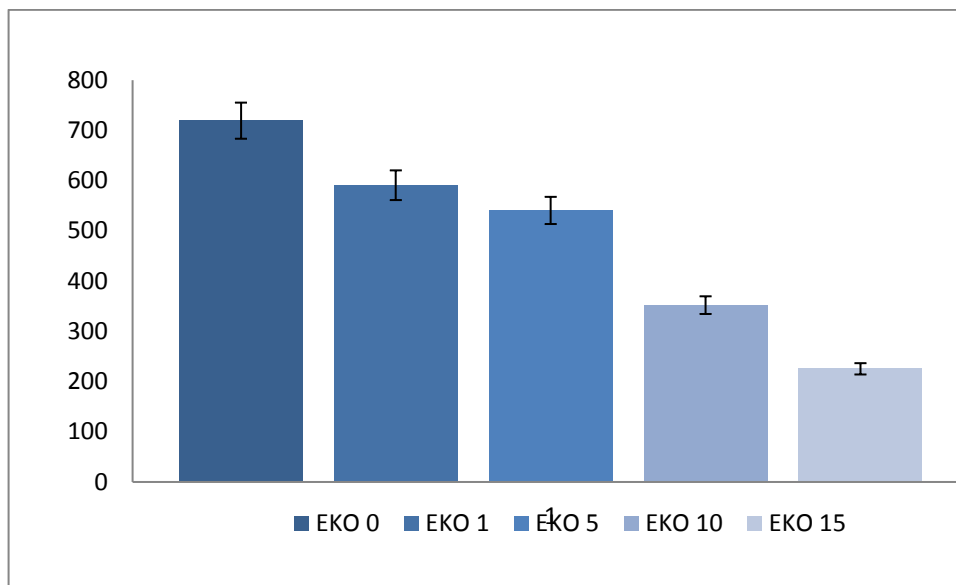
## 6.5 Mechanické zkoušky

Mechanické zkoušky byly provedeny na přístroji GALBINI QUASAR 25. Tyto zkoušky se prováděly pouze u vzorků fólií vyražených ve tvaru oboustranných lopatek před biodegradací. U těchto zkoušek vzorků před biodegradací byla změřena absolutní deformace  $F_t$  [ $\mu$ m], jehož hodnota udává ujetou dráhu příčnicku. Dále mez pevnosti v tahu (napětí při přetržení)  $R_m$  [MPa], modul pružnosti  $E$  [N/mm] a tažnost (procentuální přetržení)  $A_t$  [%]. Měření pro jeden vzorek byl opakován nejméně 4x. Naměřené hodnoty jsou uvedeny níže (viz Tabulka 7) a grafy a údaje z jednotlivých měření jsou umístěny v příloze této diplomové práce.

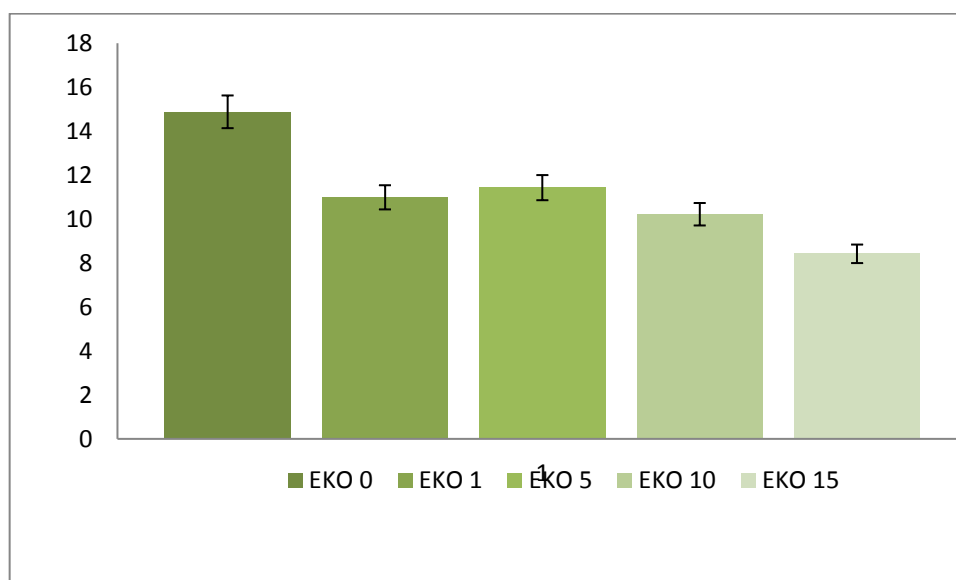
Tabulka 6 Naměřené hodnoty mechanických zkoušek pro všechny typy fólií

Vzorek	$F_t$ [ $\mu$ m]	$R_m$ [MPa]	$E$ [N/mm]	$A_t$ [%]
EKO 0	129491,00	14,88	59,11	719,39
EKO 1	106359,80	10,99	52,64	590,89
EKO 5	97324,28	11,43	66,63	540,69
EKO 10	63378,27	10,22	78,39	352,10
EKO 15	40554,32	8,42	91,21	225,03

Z výše uvedených hodnot lze konstatovat, že se zvyšujícím se procentuálním zastoupením zeolitu ve fólii se mechanické vlastnosti zhoršovaly. Toto bylo způsobeno nejspíš špatnou disperzí zeolitu ve fólii, špatnou chemickou kompatibilitou kompozitů v polymerní matrici a také různou tloušťkou fólie v jednom vyraženém tělísku.



Obrázek 23 Celková tažnost [%] pro jednotlivé vzorky

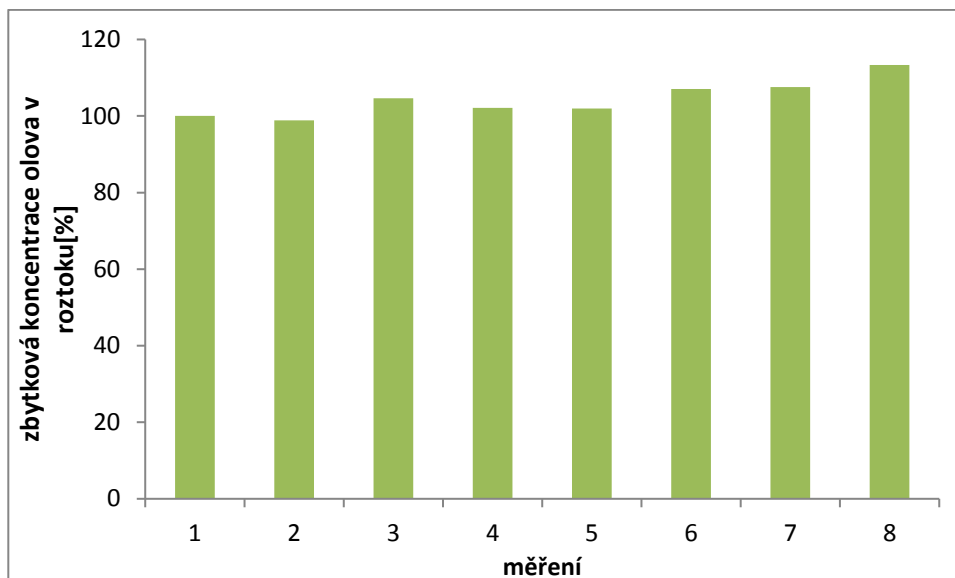


Obrázek 24 Mez pevnosti v tahu [MPa] pro jednotlivé vzorky

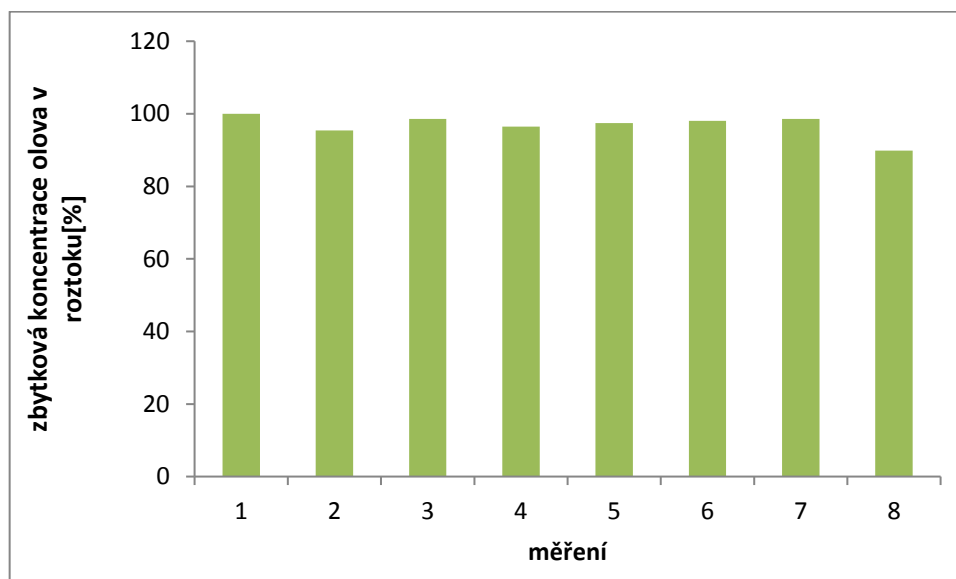
## 6.6 Adsorpce olova

V rámci své diplomové práce (2017) testovala samostatně adsorpci olovnatých iontů na zeolit JB- MKS Bc. Alena Dobešová. Tímto testováním bylo zjištěno, že již po 30 sekundách bylo na zeolit JB- MKS adsorbováno 63% olovnatých iontů z roztoku. Po 24 hodinách pak došlo k sorpci až 99,9% těchto iontů. Následně byly podrobeny tedy sorpčním testům připravené vzorky směsí Ecoflexu se zeolitem JB-MKS.

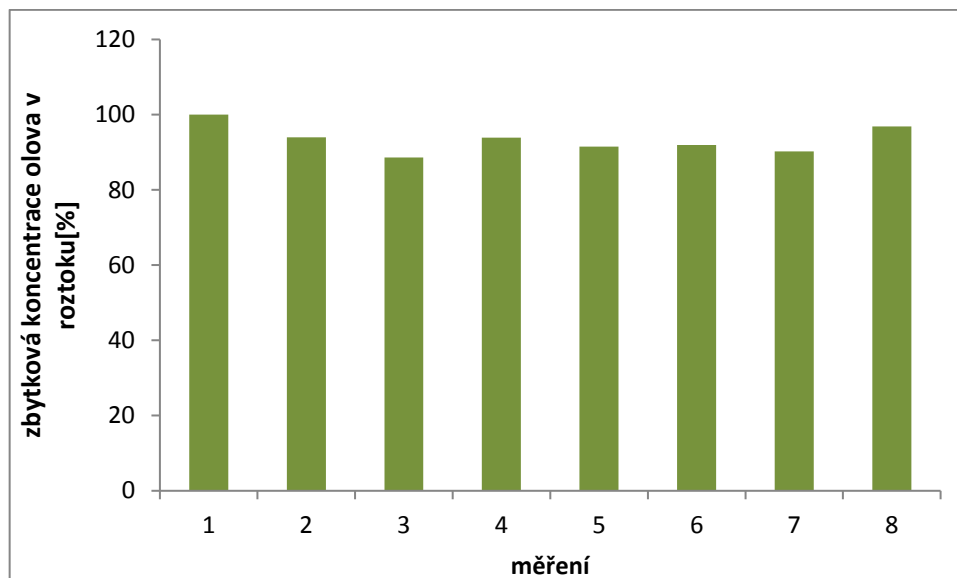




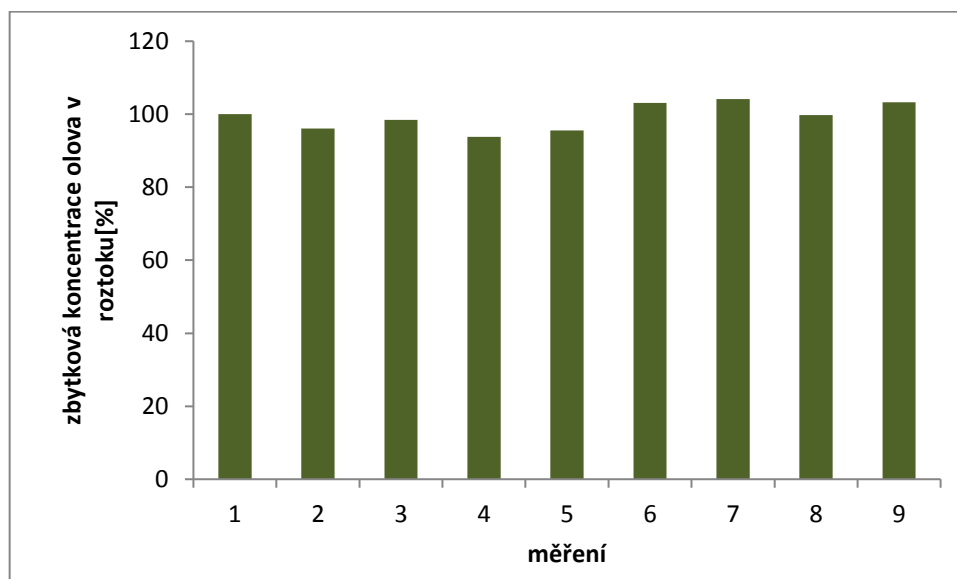
Obrázek 25 Adsorpce olova pro vzorek EKO 0



Obrázek 26 Adsorpce olova pro vzorek EKO 5



Obrázek 27 Adsorpce olova pro vzorek EKO 10



Obrázek 28 Adsorpce olova pro vzorek EKO 15

Z těchto výsledků lze konstatovat, že u žádného z testovaných vzorků nebyla prokázána skoro žádná, nebo minimální sorpce olova. Nejlépe sorboval olovnaté ionty vzorek EKO 5, nejspíše díky nejlepší disperzi zeolitu ve vzorku. Takovýchto negativních výsledků mohlo být dosaženo například i kvůli tomu, že kanálky zeolitů byly zalepeny Ecoflexem a nebylo tedy možné využít iontoměničových vlastností zeolitů ve vzorcích.

## ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala přípravou, charakterizací a biodegradací vzorků směsí Ecoflexu se zeolitem. Přípravované vzorky byly ve formě fólií a obsahovaly 0, 1, 5, 10 a 15 hm.% zeolitu v Ecoflexu.

Biodegradace jednotlivých vzorků v kompostu probíhala při 58°C po dobu 91 dní. Stanovování mineralizace vzorku bylo prováděno měřením produkce oxidu uhličitého na plynovém chromatografu a následným přepočtem na procentuální rozklad vzorku. Nejvíce byl po ukončení biodegradčního pokusu v komerčním kompostu rozložen vzorek Ecoflexu s 5 hm.% zeolitu. Tento vzorek byl rozložen z 14,42%. Vzorek Ecoflexu s 1hm.% zeolitu byl rozložen z 12,13%. Hůře se rozkládaly zbylé tři vzorky. Ecoflex bez přídavku zeolitu byl rozložen ze 7,73%, Ecoflex s 10 hm.% byl rozložen z 7,47% a Ecoflex s 15hm.% z 8,24%. Avšak u všech vzorků došlo k výrazné desintegraci, protože při jakékoliv manipulaci se vzorky ihned rozpadaly. Celková nízká mineralizace všech vzorků fólií je možná z důvodu nízkého specifického povrchu.

Metodou diferenciální skenovací kalorimetrie byly sledovány teploty tání, krystalizace a stupeň krystalinity. Tomuto měření byly podrobeny vzorky před biodegradací, po 64 dnech biodegradace a po ukončení biodegradace (91 dní). Přídavek zeolitu způsobil u vzorků před biodegradací zvýšení teploty tání maximálně o 1°C. Teplota krystalizace byla zvýšena ze 76,25°C u vzorku Ecoflexu bez přídavku zeolitu až na 80,93 °C s přídavkem 15 hm.% zeolitu. Stupeň krystalinity s rostoucím zastoupením zeolitu v Ecoflexu klesá. Teplota tání u vzorků po 64 dnech biodegradace se oproti vzorkům před biodegradací navýšila nejméně o 7°C a teplota krystalizace až o 20°C. Hodnoty krystalinity se oproti předešlému měření snížily o 3 až 4 %. Teplota tání vzorků po ukončení biodegradace byla asi o 10°C vyšší než u vzorků před biodegradací. Teplota tání stoupla o 36°C a stupeň krystalinity byl mírně snížen. Teploty tání a krystalizace se tedy se zvyšujícím počtem dnů zvyšují a krystalinita snižuje, tudíž by měl být rozklad snadnější.

Dále byly sledovány mechanické vlastnosti, jako je absolutní deformace, napětí při přetržení, modul pružnosti a procentuální přetržení. Všechny tyto vlastnosti byly se zvyšujícím se přídavkem zeolitu zhoršovány.

Pozorováním vzorků polarizačním a skenovacím elektronovým mikroskopem nebyly zaznamenány žádné zásadní rozdíly mezi vzorky s různým přídavkem zeolitu v Ecoflexu. Sorpční vlastnosti v závislosti na přídavku zlepšeny nejsou.

Celkově lze konstatovat, že přidavkem zeolitu nejsou mechanické vlastnosti Ecoflexu zlepšovány. Avšak výsledky biodegradace a sorpce vycházely nejlépe pro vzorek Ekoflexu s 5 hm.% přidavkem zeolitu (nejspíše pro jeho nejlepší disperzi částic zeolitu v Ecoflexu) a proto by bylo dobré, podrobit tyto vzorky ještě dalším testům.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

[1] BASTIOLI, C. (2014). Handbook of Biodegradable Polymers (2nd Edition). Smithers Rapra Technology. Online version available at:

<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHBPE0004/handbook-biodegradable/handbook-biodegradable>

[2] MUROI, F., TACHIBANA, Y., KOBAYASHI, Takanori SAKURAI a Ken-ichi KASUYA. Influences of poly(butylene adipate-co-terephthalate) on soil microbiota and plant growth. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2016, 129, 338-346 [cit. 2017-01-05]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.018. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391016301483>

[3] DVOŘÁČKOVÁ, M., STLOUKAL, P., KOUTNÝ, M., GREGOVSKÁ, M., Biodegradability of aliphatic-aromatic copolyester in aqueous anaerobic and aerobic environments. ISBN: 978-1-61804-032-9

[4] TIWARI, A., RAVI, B.. (2012). Biotechnology in Biopolymers Developments - Applications and Challenging Areas. Smithers Rapra Technology. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBBDACA04/biotechnology-in-biopolymers/biotechnology-in-biopolymers>

[5] YAMOMOTO, M., WITT, U., SKUPIN, G., BEIMBORN, D., MÜLLER, R.J. Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: "Ecoflex®". [on-line]. [cit. 2017-01-04].

[6] International Food Information Service. (2009). Dictionary of Food Science and Technology (2nd Edition). International Food Information Service (IFIS Publishing). Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpDFSTE001/dictionary-food-science/dictionary-food-science>

[7] GORSE, CH.J., David Pritchard, Martin . (2012). Dictionary of Construction, Surveying and Civil Engineering . Oxford University Press. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpDCSCE002/dictionary-construction/dictionary-construction>

[8] ČAPEK, L., et al. Využití zeolitů a mesoporézních materiálů v heterogenních katalytických reakcích. *Chemmagazín* [online]. Pardubice, 2011, roč. 21, č. 4 [cit.

2017-01-04].

- [9] INGLEZAKIS, V. J., ZORPAS A. Handbook of natural zeolites. Oak Park, Ill.: Bentham Science, 2012. ISBN 978-1-60805-446-6
- [10] SELS, KUSTOV, F., LEONID, M. (2016). Zeolites and Zeolite-Like Materials. Elsevier. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpZZLM0001/zeolites-zeolite-like/zeolites-zeolite-like>
- [11] ČEJKA, J., BEKKUM, J., CORMA, H., SCHUETH A. (2007). Introduction to Zeolite science and practice, Volume 168 (3rd Edition). Elsevier.
- [12] ČEJKA, J., ŽILKOVÁ, N. Syntéza a struktura zeolitů. *Chemické listy*, 2000, vol. 94, s. 278-287, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky. [online]. [cit. 2015-12-11].
- [13] BRYCH, P. Zeolity. [online]. [cit. 2017-01-05] Dostupné z: <http://zeolity.brych.cz/zeolity.php>
- [14] DAINTITH, J. M., ELIZABETH. (2010). Dictionary of Science (6th Edition). Oxford University Press.
- [15] KUTZ, M. (2017). Applied Plastics Engineering Handbook - Processing, Materials, and Applications (2nd Edition). Elsevier. Online version available at:
- [16] BENVENUTO, M. A.. (2015). Industrial Inorganic Chemistry. De Gruyter. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIIC00015/industrial-inorganic/industrial-inorganic>
- [17] *Process biochemistry*. Barking, Essex, England: Elsevier Applied Science, 1991. ISSN 1359-5113.
- [18] GORSE, JOHNSTON, CH., PRITCHARD DAVID, M. (2012). Dictionary of Construction, Surveying and Civil Engineering . Oxford University Press.
- [19] PALMISANO, A. C., PETTIGREW CH. A. : Biodegradability of Plastics – Consistent methods for testing claims of biodegradability need to be developed, *Bioscience*, Oct 1992; Vol. 42, No. 9; pg. 680-685.
- [20] SLEJŠKA, A. : Testování biodegradability (1997) [on-line]. [cit. 2017-01-6]. Dostupný z www: [http://stary.biom.cz/clen/as/biodegr\\_test](http://stary.biom.cz/clen/as/biodegr_test).

- [21] HORÁKOVÁ, D. *Bioremediace*. Brno: Masarykova univerzita v Brně, 2006, 83s.
- [22] GU, J.-D.: Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation*. [online]. 2003 [cit. 2017-01-08].
- [23] NOVOTNÝ, Č. *Biodegradace a biotechnologie*. Vyd. 1., Ostrava: Ostravská univerzita, 2005. 96 s. ISBN: 80-7368-096-3
- [24] HORÁKOVÁ, D. *Bioremediace*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2000. ISBN 80-7080-416-5.
- [25] HAMBRICK, G. A., DELAUNE, R., PATRICK, W. H., *Appl. Environ. Microbiol.* 40,365-369, 1980
- [26] KRZAN, A., HEMJINDA, S., MIERTUS, S., et al. *Standardization and certification in the area of environmentally degradation plastic*. Science direct, 2006. p. 2819-2833.
- [27] RŮŽIČKA, J. Materiály k přednáškám z předmětu Biotechnologie a technická mikrobiologie[2014].
- [28] KUPEC, J. *Technologie odpadních vod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická v Gottwaldově, 1978.
- [29] KOUTNÝ, M. *Biodegradace polymerů a polymerních materiálů: Biodegradation of polymers and polymeric materials : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Chemie a technologie životního prostředí*. Brno: VUTIUM, 2014. ISBN 978-80-214-5085-1.
- [30] RUDNIK E., 2008: *Compostable Polymer Materials*. 1.vyd. Elsevier, Oxford, 211 s., ISBN 978-0-08-045371-2.
- [31] AMMALA, A., BATEMAN, S., DEAN, K., PETINAKIS, E., SANGWAN, P., WONG, S., YUAN, Q., YU, L., PATRICK C., LEONG, K.H. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Progress in Polymer Science* 2011, 36, 1015-1049.
- [32] KOUTNÝ, M., 2010: *Biodegradabilní plasty: současnost a perspektivy*. Databáze online [cit. 2017-01-08].
- [33] HOFFMANN, J., REZNÍČKOVÁ, I., RŮŽIČKA, J.: *Technologická cvičení*

z Ochrany prostředí II, UTB ve Zlíně 2000, s. 9-11, 19-23.

[34] CHOI, E., PARK, J.: Study on biodegradability of PCL/SAN blend using composting method, *Polymer degradation and stability* 52(1996), p. 321-326.

[35] HARAŠTOVÁ, A., 2012: *Ověření stupně degradace biologicky rozložitelných obalů v čase*, Diplomová práce (in MS) Brno: Mendelova univerzita v Brně

[36] BRANNON-PEPPAS, L., 1997: *Polymers in controlled drug delivery: Medical Plastics and Biomaterials Magazine*. Databáze online [cit. 2017-01-08]. Dostupné na: <http://www.mddionline.com/article/polymers-controlled-drug-delivery>

[37] LUCAS, N., et al. Polymer biodegradation: Mechanism and estimation techniques. *Chemosphere*. vol. 2008, no. 73, p. 429-442

[38] HONZÍK, R. *Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace* [online]. [cit. 2016-12-12].

[39] FUNABASHI, M., NINOMIYA, F., KUNIOKA, M., *Biodegradability Evaluation of Poly-mers by ISO 14855-2*. *Int.J.Mol.Sci* 2009.

[40] YANG, H.-S., YOON, J.-S., KIM, M.-N. *Effects of storage of a mature compost on its potential for biodegradation of plastics*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. 84(3): p. 411-417.

[41] ISO 14855-1. *Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 1: General method*. [s.l.] : [s.n.], 2005. 32 s.

[42] BASTOLI, C. (2014). *Handbook of Biodegradable Polymers (2nd Edition)*. Smithers Rapra Technology.

[43] TABASI, R. Y., AJJI, A.. Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2015, 120, 435-442 [cit. 2017-04-19]. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2015.07.020. ISSN 01413910.

[44] MORITA, R. Y., RICHART, R., BARBOSA, V., MUNARO, M., KLOSS J.R. Influence of Organophilic Ammonium-Free Nanoclay Incorporation on Mechanical Properties and Biodegradability of Biodegradable Polyester. *Macromolecular Symposia* [online]. 2012, 319(1), 108-113 [cit. 2017-04-20]. DOI: 10.1002/masy.201100185. ISSN 10221360.



- [45] WENG, Y.-X., ET AL. Polymer Testing: Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. 2013, 918–926
- [46] FUKUSHIMA, K., RASYIDA, A., YANG, M.-C.. Biocompatibility of organically modified nanocomposites based on PBAT. *Journal of Polymer Research* [online]. 2013, 20(11), - [cit. 2017-01-22]. DOI: 10.1007/s10965-013-0302-6. ISSN 1022-9760. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10965-013-0302-6>
- [47] GIRDTHEP, S., WORAJITTIPHON, P., LEEJARKPAI, T., MOLLOY, R., PUNYODOM, W.. Effect of silver-loaded kaolinite on real ageing, hydrolytic degradation, and biodegradation of composite blown films based on poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *European Polymer Journal* [online]. 2016, 82, 244-259 [cit. 2017-01-24]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.07.020. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305716305328>
- [48] CASTELLANI, F., ESPOSITO, A., STANZIONE, V., ALTIERI, R.. Measuring the Biodegradability of Plastic Polymers in Olive-Mill Waste Compost with an Experimental Apparatus. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 2016, 2016, 1-7 [cit. 2017-01-24]. DOI: 10.1155/2016/6909283. ISSN 1687-8434. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2016/6909283>
- [49] KALINA, M.: Kompostování a péče o půdu, 2. vyd., Praha, ,Grada Publishing, a.s. 2004, 116 s., ISBN 80-247-0907-4
- [50] PLÍVA, P. a kol.: Zakládání, průběh a řízení kompostovacího procesu, 1. vyd., Praha, Výzkumný ústav zemědělské techniky 2006, 65 s., ISBN 80-86884-11-2
- [51] HENRY, C.L., HARRISON, R.B. Fate of trace metal in sewage sludge compost in C.D. Adriano (Ed.), *Biochemistry of Trace Metal*, Lewis, London, p. 195, 1992
- [52] PIŠ, V. *Biodegradace nových syntetických materiálů*: diplomová práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2011. 87 s. Vedoucí diplomové práce prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
- [53] FOLTÝNOVÁ, Studium biodegradace aromaticko – alifatického kopolyesteru v prostředí kompostu. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2010. 77s. Vedoucí diplomové práce: prof. Mgr. Marek Koutný Ph.D.

[54] NOVÁKOVÁ, Biodegradace polyesterů a kopolyesterů s biodeg. plnivý. Zlín: Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2013. 105s. Vedoucí diplomové práce: Mgr. Petra Jančová Ph.D.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

- PBAT poly(butylenadipát - co- tereftalát)
- DSC Diferenciální skenovací kalorimetrie.
- SEM Skenovací elektronová mikroskopie.
- hm% Hmotnostní procenta

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 Chemická struktura Ecoflexu. [3].....	12
Obrázek 2 Jednotlivé stavební jednotky a klece [11] .....	14
Obrázek 3 Složená sodalidová jednotka [11] .....	15
Obrázek 4 Zeolit typu A (vlevo) a zeolit typu X, Y (vpravo) [11].....	15
Obrázek 5 Schéma biodegradace [22] .....	17
Obrázek 6 Křivka mezinárodní normy produkce CO <sub>2</sub> [42].....	23
Obrázek 7 DSC křivky při chlazení a zahřívání před a po biodegradaci. [45].....	25
Obrázek 8 Biodegradační křivky pro směs PLA/PBAT a kompozit .....	26
Obrázek 9 Biodegradační křivky celulózy (nahore), směsi PLA/PBAT (uprostřed) a polyethylenové fólie (dole) [48] .....	27
Obrázek 10 Snímek zeolitu z elektronového mikroskopu před mletím (vlevo) a po mletí (vpravo).....	37
Obrázek 11 Laboratorní hnětič Brabenter .....	38
Obrázek 12 Bioreaktor .....	41
Obrázek 13 Provozdušňovací zařízení.....	42
Obrázek 14 Vzorek EKO 10 připevněný v čelistech při mechanických zkouškách .....	45
Obrázek 15 Rozměry zkušebního tělíska.....	45
Obrázek 16 Snímek povrchů folií EKO 0 (vlevo) a EKO 1 (vpravo) .....	47
Obrázek 17 Snímek povrchu folií EKO 5(vlevo) a EKO 10 (vpravo) .....	47
Obrázek 18 Snímek povrchu fólie EKO 15 .....	48
Obrázek 19 Průběh mineralizace u vzorků směsi Ecoflexu a zeolitu v prostředí kompostu při 58°C.....	49
Obrázek 20 Vzorky po 64 dnech biodegradace .....	50
Obrázek 21 Snímek z polarizačního mikroskopu Vzorku EKO 0 (vlevo) a EKO 5 (vpravo) .....	54
Obrázek 22 Snímek z polarizačního mikroskopu Vzorku EKO 10 (vlevo) a EKO 15 (vpravo) .....	54
Obrázek 23 Celková tažnost [%] pro jednotlivé vzorky.....	56
Obrázek 24 Mez pevnosti v tahu [MPa] pro jednotlivé vzorky.....	56
Obrázek 25 Adsorpce olova pro vzorek EKO 0 .....	57

Obrázek 26 Adsorpce olova pro vzorek EKO 5 .....	57
Obrázek 27 Adsorpce olova pro vzorek EKO 10 .....	58
Obrázek 28 Adsorpce olova pro vzorek EKO 15 .....	58

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Obecné fyzikální vlastnosti Ecoflexu [5] .....	13
Tabulka 2 Vlastnosti polymeru Ecoflex F Blend C1200 (BASF) .....	36
Tabulka 3 Výsledky analýzy DSC jednotlivých vzorků před biodegradací .....	52
Tabulka 4 Výsledky DSC analýzy jednotlivých vzorků po 64 dnech biodegradace .....	53
Tabulka 5 Výsledky DSC analýzy jednotlivých vzorků po 91 dnech biodegradace .....	53
Tabulka 6 Naměřené hodnoty mechanických zkoušek pro všechny typy fólií .....	55

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Grafy srovnání teplot krystalizace a tání pro vzorek EKO 1

Příloha P II: Grafy srovnání teplot krystalizace a tání pro vzorek EKO 5

Příloha P III: Grafy srovnání teplot krystalizace a tání pro vzorek EKO 10

Příloha P IV: Grafy srovnání teplot krystalizace a tání pro vzorek EKO 15

Příloha P V: Výsledek mechanické zkoušky pro vzorek EKO 0

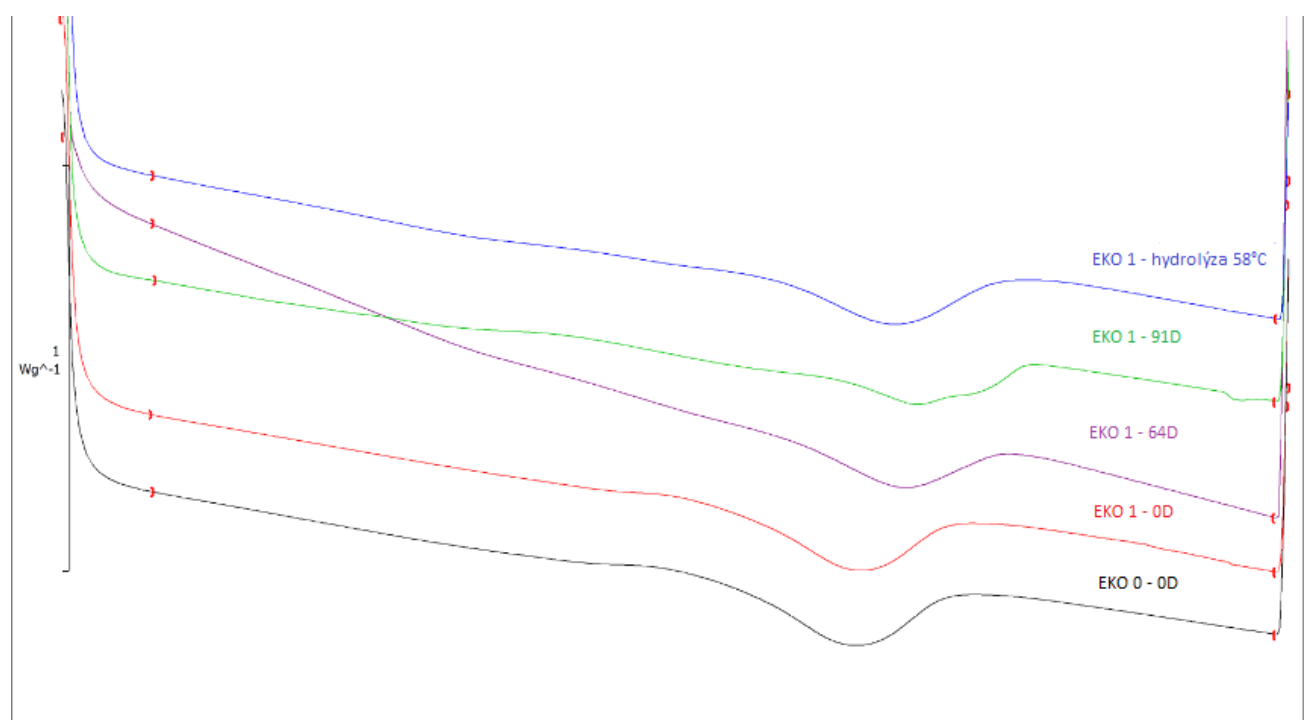
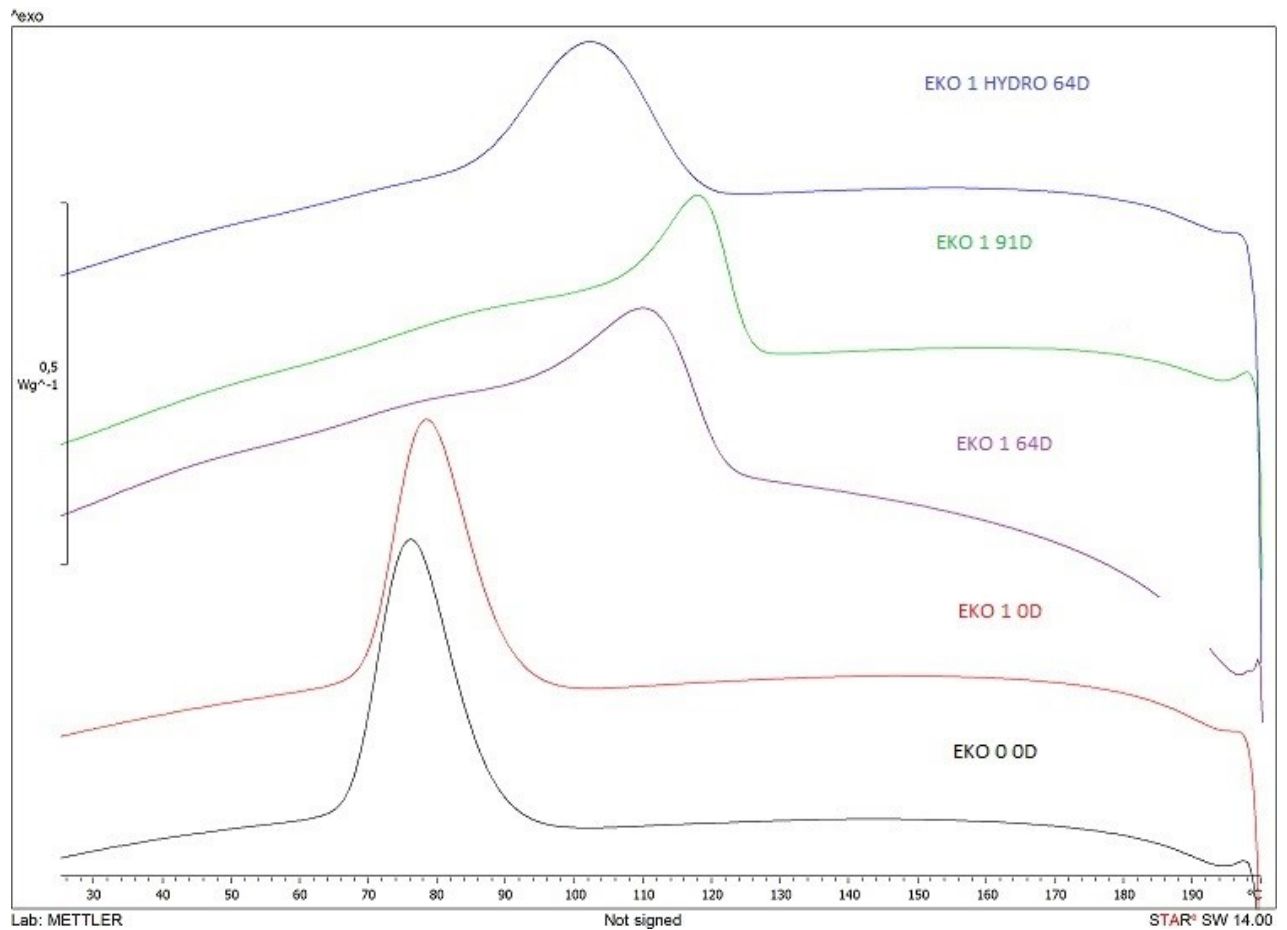
Příloha P VI: Výsledek mechanické zkoušky pro vzorek EKO 1

Příloha P VII: Výsledek mechanické zkoušky pro vzorek EKO 5

Příloha P VIII: Výsledek mechanické zkoušky pro vzorek EKO 10

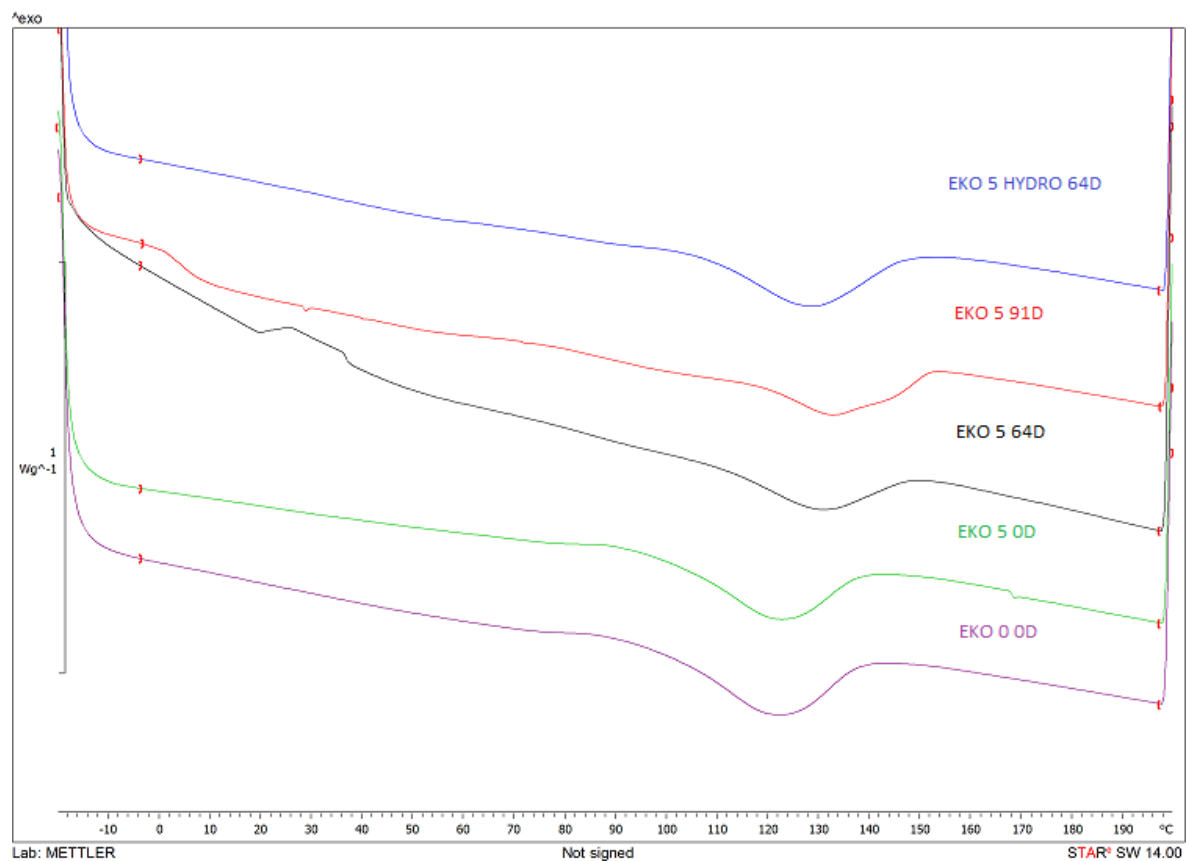
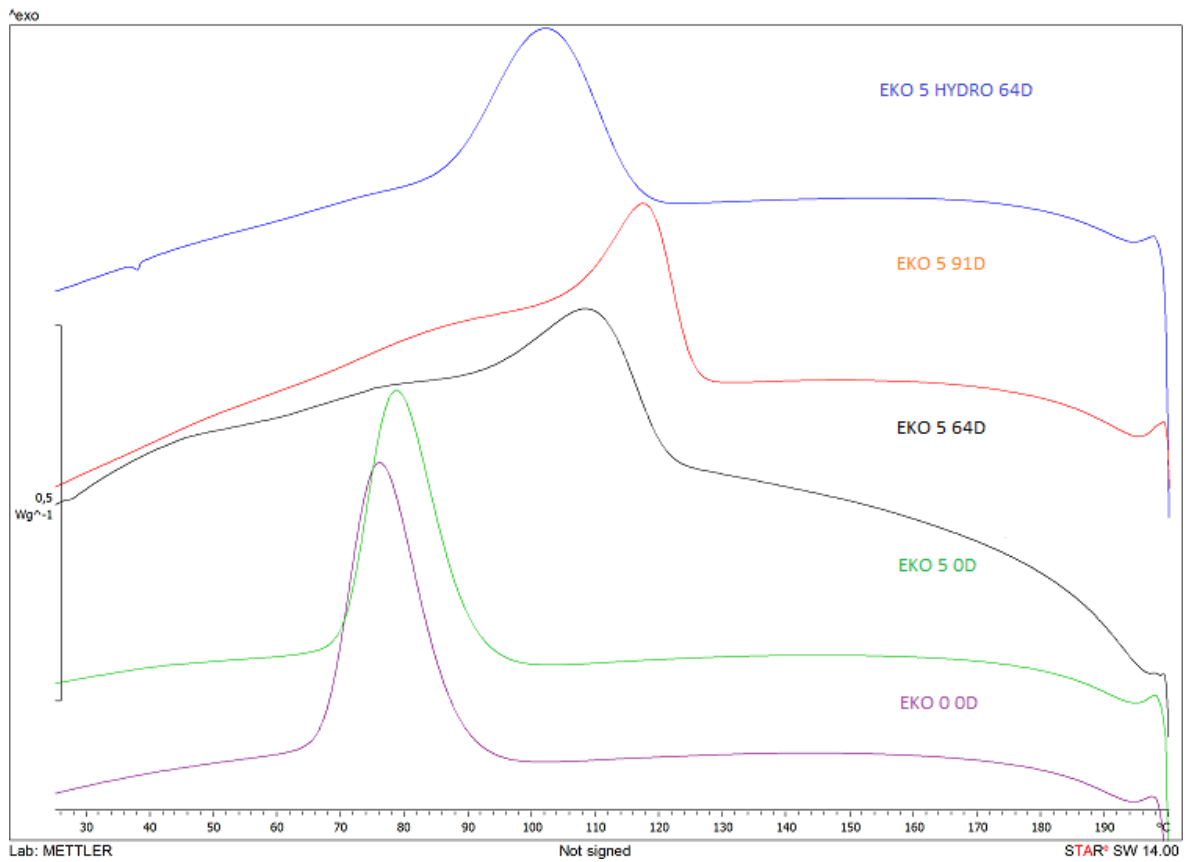
Příloha P IX: Výsledek mechanické zkoušky pro vzorek EKO 15

# PŘÍLOHA P I: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLIT KRYSTALIZACE A TÁNÍ PRO VZOREK EKO 1

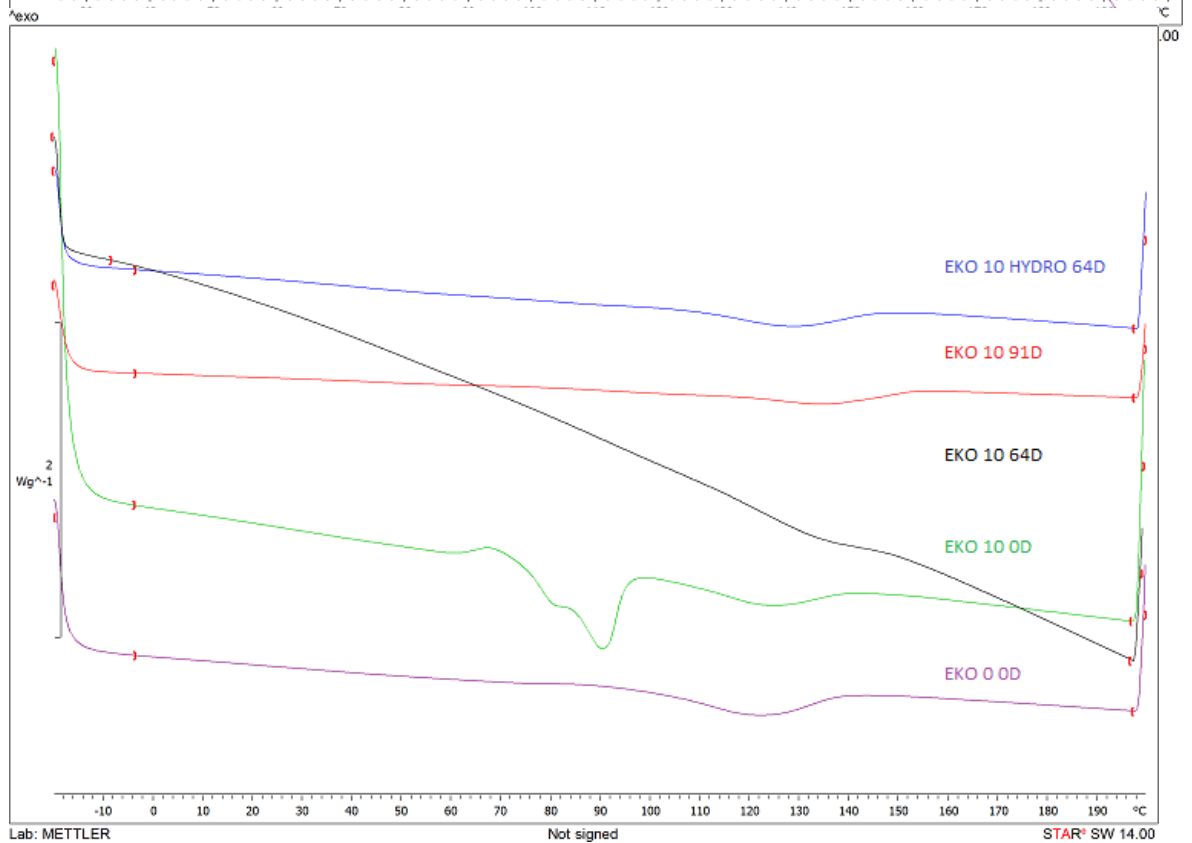
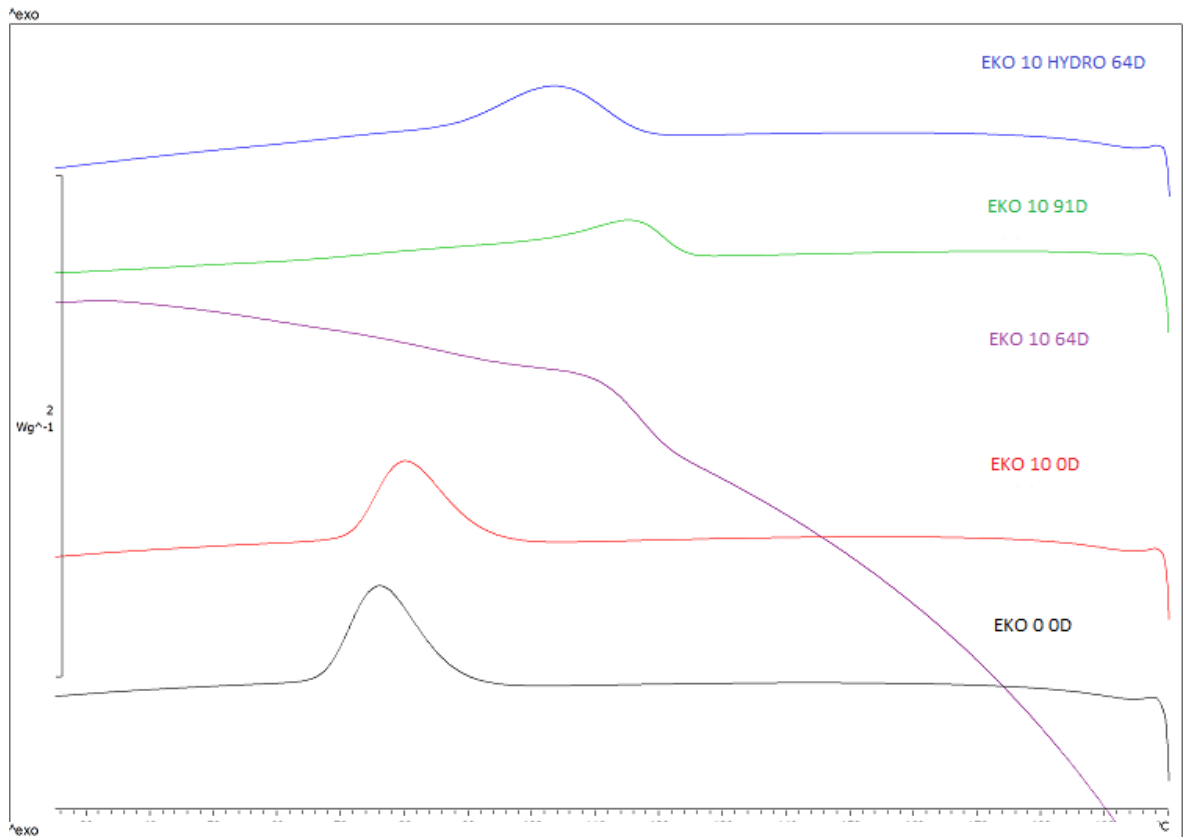




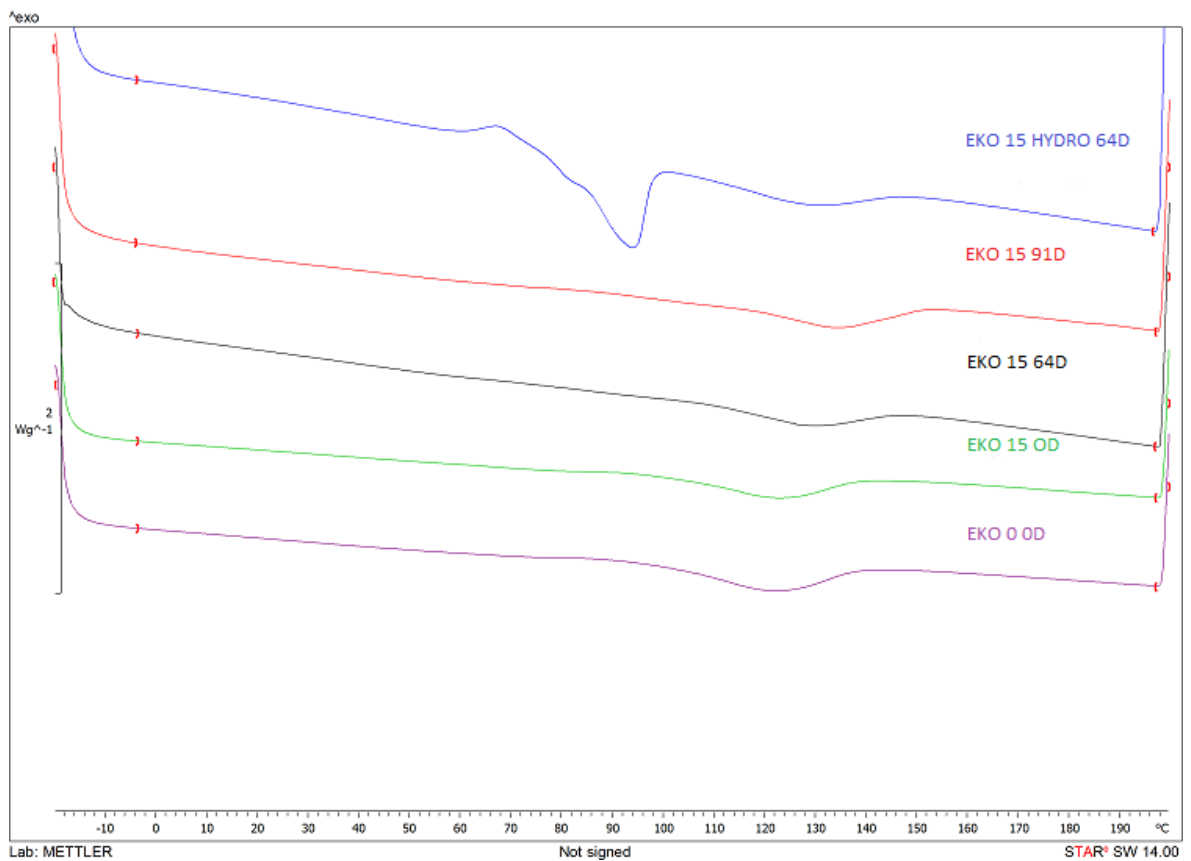
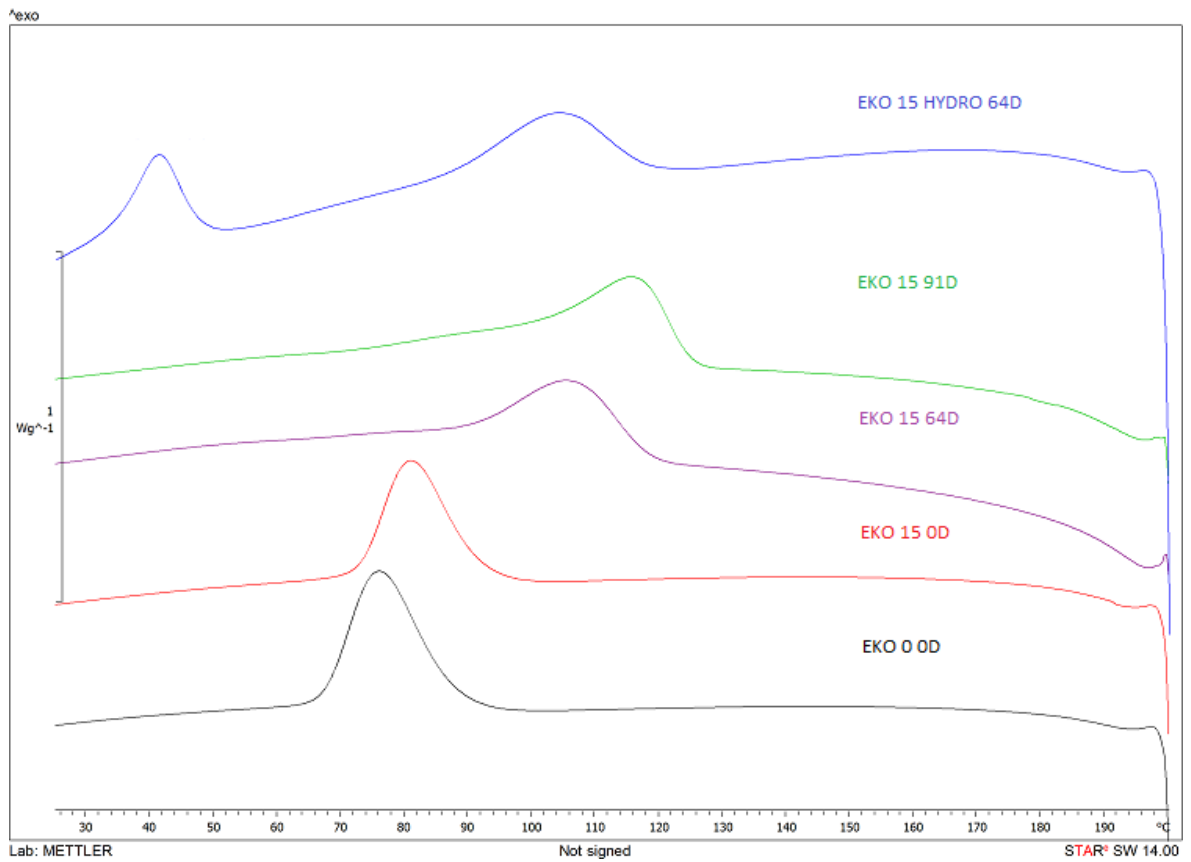
# PŘÍLOHA P II: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TÁNÍ PRO VZOREK EKO 5



# PŘÍLOHA P III: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLIT KRYSTALIZACE A TÁNÍ PRO VZOREK EKO 10



# PŘÍLOHA IV: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TÁNÍ PRO VZOREK EKO 15

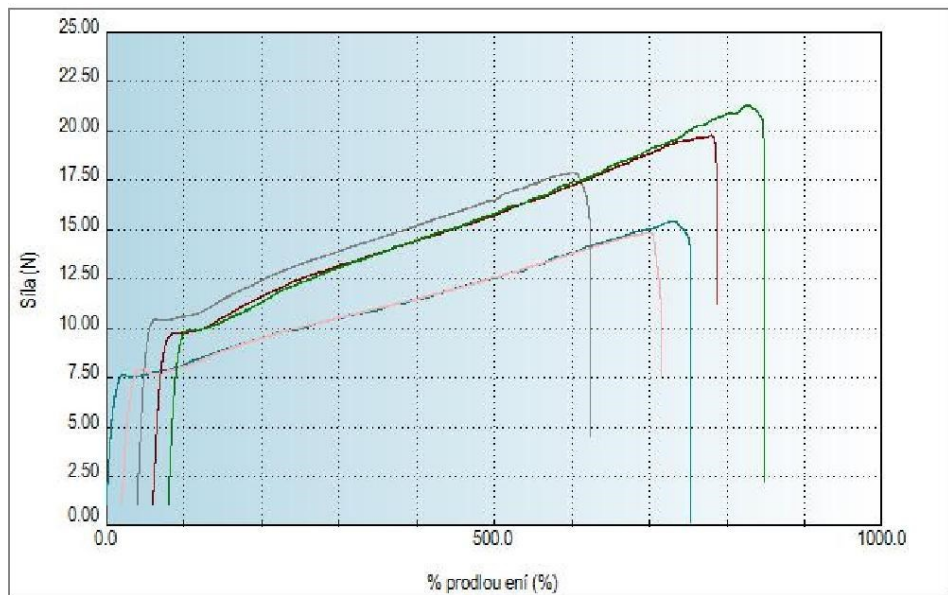


# PŘÍLOHA V: VÝSLEDKY MECHANICKÉ ZKOUŠKY PRO VZOREK EKO 0

LABOR MACHINE s.r.o.  
Na Starém brehu 2756/7  
746 01 Opava (Czech Republic)

METHOD : DP Ekoflex
LOG : DP Ekoflex
Série Č. 7 – EKO 0

	Ft	Rm	E	At
	( $\mu\text{m}$ )	(N/mm <sub>2</sub> )	(N/mm <sub>2</sub> )	(%)
1	134968.02	16.70	59.11	749.82
2	129490.97	17.10	64.38	719.39
3	102251.41	12.98	60.88	568.06
4	122647.64	14.56	58.77	681.38
5	132231.27	14.88	58.29	734.62
xm	124317.86	15.24	60.29	690.65
C. testu	5	5	5	5
Stdh.Dev.	13157.95	1.68	2.49	73.10
Var.Coeff	0.106	0.110	0.041	0.106
DoInl limit 95%	107959.19	13.16	57.19	599.77
Homl limit 95%	140676.53	17.33	63.38	781.54
cp				
cpk				
Min	102251.41	12.98	58.29	568.06
Max	134968.02	17.10	64.38	749.82
Střední hodnota	129490.97	14.88	59.11	719.39

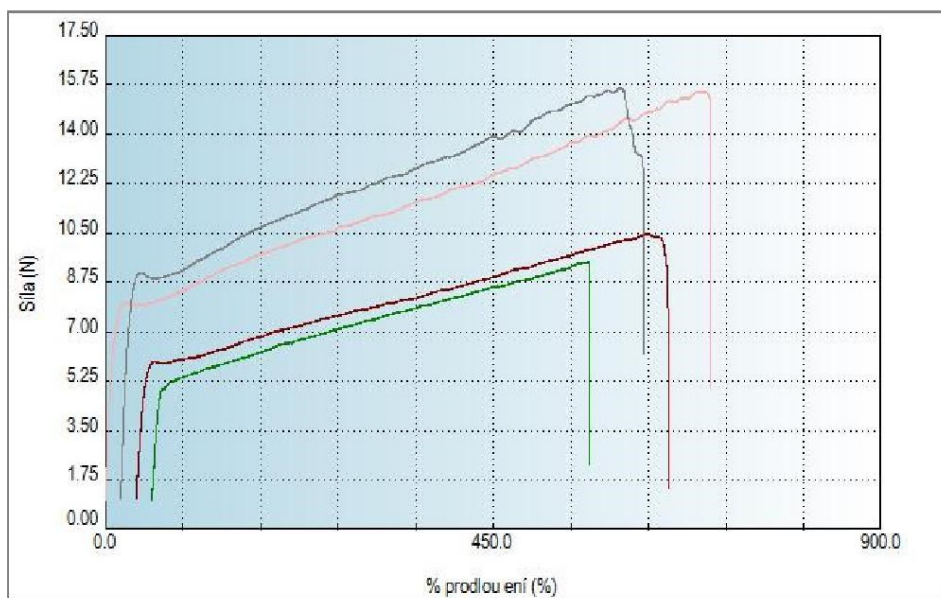


# PŘÍLOHA VI: VÝSLEDKY MECHANICKÉ ZKOUŠKY PRO VZOREK EKO 1

LABOR MACHINE s.r.o.  
Na Starém brehu 2756/7  
746 01 Opava (Czech Republic)

METHOD : DP Ekoflex
LOG : DP Ekoflex
Série Č. 6 – Eko 1

	Ft	Rm	E	At
	( $\mu\text{m}$ )	(N/mm $_2$ )	(N/mm $_2$ )	(%)
1	90960.94	8.02	39.29	505.34
2	108515.20	13.95	65.99	602.86
3	104204.41	14.09	69.74	578.91
4	124838.02	1.29	5.57	693.54
xm	107129.65	9.34	45.15	595.16
Č. testu	4	4	4	4
Stdn.Dev.	13970.09	6.07	29.66	77.61
Var.Coeff	0.130	0.650	0.657	0.130
Dolní limit: 95%	84917.20	-0.31	-2.02	471.76
Horní limit: 95%	129342.09	18.98	92.31	718.56
op				
opk				
Min	90960.94	1.29	5.57	505.34
Max	124838.02	14.09	69.74	693.54
Střední hodnota	106359.80	10.99	52.64	590.89

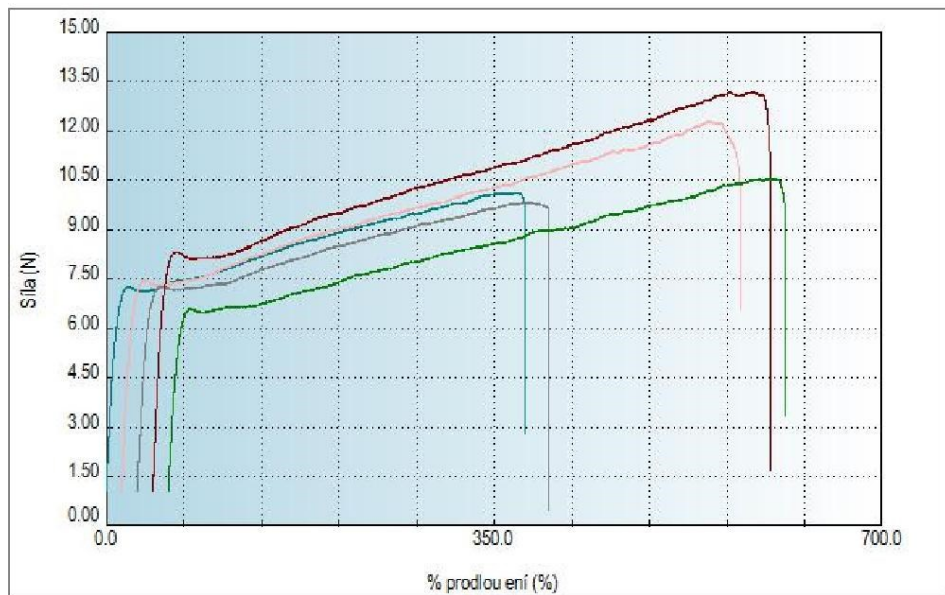


# PŘÍLOHA VII: VÝSLEDKY MECHANICKÉ ZKOUŠKY PRO VZOREK EKO 5

LABOR MACHINE s.r.o.  
Na Starém břehu 2756/7  
746 01 Opava (Czech Republic)

METHOD : DP Ekoflex
LOG : DP Ekoflex
Série Č. 5 - Eko 5

	Ft ( $\mu\text{m}$ )	Rm (N/mm <sub>2</sub> )	E (N/mm <sub>2</sub> )	At (%)
1	99171.57	11.43	61.76	550.95
2	99174.26	13.13	74.29	550.97
3	66388.00	10.27	66.21	368.82
4	97324.28	12.45	66.63	540.69
5	67484.62	11.02	69.42	374.91
xm	85908.55	11.66	67.66	477.27
C. testu	5	5	5	5
Std. Dev.	17339.97	1.14	4.61	96.33
Var. Coeff	0.202	0.098	0.068	0.202
DoInl limit 95%	64350.56	10.25	61.93	357.50
Homl limit 95%	107466.53	13.07	73.39	597.04
cp				
cpk				
Min	66388.00	10.27	61.76	368.82
Max	99174.26	13.13	74.29	550.97
Střední hodnota	97324.28	11.43	66.63	540.69



# PŘÍLOHA VIII: VÝSLEDKY MECHANICKÉ ZKOUŠKY PRO VZOREK EKO 10

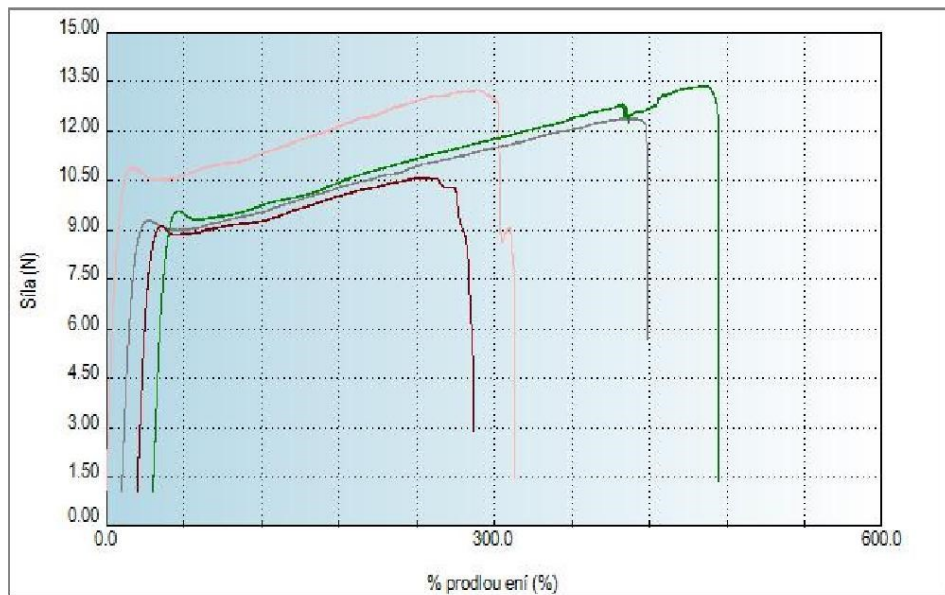
LABOR MACHINE s.r.o.  
Na Starém brehu 2756/7  
746 01 Opava (Czech Republic)

METHOD : DP Ekoflex

LOG : DP Ekoflex

Série Č. 3 - Eko 10

	Ft	Rm	E	At
	( $\mu\text{m}$ )	(N/mm $^2$ )	(N/mm $^2$ )	(%)
1	77341.37	11.68	78.49	429.67
2	44044.86	9.49	80.17	244.69
3	72548.28	10.54	76.11	403.05
4	54208.25	9.90	78.29	301.16
xm	62035.69	10.40	78.26	344.64
Č. testu	4	4	4	4
Stdn.Dev.	15596.12	0.96	1.67	86.65
Var.Coeff	0.251	0.092	0.021	0.251
Dolní limit: 95%	37237.85	8.88	75.62	206.88
Horní limit: 95%	86833.52	11.92	80.91	482.41
op				
opk				
Min	44044.86	9.49	76.11	244.69
Max	77341.37	11.68	80.17	429.67
Střední hodnota	63378.27	10.22	78.39	352.10



# PŘÍLOHA IX: VÝSLEDKY MECHANICKÉ ZKOUŠKY PRO VZOREK EKO 15

LABOR MACHINE s.r.o.  
Na Starém brehu 2756/7  
746 01 Opava (Czech Republic)

METHOD : DP Ekoflex
LOG : DP Ekoflex
Série Č. 2 - Eko 15

	Ft	Rm	E	At
	( $\mu\text{m}$ )	(N/mm $^2$ )	(N/mm $^2$ )	(%)
1	56671.94	1.16	10.93	314.84
2	39948.30	9.39	94.80	221.94
3	2565.06	7.83	91.21	14.25
4	43631.71	8.42	85.05	242.40
5	40554.32	10.06	95.70	225.30
xm	36674.27	7.37	75.54	203.75
C. testu	5	5	5	5
Stdv.Dev.	20233.17	3.58	36.36	112.41
Var.Coeff	0.552	0.485	0.481	0.552
DoInl limit 95%	11519.30	2.92	30.33	64.00
HomI limit 95%	61829.24	11.82	120.74	343.50
cpk				
Min	2565.06	1.16	10.93	14.25
Max	56671.94	10.06	95.70	314.84
Střední hodnota	40554.32	8.42	91.21	225.30

