

# **Abiotická hydrolýza a biodegradace vybraných polyesterů v anaerobním vodném prostředí**

Bc. Jiří Černohous

---

Diplomová práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Černošouš**  
Osobní číslo: **T14455**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Abiotická hydrolýza a biodegradace vybraných polyesterů v anaerobním vodném prostředí**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární studii hydrolýzy a biodegradace v anaerobním prostředí pro polybutylen sukcinát (PBS), polybutylen sukcinát adipát (PBSA), polybutylen adipat tereftalát (PBAT), polybutylentereftalát (PBT).
2. Experimentálně proveďte abiotickou hydrolýzu uvedených materiálů a biodegradaci PBSA v anaerobním vodném mezofilním a termofilním prostředí.
3. Nastudované informace kriticky vyhodnoťte a zpracujte v diplomové práci.

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. C. Kanemura, S. Nakashima, A. Hotta, Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing, Polym Degrad Stabil 97 (6) (2012) 972–980.
3. Odborné články z Web of Science.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**2. února 2016**

Termín odevzdání diplomové práce:

**16. května 2016**

Ve Zlíně dne 2. února 2016



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



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

Příjmení a jméno: JIRÍ ČERNÝHOUS

Obor: IOŽP

## 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 6.5.2016.

Jirí Černýhoús

<sup>2)</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 vzdělávacího 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 přihlídí k větší výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na testování abiotické hydrolyzy polybutylen sukcinátu (PBS), polybutylen sukcinát-adipátu (PBSA), polybutylen adipát-tereftalátu (PBAT), polybutylen tereftalátu (PBT), ve vodném pufovaném prostředí (pH 7,02) při teplotách 37°C, 58°C a 70°C a na biorozložitelnosti PBSA v anaerobním mezofilním a termofilním prostředí.

Abiotická hydrolyza byla vyhodnocena na základě celkového organického uhlíku rozpuštěného v kapalně fázi po hydrolyze, z hlediska hmotnostního úbytku vzorků po hydrolyze a pomocí ATR-FTIR spektroskopie. Na základě těchto provedených analýz bylo zjištěno, že stupeň hydrolyzy PBS, PBSA, PBAT roste se zvyšující se teplotou. Dále bylo zjištěno, že PBT abiotické hydrolyze nepodléhá.

Anaerobní biodegradace PBSA v mezofilním a termofilním prostředí byla vyhodnocena na základě produkce metanu a oxidu uhličitého v plynné fázi pomocí plynové chromatografie, pomocí hmotnostního úbytku PBSA po biodegradaci, ATR-FTIR spektroskopie a za pomoci diferenciální skenovací kalorimetrie. Bylo zjištěno, že za mezofilních podmínek (37 °C) dosáhla biodegradace PBSA 22,31 %. Za termofilních podmínek (58 °C) dosáhla biodegradace PBSA 34,04 %. ATR-FTIR spektroskopie prokázala, že s rostoucí teplotou a dobou expozice PBSA dochází k postupnému poklesu absorpce funkční skupiny C=O. Diferenciální skenovací kalorimetrie odhalila změny v kinetice krystalizace PBSA. K těmto změnám došlo v důsledku biodegradace PBSA.

Klíčová slova: polybutylen sukcinát (PBS), polybutylen sukcinát-adipát (PBSA), polybutylen adipát-tereftalát (PBAT), polybutylen tereftalát (PBT), polyester, anaerobní mezofilní biodegradace, anaerobní termofilní biodegradace, abiotická hydrolyza

## ABSTRACT

This thesis is focused on the testing of abiotic hydrolysis of polybutylene succinate (PBS), polybutylene succinate adipate (PBSA), polybutylene terephthalate adipate (PBAT), polybutylene terephthalate (PBT) in aqueous buffer (pH = 7,02) at temperatures 37 °C, 58 °C and 70 °C, and biodegradability of PBSA in anaerobic mesophilic and thermophilic environment.

Abiotic hydrolysis was evaluated based on the total organic carbon dissolved in the liquid phase after hydrolysis, with respect to weight loss of the samples after hydrolysis and using ATR-FTIR spectroscopy. These analyses revealed that the degree of hydrolysis of PBS, PBSA, PBAT increases with increasing temperature. Furthermore, it was found that PBT cannot be subject to abiotic hydrolysis.

Anaerobic biodegradation of PBSA in mesophilic and thermophilic environment was evaluated by the production of methane and carbon dioxide in the gas phase by gas chromatography, using weight loss after biodegradation, ATR-FTIR spectroscopy, and using differential scanning calorimetry. It was found that under mesophilic conditions (37 °C) the biodegradation of PBSA reached 22,31 %. Under thermophilic conditions (58 °C) the biodegradation of PBSA reached 34,04 %. ATR-FTIR spectroscopy demonstrated that with increasing temperature and time of exposure of PBSA the system shows a gradual decrease in the absorbance of the functional group C=O. Differential scanning calorimetry revealed changes in the kinetics of crystallization of PBSA. These changes occurred due to biodegradation PBSA.


Keywords: polybutylene succinate (PBS), polybutylene succinate-adipate (PBSA), polybutylene adipate-terephthalate (PBAT), polybutylene terephthalate (PBT), polyester, mesophilic anaerobic biodegradation, thermophilic anaerobic biodegradation , abiotic hydrolysis

### Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat především vedoucí mé diplomové práce Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za veškerou péči, čas a konzultace, které mi poskytovala během mého experimentálního měření na letní stáži a dále v celém průběhu zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janě Šeré za pomoc, rady a konzultace v průběhu mého experimentálního měření na letní stáži a během zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Lence Veverkové, Ph.D. za objasnění problematiky infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací a Ing. Martině Vyoralové za pomoc a rady při analýze vzorků pomocí této metody. Dále bych chtěl poděkovat Prof. Ing. Petru Svobodovi, Ph.D. za objasnění problematiky diferenciální skenovací kalorimetrie. V poslední řadě bych chtěl poděkovat mým rodičům za finanční a psychickou podporu, kterou mi poskytovali během celého mého magisterského studia.

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

Ve Zlíně dne...6.5.2016.....

  
.....  
Podpis studenta



# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>12</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>13</b>
<b>1 BIODEGRADABILNÍ POLYESTERY</b> .....	<b>14</b>
1.1 POLYBUTYLEN SUKČINÁT (PBS) .....	14
1.2 POLYBUTYLEN SUKČINÁT-ADIPÁT (PBSA) .....	15
1.3 POLYBUTYLEN ADIPÁT-TEREFTALÁT (POLYBUTYLENE ADIPATE-CO-TEREPHTHALATE) (PBAT).....	15
1.4 POLYBUTYLEN TEREFTALÁT (PBT).....	16
<b>2 BIODEGRADACE POLYESTERŮ</b> .....	<b>18</b>
2.1 JEDNOTLIVÉ FAKTORY, KTERÉ OVLIVŇUJÍ MIKROBIÁLNÍ AKTIVITU A SCHOPNOST BIODEGRADACE.....	19
2.1.1 Teplota prostředí .....	19
2.1.2 Obsah kyslíku.....	19
2.1.3 Existence lagové fáze .....	19
2.1.4 Biodostupnost.....	19
2.1.5 pH.....	19
2.1.6 Struktura organických látek .....	20
2.1.7 Obsah živin.....	20
2.1.8 Míchání systému .....	20
2.2 ANAEROBNÍ ROZKLAD LÁTEK.....	20
2.2.1 Fáze anaerobního rozkladu látek .....	20
2.3 JEDNOTLIVÉ SKUPINY MIKROORGANISMŮ, KTERÉ SE ÚČASTNÍ PŘI PROCESU ANAEROBNÍHO ROZKLADU LÁTEK.....	21
2.4 STUDIUM HYDROLYTICKÉ DEGRADACE A BIODEGRADACE SMĚSÍ PBSA A PLASTIFIKOVANÉHO KUKUŘIČNÉHO ŠKROBU .....	22
2.4.1 Test aerobní biodegradace .....	24
2.4.2 Test anaerobní biodegradace .....	25
<b>3 ABIOTICKÁ HYDROLYTICKÁ DEGRADACE POLYESTERŮ</b> .....	<b>26</b>
3.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ABIOTICKOU HYDROLÝZU POLYESTERŮ .....	27
3.2 TYPY HYDROLÝZ .....	28
3.3 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA VYBRANÝCH POLYESTERŮ.....	28
3.3.1 Test abiotické hydrolytické degradace PBS.....	28
3.3.2 Hydrolytické degradace PBS, PBAT a směsi PBS/PBAT .....	30
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>33</b>
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>34</b>
4.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	34
4.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	35
4.2.1 Příprava biomédia .....	35
4.2.2 Příprava biologického materiálu (inokula).....	35
4.2.3 Příprava 0,05 M fosfátového pufru .....	36
4.2.4 Příprava folií PBS, PBSA, PBAT a PBT .....	36

4.3	STANOVENÍ VLASTNOSTÍ VZORKU KALU .....	37
4.3.1	Stanovení oxidačně-redukčního potenciálu anaerobního kalu - ORP.....	37
4.3.2	Stanovení pH anaerobního kalu .....	37
4.3.3	Stanovení sušiny anaerobního kalu .....	37
4.4	STANOVENÍ ANAEROBNÍ BIODEGRADACE PBSA V MEZOFILNÍM A TERMOFILNÍM PROSTŘEDÍ .....	37
4.4.1	Stanovení rozpuštěného uhlíku v kapalně fázi po anaerobní biodegradaci .....	40
4.4.2	Provedení analýzy DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie) po anaerobní biodegradaci a abiotické hydrolyze .....	40
4.4.3	Sledování hmotnostního úbytku vzorků po anaerobní biodegradaci a abiotické hydrolyze .....	41
4.4.4	Provedení analýzy ATR-FTIR vzorků po anaerobní biodegradaci a abiotické hydrolyze .....	41
4.5	STANOVENÍ ABIOTICKÉ HYDROLÝZY .....	42
4.5.1	Analýza TOC ve filtrátu pufru po hydrolyze .....	43
4.6	JEDNOTLIVÉ METODY VYHODNOCENÍ PROCESU ANAEROBNÍ BIODEGRADACE A ABIOTICKÉ HYDROLÝZY .....	44
4.6.1	Stanovení sušiny anaerobního kalu .....	44
4.6.2	Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě oxidu uhličitého .....	44
4.6.3	Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě metanu.....	45
4.6.4	Procentuální odstranění substrátu z hlediska produkce CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> v plynné fázi (D <sub>g</sub> ) .....	45
4.6.5	Celkové procentuální odstranění substrátu z hlediska produkce CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> v plynné fázi se započítaným množstvím CO <sub>2</sub> rozpuštěného v kapalně fázi (D <sub>T</sub> ) .....	45
4.6.6	Procentuální odstranění substrátu po anaerobní biodegradaci na základě hmotnostního úbytku a hmotnostní úbytek vzorků po hydrolyze .....	46
4.6.7	Výpočet stupně hydrolyzy vzorků polyesterů (analýza TOC rozpuštěného v kapalně fázi po hydrolyze) .....	46
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>47</b>
5.1	TEST ANAEROBNÍ BIODEGRADACE PBSA V MEZOFILNÍM A TERMOFILNÍM PROSTŘEDÍ .....	47
5.1.1	Provedení analýzy DSC u vzorků PBSA po mezofilní a termofilní anaerobní biodegradaci .....	53
5.1.2	Provedení analýzy ATR-FTIR .....	55
5.2	ABIOTICKÁ HYDROLÝZA PBS, PBSA, PBAT A PBT VE VODNÉM PUFROVANÉM PROSTŘEDÍ .....	59
5.2.1	Stupeň hydrolyzy PBS, PBSA, PBAT a PBT vypočítaný na základě celkového organického uhlíku rozpuštěného v kapalně fázi.....	59
5.2.2	Analýza ATR-FTIR vzorků PBS, PBSA, PBAT a PBT po hydrolyze .....	64
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>72</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>74</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>78</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>79</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>81</b>

<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>82</b>
PŘÍLOHA P I: VÝSLEDKY ANALÝZY DSC VZORKŮ PBSA PO MEZOFILNÍ A TERMOFILNÍ ANAEROBNÍ BIODEGRADACI.....	82

## ÚVOD

Polymerní látky dosáhly velkého rozvoje produkce po skončení druhé světové války, resp. v druhé polovině 20. století. Tyto látky mohou pocházet z obnovitelných zdrojů (př. rostlinné zdroje) nebo neobnovitelných zdrojů (př. fosilní zdroje). Polymery jsou hojně využívány v mnoha odvětvích (např. potravinářství, elektrořemeslnictví, stavebnictví), a to díky jejich dobrým mechanickým a tepelně-izolačním vlastnostem. Mezi jejich vlastnosti patří například nízká hustota, odolnost vůči korozi a také tepelná a elektrická izolace. I když polymerní látky vykazují tyto velmi dobré vlastnosti, je nutno vzít v potaz ten fakt, že tyto látky zatěžují životní prostředí. A to především tím, že jsou velmi obtížně biologicky rozložitelné. Mezi takové polymery patří například PE (polyetylen), PP (polypropylen) a řada dalších. Jejich obtížná biologická rozložitelnost je dána jejich chemickou strukturou. Z toho důvodu se začínají rozvíjet vědecké výzkumy, které se zaměřují na polymerní látky, které lze biologicky odbourat, tzv. biodegradabilní polymery. Mezi takové polymery patří například PLA, PBS, PBSA, PBAT. Tyto látky dokáží za určitých podmínek podlehnout biologickému rozkladu, a tím tak snížit negativní dopady na životní prostředí.

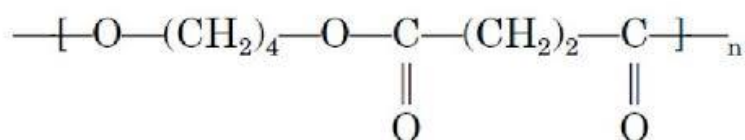
## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 BIODEGRADABILNÍ POLYESTERY

Jsou to takové polyestery, které vzhledem ke své chemické struktuře dokáží podléhat degradaci vyvolané mikroorganismy a makroorganismy, tedy biologickými činiteli. Tyto polymerní látky obsahují ve své chemické struktuře esterovou vazbu, která dokáže podléhat hydrolytickému štěpení a následně biodegradaci [4,12]. Mezi polyestery, které podléhají biodegradaci, patří například PBS, PBSA, PBAT [13,19,21].

### 1.1 Polybutylen sukcinát (PBS)

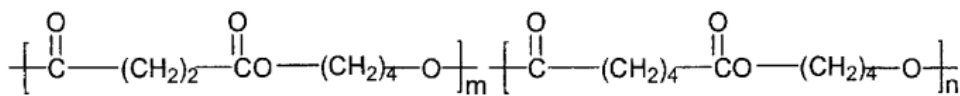
PBS patří mezi alifatické polyestery a je vyráběn synteticky. Jeho hustota činí  $1,29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a jeho teplota tání ( $T_m$ ) je  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ . Teplota krystalizace PBS ( $T_c$ ) činí  $84 \text{ }^\circ\text{C}$ . PBS je biodegradabilní a je díky svým vlastnostem přirovnáván k polypropylen. PBS má velmi dobré mechanické vlastnosti a tudíž se používá v řadě aplikací, jako např. balicí folie (balení potravin, spotřební zboží, elektronika), nebo sáčky (atd.). Je elastický a tepelně odolný [1,2]. Může být použit jako polymerní matrice. Dále může být použit v kombinaci s dalšími polymery, jako je kyselina polymléčná (PLA). PBS podléhá hydrolyze, čímž dochází ke snižování jeho molekulové hmotnosti. To má za následek to, že PBS následně snadněji podléhá biodegradaci. Jako monomery pro výrobu PBS se používají kyselina jantarová a butan - 1,4 - diol. Chiharu Kanemura a kolektiv provedli v roce 2011 hydrolytický test PBS ve vodném pufrovaném prostředí při teplotách 25, 50 a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ . V porovnání s hydrolyzou PLA, kterou prováděli současně s PBS došlo po 100 hodinách k poklesu molekulové hmotnosti PBS oproti PLA o cca 50 % [13]. Lukáš Kostka prováděl v roce 2014 biodegradaci PBS v anaerobním termofilním prostředí. Zkoumal biodegradaci tlusté folie PBS, tenké folie PBS a práškové formy PBS v zaočkovaném a nezačkovaném kalu. Zjistil, že zaočkovaný kal dokáže významně zlepšit odbouratelnost tohoto materiálu s výjimkou PBS v práškové formě [24].



Obr. 1 Chemická struktura polybutylen sukcinátu [3]

## 1.2 Polybutylen sukcinát-adipát (PBSA)

Jedná se o komerčně dostupný kopolyester s vysokou flexibilitou. Je výborně odolný proti nárazům a dá se zpracovávat, když je ve fázi taveniny. Je chemicky a termicky odolný. Jeho teplota tání činí 90 °C. Degradaci podléhá lépe než např. PBS či PLA. PBSA je ve formě filmů poměrně snadno biologicky rozložitelný v půdě, v prostředí aktivovaného kalu a v prostředí mořské vody [20]. Fouzia Jbilou a kolektiv provedli v roce 2013 test anaerobní biodegradace PBSA ve vodném prostředí při teplotě 35 °C. Po 33 dnech testování došlo u PBSA k degradaci zhruba z 6 % [19].



PBSA (SG200)

Scheme 1

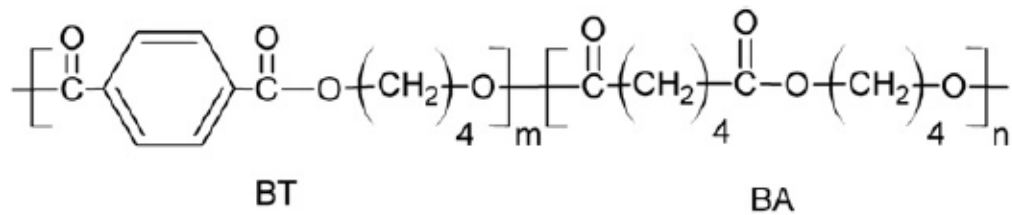
Korea-Australia Rheology Journal

Obr. 2 Chemická struktura polybutylen sukcinátu-adipátu [6]

## 1.3 Polybutylen adipát-tereftalát (polybutylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)

PBAT je komerčně vyráběný biodegradabilní alifaticko-aromatický kopolyester, který se na trhu pohybuje pod obchodním názvem *Ecoflex*. Tento kopolyester vykazuje díky tereftalové kyselině, kterou obsahuje ve své struktuře, dobré tepelné a chemické vlastnosti. Ovšem tyto vlastnosti vykazuje pouze za podmínek, kdy koncentrace kyseliny tereftalové je vyšší než 35 mol % a koncentrace aromatické části molekuly kyseliny je nižší než 55 mol %. Teplota tání ( $T_m$ ) komerčně vyráběných a dostupných pelet PBAT činí 117 °C a teplota krystalizace ( $T_c$ ) PBAT činí 81,11 °C [14]. PBAT se používá například na výrobu mulčovacích folií. Thitisilp Kijchavengkul a kolektiv zjistili, že PBAT se poměrně snadno rozkládá v půdním prostředí. Experiment probíhal tak, že vzorek PBAT (mulčovací fólie) byl umístěn do půdního prostředí (v tropické oblasti), kde po dobu 40 týdnů probíhala jeho degradace při teplotě 30 °C. Již po 4 týdnech došlo ke snížení hmotnosti o 48,5 %. Po 40 týdnech došlo k poklesu hmotnosti PBAT o cca 83% [10,14,21]. Lukáš Kostka prováděl v roce 2014 anaerobní degradaci tohoto polymeru v termofilním prostředí a dospěl k závěru, že *Ecoflex* není přizpůsoben rozkladu za anaerobních podmínek ani při

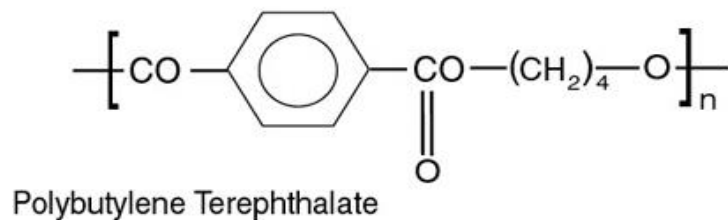
zvýšených teplotách. Biodegradace *Ecoflexu* v anaerobním vodném prostředí činila 3,4 % [24].



*Obr. 3 Chemická struktura polybutylen adipátu-co-tereftalátu zobrazující jeho tuhé a elastické části odvozené od tereftalových a adipových jednotek v tomto pořadí [21]*

#### 1.4 Polybutylen tereftalát (PBT)

Jedná se o polyester, který vykazuje podobné vlastnosti jako PET, čili je téměř biologicky nerozložitelný. Jako monomery pro výrobu PBT se využívají butan - 1,4 - diol a kyselina tereftalová. Je to technický termoplast, který vykazuje vysokou pevnost a tuhost. Je též i výrazně tuhý. Odolává chemickým rozpouštědlům. Jeho hojné využití se uplatňuje v elektrochemickém průmyslu, kde se využívá jako izolant. Z hlediska transparency se jedná o neprůhledný polyester. Hustota PBT činí dle ISO 1183 1,3 g.cm<sup>-3</sup>. Jeho lineární teplotní roztažnost ve směru proudění činí dle ISO 11359 130-160\*10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Teplota tání, resp. teplota skelného přechodu u tohoto polyesteru činí dle ISO 11357 225 °C. Jelikož se esterová skupina u PBT vyskytuje poblíž benzenového jádra, tak nedochází téměř k hydrolytické a biologické degradaci [7,8].



*Obr. 4 Chemická struktura polybutylen tereftalátu [9]*



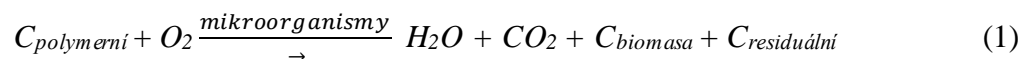


## 2 BIODEGRADACE POLYESTERŮ

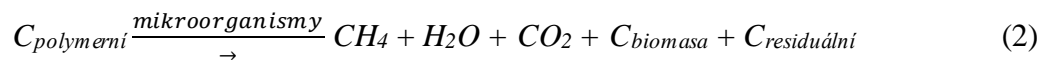
Biodegradace (biologická degradace) obecně znamená rozklad materiálu, který je vyvolán biologickými činiteli. Mezi tyto činitele patří mikroorganismy (např. bakterie, řasy, houby, atd.) a makroorganismy (např. žížaly v půdním prostředí), které se vyskytují volně ve složkách životního prostředí. Určité druhy mikroorganismů dokáží využívat polymery jako zdroj uhlíku. Procesu biodegradace předchází hydrolyza. Při hydrolytickém procesu dochází k rozpadu molekul výchozí látky na částice o nižší molekulové hmotnosti. Tento proces probíhá ve vodném prostředí. Polyestery obsahují ve své struktuře esterovou vazbu -C-O-C-, u které dochází vlivem biodegradace ke štěpení a následnému snížení molekulové hmotnosti. Následujícím krokem biodegradace je přeměna organických látek vzniklých hydrolyzou na konečné produkty biodegradace.

Biodegradace může probíhat dvěma způsoby, a to v aerobním prostředí a v anaerobním prostředí. V prvním případě se výchozí látka postupně přemění na oxid uhličitý a vodu, což jsou konečné produkty aerobní biodegradace. Ve druhém případě se výchozí látka postupně přemění na metan, oxid uhličitý a vodu, což jsou konečné produkty anaerobní biodegradace. Při biodegradaci však neprobíhá úplná mineralizace polymerní látky. Po ukončení tohoto procesu zůstávají zbytkové produkty, viz rovnice uvedené níže.

Rovnice biodegradace za aerobních podmínek:



Rovnice biodegradace za anaerobních podmínek:



Schopnost mikroorganismů degradovat polymery je výrazně ovlivněna vlastnostmi prostředí. Jednotlivé faktory ovlivňující mikrobiální aktivitu jsou uvedeny a podrobněji vysvětleny v následující kapitole [4,5].

## **2.1 Jednotlivé faktory, které ovlivňují mikrobiální aktivitu a schopnost biodegradace**

### **2.1.1 Teplota prostředí**

Obecně platí, že se zvyšující teplotou též roste i metabolická aktivita mikroorganismů. Jak aerobní, tak i anaerobní procesy přeměny a rozkladů organických látek probíhají v širokém teplotním rozmezí od teploty cca 5 – 20 °C (psychofilní podmínky) do teploty cca 40 – 60 °C (termofilní podmínky).

### **2.1.2 Obsah kyslíku**

Obsah kyslíku v daném prostředí je rozhodující faktor z hlediska aerobních či anaerobních podmínek. Při dostatku kyslíku budou probíhat aerobní procesy, a naopak při jeho nedostatku budou probíhat procesy anaerobní. To, jestli budou probíhat procesy aerobní či anaerobní můžeme monitorovat pomocí tzv. ORP (oxidačně-redukčního potenciálu), který je pro aerobní podmínky kladný a pro anaerobní podmínky záporný.

### **2.1.3 Existence lagové fáze**

Před samotným rozkladem organických látek nastává fáze přizpůsobování těchto látek. Jde o období, kdy nedochází k degradaci. Jedná se o jistý časový úsek, než dojde k prvnímu zjevnému úbytku zkoumané látky (po delším kontaktu zkoumané látky s mikroorganismy). Délka této fáze může být řádově několik hodin až měsíců. Délka tohoto období je ovlivněna typem zkoumané látky, podmínkami prostředí i samotnou koncentrací zkoumané látky.

### **2.1.4 Biodostupnost**

Abychom docílili úspěšného rozkladu organické látky, tak musíme zajistit, aby tato látka byla ve formě, která je pro mikroorganismy dostatečně dobře dostupná. Především jde o dostatečně dobrý kontakt organické látky s enzymy mikroorganismů.

### **2.1.5 pH**

Různé organismy reagují na změnu pH různě a jsou na tuto změnu různě citlivé. Míra kyselosti nebo zásaditosti prostředí výrazně ovlivňuje aktivitu rozkladných enzymů a aktivitu samotných mikroorganismů.

### 2.1.6 Struktura organických látek

Struktura organických látek má rozhodující vliv na jejich biodegradaci. Biodegradace polyesterů je ovlivněna přítomností esterové vazby  $-C-O-C-$ , která je dobře hydrolyzovatelná. Pokud je esterová vazba v blízkosti aromatického jádra, degradačním enzymům je blokován přístup [7,8].

### 2.1.7 Obsah živin

Pro správnou činnost mikroorganismů a jejich dobrý růst využíváme v některých případech přídavek biomédia. Jedná se vesměs o roztok několika různých solí, které slouží pro mikroorganismy jako zdroj nutričních prvků a dalších podporujících látek.

Vedle majoritních živin jako jsou dusík a fosfor jsou dodávány i stopové prvky jako jsou například Co, Ni, V, Mo, Cr atd., které jsou nutně potřebné pro činnost některých specifických enzymů.

### 2.1.8 Míchání systému

Zaručuje dobrý kontakt zkoumané látky s mikroorganismy a relativně rovnoměrné rozdělení živin a dalších látek, které jsou obsaženy v systému [4,5].

## 2.2 Anaerobní rozklad látek

K anaerobní biodegradaci dochází v prostředí bez přístupu kyslíku (např. v sedimentech, na skládkách či v trávicím traktu). Anaerobní rozklad se řízeně využívá v čistírnách odpadních vod při anaerobní stabilizaci kalu (vyhňovací nádrže) nebo v bioplynových stanicích atd.

### 2.2.1 Fáze anaerobního rozkladu látek

Jedná se o čtyři na sebe navazující fáze, kterými jsou hydrolyza, acidogeneze, acetogeneze a metanogeneze.

a) *hydrolyza* – jedná se o rozklad vysokomolekulárních látek (bílkoviny, lipidy, polysacharidy a nukleové kyseliny) na látky nízkomolekulární (monosacharidy, mastné kyseliny, aminokyseliny), které jsou rozpustné ve vodě. Rychlost tohoto procesu ovlivňuje celkovou rychlost procesů následujících.

b) *acidogeneze* – v této fázi dochází mimo buňky k rozkladu látek vzniklých hydrolyzou na látky jednodušší (organické kyseliny, alkoholy, oxid uhličitý,  $H_2$ ). K rozkladu dochází za přítomnosti acidogenních bakterií. Tento proces bývá též označován jako fermentace.

c) *acetogeneze* – v této fázi dochází k oxidaci organických kyselin a alkoholů vytvořených v předešlé fázi na kyselinu octovou, oxid uhličitý a  $H_2$ .

d) *metanogeneze* – poslední fáze procesu, kdy dochází k přeměně látek vzniklých v acetogenezi (dále i např. přeměna  $CH_3OH$ ,  $HCOOH$ ) na metan [11,16].

### 2.3 Jednotlivé skupiny mikroorganismů, které se účastní při procesu anaerobního rozkladu látek

Na anaerobním rozkladu látek se podílí řada mikroorganismů. Jedná se zpravidla o hydrolytické, acidogenní, acetogenní a metanogenní mikroorganismy.

a) *hydrolytické mikroorganismy* – spolu s fermentačními mikroorganismy patří mezi nejrychleji rostoucí mikroorganismy, které jsou nejvíce odolné vůči změnám podmínek. Jedná se o bakterie, které produkují enzymy schopné rozkladu makromolekulárních látek na látky o nižší molekulové hmotnosti, a tím poskytují substrát (zdroj uhlíku a energie) pro další bakterie. Mezi zástupce těchto bakterií patří bakterie z čeledě *Enterobacteriaceae* a *Streptococcaceae*. Jedná se zejména o rody *Clostridium* a *Bacteroides*. Dále jsou to například rody *Eubacterium*, *Lactobacillus*, atd.

Aktivita těchto mikroorganismů je nejvyšší účinnosti při neutrálním pH a s rostoucí teplotou tato aktivita vzrůstá. Ve většině případů se jedná o fakultativně anaerobní a termofilní mikroorganismy.

b) *acidogenní (fermentační) mikroorganismy* – jedná se o bakterie, které se vyznačují tím, že produkují různé typy organických kyselin, např. kyselina octová, máselná. Do této skupiny patří bakterie z rodu *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Bacillus*, *Bacteroides* atd. [16,18]

c) *acetogenní mikroorganismy* – zde se jedná též o bakterie, jež se dělí do dvou skupin. První skupinou jsou tzv. *kvasné bakterie*, které produkují z vyšších mastných kyselin  $CO_2$ ,  $H_2$  a  $CH_3COOH$ . Druhou skupinou jsou tzv. *homoacetogenní bakterie*, jež produkují z  $H_2$  a  $CO_2$   $CH_3COOH$ . Homoacetogenní bakterie mohou růst na víceuhlíkatých i jednouhlíkatých substrátech. Tyto bakterie disponují metabolismem s vysokou termodynamickou účinností, protože netvoří vodík. Naopak některé druhy při růstu na

oxidu uhličitém vodík spotřebovávají a podílejí se tak vedle metanogenů na celkovém udržování nízkého parciálního tlaku vodíku v systému. Acetogenní bakterie jsou vysoce závislé na koncentraci  $H_2$  v prostředí. Při vyšších koncentracích  $H_2$  v prostředí těchto bakterií dochází k posouvání biochemické rovnováhy opačným směrem a dochází k inhibici růstu těchto acetogenních bakterií.

Přítomnost těchto bakterií je při anaerobním rozkladu látek velmi důležitá, jelikož díky nim dochází ke katabolismu víceuhlíkatých kyselin (kyselina propionová, kyselina másledná, atd.), aromatických sloučenin, víceuhlíkatých alkoholů na kyselinu octovou, oxidu uhličitého a  $H_2$ . Mezi zástupce těchto bakterií patří například bakterie *Syntrophobacter vollenii*, *Syntrophus buswelii* nebo *Clostridium thermoaceticum* [18,17].

d) *metanogenní mikroorganismy* – jedná se o skupinu mikroorganismů, které dokončují celý proces anaerobního rozkladu látek. Díky těmto mikroorganismům dochází k přeměně předešle vzniklých látek na námi žádaný produkt, kterým je methan. Mezi metanogenní mikroorganismy patří zejména mikroorganismy z domény *Archaea*, například *Methanobacterium* nebo *Methanococcus*. Dále zde patří například bakterie typu *Methanosarcina barkeri* a *Methanobacterium thermoautotrophicum* [12,16].

## 2.4 Studium hydrolytické degradace a biodegradace směsi PBSA a plastifikovaného kukuřičného škrobu

Fouzia Jbilou a kolektiv prováděli v roce 2013 studii hydrolyzy a biodegradace směsi PBSA a plastifikovaného kukuřičného škrobu v aerobním a anaerobním prostředí. Dále prováděli u této směsi testy diferenciální skenovací kalorimetrie, testovali mechanické vlastnosti těchto směsí a prováděli taktéž i hydrolytické testy. Hydrolytické testy byly prováděny ve vodném prostředí za přítomnosti i nepřítomnosti enzymů (amylotických enzymů  $\alpha$ -amylázy a amyloglukosidázy v koncentracích  $50 \text{ U.ml}^{-1}$  a lipázy). Enzymy lipáz byly pro tento proces dodány pomocí bakterie *Pseudomonas cepacia* v koncentraci  $50 \text{ U.ml}^{-1}$ .

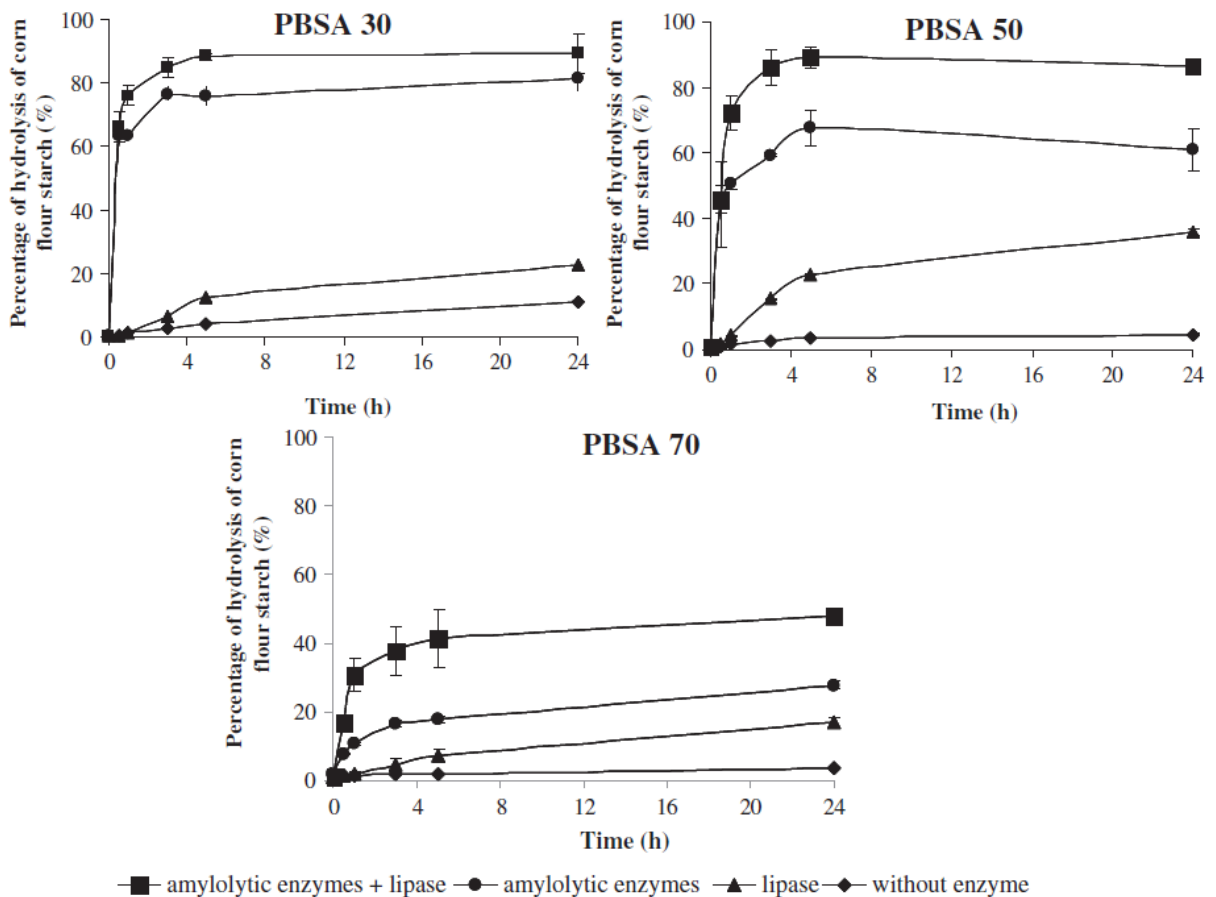
Hydrolytická degradace byla prováděna ve vodném prostředí po dobu 24 hodin, při teplotě  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  a za stálého míchání systému se vzorky směsí PBSA obsahující 70-30 % z kukuřičného škrobu plastifikovaného glycerolem. Hydrolyza tří předložených vzorků probíhala čtyřmi způsoby:

a) za přítomnosti amylotických enzymů + lipáz

b) za přítomnosti amylotických enzymů

c) za přítomnosti lipáz

d) bez přítomnosti enzymů



Obr. 5 Procenta hydrolytické degradace u vzorků směsí PBSA 30, PBSA 50 a PBSA 70 [19]

Z obrázku 5 je vidět, že s rostoucím obsahem PBSA ve směsi klesá účinnost hydrolytické degradace. Za přítomnosti amylotických enzymů došlo po 24 hodinách od započetí procesu k následujícímu poklesu. Škrob obsažený ve směsi PBSA 30 zhydrolyzoval po 24 hodinách z  $81,5 \pm 3,8$  %. U směsi PBSA 70 škrob zhydrolyzoval z  $27,6 \pm 1,1$  %. Při hydrolytické degradaci škrobu (za přítomnosti amylotických enzymů + lipáz, viz nejvyšší křivka na obrázku 16) došlo po 24 hodinách od započetí procesu k zhydrolyzování tohoto polysacharidu ze  $47,9 \pm 0,8$  % pro směs PBSA 70 a z  $86,7 \pm 2,1$  % pro směs PBSA 50. Snížení % hydrolytické degradace u směsi PBSA 70 nastalo vlivem poměrně vysokého obsahu PBSA ve směsi, protože vysoký obsah PBSA ve směsi bránil přístupu amylotických enzymů k molekulám škrobu.

K vyhodnocení změn byla provedena analýza DSC. K této analýze bylo použito 20 mg vzorku. V prvním kroku došlo k zahřívání vzorku z teploty 20 °C na teplotu 150 °C rychlostí 10 °C.min<sup>-1</sup>. Poté byl vzorek ochlazen na teplotu 20°C rychlostí 10°C.min<sup>-1</sup>. V posledním kroku byl vzorek opět zahříván z teploty 20 °C na teplotu 150 °C rychlostí 10 °C.min<sup>-1</sup>. Výsledky analýzy DSC jsou uvedeny v tabulce číslo 1.

Tab. 1 Výsledné hodnoty předložených vzorků směsí po analýze DSC [19]

Typ vzorku [ - ]	T <sub>m1</sub> ( °C )	ΔH <sub>m1</sub> ( J/g )	T <sub>c</sub> ( °C )	ΔH <sub>c</sub> ( J/g )	ΔH <sub>m2</sub> ( J/g )
"PBSA 30"	90	7,9	37	7,8	7,7
"PBSA 50"	91	14,6	31	15,6	14,6
"PBSA 70"	92	20,8	35	27,0	23,0
"PBSA 100"	97	41,0	25	41,8	38,8

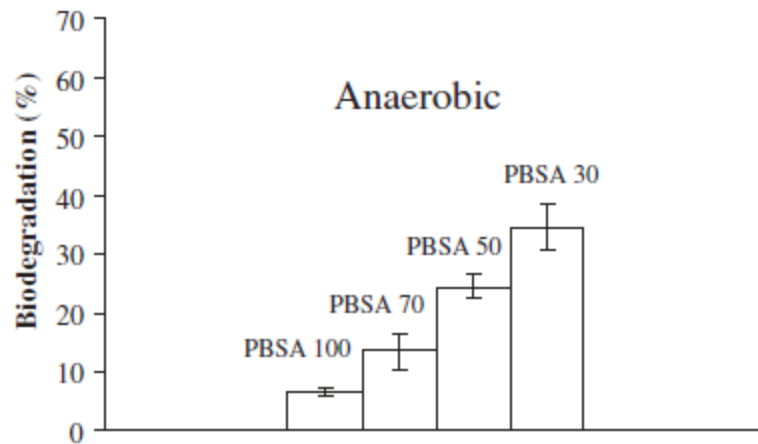
Z tabulky 1 je vidět, že se zvyšujícím se obsahem škrobu ve směsi s PBSA dochází k postupnému poklesu entalpie tání. To lze odůvodnit tím, že škrob, který je ke směsi přidán brání v krystalizaci samotného PBSA. Nadále vedlo přidání kukuřičného škrobu k PBSA k tomu, že se zvyšujícím obsahem škrobu v této směsi docházelo k postupnému poklesu teploty tání a k postupnému nárůstu krystalizačních teplot. K těmto jevům došlo z toho důvodu, že kukuřičný škrob působil ve směsi s PBSA jako nečistota, která narušovala krok chlazení této směsi při analýze DSC.

#### 2.4.1 Test aerobní biodegradace

Test byl prováděn po dobu 33 dnů při teplotě 35 °C. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem PBSA ve směsi s kukuřičnou moukou dochází k postupnému poklesu % biodegradace. U vzorku PBSA 100 došlo k biodegradaci zhruba z 25 % a u vzorku PBSA 30 došlo k biodegradaci zhruba z 65 %.



### 2.4.2 Test anaerobní biodegradace



Obr. 6 Procenta anaerobní biodegradace směsí PBSA 100, PBSA 70, PBSA 50 a PBSA 30 [19]

Test byl prováděn po dobu 33 dnů při teplotě 35°C. Z obrázku 6 je patrné, že anaerobní degradace předložených vzorků směsí je nepřímo úměrná obsahu PBSA v těchto směsích. S rostoucím obsahem PBSA ve směsi klesala biodegradace této směsi. Anaerobní biodegradace u vzorku PBSA 100 činilo po 33 dnech  $6,0 \pm 0,6$  %. Procento anaerobní biodegradace u vzorku PBSA 30 bylo po 33 dnech  $34,2 \pm 1,5$  %. V porovnání s aerobní degradací měla anaerobní degradace PBSA 100 o 24% nižší účinnost a PBSA 30 o cca 53 % [19].

Závěrem lze tedy konstatovat, že obsah PBSA ve směsích s kukuřičným škrobem má podstatný vliv na mechanické vlastnosti těchto směsí a taktéž má velmi podstatný vliv na degradaci těchto směsí. Se zvyšujícím se obsahem PBSA ve směsích s kukuřičným škrobem dochází k poklesu intenzity hydrolytické a biologické degradace těchto směsí [19].

### 3 ABIOTICKÁ HYDROLYTICKÁ DEGRADACE POLYESTERŮ

Hydrolytická degradace patří do skupiny solvolytických reakcí. Pojmem solvolýza se rozumí rozkladná reakce, kdy částice rozpouštědla reagují s částicemi rozpuštěné látky (neutrální nukleofilní reakce s rozpouštědly). Dle druhu rozpouštědla rozlišujeme několik druhů solvolýz. Například při reakci s vodou nastává tzv. hydrolyza, při reakci s alkoholem nastává tzv. alkoholýza [29].

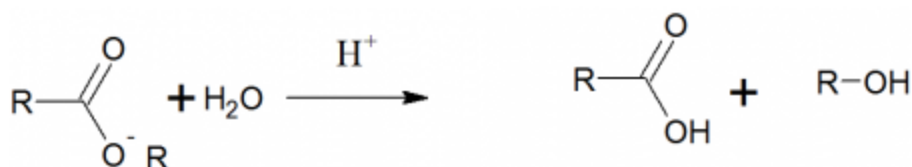
Abiotická hydrolyza probíhá bez účasti mikroorganismů a představuje náhodné štěpení řetězců polymerních látek, ke kterému dochází při reakci s vodou (proces probíhá ve vodném prostředí). Tím dochází k pozvolnému snižování molekulové hmotnosti těchto látek. V případě abiotické hydrolyzy polyesterů dochází k rozkladu výchozí látky (polymerní matrice) na látky s jednodušším chemickým složením, kterými jsou organické kyseliny a alkoholy. Při abiotické hydrolyze se pro potlačení růstu mikroorganismů používá nejčastěji azid sodný  $\text{NaN}_3$ .

Průběh abiotické hydrolyzy může být katalyzován dvojím způsobem:

- kyselá katalýza – štěpení koncových skupin polymerní látky v prostředí, kde je  $\text{pH} < 7$
- zásaditá katalýza – proces probíhá v prostředí, kde je  $\text{pH} > 7$

Ad a)

Ve vodném prostředí o kyselém  $\text{pH}$  dochází k adici (navázání) vodíkového protonu  $\text{H}^+$  na esterovou funkční skupinu. Vzniká tzv. „protonovaný ester“. Reakce je označována jako reversibilní (vratná) [22].

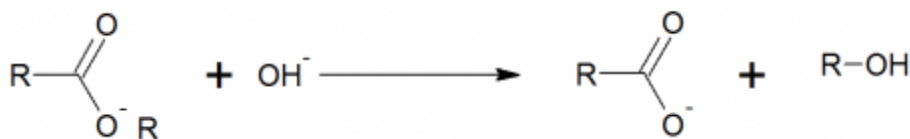


Obr. 7 Obecné znázornění rovnice kyselé hydrolyzy polyesteru [23]

Ad b)

Ve vodném prostředí, kde je  $\text{pH}$  zásadité, dochází k hydrolyze za pomoci reaktivních hydroxidových aniontů. Při této reakci taktéž vznikají karboxylové kyseliny a alkoholy, ovšem karboxylová kyselina již neobsahuje vodíkový proton  $\text{H}^+$ , je tzv. „deprotonovaná“.

Dochází k tzv. „zmýdelnění esterů“. Tato reakce je označována jako ireversibilní (nevratná) [22].



Obr. 8 Obecné znázornění rovnice zásadité hydrolyzy polyesteru [23]

### 3.1 Faktory ovlivňující abiotickou hydrolyzu polyesterů

a) *polarita polymerní látky* – nepolární polymerní látky odolávají poměrně dobře vodním roztokům (např. polyethylen, polypropylen). S rostoucí polaritou polymerní látky dochází ke zvyšování intenzity procesu hydrolytické degradace.

b) *krystalický podíl polymerní látky ve vzorku* – rostoucí krystalický podíl v polymerní látce zvyšuje korozní odolnost polymeru. Řetězce polymerní látky, které se vyskytují v amorfní části této látky, vykazují poměrně vysokou pohyblivost nad teplotou skelného přechodu  $T_g$ . Tím pádem podléhají hydrolytické degradaci snadněji. Amorfní struktura, která má izotakticky a atakticky uspořádané substituenty umožňuje snadnější průnik molekul vody do polymerní matrice [4].

c) *molekulová hmotnost polymerní látky a její distribuce* – obecně platí, že čím vyšší je molekulová hmotnost polymerní látky, tak tím obtížnější je její odbourání (např. hydrolytickou degradací nebo biodegradací) [4,25].

d) *rozměry vzorku polymerní látky* – vzorek polymerní matrice, který má poměrně malé rozměry (poměr objemu k povrchu vzorku, velikost a tvar vzorku) umožňuje snadnější difuzi následně vznikajících látek o nižší molekulové hmotnosti (oligomerů) do okolního prostředí [26].

e) *chemická struktura polymerní látky* – má velmi podstatný vliv na průběh hydrolytické degradace. Polymery, které obsahují ve své struktuře aromatické části, velmi obtížně podléhají tomuto procesu (např. polyestery typu PET nebo PBT), viz kapitola 1. 4. Alifatické polyestery typu PBS nebo PBSA podléhají procesu hydrolytické degradace výrazně snadněji, než polyestery aromatické [4,13,20].

f) *teplota, při které hydrolytická degradace probíhá* – u alifatických polyesterů (např. PBS, PBSA) a alifaticko-aromatických polyesterů (např. PBAT) dochází se zvyšující se teplotou

k vyššímu stupni hydrolytického rozkladu. Aromatické polyestery nehydrolyzují téměř vůbec ani při zvýšených teplotách (např. PBT) [7,8].

*g) pórovitost polymerní látky* – významný vliv na pórovitost a taktéž i velikost pórů má teplota, při které se polymerní látka zpracovává. Bylo experimentálně prokázáno, že u biologicky odbouratelných polyesterů (např. PLA) dochází se snižující se pórovitostí ke zvyšování rychlosti degradace. Dochází k omezení rychlosti difuze vznikajících nízkomolekulárních látek do okolního prostředí (tj. vody) [27].

*h) hydrofilita/hodrofobita vzorku polymerní látky a rychlost absorpce vody* – jedná se o rozpustnost polymerní látky a rychlost absorpce vody do této látky. Absorpce vody klesá tím intenzivněji, čím větší je rozdíl mezi parametrem rozpustnosti polymerní látky a vody [4,28].

## 3.2 Typy hydrolyz

Při hydrolytické degradaci se uplatňují kromě náhodného štěpení řetězců výchozí látky i další dva degradační mechanismy:

*a) homogenní, objemová eroze* – jedná se o proces rovnoměrného rozrušování polymerní látky v celém objemu této látky. Tento degradační proces nastává v případě, když je rychlost difuze vody do polymerní látky vyšší, než rychlost štěpení esterových vazeb polymerní látky.

*b) heterogenní, povrchová eroze* – jedná se o proces nerovnoměrného rozrušování povrchové struktury polymerní látky. Tento degradační proces nastává v případě, když je rychlost difuze vody do polymerní látky nižší, než rychlost štěpení esterových vazeb polymerní látky [30].

## 3.3 Abiotická hydrolyza vybraných polyesterů

### 3.3.1 Test abiotické hydrolytické degradace PBS

Chiharu Kanemura a kolektiv se v roce 2011 zabývali mechanickými vlastnostmi a chemickou strukturou biologicky rozložitelného PBS po jeho materiálním přepracování. Zkoumali chování termoplastického PBS. Test probíhal tak, že každý ze vzorků byl ponořen do vodného pufovaného prostředí, které bylo pomocí vodní lázně vytemperováno na požadovanou teplotu. Hydrolyza probíhala při teplotách 25 °C, 50 °C a 75 °C. Všechny tyto tři teploty se nacházejí pod teplotou krystalizace PBS, která činí 84 °C. Materiály byly

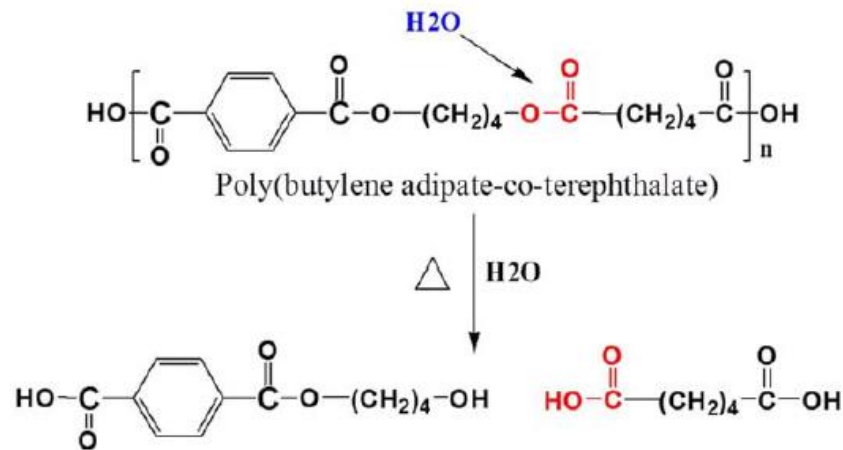
vakuově sušeny při 50 °C po dobu 24 hodin. Hydrolyza byla prováděna v časovém intervalu 0 až 1 500 hodin. Odběry vzorků PBS byly prováděny v intervalech 0 h, 100 h, 500 h, 1 000 h a 1 500.

Chemická degradace vzorků PBS byla v tomto případě sledována jako závislost změny molekulové hmotnosti vzorků PBS na době expozice. Změny molekulové hmotnosti byly sledovány na základě GPC. Při teplotě 25 °C byl zaznamenán jen velmi nepatrný pokles molekulové hmotnosti PBS, který nastal po 200 hodinách hydrolyzy. Po 200 hodinách se již molekulová hmotnost PBS téměř neměnila a zůstala v podstatě konstantní až do konce experimentu (1 500 hodin). U vzorků, které hydrolyzovaly při teplotě 50 °C, byl pozorován výrazný pokles  $M_w$  po 500 hodinách od započetí hydrolyzy o  $1/3 M_w$ . Na konci experimentu (1 500 hodin) byl pozorován pokles  $M_w$  o cca  $2/3 M_w$ . U vzorků, které hydrolyzovaly při teplotě 75 °C, byl zaznamenán první výrazný pokles  $M_w$  po 250 hodinách od započetí hydrolyzy (pokles cca o  $2/3 M_w$ ). Po 1 000 hodinách od započetí experimentu klesla hodnota  $M_w$  na minimální hodnotu (pokles cca o 85 %  $M_w$ ). Po 1 500 hodinách již nebyl zaznamenán žádný pokles  $M_w$ .

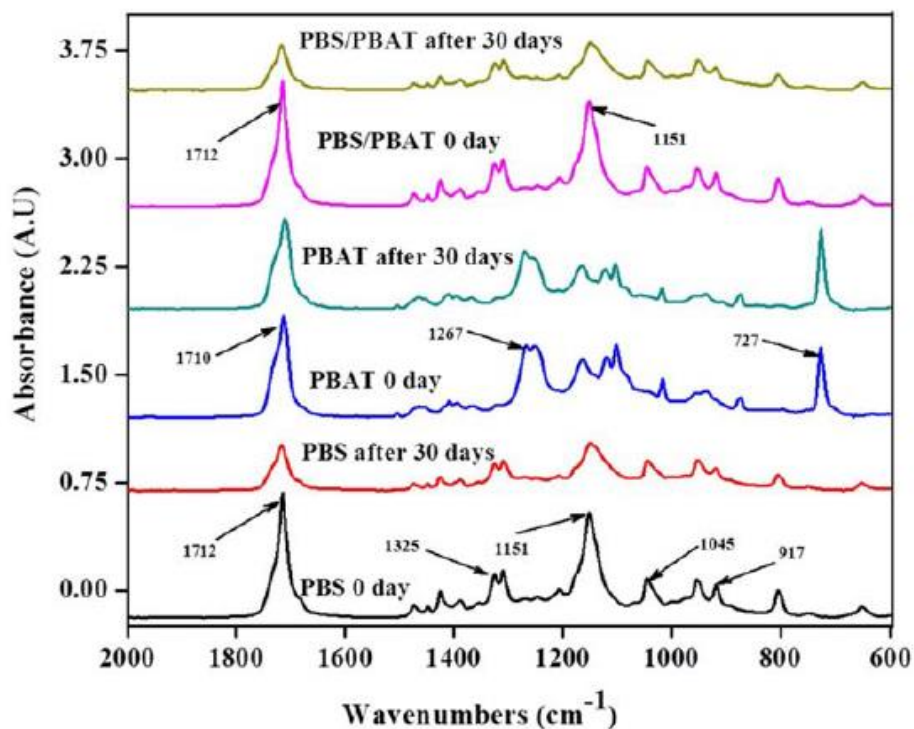
Dále byla provedena analýza FT-IR pevných vzorků po hydrolyze. Tato analýza byla provedena dvojím způsobem, a to měřením transmittance a optických hustot vzorků. V prvním případě byla provedena měření pro vzorky v časových intervalech 25 h, 50 h, 100 h, 250 h, 500 h, 1000 h a 1 500 h. Po 25 hodinách došlo k prvnímu poklesu transmittance. Poté transmittance postupně klesala až po časový interval 1 500 hodin. V druhém případě došlo k tomu, že zhruba po 100 hodinách hydrolyzy došlo k poklesu optické hustoty vzorků PBS na polovinu původní hodnoty. Po 500 hodinách již klesla hodnota optické hustoty cca na osminu původní hodnoty. Po 1 000 a 1 500 hodinách se hodnota optické hustoty již blížila k nule. Se zvyšující se teplotou a dobou expozice vzorků docházelo ke snižování jejich molekulových hmotností. Analýza FT-IR potvrdila, že s rostoucí teplotou a dobou expozice vzorků docházelo k rozrušování jejich chemické struktury, což se projevilo poklesem transmittancí a optických hustot vzorků [13].

### 3.3.2 Hydrolytické degradace PBS, PBAT a směsi PBS/PBAT

Rajendran Muthuraj a kolektiv prováděli v roce 2015 testování trvanlivosti vzorků PBS, PBAT a směsi PBS/PBAT metodou abiotické hydrolytické degradace. Tato degradace byla prováděna po dobu 30 dnů, a to při teplotě 50 °C a relativní vlhkosti 90 %.



Obr. 9 Hydrolytická reakce PBAT [14]



Obr. 10 FT-IR spektra vzorků PBS, PBAT a směsi PBS/PBAT před a po 30 dnech expozice při teplotě 50°C a relativní vlhkosti 90 % [14]

FT-IR spektra byla měřena v rozmezí vlnočtu 4 000 – 400 cm<sup>-1</sup> s rozlišením 4 cm<sup>-1</sup>. Byl proveden výpočet průměru z celkem 36 měření.

U vzorku PBS byl po 30 dnech hydrolyzy pozorován výrazný pokles intenzity absorbance u funkční skupiny  $-C-O-C-$  ( $1\ 151\ \text{cm}^{-1}$ ) a skupiny  $C=O$  ( $1\ 712\ \text{cm}^{-1}$ ). Tento pokles nastal v důsledku snížení molekulové hmotnosti a v důsledku narušení chemické struktury PBS vlivem zvýšené teploty a vlhkosti, při které hydrolyza probíhala. Po 30 dnech hydrolyzy PBAT nebyly pozorovány nijak výrazné změny ve FT-IR spektrech tohoto polyesteru. Oproti tomu proměření FT-IR spekter po 30 dnech u směsi PBS/PBAT vykazovalo poměrně výrazný pokles absorbancí u všech detekovaných funkčních skupin. Tento poznatek lze přisuzovat tomu faktu, že při hydrolyze PBS vznikají produkty, které urychlují degradaci PBAT v této směsi.

Analýza DSC byla prováděna za pomoci přístroje TA-Q200 pod průtokem dusíku  $50\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Rychlost zahřívání činila  $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a rychlost chlazení byla  $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Výsledky analýzy DSC jsou uvedeny v tabulce 1, uvedené níže.

Tab. 2 Výsledné hodnoty analýzy DSC u vzorků PBS, PBAT a směsi PBS/PBAT před a po expozici [14]

Typ vzorku [ - ]	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J/g}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\chi$ (%)	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )
PBS před expozicí	115,2	68,26	91,98	61,88	-16,72
PBS po expozici	114,8	84,41	77,15	76,52	-14,24
PBAT před expozicí	117,11	9,29	81,11	8,14	-20,27
PBAT po expozici	114,30	16,51	96,50	14,48	-25,00
PBS/PBAT před expozicí	114,97	41,04	93,91	62,01	-19,04
PBS/PBAT po expozici	114,39	43,44	71,32	65,63	-20,71

Po 30 dnech expozice došlo u vzorku PBAT k poklesu teploty tání  $T_m$ . Tento jev byl odůvodněn tím, že došlo ke snížení tloušťky lamel vzorku. U vzorku PBS a směsi PBS/PBAT nebyly po 30 dnech expozice pozorovány téměř žádné změny v hodnotách teplot tání obou vzorků. Dále bylo pomocí DSC zjištěno, že u všech tří vzorků došlo po 30 dnech expozice ke zvýšení hodnoty změny entalpie tání. Tento jev byl přisouzen faktu, že během expozice došlo k degradaci především v amorfních částech polymerů. Dále byl u PBS a PBS/PBAT po 30 dnech expozice pozorován pokles teploty krystalizace. K tomuto

jevu došlo v důsledku vzniku nízkomolekulárních řetězců, které vznikají při hydrolyze a zpomalují proces krystalizace [14]. Naopak u PBAT došlo po 30 dnech expozice ke zvýšení teploty krystalizace, ke které došlo pravděpodobně vlivem nukleačního efektu oligomerů PBAT [15].

Dále byly u výše uvedených vzorků PBS, PBAT a směsi PBS/PBAT sledovány změny molekulových hmotností v závislosti na době expozice. U všech tří vzorků byl sledován pokles dynamické viskozity. Pokles molekulových hmotností vzorků následoval v tomto pořadí: PBS/PBAT>PBAT>PBS.

Závěrem lze tedy konstatovat, že výše uvedené biologicky odbouratelné polyestery (PBS, PBAT a směs PBS/PBAT) lze poměrně snadno podrobit hydrolytické degradaci za zvýšené teploty (50 °C) a vlhkosti (90 %) [14].



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité přístroje a pomůcky

- a) Plynový chromatograf GC Agilent 7890A (TCD detektor, kolona Porapak Q, nosný plyn helium), výrobce Agilent Technologies, USA
- b) Injekční stříkačka Hamilton 100, Hamilton, Švýcarsko
- c) Analyzátor uhlíku Shimadzu TOC – 5000A, výrobce Shimadzu Corp., Rakousko
- d) Diferenční skenovací kalorimetr značky Mettler Toledo DSC 1
- e) Vodní lázeň WNB, výrobce Gerber Instruments, Švýcarsko
- f) pH metr ionoLab pH735, výrobce WTW, Německo
- g) Inkubační lahve o objemu 250 ml
- h) Inkubační lahve o objemu 100 ml
- i) Analytické váhy značky KERN ABJ 220-4NM
- j) Laboratorní předvážky značky KERN EW
- k) Topné hnízdo Heidolph MR-Hei-End, výrobce Heidolph Instruments Canada, Kanada
- l) Vodní lázně (celkem 2) značky GFL 1092
- m) Laboratorní sušárna UM200, výrobce Memmert, Německo
- n) Centrifuga Rotanta 460R, výrobce Hettich, Německo
- o) Přístroj THERMO SCIENTIFIC pro analýzu ATR-FTIR, značky NICOLET iS10 s diamantovým nástavcem značky SMART iTR
- p) OHAUS MB25 Analyzátor vlhkosti
- q) Kalibrační plyn 0,08 % oxidu uhličitého, 4% metanu, výrobce Linde
- r) Lednice a mrazák značky SAMSUNG CALEX Symphony 260, pro uchování odebraných kapalných a pevných vzorků

## 4.2 Použité chemikálie

### 4.2.1 Příprava biomédia

Celkový objem biomédia činil 4 litry, resp. 2 lahve o objemu biomédia 2 litry v každé lahvi. Jednotlivé chemikálie, které byly použity na přípravu biomédia a jejich navážky:

- a)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – bezvodý dihydrogenfosforečnan draselný = 0,54 g
- b)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného = 2,24 g
- c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – chlorid amonný = 1,06 g
- d)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – dihydrát chloridu vápenatého = 0,15 g
- e)  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – hexahydrát chloridu hořečnatého = 0,20 g
- f)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – tetrahydrát chloridu železnatého = 0,026 g
- g)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – nanohydrát sulfidu sodného = 0,065 g
- h) Zásobní roztok stopových prvků = 2 ml

Všechny výše uvedené chemikálie byly rozpuštěny v malém množství destilované vody a následně naředěny na výsledný objem 2 000 ml. Biomédium bylo před smícháním s inokulem (kalem) zbaveno kyslíku probubláním dusíkem po dobu 20 minut. Následně bylo pH biomédia upraveno na hodnotu 7,18. Při přípravě biomédia byl dodržen pracovní postup v souladu s normou ČSN EN ISO 11743 – Jakost vod – Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace – Metoda stanovení produkce bioplynu [31].

### 4.2.2 Příprava biologického materiálu (inokula)

Jako inokulum k testování biologického rozkladu polymerních materiálů v anaerobních mezofilních a termofilních podmínkách byl použit vyhnílý kal z anaerobní stabilizace kalu z Čistírny odpadních vod Zlín – Malenovice.

Mezofilní anaerobní kal byl zbaven hrubých nečistot cezením přes síto. Takto přecezený kal byl 20 minut probubláván dusíkem, aby se vytěsnil kyslík, který se zde mohl objevit během zpracování kalu. Následně byly u kalu stanoveny jeho základní parametry, kterými byly sušina kalu, pH a ORP. Takto připravený kal byl uložen do termostatu při teplotě 37 °C.

Při testování biodegradace za termofilních anaerobních podmínek bylo použito mezofilního anaerobního kalu, který byl do termofilních podmínek převeden skokem. Převedení kalu do termofilních podmínek bylo provedeno uložením tohoto kalu do termostatu při teplotě 58 °C.

*Tab. 3 Naměřené parametry anaerobního mezofilního kalu použitého pro proces anaerobní biodegradace*

Typ vzorku [ - ]	ORP [ mV ]	pH [ 1 ]	Sušina [ g.l <sup>-1</sup> ]
Anaerobní mezofilní kal	-223,7	7,43	22

#### 4.2.3 Příprava 0,05 M fosfátového pufru

Pufir byl použit jako prostředí pro abiotickou hydrolyzu vybraných typů vzorků polyesterů. Navážka 34,025 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> byla rozpuštěna v destilované vodě a poté doplněna touto vodou na objem 5 litrů. Pufir byl následně zneutralizován pomocí 10M NaOH na hodnotu pH = 7,02. Po zneutralizování bylo do pufru přidáno 10 g NaN<sub>3</sub> pro potlačení růstu mikroorganismů. Z takto připraveného pufru bylo do každé lahve se vzorkem na hydrolyzu odměřeno 100 ml.

#### 4.2.4 Příprava folií PBS, PBSA, PBAT a PBT

*Tab. 4 Jednotlivé teploty tání a teploty při lisování folií PBS, PBSA, PBAT a PBT*

Typ vzorku [ - ]	$\tau_{\text{lisování folií [ min ]}$	$T_{\text{tání vzorku [ °C ]}$	$T_{\text{při lisování folií [ °C ]}$
PBS	10	115	150
PBSA		90	120
PBAT		117	150
PBT		225	250

Zvolené teploty, při kterých probíhala lisování jednotlivých polymerů, byly zvoleny tak, aby byly o cca 30 °C vyšší než teploty tání jednotlivých polymerů. Teploty tání byly zjištěny z literatury (viz kapitola 1. Biodegradabilní polyestery). Tloušťka všech vyrobených polyesterových folií byla 140  $\mu\text{m}$ .

### **4.3 Stanovení vlastností vzorku kalu**

#### **4.3.1 Stanovení oxidačně-redukčního potenciálu anaerobního kalu - ORP**

Toto stanovení probíhalo před zahájením experimentu anaerobní biodegradace a po jeho ukončení. Měření ORP bylo provedeno pomocí pH metru značky IonoLab pH 735, WTW. Jako elektroda byla v tomto případě použita kombinovaná platino-argentschloridová elektroda.

#### **4.3.2 Stanovení pH anaerobního kalu**

Měření pH tak jako měření ORP bylo provedeno před zahájením experimentu anaerobní biodegradace a po jeho ukončení. Bylo zde opět použito přístroje IonoLab pH 735, výrobcem WTW v Německu. Jako elektroda zde byla použita kombinovaná elektroda.

#### **4.3.3 Stanovení sušiny anaerobního kalu**

Pro stanovení tohoto parametru bylo odebráno 5 ml anaerobního kalu, který byl předem zhomogenizován na elektromagnetickém míchadle jeho intenzivním mícháním. Poté bylo odebraných 5 ml kalu nadávkováno do přístroje na stanovení sušiny značky OHAUS MB25. Stanovení sušiny trvalo cca 20 minut. Po skončení analýzy byly odečteny parametry kalu (vlhkost, sušiny, hmotnost před a po vysušení).

### **4.4 Stanovení anaerobní biodegradace PBSA v mezofilním a termofilním prostředí**

Pro toto stanovení bylo použito inokulum, které bylo následně smícháno s biomédiem. U takto připraveného inokula s biomédiem byla stanovena sušina kalu  $4 \text{ g.l}^{-1}$ . Před smícháním inokula s biomédiem a jeho nadávkováním do inkubačních lahví byl kal centrifugován po dobu 15 minut při  $4\,600 \text{ otáček.min}^{-1}$ . Poté byl tento kal smíchán s biomédiem a nadávkován do každé z inkubačních lahví o objemu 250 ml a opatřených septem. Po nadávkování inokula do inkubačních lahví bylo provedeno probublání inertním plynem (dusíkem) po dobu 20 minut (vytěsnění kyslíku z lahví). Po vytěsnění kyslíku z lahví dusíkem se do lahví nadávkovali navážky organických substrátů, kterými byly semi-krystalická celulóza a PBSA.

Při stanovení mezofilní anaerobní biodegradace bylo použito celkem 9 lahví. První 3 lahve obsahovaly pouze 100 ml kalu předem smíchaného s biomédiem (100 ml inokula s biomédiem v každé lahvi, tzv. slepý pokus). Další 3 lahve obsahovaly 100 mg celulózy a

100 ml kalu s biomédiem v každé lahvi, a poslední 3 lahve obsahovaly vzorek PBSA o navážce 100 mg a 100 ml kalu s biomédiem v každé lahvi. Při stanovení termofilní anaerobní biodegradace, resp. přípravě inkubačních lahví bylo postupováno naprosto stejně jako u biodegradace mezofilní. Po uzavření inkubačních lahví byly tyto lahve umístěny do termostatů, kde probíhala jejich inkubace. V termostatu, kde probíhala inkubace za mezofilních podmínek 37 °C, bylo prováděno automatické míchání při rychlosti 38 otáček za minutu. Při podmínkách termofilních 58 °C bylo prováděno automatické míchání při rychlosti 50 otáček za minutu.

Dále bylo připraveno 6 inkubačních lahví na testy DSC, ATR-FTIR atd. pro mezofilní podmínky. Jednalo se o inkubační lahve bez septa o objemu 100 ml, kde v každé lahvi bylo obsaženo 50 ml kalu předem smíchaného s biomédiem a 50 mg vzorku PBSA. Totéž bylo provedeno i pro termofilní podmínky. Postup byl zcela stejný jako při přípravě mezofilních podmínek, avšak s tím rozdílem, že inkubačních lahví na testy bylo celkem 8 (taktéž o objemu 100 ml). V obou případech (mezofilní i termofilní podmínky) bylo provedeno před nadávkováním vzorků PBSA do lahví vytěsnění kyslíku inertním plynem (dusíkem) po dobu 20 minut. Poté se lahve uzavřely a umístily do termostatu, kde probíhala jejich inkubace a následné odběry v daných termínech.

Proces anaerobní mezofilní a termofilní biodegradace byl prováděn po dobu 131 dnů od započetí experimentu, kdy v daných časových intervalech byl odebírán vzorek bioplynu, který při tomto procesu vznikal. Vzorky bioplynu byly odebírány za pomoci injekční stříkačky (dávkovače) značky Hamilton opatřené uzavíracím kohoutem. Při každém odběru bylo odebráno 100  $\mu$ l vzorku bioplynu. Před samotným odběrem bioplynu bylo provedeno ruční zamíchání systému po dobu několika sekund v důvodu homogenizace systému. Objem vzorku byl poté nadávkován do kolony plynového chromatografu značky Agilent GC 7890A a byla provedena chromatografická analýza.

Vyhodnocení procesu anaerobní biodegradace pomocí plynové chromatografie

Jedná se o vyhodnocení stupně mineralizace z hlediska produkce methanu a oxidu uhličitého (bioplynu) v plynné fázi. Postupná produkce vznikajícího bioplynu byla sledována pomocí programu ChemStation. 100  $\mu$ l odebraného vzorku bioplynu bylo odebráno skrze septum inkubační lahve pomocí injekční stříkačky Hamilton a uzavřeno kohoutem z důvodu úniku bioplynu z dávkovače. Vzorek odebraný z inkubační lahve byl nastříknut skrze septum plynového chromatografu do injektoru, který měl teplotu 200 °C. Vzorek byl poté unášen kolonou značky PORAPAQ Q o délce 1,828 m. Tato kolona byla umístěna v termostatu, který byl vytemperován na teplotu 50 °C. V určitých fázích kolony docházelo k sorpci plynných složek vzorku na stacionární fázi, a to na základě různé intenzity interakce vzorku se stacionární fází. Jednotlivé složky vzorku byly po jejich výstupu z kolony detekovány pomocí tepelně-vodivostního detektoru (TCD), čili katarometru při teplotě 250 °C.

Tepelně-vodivostní detektor funguje na principu měření tepelné vodivosti. Princip měření spočívá v tom, že analyzovaný vzorek plynu prochází spolu s nosným plynem měřicí celou, která je vybavena žhavicím kovovým vláknem. TCD detektor dále obsahuje referenční celou, která obsahuje taktéž žhavicí vlákno, avšak touto celou proudí čistý nosný plyn bez analyzovaného vzorku. Při průchodu analyzovaného vzorku plynu celou dochází ke změně teploty žhavicího vlákna. Jestliže je tepelná vodivost analyzovaného vzorku plynu vyšší, než tepelná vodivost referenčního plynu, tak dojde ke snížení teploty žhavicího vlákna a naopak. Tato změna teploty způsobí změnu elektrického odporu. Změna elektrického odporu je přímo úměrná množství stanovované látky ve vzorku [32,33].

Kalibrační standard byl tvořen 4 % CH<sub>4</sub> a 0,8 % CO<sub>2</sub>. Měření kalibračního standardu probíhalo tak, že Tedlarův vak se napustil tímto plynem přímo z tlakové lahve, opět vypustil a znovu napustil a poté se odebralo dávkovačem Hamilton opatřeného kohoutem 100  $\mu$ l pro analýzu.

Stupeň mineralizace, resp. biodegradace celulózy a PBSA za mezofilních a termofilních podmínek byl vypočítán podle rovnic uvedených v kapitole 4.6.

#### 4.4.1 Stanovení rozpuštěného uhlíku v kapalně fázi po anaerobní biodegradaci

Po ukončení procesu anaerobní biodegradace byl každý kal v každé inkubační lahvi odstředován po dobu 30 minut při frekvenci otáček 4600 otáček.min<sup>-1</sup>. Vzorek o objemu 10 ml byl po odstředění, přefiltrování, vhodném naředění a promíchání nadávkován do plastových vzorkovnic opatřených uzávěrem. Z těchto vzorkovnic bylo následně nadávkováno do skleněných vialek určených pro analýzu TOC na přístroji Shimadzu 5000A 6 ml vzorku. Princip analýzy spočíval v tom, že kapalně vzorek byl za pomoci dávkovače nastříknut do reaktoru o teplotě 680°C opatřeným platinovým katalyzátorem. Na tomto platinovém katalyzátoru se veškerý organický a anorganický uhlík zoxidoval na CO<sub>2</sub>. Vzniklý CO<sub>2</sub> byl následně unášen proudem kyslíku do infračerveného detektoru. V detektoru následně došlo k absorpci infračerveného záření o dané vlnové délce. Tato odezva byla registrována jako pík. Výška vznikajícího píku byla přímo úměrná koncentraci TC (celkového uhlíku) ve vzorku. Při stanovení IC (anorganického uhlíku) docházelo k tomu, že tentýž vzorek určený pro analýzu byl v proudu kyslíku nastříknut do kyseliny fosforečné. Následně došlo k tomu, že se vytěsnil CO<sub>2</sub>. TOC (celkový organický uhlík) se určil z rozdílu TC a IC.

#### 4.4.2 Provedení analýzy DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie) po anaerobní biodegradaci a abiotické hydrolyze

Analýza DSC byla provedena za pomoci diferenčního skenovacího kalorimetru značky Mettler Toledo DSC 1. Diferenciální skenovací kalorimetrie umožňuje sledovat teplotní chování vzorků při jejich postupném zahřívání a ochlazování. Výsledná křivka DSC charakterizuje závislost tepelného toku polymeru na době analýzy DSC. Během analýzy vzorků dochází v závislosti na stupni jejich degradace ke změnám krystalinity, změnám jejich teploty tání, teploty krystalizace a teploty skelného přechodu.

Analýza DSC byla provedena následujícím způsobem. Navážka 7 mg vzorku po degradaci byla vložena do aluminiové pánvičky a následně byla zahřáta pomoci topného hnízda na teplotu o 5 °C vyšší, než je teplota tání. Následně byla navážka umístěna do exsikátoru, kde po dobu pár minut ochladla na laboratorní teplotu. Po ochladnutí vzorku byl tento vzorek vložen do přístroje na analýzu DSC. Měření probíhalo oproti referenční pánvičce, která byla prázdná a předem zvažena. Samotná analýza probíhala tak, že nejprve došlo k zahřátí vzorku z teploty 25 °C na teplotu 170 °C, a to rychlostí ohřevu 20 °C.min<sup>-1</sup>. Následně došlo k postupnému zchlazení vzorku z teploty 170 °C na teplotu -10 °C. Tento



proces probíhal taktéž rychlostí  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Celková doba analýzy DSC vzorků PBSA po anaerobní biodegradaci činila 16 minut a 36 sekund. Doba analýzy vzorků PBS, PBSA a PBAT po hydrolyze trvala 16 minut a 36 sekund. U analýzy vzorků PBT po hydrolyze trvala analýza 24 minut a 30 sekund. Délka procesu zahřívání vzorku byla nastavena v závislosti na jeho hodnotě teploty tání. S rostoucí hodnotou teploty tání vzorku se doba zahřívání prodlužovala. Zjištěné hodnoty stupňů krystalinity, teplot tání a teplot krystalizací vzorků po anaerobní biodegradaci jsou uvedeny v tabulce 9. Výsledky analýzy PBS, PBSA, PBAT a PBT po hydrolyze viz bakalářská práce kolegy Ondřeje Vašulky.

#### **4.4.3 Sledování hmotnostního úbytku vzorků po anaerobní biodegradaci a abiotické hydrolyze**

Toto stanovení bylo provedeno tak, že se porovnála hmotnost navážky folie daného polyesteru před expozicí a po expozici. Odebírané vzorky folií polyesterů byly odebírány současně s kapalnou fází v časových intervalech uvedených v kapitole 4.5. Odebrané folie polyesterů byly ihned po jejich odběru vloženy do exsikátoru (na Petriho miskách), kde proběhlo jejich vysušení po dobu několika desítek minut. Po jejich vysušení byly tyto odebrané folie zváženy na analytických vahách, a to s přesností na čtyři desetinná místa. Poté byly folie vloženy do polyethylenových sáčků a uloženy do lednice, kde došlo k jejich uchování při teplotě  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Z rozdílu hmotnosti folie před a po expozici byl následně vypočítán jeho procentuální hmotnostní úbytek (vztah pro výpočet hmotnostního úbytku je uveden v kapitole 4.6.6 níže).

#### **4.4.4 Provedení analýzy ATR-FTIR vzorků po anaerobní biodegradaci a abiotické hydrolyze**

Analýza ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance) byla provedena pomocí programu OMNIC a její princip spočívá v zeslabení celkové odrazivosti paprsků infračerveného záření s Fourierovou transformací, které prochází přes měřený vzorek, v našem případě polyesterové folie. Před samotným měřením byly všechny vzorky sušeny v sušárně při teplotě  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 20 minut. Analýza probíhala tak, že pevný vzorek folie po hydrolyze byl vložen pod diamantový nástavec do proudu infračervených paprsků. Poté byl tento nástavec přitlačen k folii tak, aby ji co nejvíce upevnil. Následně byla spuštěna analýza ATR-FTIR oproti pozadí, kterým byl vzduch. Měření bylo prováděno v rozsahu vlnočtu od  $500\text{ cm}^{-1}$  do  $3\,500\text{ cm}^{-1}$ . Výsledkem této analýzy bylo vzniklé infračervené spektrum, v němž byla zobrazena závislost absorpance daných funkčních skupin vzorků na jejich

vlnočtu. Každému vzniklému pásu, který byl po analýze zobrazen v tomto spektru, odpovídal jistý rozsah vlnočtu, který byl pro tento pás charakteristický. V závislosti na změnách absorbancí daných funkčních skupin (jejich pokles či nárůst) bylo možné usoudit vzniklé změny v chemických strukturách vzorků, ke kterým docházelo během procesu anaerobní biodegradaci a abiotické hydrolyzy.

#### 4.5 Stanovení abiotické hydrolyzy

Pro provedení abiotické hydrolyzy polyesterů byly použity polyesteru typu PBS, PBSA, PBAT a PBT, kde vzorky PBT sloužily jako referenční vzorky. U vzorků PBT se nepředpokládá hydrolytický rozklad, vzhledem k jeho chemické struktuře. Jedná se o aromatický polyester, který má obdobnou chemickou strukturu jako PET čili je téměř hydrolytický a biologicky neodbouratelný [7,8].

Příprava folií polyesterů probíhala při podmínkách uvedených v tabulce 5. Samotný experiment probíhal tak, že 100 mg folie bylo vloženo do inkubační lahve o objemu 250 ml, do které bylo předem nadávkováno 100 ml 50 mM fosforečnanového pufru (příprava pufru viz kapitola 4. 2. 3). Poté se lahev s folií a pufrem uzavřela a umístila na třepačku, kde probíhala inkubace za dané teploty a stálého míchání. Abiotická hydrolyza 4 výše uvedených vzorků polyesterů probíhala při teplotách 37 °C, 58 °C a 70 °C. Odběry vzorků folií a filtrátů pufru po hydrolyze byly odebírány v termínech 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 a 131 dnů od započetí experimentu. Při každém odběrovém termínu se odebrala inkubační lahev ze třepačky, nechala vychladnout na laboratorní teplotu a její obsah se po ručním zamíchání přefiltroval. Pevná fáze (folie) byla následně odebrána, vysušena v exsikátoru a zvážena na analytických vahách. Poté následovalo její vložení do polyethylenového sáčku a umístění do lednice. Snížená teplota v lednici, která činila 5°C zabraňovala nežádoucímu možnému rozkladu odebraných vzorků folií a zajistila jejich uchování.

#### 4.5.1 Analýza TOC ve filtrátu pufu po hydrolyze

Kapalná fáze (filtrát pufu) byla po hydrolyze odebírána do plastových vzorkovnic, a to dvakrát až třikrát vedle sebe pro každou inkubační lahev. Do každé ze vzorkovnic bylo odebíráno 10 – 12 ml filtrátu pufu k analýze TOC na přístroji Shimadzu 5000A. Po odebrání filtrátů do vzorkovnic se tyto filtráty vložily do mrazáku, kde došlo k jejich zamrazení a tím k jejich uchování. Před samotnou analýzou TOC byly vzorky filtrátů vyjmuty z mrazáku, rozmrazeny a po promíchání následně nadávkovány do vialek určených pro analýzu TOC. S ohledem na teplotu, při které hydrolyza probíhala a dobu expozice vzorků byly pro analýzu TOC zvoleny vhodná ředění odebraných vzorků. Pro teplotu 37 °C bylo zvoleno ředění 1:1, pro teplotu 58 °C 1:2 a pro teplotu 70 °C 1:5. Celkový objem vzorku pro analýzu TOC činil v každé vialce 6 ml. Princip analýzy TOC na tomto přístroji je uveden výše v kapitole 4.4.1. Analýza TOC nám umožňuje identifikaci a kvantifikaci celkového organického uhlíku, který vzniká při hydrolyze vzorků. V podstatě dochází ke štěpení řetězců makromolekul polyesterů, kdy následně vznikají produkty o nižší molekulové hmotnosti (oligomery, popř. monomery), které přechází do kapalné fáze, ve které se následně rozpouští. Jedná se o nízkomolekulární produkty, kterými jsou v našem případě butan - 1,4 - diol, kyselina jantarová (sukcinát), kyselina tereftalová a kyselina adipová.

Za pomoci hodnoty TOC, kterou nám kvantifikoval přístroj Shimadzu 5000A a hodnoty navážky jednotlivých vzorků se následně vypočítal stupeň hydrolyzy polyesterů uvedený v procentech (viz kapitola 4.6.7).

## 4.6 Jednotlivé metody vyhodnocení procesu anaerobní biodegradace a abiotické hydrolýzy

### 4.6.1 Stanovení sušiny anaerobního kalu

Obsah sušiny v anaerobním mezofilním kalu byl vypočítán na základě následujícího vztahu:

$$NL_{105} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (3)$$

$NL_{105}$  = hmotnostní koncentrace nerozpuštěných látek [ g.l<sup>-1</sup> ]

V = objem anaerobního kalu použitého ke stanovení [ l ]

$m_1$  = hmotnost čistého prázdného filtru [ g ]

$m_2$  = hmotnost vysušeného filtru při teplotě 105°C s nerozpuštěnými látkami [ g ]

### 4.6.2 Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě oxidu uhličitého

$$mC_{CO_2} = 1,4447 * \frac{p_a * V_g}{T * 1000} * w_{CO_2} * \frac{S_{vz} * V_{st}}{S_{st} * V_{vz}} * 1000 \quad (4)$$

$mC_{CO_2}$  = hmotnostní množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CO<sub>2</sub> [ mg ]

$p_a$  = atmosférický tlak v daný den měření [ kPa ]

$V_g$  = plynný objem lahve [ ml ]

$w_{CO_2}$  = zastoupení CO<sub>2</sub> v kalibračním plynu [ % ]

$S_{vz}$  = signál detektoru pro vzorek [  $\mu V * S$  ]

$V_{st}$  = dávkovaný objem plynné fáze standardu [  $\mu l$  ]

$S_{st}$  = signál detektoru pro standard [  $\mu V * S$  ]

$V_{vz}$  = dávkovaný objem plynné fáze vzorku [  $\mu l$  ]

T = termodynamická teplota v daný den měření [ K ]

#### 4.6.3 Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě metanu

$$mC_{CH_4} = 1,4447 * \frac{p_a * V_g}{T * 1000} * w_{CH_4} * \frac{S_{vz} * V_{st}}{S_{st} * V_{vz}} * 1000 \quad (5)$$

$mC_{CH_4}$  = hmotnostní množství vyprodukovaného uhlíku ve formě  $CH_4$  [ mg ]

$p_a$  = atmosférický tlak v daný den měření [ kPa ]

$V_g$  = plynný objem lahve [ ml ]

$w_{CH_4}$  = zastoupení  $CH_4$  v kalibračním plynu [ % ]

$S_{vz}$  = signál detektoru pro vzorek [  $\mu V * S$  ]

$V_{st}$  = dávkovaný objem plynné fáze standardu [  $\mu l$  ]

$S_{st}$  = signál detektoru pro standard [  $\mu V * S$  ]

$V_{vz}$  = dávkovaný objem plynné fáze vzorku [  $\mu l$  ]

$T$  = termodynamická teplota v daný den měření [ K ]

#### 4.6.4 Procentuální odstranění substrátu z hlediska produkce $CO_2$ a $CH_4$ v plynné fázi ( $D_g$ )

$$D_g = \frac{m_{CO_2} + m_{CH_4}}{T_C} * 100 \quad (6)$$

$D_g$  = procentuální odstranění substrátu z hlediska produkce  $CO_2$  a  $CH_4$  v plynné fázi [ % ]

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

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

$T_C$  = obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu [ mg ]

#### 4.6.5 Celkové procentuální odstranění substrátu z hlediska produkce $CO_2$ a $CH_4$ v plynné fázi se započítaným množstvím $CO_2$ rozpuštěného v kapalně fázi ( $D_T$ )

$$D_T = D_g + \frac{m_{CIC}}{T_C} * 100 \quad (7)$$

$D_T$  = celkové procentuální odstranění substrátu z hlediska produkce  $CO_2$  a  $CH_4$  v plynné fázi [ % ]

$m_{CIC}$  = množství  $CO_2$  rozpuštěného v kapalně fázi (tj. 100 ml) [ mg ]

$T_C$  = obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu [ mg ]

#### 4.6.6 Procentuální odstranění substrátu po anaerobní biodegradaci na základě hmotnostního úbytku a hmotnostní úbytek vzorků po hydrolýze

$$\Delta m = \frac{m_{\text{počáteční}} - m_{\text{konečná}}}{m_{\text{počáteční}}} * 100 \quad (8)$$

$\Delta m$  = hmotnostní úbytek vzorku [ % ]

$m_{\text{počáteční}}$  = hmotnost vzorku před expozicí [ g ]

$m_{\text{konečná}}$  = hmotnost vzorku po expozici [ g ]

#### 4.6.7 Výpočet stupně hydrolýzy vzorků polyesterů (analýza TOC rozpuštěného v kapalně fázi po hydrolýze)

$$H = \frac{C_{\text{TOC}} * V_l}{m * w_c} * 100 \quad (9)$$

H = hydrolytický stupeň [ % ]

$C_{\text{TOC}}$  = koncentrace celkového organického uhlíku obsaženého v kapalně fázi po hydrolýze [  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  ]

m = hmotnost vzorku polyesteru použitého při hydrolýze [ mg ]

$w_c$  = obsah uhlíku v testované polyesterové folii [ % ]

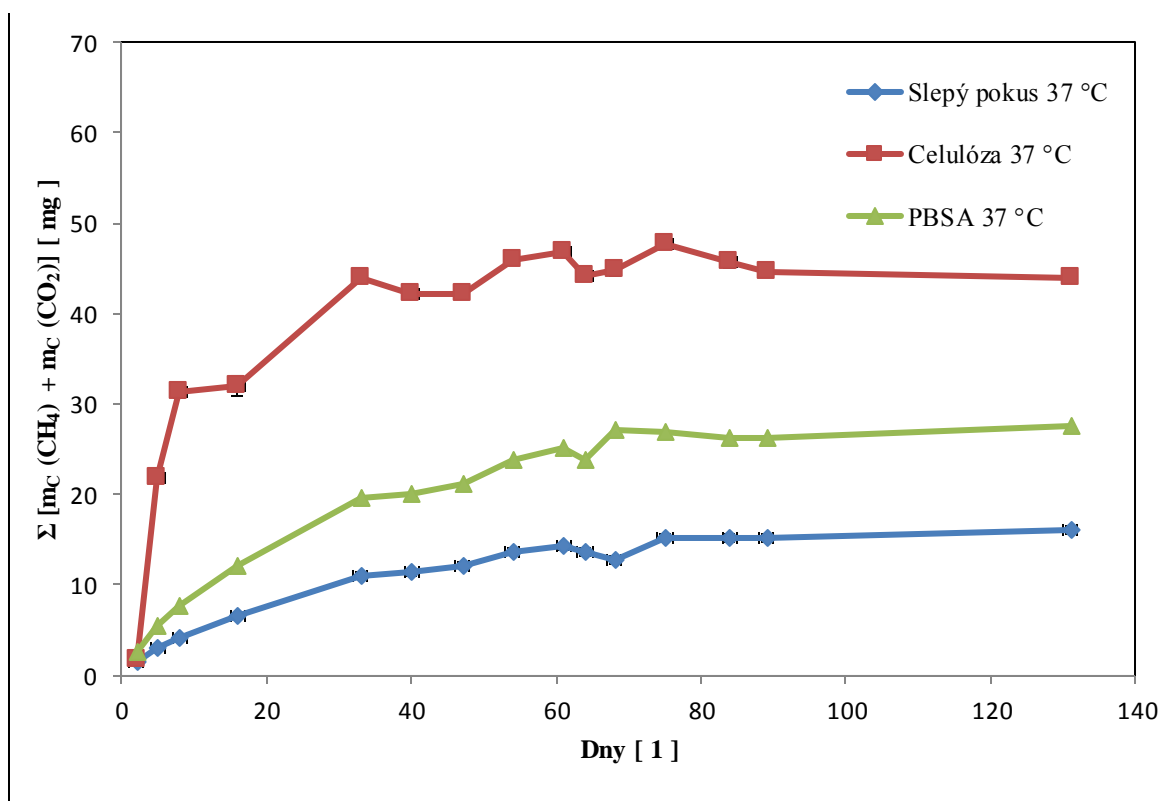
$V_l$  = celkový objem kapalně fáze v inkubační lahvi (tj. 100 ml) [ l ]

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Test anaerobní biodegradace PBSA v mezofilním a termofilním prostředí

Vzorky vznikajícího bioplynu byly odebírány po dobu 131 dní od započetí experimentu v daných časových intervalech (viz obrázek 11, osa x). Byla sledována biodegradace za anaerobních podmínek v mezofilním a termofilním prostředí.

Níže uvedený obrázek 11 znázorňuje závislost produkce vznikajícího uhlíku, který je obsažen v bioplynu na době inkubace pro mezofilní podmínky.



Obr. 11 Závislost hmotnostního množství vyprodukovaného uhlíku ve formě  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  na době expozice za mezofilních podmínek 37 °C

Slepé stanovení a biodegradace celulózy za mezofilních podmínek byly provedeny třikrát vedle sebe. Biodegradace vzorku PBSA byla provedena taktéž třikrát vedle, avšak pro vyhodnocení tohoto procesu bylo použito jen jedno stanovení. A to z toho důvodu, že v ostatních dvou inkubačních lahvích byly analyzovány koncentrace IC (anorganického

uhlíku) nižší, než u slepého stanovení (viz tab. 5). Pro vyhodnocení mezofilních podmínek biodegradace byla použita inkubační lahev se vzorkem PBSA o navážce 99,6 mg.

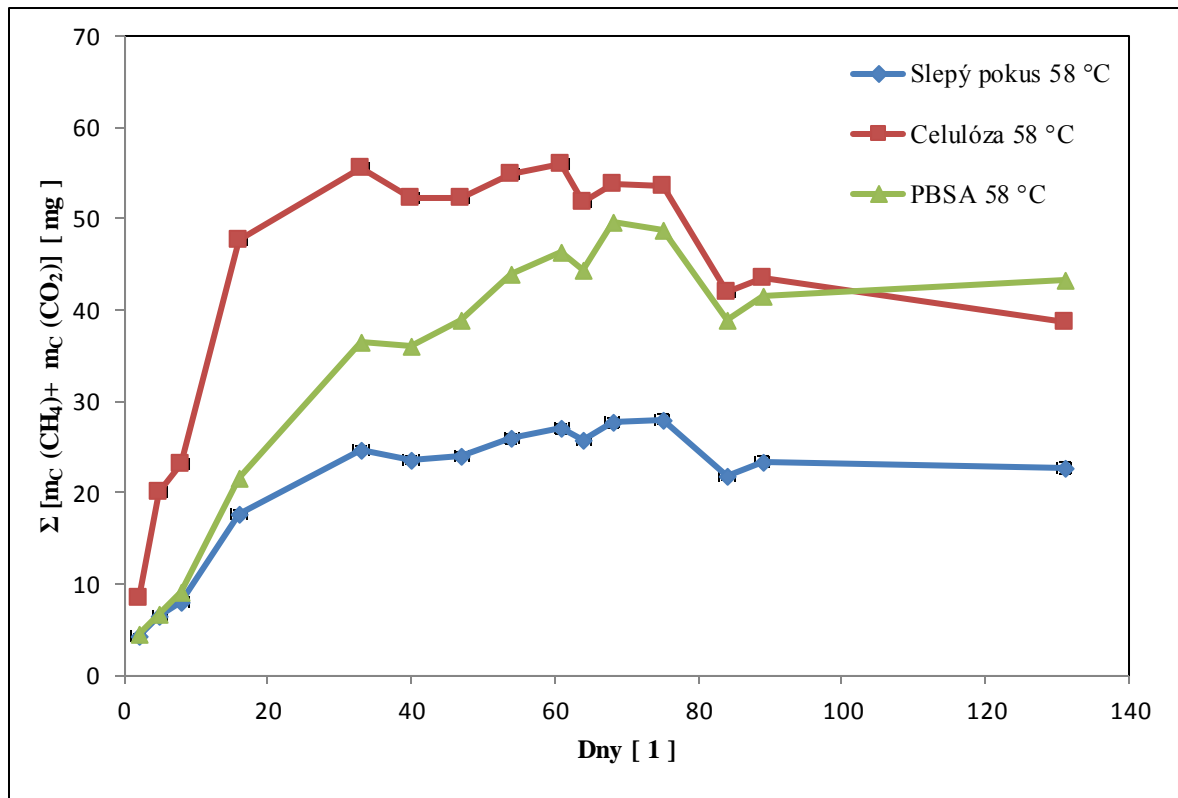
Z obrázku 11 je patrné, že s rostoucím počtem dní inkubace narůstá množství vyprodukovaného uhlíku (ve formě bioplynu). Nejvyšší hmotnostní produkce uhlíku u vzorku PBSA byla dle předpokladu poslední 131. den, kdy tato hodnota činila 27,48 mg. Z toho vyplývá, že mikroorganismy obsažené v inokulu postupně spotřebovávaly organický substrát až do posledního 131. dne experimentu. Vzorek semi-krystalické celulózy v tomto případě sloužil jako kontrolní vzorek organického substrátu, u kterého byl předpoklad velmi dobré biologické rozložitelnosti. Nejvyšší produkce uhlíku u vzorku celulózy nabývala 75. den inkubace a činila 47,70 mg. Došlo tedy ke spotřebování veškeré celulózy.

Anaerobní biodegradace za termofilních podmínek byla provedena obdobným způsobem jako biodegradace za mezofilních podmínek. Termofilní podmínky pro biodegradaci byly zajištěny převedením celého systému (inkubační lahve, inokulum, biomédium a vzorek PBSA či semi-krystalické celulózy) z mezofilních do termofilních podmínek skokem. Inkubační lahve byly vloženy do termostatu, kde probíhala teplota a inkubace systému při teplotě 58 °C.

Biodegradace vzorku PBSA za termofilních podmínek byla provedena taktéž třikrát vedle sebe, tak jako tomu bylo u slepého pokusu a u vzorků celulózy. Avšak pro vyhodnocení tohoto procesu bylo použito jen jedno stanovení. A to z toho důvodu, že v ostatních dvou inkubačních lahvích byly analyzovány koncentrace IC (anorganického uhlíku) nižší, než u slepého stanovení (viz tab. 5). Pro vyhodnocení termofilních podmínek biodegradace byla použita inkubační lahev se vzorkem PBSA o navážce 106 mg.

Níže uvedený obrázek 12 znázorňuje závislost hmotnostní produkce vznikajícího uhlíku, který je obsažen v bioplynu na době inkubace pro termofilní podmínky.

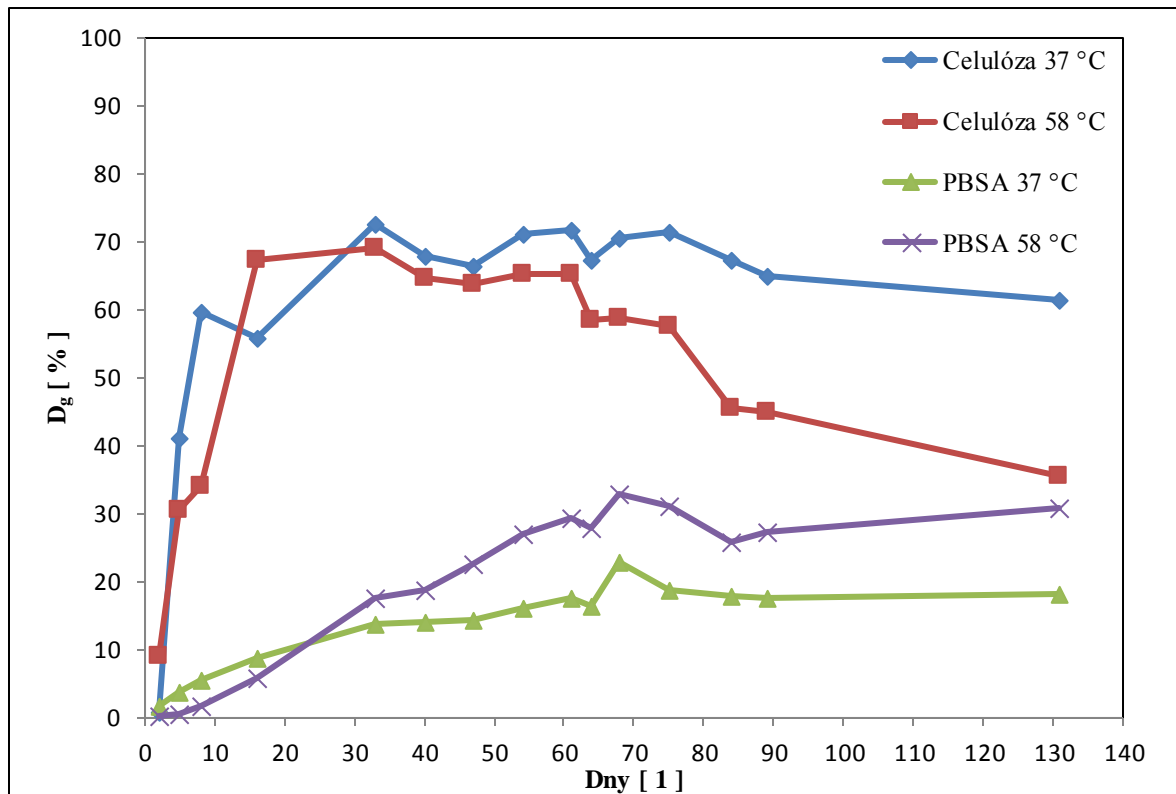




Obr. 12 Závislost hmotnostního množství vyprodukovaného uhlíku ve formě  $CH_4$  a  $CO_2$  na době expozice za termofilních podmínek 58 °C

Z obrázku 12 můžeme vidět obdobný trend, resp. závislost hmotnostního množství vyprodukovaného uhlíku ve formě bioplynu, jako z předešlého obrázku 11. Byl zde tedy předpoklad, že hmotnostní produkce uhlíku bude u všech tří vzorků vyšší, než za mezofilních podmínek. Nejvyšší hmotnostní množství vyprodukovaného uhlíku u vzorku PBSA bylo 68. den inkubace a činilo 49,57 mg. Mikroorganismy obsažené v inokulu spotřebovávaly PBSA jako zdroj uhlíku a energie při termofilních podmínkách jen po určitou dobu (68 dní), kdy byl vidět rostoucí trend, a množství vyprodukovaného uhlíku bylo maximální. Opět zde bylo použito kontrolního substrátu, kterým byla opět semi-krytalická celulóza. Dle předpokladu došlo opět u tohoto vzorku k velmi dobré biologické rozložitelnosti. Nejvyšší hmotnostní produkce uhlíku u vzorku celulózy byla 61. den inkubace a činila 56,30 mg. Veškerá celulóza se tedy v tento den spotřebovala.

Níže uvedený obrázek 13 znázorňuje závislost procentuálního odstranění substrátu (z hlediska produkce metanu a oxidu uhličitého obsaženého v plynné fázi) na době inkubace.



Obr. 13 Závislost procentuálního odstranění substrátu z hlediska produkce  $CO_2$  a  $CH_4$  v plynné fázi na době expozice

Obrázek 13 znázorňuje, že u vzorku PBSA který byl inkubován za mezofilních podmínek, došlo k nejvyššímu procentuálnímu odstranění substrátu 68. den inkubace (22,82 %). U vzorku PBSA, který byl inkubován za termofilních podmínek, došlo k nejvyššímu procentuálnímu odstranění substrátu, tak jako při mezofilních podmínkách, 68. den inkubace (32,82 %). Z obrázku 13 lze také vidět, že prvních 25 dní od započetí experimentu docházelo při mezofilních podmínkách k vyššímu odstranění substrátu, než při podmínkách termofilních. To lze odůvodnit existencí tzv. lagové fáze, kdy mikroorganismy obsažené v inokulu byly stále ještě adaptovány na mezofilní podmínky 37 °C.

U vzorků celulózy docházelo k postupnému odstraňování substrátu od 1. až po 33. den inkubace. Hodnota  $D_g$  byla v tento den maximální pro mezofilní i termofilní podmínky. Při mezofilních podmínkách tato hodnota činila 72,47 % a při podmínkách termofilních 69,03 %. Z toho vyplývá, že po 33 dnech inkubace došlo k úplné spotřebě celulózy mikroorganismy. Z výše uvedených a zjištěných poznatků lze tedy konstatovat, že intenzitu anaerobní biodegradace výrazně ovlivňuje teplota, při které tento proces probíhá. Teplota velmi výrazně ovlivňuje enzymatickou aktivitu mikroorganismů obsažených

v inokulu a tím i samotnou účinnost procesu anaerobní biodegradace. Při termofilních podmínkách byla intenzita anaerobní biodegradace cca 30 % vyšší, než při podmínkách mezofilních (viz obrázek 13).

Tab. 5 Naměřené parametry vzorků po anaerobní biodegradaci pro mezofilní a termofilní podmínky

T [°C]	Typ vzorku [ - ]	ORP [ mV ]	pH [ 1 ]	IC [ mg.100 ml <sup>-1</sup> ]	Ø IC [ mg.100 ml <sup>-1</sup> ]
	Vstup	-223,7	7,43	1,161	1,161
37	Slepý pokus	-130,6	7,40	11,31	<b>11,49 ± 0,34</b>
	Slepý pokus	-132	7,32	11,20	
	Slepý pokus	-134,4	7,30	11,97	
	Celulóza	-134,4	6,94	13,40	15,53 ± 1,58
	Celulóza	-146,3	6,95	17,16	
	Celulóza	-91,3	6,82	16,04	
	<b>PBSA</b>	<b>-116,4</b>	<b>7,06</b>	<b>14,02</b>	10,99 ± 2,18
	PBSA	-58,8	7,07	9,968	
	PBSA	-40,2	7,09	8,978	
58	Slepý pokus	-90,1	7,35	13,65	<b>13,96 ± 0,54</b>
	Slepý pokus	-86,4	7,32	13,51	
	Slepý pokus	-88,6	7,18	14,72	
	Celulóza	-56,6	6,97	13,03	14,38 ± 2,53
	Celulóza	-58,3	6,94	12,19	
	Celulóza	-140,9	7,11	17,93	
	PBSA	-98,9	6,99	11,16	13,64 ± 2,04
	PBSA	-105,8	7,04	13,62	
	<b>PBSA</b>	<b>-113,8</b>	<b>7,03</b>	<b>16,15</b>	

Tab. 6 Celkové procentuální odstranění substrátu při mezofilních podmínkách 37 °C

Typ vzorku	IC [ mg.100 ml <sup>-1</sup> ]	D <sub>g</sub> [ % ]	D <sub>T</sub> [ % ]
Slepý pokus	11,49	18,27	<b>22,31</b>
PBSA	14,02		

Hodnota  $D_T$  byla vypočítána pro 7. inkubační lahev se vzorkem PBSA o hodnotě  $IC = 14,02 \text{ mg} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ . Navážka PBSA pro anaerobní biodegradaci byla v této inkubační lahvi 99,6 mg. Obsah uhlíku ve vzorku PBSA činí 62,85 %. Pro ostatní dva vzorky PBSA nebyla tato hodnota počítána z důvodu nižšího obsahu IC v kapalně fázi, než bylo u slepého pokusu. U výše zmíněných dvou vzorků PBSA byla tato hodnota nižší z důvodu nižšího množství nadávkovaného inokula do inkubačních lahví číslo 8 a 9.

Z tabulky 6 je patrné, že po přičtení množství anorganického uhlíku obsaženého v kapalně fázi po biodegradaci k hodnotě  $D_g$  vychází hodnota celkového procentuálního odstranění substrátu  $D_T = 22,31 \%$ . Tento nárůst mělo za následek množství uhlíku obsaženého v  $\text{CO}_2$ , který se poměrně dobře rozpouští v kapalně fázi oproti  $\text{CH}_4$ , který se v této fázi nerozpouští téměř vůbec.

Tab. 7 Celkové procentuální odstranění substrátu při termofilních podmínkách 58 °C

Typ vzorku	IC [ $\text{mg} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ ]	$D_g$ [ % ]	$D_T$ [ % ]
Slepý pokus	13,96	30,75	<b>34,04</b>
PBSA	16,15		

V tomto případě byla hodnota  $D_T$  vypočítána pro 9. inkubační lahev se vzorkem PBSA o hodnotě  $IC = 16,15 \text{ mg} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ . Navážka PBSA pro anaerobní biodegradaci byla v této inkubační lahvi 106 mg. Pro ostatní dva vzorky PBSA nebyla tato hodnota počítána z důvodu nižšího obsahu IC v kapalně fázi, než bylo u slepého pokusu. U výše zmíněných dvou vzorků PBSA byla tato hodnota nižší ze stejného důvodu, jako tomu bylo v předešlém případě.

Z tabulky 7 můžeme vidět, že po přičtení množství anorganického uhlíku obsaženého v kapalně fázi po biodegradaci k hodnotě  $D_g$  vychází hodnota celkového procentuálního odstranění substrátu  $D_T = 34,04 \%$ . Tento nárůst mělo opět za následek množství uhlíku obsaženého v  $\text{CO}_2$ , který byl rozpuštěný v kapalně fázi. Hodnota  $D_T$  je v tomto případě o 11,73 % vyšší, než hodnota celkového procentuálního odstranění substrátu v mezofilních podmínkách.

Tab. 8 Hmotnostní úbytek PBSA po anaerobní mezofilní a termofilní biodegradaci

T [ °C ]	m <sub>PBSA</sub> před [ g ]	m <sub>PBSA</sub> po [ g ]	% úbytku PBSA po biodegradaci	Průměr
37	0,0996	0,0714	28,31	<b>21,99 ± 4,48</b>
	0,1036	0,0837	19,21	
	0,1024	0,0835	18,46	
58	0,1016	0,0589	42,03	<b>45,44 ± 2,90</b>
	0,1069	0,0544	49,11	
	0,1060	0,0581	45,19	

Výše uvedené výsledky hmotnostních úbytků a celkových procentuálních odstranění vzorků PBSA nám potvrzují, že teplota, při které anaerobní biodegradace probíhá, výrazně ovlivňuje její průběh. Díky těmto výsledkům lze tedy konstatovat, že při teplotě 58 °C probíhá anaerobní biodegradace PBSA intenzivněji. Hmotnostní úbytek PBSA při termofilní teplotě 58 °C činil 45,44 ± 2,90 %, a byl cca 2x vyšší, než při mezofilní teplotě 37 °C. Při mezofilní teplotě 37 °C činil hmotnostní úbytek PBSA 21,99 ± 4,48 %.

Výsledná hodnota  $D_T$ , která byla vypočítána za mezofilních podmínek, poměrně dobře koresponduje s hodnotou procentuálního hmotnostního úbytku, ke kterému došlo za těchto podmínek. Výsledná hodnota  $D_T$ , která byla vypočítána pro termofilní podmínky, byla cca 11 % nižší, než hodnota hmotnostního úbytku, ke kterému došlo za těchto podmínek. To lze odůvodnit tím, že při anaerobní biodegradaci, která probíhala při teplotě 58 °C, došlo výraznější degradaci folií PBSA, než ke kterému došlo při biodegradaci, která probíhala za teploty 37 °C. To mělo za následek možnou ztrátu hmotnosti vzorků při jejich odběru po filtraci celého systému a při jejich následném vážení na analytických vahách.

### 5.1.1 Provedení analýzy DSC u vzorků PBSA po mezofilní a termofilní anaerobní biodegradaci

U vzorků, které byly odebrány během biodegradačního experimentu, byla pomocí metody DSC stanovena *teplota tání, teplota krystalizace a stupeň krystalinity*. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9, zobrazené níže.

Tab. 9 Výsledky analýzy DSC

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	T <sub>m</sub> [ °C ]	χ [ % ]	T <sub>c</sub> [ °C ]	χ [ % ]
	PBSA 0D	90,08	41,15	40,00	48,31
37	PBSA 131D 0,0996g	91,79	45,72	40,35	45,74
	PBSA 131D 0,1036g	91,81	40,85	43,34	41,38
	PBSA 131D 0,1024g	91,81	41,16	43,02	43,69
58	PBSA 131D 0,1016g	93,15	58,63	50,29	56,25
	PBSA 131D 0,1069g	93,98	50,59	51,30	50,48
	PBSA 131D 0,1060g	93,61	50,72	50,21	50,93

$T_m$  = teplota tání [ °C ],  $T_c$  = teplota krystalizace [ °C ],  $\chi$  = stupeň krystalinity [ % ]

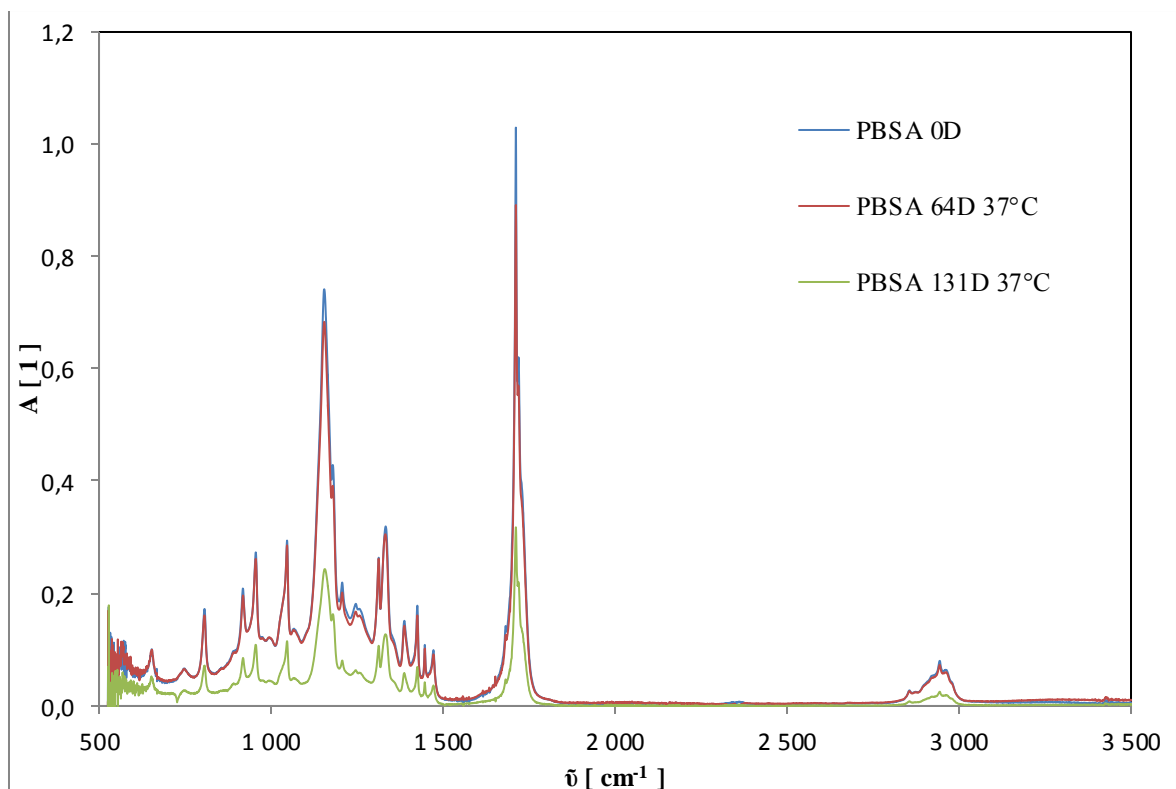
Z tabulky 9 lze vidět, že po 131 dnech anaerobní biodegradace vzorků PBSA došlo k nárůstu teploty tání, teploty krystalizace a stupně krystalinity. Výraznější změny v měřených parametrech vykazovaly vzorky PBSA inkubované při 58 °C. Při teplotě 37 °C došlo k nárůstu teploty krystalizace z hodnoty 40,00 °C (výchozí hodnota nultý den) na průměrnou teplotu krystalizace  $42,24 \pm 1,34$  °C. Při inkubaci za 58 °C došlo k nárůstu teploty krystalizace z hodnoty 40,00 °C na průměrnou teplotu krystalizace  $50,60 \pm 0,50$  °C. Tento výraznější nárůst teplot krystalizací, který se projevil za termofilních podmínek, nastal zřejmě z toho důvodu, že veškeré amorfnní části řetězců PBSA podlely hydrolyze a následně biodegradovaly. V řetězcích PBSA pak zbyly pouze krystalické části této látky. Krystalické části řetězců PBSA podléhají hydrolyze a biodegradaci obtížněji než části amorfnní (amorfnní části vykazují vyšší pohyblivost nad teplotu skelného přechodu, než části krystalické). Následně došlo k tomu, že zbylé krystalické části řetězců způsobily zvýšení teploty krystalizace PBSA ve srovnání s výchozím vzorkem (tzv. PBSA - nultý den). Teplota tání vzrostla po 131 dnech mezofilní anaerobní biodegradace z hodnoty 90,08 °C (výchozí hodnota nultý den) na průměrnou teplotu tání  $91,80 \pm 0,01$  °C. Při termofilních podmínkách tato hodnota vzrostla z hodnoty 90,08 °C na teplotu  $93,61 \pm 0,34$  °C. Dále bylo zjištěno, že jak při mezofilních, tak i při termofilních podmínkách anaerobní biodegradace PBSA došlo u tohoto vzorku k nárůstu stupně krystalinity (při změnách teploty tání i změnách teploty krystalizace). Díky výsledkům uvedeným v tabulce 8 můžeme tedy konstatovat, že teplota, při které anaerobní biodegradace probíhala, ovlivňovala její průběh a rovněž i změny v morfologických vlastnostech PBSA. Se

zvyšující se teplotou anaerobní biodegradace docházelo u vzorků PBSA k výraznějšímu nárůstu hodnot teplot krystalizací, teplot tání a hodnot stupňů krystalinity.

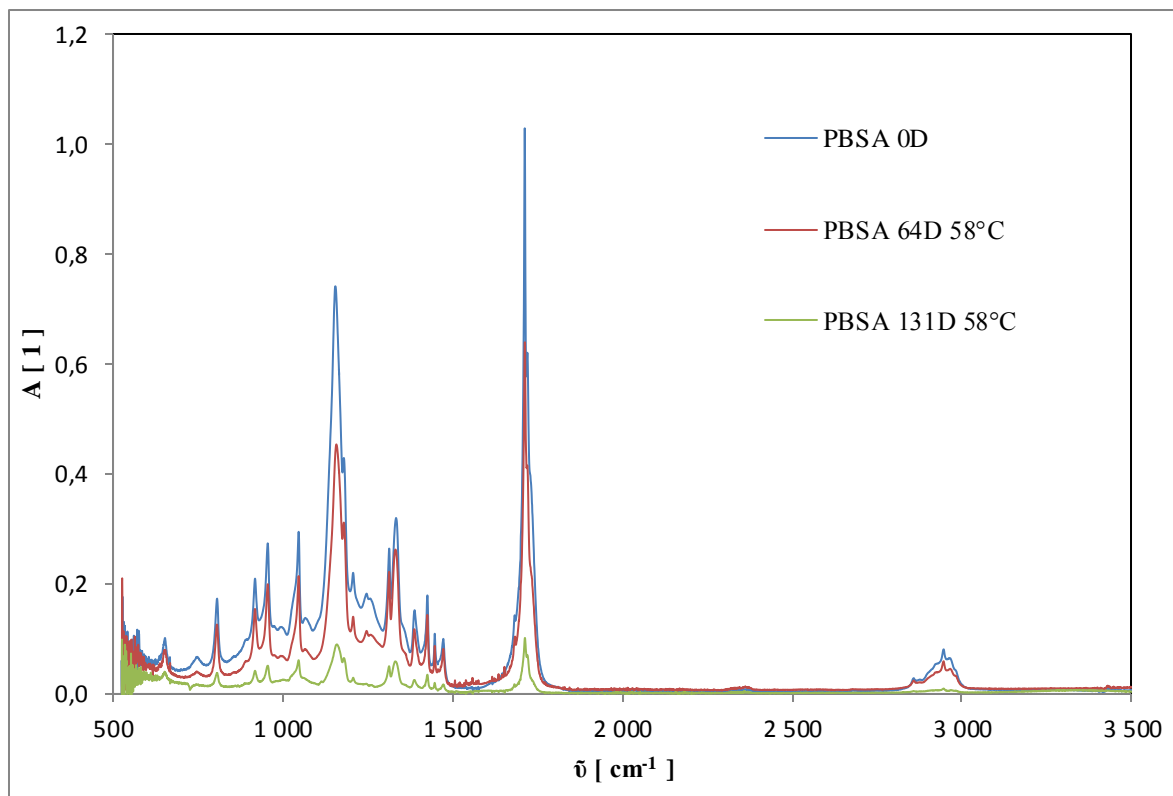
### 5.1.2 Provedení analýzy ATR-FTIR

Analýza ATR-FTIR byla provedena v rozsahu vlnočtu  $500 - 3\,500\text{ cm}^{-1}$ . Ke zjištění změn absorbancí u vzorků folií PBSA, které byly biodegradovány za mezofilních a termofilních podmínek, byly použity vzorky PBSA nultý den (srovnávací vzorek), 64. den a 131. den. Výsledky analýzy jsou uvedeny níže.

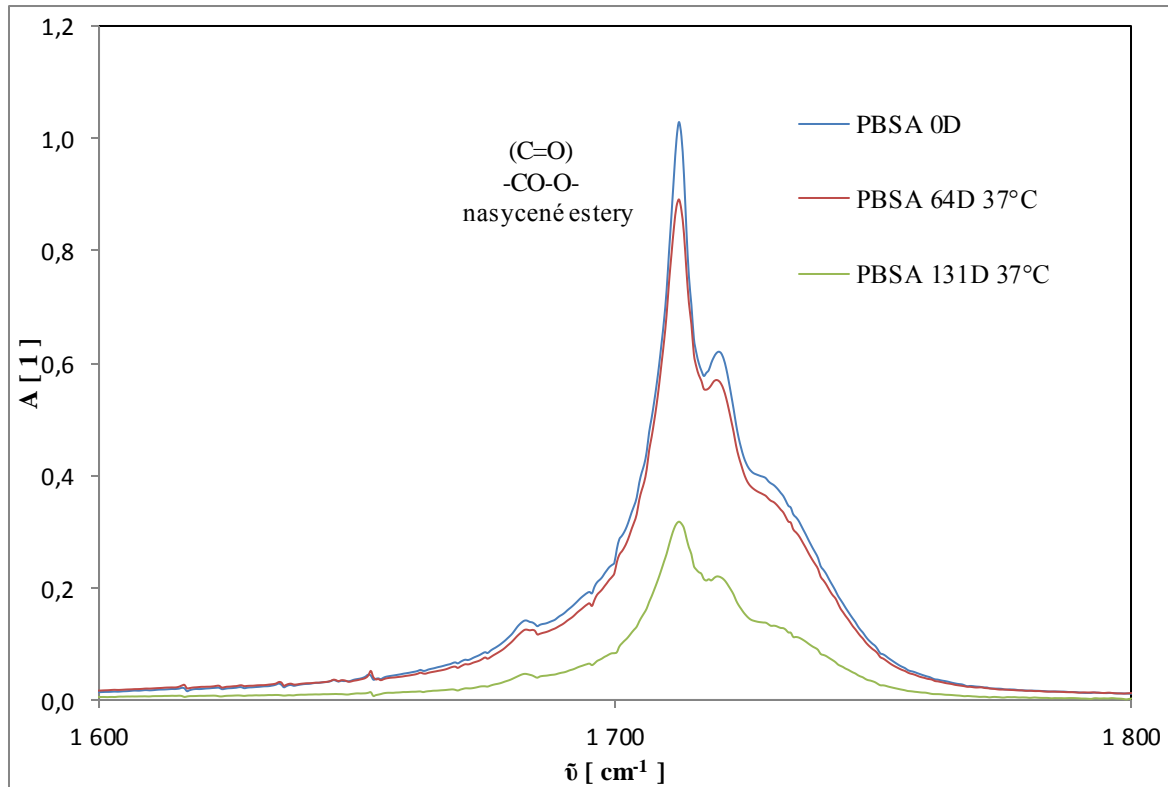
Na obrázcích 14 a 15 můžeme vidět závislost absorpance vzorků PBSA na jejich vlnočtu. Nejvyšší píky, které jsou znázorněny na obou obrázcích, odpovídají vlnočtu o hodnotě  $1\,710\text{ cm}^{-1}$  a představují funkční skupinu C=O. U skupiny C=O dochází během procesu biodegradace k nejvýraznějším změnám absorbancí, protože tato skupina se v řetězci PBSA větví, a tím umožňuje snadnější přístup molekulám vody a mikroorganismům, než ostatní funkční skupiny. Dále je zde poměrně výrazný pík u funkční skupiny -C-O-C-, které odpovídá vlnočtu o hodnotě  $1\,150\text{ cm}^{-1}$ . Tato skupina je esterová a nachází se v lineárním řetězci PBSA. U této funkční skupiny došlo taktéž k poměrně výrazným změnám absorbancí.



Obr. 14 ATR-FTIR spektrum vzorků PBSA po mezofilní anaerobní biodegradaci



Obr. 15 ATR-FTIR spektrum vzorků PBSA po termofilní anaerobní biodegradaci

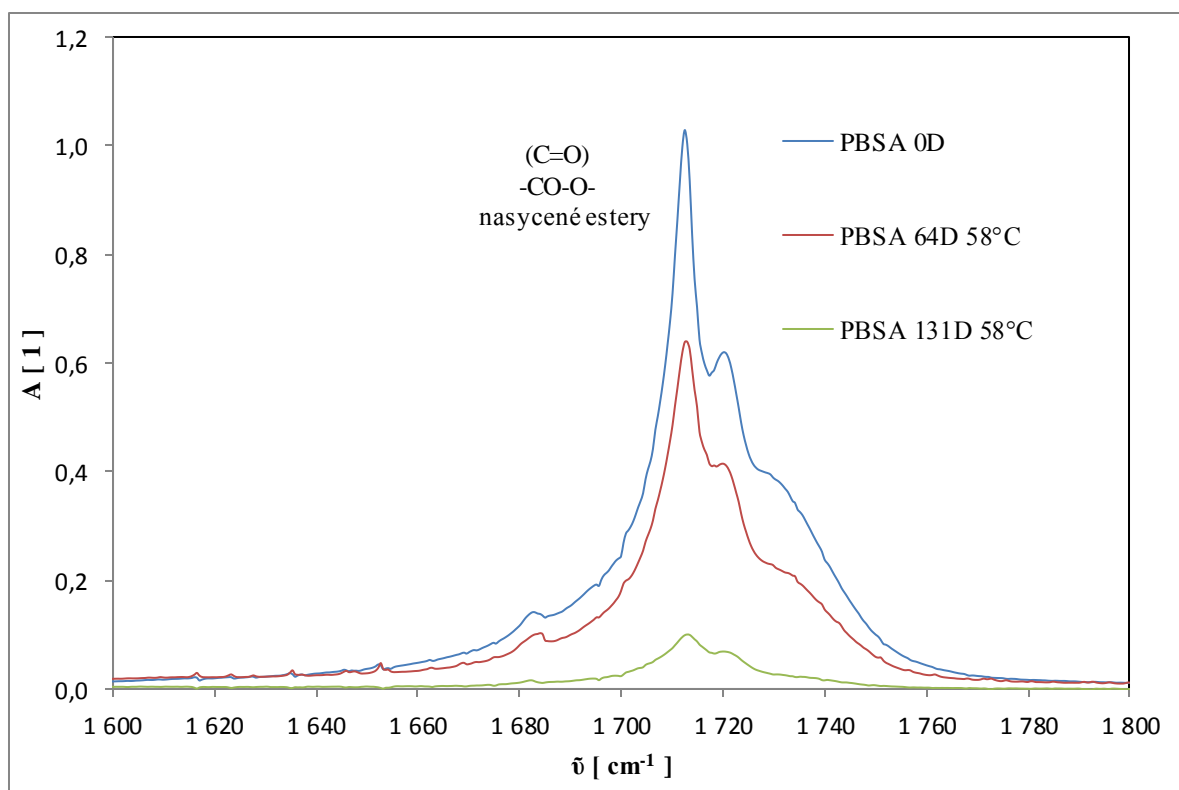


Obr. 16 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině  $\text{C}=\text{O}$ , ke kterým docházelo během procesu anaerobní mezofilní biodegradace



Z obrázku 16 lze vidět, že s rostoucí dobou expozice PBSA docházelo k postupnému poklesu absorbance funkční skupiny C=O. Po 64 dnech expozice došlo k poklesu absorbance z hodnoty 1,030 (nulový den) na hodnotu 0,891. Po 131 dnech expozice došlo k poklesu absorbance z hodnoty 1,030 (nulový den) na hodnotu 0,305. Tento pokles absorbancí funkčních skupin C=O potvrdil, že během mezofilní anaerobní biodegradaci docházelo k postupnému úbytku, resp. odbourávání PBSA.

Z obrázku 17 můžeme vidět, že s rostoucí dobou expozice PBSA docházelo k postupnému poklesu absorbance funkční skupiny C=O, tak jako v předchozím případě. Po 64 dnech expozice došlo k poklesu absorbance z hodnoty 1,030 (nulový den) na hodnotu 0,639. Po 131 dnech expozice došlo k poklesu absorbance z hodnoty 1,030 (nulový den) na hodnotu 0,101. Tento pokles absorbancí funkčních skupin C=O nám potvrdil, že během termofilní anaerobní biodegradaci docházelo k postupnému úbytku, resp. odbourávání PBSA. Vlivem zvýšené termofilní teploty během celé doby expozice vzorků došlo k intenzivnějšímu poklesu absorbancí funkčních skupin C=O po 64 dnech a 131 dnech inkubace, než při mezofilních podmínkách.



Obr. 17 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině C=O, ke kterým docházelo během procesu anaerobní termofilní biodegradace

Na základě výše uvedených poznatků lze tedy konstatovat, že průběh anaerobní biodegradace výrazně ovlivňuje teplota, při které tento proces probíhá. S rostoucí teplotou, při které anaerobní biodegradace probíhá, dochází k intenzivnějšímu odbourání PBSA.

Jbilou a kolektiv [19] provedli anaerobní biodegradaci PBSA za teploty 35 °C po dobu 33 dnů, kdy po 33 dnech došlo k biodegradaci této látky z  $6 \pm 0,6$  %. V našem případě byla provedena anaerobní biodegradace za teploty 37 °C, a po 33 dnech došlo z hlediska produkce bioplynu obsaženého v plynné fázi k biodegradaci PBSA z 13,63 %. Tato zvýšená hodnota byla nejspíš způsobena vyšší teplotou, než při které prováděli biodegradaci Jbilou a kolektiv. Dále bylo použito jiného druhu inokula (anaerobního kalu), které mělo pravděpodobně jiný obsah mikroorganismů, než inokulum použité v našem případě (anaerobní kal z ČOV Malenovice).

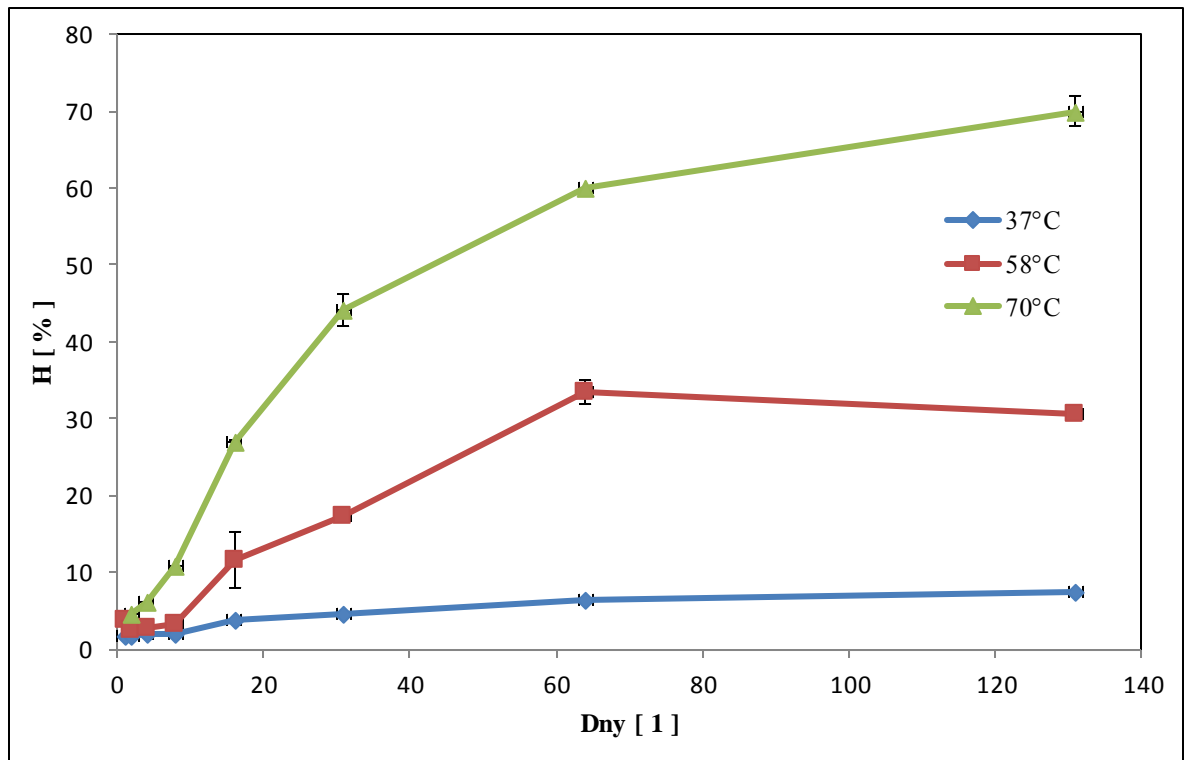
## 5.2 Abiotická hydrolyza PBS, PBSA, PBAT a PBT ve vodném pufrovaném prostředí

V rámci diplomové práce byly stanoveny vlastnosti vzorků polymerů v průběhu abiotické hydrolyzy pomocí určení hodnot TOC, ATR-FTIR.

### 5.2.1 Stupeň hydrolyzy PBS, PBSA, PBAT a PBT vypočítaný na základě celkového organického uhlíku rozpuštěného v kapalně fázi

Níže uvedené obrázky 14, 15, 16 a 17 graficky znázorňují závislost stupně hydrolyzy vzorků PBS, PBSA, PBAT a PBT na době expozice při teplotách 37 °C, 58 °C a 70 °C. Stupeň hydrolyzy byl vypočítán na základě zjištěných hodnot hmotnostních koncentrací celkového organického uhlíku (TOC), který byl obsažen ve vodných fázích po hydrolyze a pomocí známé navážky vzorku, která byla pro hydrolyzu použita. TOC byl ve vodných fázích obsažen ve formě dvojsytného alkoholu (butan 1,4 - diol) a ve formě organických kyselin (jantarová kyselina, adipová kyselina, tereftalová kyselina). Tyto výše uvedené produkty vznikaly postupně během procesu hydrolyzy při štěpení polymerních řetězců daných vzorků polyesterů.

Na obrázku 18 lze pozorovat, že s rostoucí teplotou a dobou expozice postupně narůstal hydrolytický stupeň PBS. Při teplotách 37 °C a 70 °C dosáhl hydrolytický stupeň nejvyšších hodnot při posledním 131. dnu expozice. Při teplotě 37 °C dosáhl hydrolytický stupeň PBS hodnoty 7,457 % a při teplotě 70 °C dosáhl hodnoty 69,98 %. Při teplotě 58 °C dosáhl hydrolytický stupeň nejvyšší hodnoty 64. den expozice. Po 64 dnech expozice PBS nabýval hydrolytický stupeň PBS hodnoty 33,45 %. Po 64 expozice došlo k mírnému poklesu stupně hydrolyzy z hodnoty 33,45 % (64. den) na hodnotu 30,66 % (131. den). Tento nepatrný pokles byl zřejmě způsoben sníženou rychlostí uvolňování vznikajících oligomerů a monomerů (butan – 1,4- diol a jantarová kyselina) do vodného prostředí, ke kterému dochází v důsledku štěpení polymerních řetězců PBS. Z toho vyplývá, že stupeň hydrolyzy PBS výrazně ovlivňuje teplota, při které tento proces probíhá.



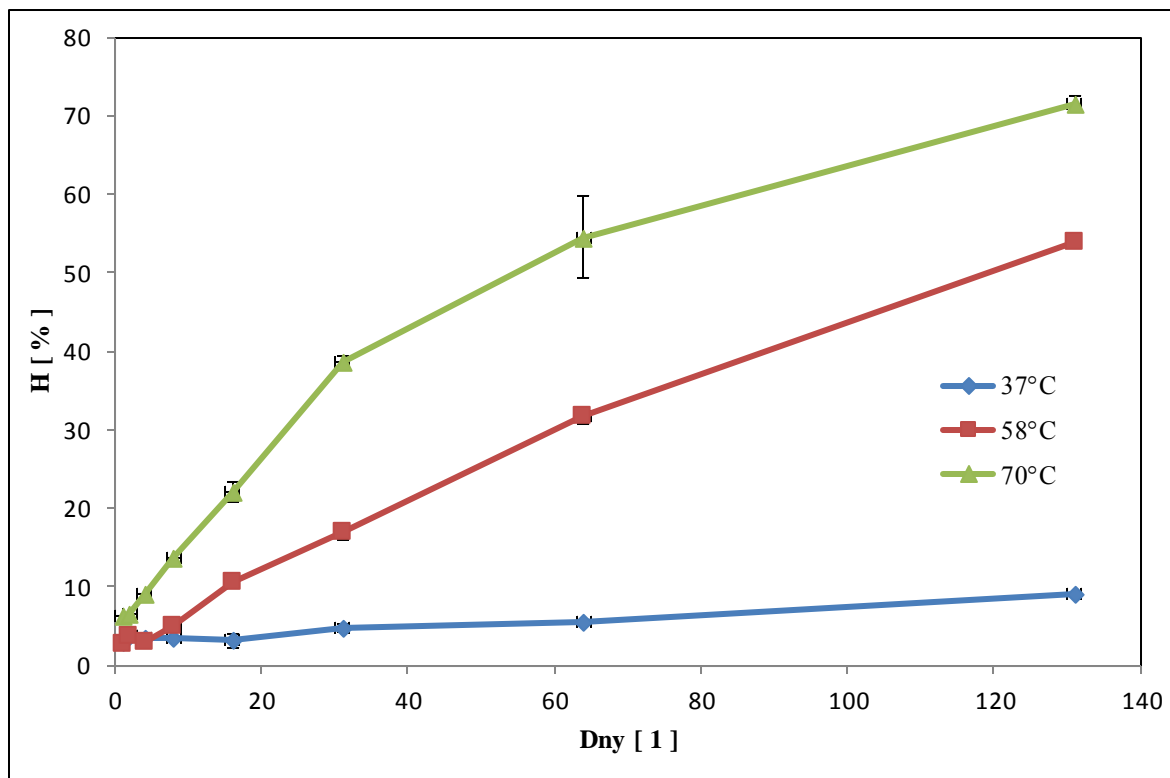
Obr. 18 Závislost stupně hydrolyzy PBS na době expozice a teplotě

Tab. 10 Porovnání hmotnostních úbytků a stupňů hydrolyzy PBS po 131 dnech expozice pro teploty 37 °C, 58 °C a 70 °C

Teplota [ °C ]	Úbytek hmotnosti [ % ]	Stupeň hydrolyzy [ % ]
37	12,68	7,457
58	30,19	30,66
70	67,40	69,98

Stupně hydrolyzy PBS stanovené dle nárůstu koncentrace TOC v pufru korespondují s hmotnostními úbytky vzorků PBS, ke kterým došlo po 131 dnech expozice.

Z obrázku 19 můžeme vidět, že s rostoucí teplotou a dobou expozice, při které hydrolyza probíhala, docházelo k postupnému navyšování hydrolytického stupně PBSA. Nejvyššího stupně hydrolyzy bylo dosaženo poslední 131. den expozice. Při teplotě 37 °C dosáhl hydrolytický stupeň PBSA 9,066 %, při teplotě 58 °C dosáhl 53,88 % a při teplotě 70 °C dosáhl hodnoty 71,55 %. Z toho vyplývá, že stupeň hydrolyzy PBSA výrazně ovlivňuje teplota, při které tento proces probíhá.



Obr. 19 Závislost stupně hydrolyzy PBSA na době expozice a teplotě

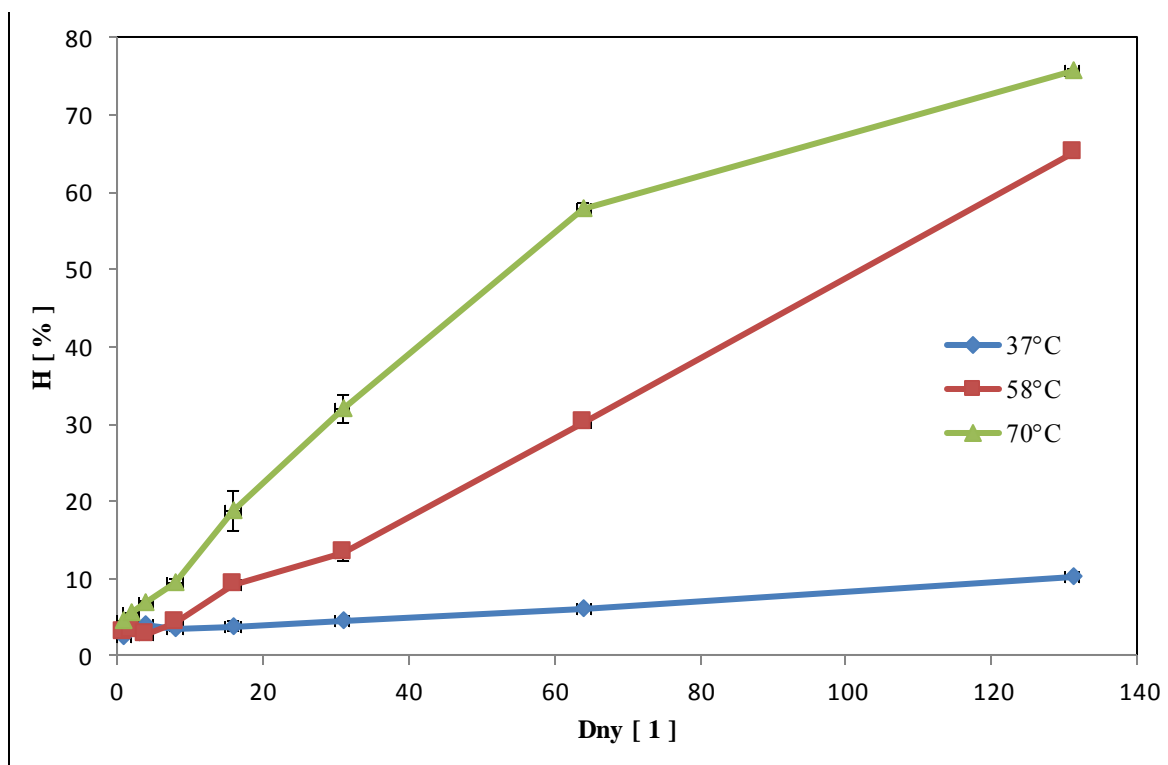
Tab. 11 Porovnání hmotnostních úbytků a stupňů hydrolyzy PBSA po 131 dnech expozice pro teploty 37 °C, 58 °C a 70 °C

Teplota [ °C ]	Úbytek hmotnosti [ % ]	Stupeň hydrolyzy [ % ]
37	-	9,066
58	51,29	53,88
70	78,07	71,55

Stupně hydrolyzy PBSA stanovené dle nárůstu koncentrace TOC v puffu korespondují s hmotnostními úbytky vzorků PBSA, ke kterým došlo po 131 dnech expozice.

Z obrázku 20 můžeme vidět, že s rostoucí dobou expozice a s rostoucí teplotou narůstal hydrolytický stupeň PBAT. Tento stupeň dosáhl nejvyšších hodnot v poslední 131. den expozice. Dle předpokladu byla nejnižší hodnota hydrolytického stupně PBAT z hlediska porovnání teplot v poslední den expozice při mezofilní teplotě 37 °C, a dosáhla 10,25 %. Výrazně vyššího hydrolytického stupně bylo dosaženo v tento den při termofilní teplotě 58 °C, kdy tato hodnota dosáhla 64,99 %. Nejvyšší hydrolytický stupeň PBAT nastal v poslední den expozice při teplotě 70 °C, a jeho hodnota dosáhla 75,60 %. Z toho

vyplývá, že stupeň hydrolyzy PBAT výrazně ovlivňuje teplota, při které tento proces probíhá.



Obr. 20 Závislost stupně hydrolyzy PBAT na době expozice a teplotě

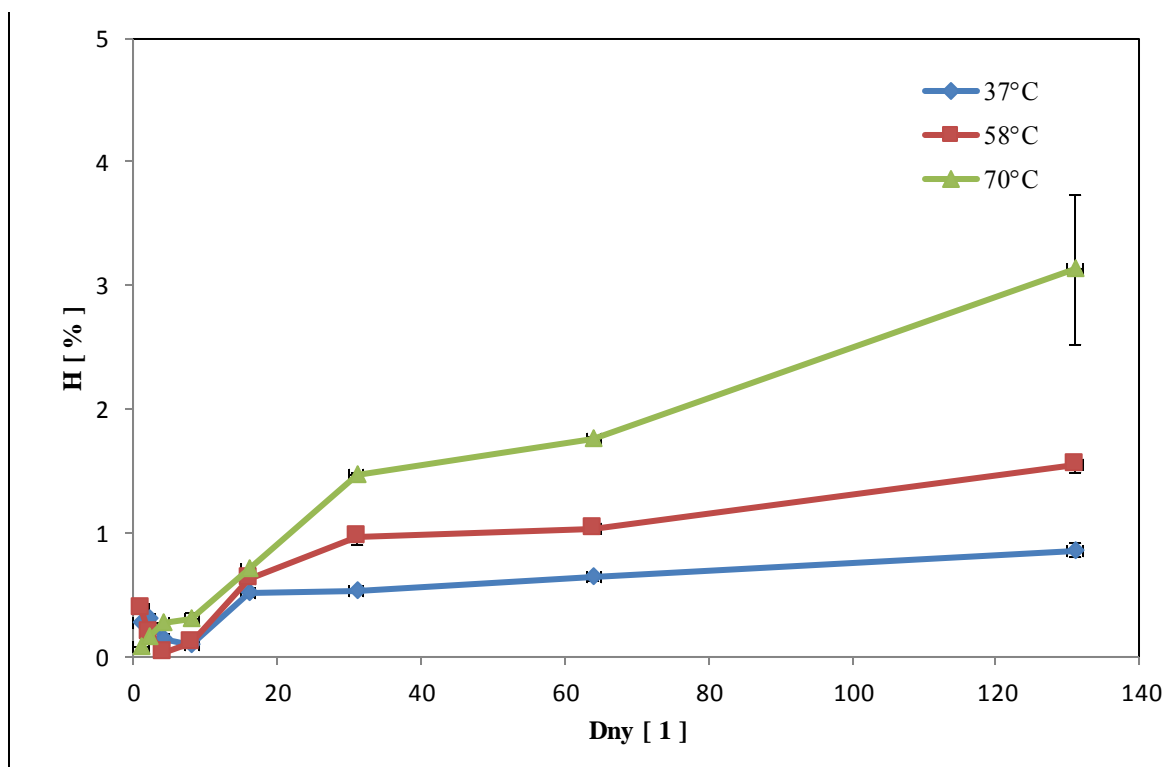
Tab. 12 Porovnání hmotnostních úbytků a stupňů hydrolyzy PBAT po 131 dnech expozice pro teploty 37 °C, 58 °C a 70 °C

Teplota [ °C ]	Úbytek hmotnosti [ % ]	Stupeň hydrolyzy [ % ]
37	16,00	10,25
58	61,98	64,99
70	83,52	75,60

Stupně hydrolyzy PBAT stanovené dle nárůstu koncentrace TOC v pufru korespondují s hmotnostními úbytky vzorků PBSA, ke kterým došlo po 131 dnech expozice.

Z obrázku 21 můžeme vidět, že u vzorků PBT inkubovaných při teplotách 37 °C, 58 °C a 70 °C docházelo v závislosti na rostoucí době expozice jen k velmi nepatrnému nárůstu hydrolytického stupně těchto vzorků. V poslední 131. den expozice a při teplotě 37 °C dosáhl hydrolytický stupeň PBT hodnoty 0,8629 %, při teplotě 58 °C 1,555 % a při teplotě

70 °C 3,127 %. Z výše uvedených výsledků lze tedy konstatovat, že PBT odolává hydrolyze, a to i při zvýšených teplotách jako jsou teploty 58 °C a 70 °C.



Obr. 21 Závislost stupně hydrolyzy PBT na době expozice a teplotě

Tab. 13 Porovnání hmotnostních úbytků a stupňů hydrolyzy PBT po 131 dnech expozice pro teploty 37 °C, 58 °C a 70 °C

Teplota [ °C ]	Úbytek hmotnosti [ % ]	Stupeň hydrolyzy [ % ]
37	1,765	0,8629
58	1,068	1,555
70	3,247	3,127

Stupně hydrolyzy PBT stanovené dle nárůstu koncentrace TOC v pufrovaném prostředí korespondují s hmotnostními úbytky vzorků PBSA, ke kterým došlo po 131 dnech expozice.

Z výše uvedených výsledků můžeme konstatovat, že všechny výše uvedené vzorky, kromě vzorků PBT lze podrobit abiotické hydrolytické degradaci ve vodním pufrovaném prostředí při zvýšených teplotách 58 °C a 70 °C. Se zvyšující se teplotou a dobou expozice dochází k nárůstu stupně hydrolyzy a hmotnostního úbytku PBS, PBSA a PBAT. Velikost

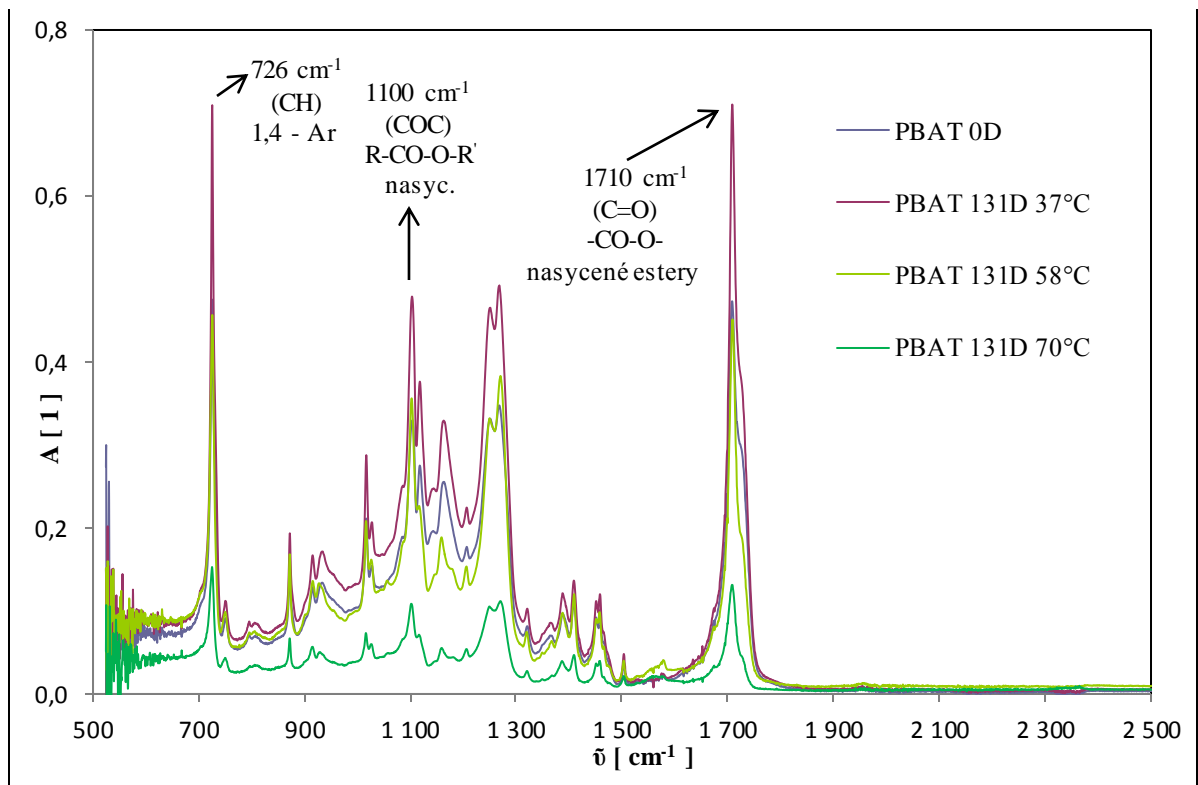
stupně hydrolyzy výše uvedených tří polyesterů následuje v tomto pořadí: **PBAT > PBSA > PBS**.

### 5.2.2 Analýza ATR-FTIR vzorků PBS, PBSA, PBAT a PBT po hydrolyze

Analýza ATR-FTIR byla provedena v rozsahu vlnočtu  $500 - 2\,500\text{ cm}^{-1}$ . Ke zjištění změn absorbancí u vzorků folií PBS, PBSA, PBAT a PBT, které byly hydrolyzovány za teploty  $37\text{ °C}$ ,  $58\text{ °C}$  a  $70\text{ °C}$ , byly použity vzorky folií nultý den (srovnávací vzorek) a 131. den, tedy počátek experimentu a konec experimentu. U vzorku PBAT byla navíc proměřena celá časová řada v termínech 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 a 131 dní expozice.

Na obrázku 22 je znázorněna závislost absorpance na vlnočtu pro vzorky PBAT nultý den (počátek experimentu) a pro vzorky PBAT po 131 dnech expozice (teploty  $37\text{ °C}$ ,  $58\text{ °C}$  a  $70\text{ °C}$ ). V obrázku 22 jsou dále znázorněny jednotlivé funkční skupiny, kterým odpovídá daný pík o dané hodnotě vlnočtu. Vlnočet  $726\text{ cm}^{-1}$  charakterizuje aromatickou skupinu (CH) v poloze 1,4 (poloha *-para*). Skupině nasycených esterů (COC) odpovídá vlnočet o hodnotě  $1\,100\text{ cm}^{-1}$ . Karbonylové skupině (C=O) v nasycených esterech odpovídá vlnočet o hodnotě  $1\,710\text{ cm}^{-1}$ .

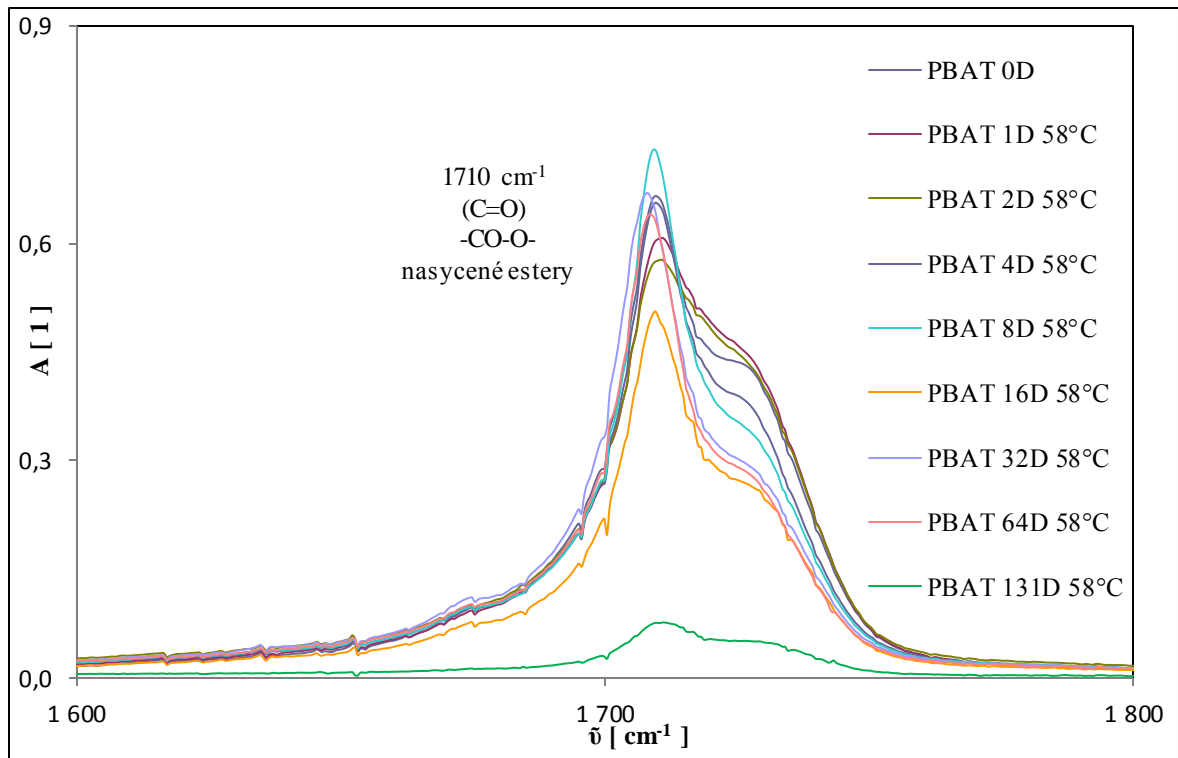




Obr. 22 ATR-FTIR spektrum vzorků PBAT před expozicí a po 131 dnech expozice pro teploty 37 °C, 58 °C a 70 °C

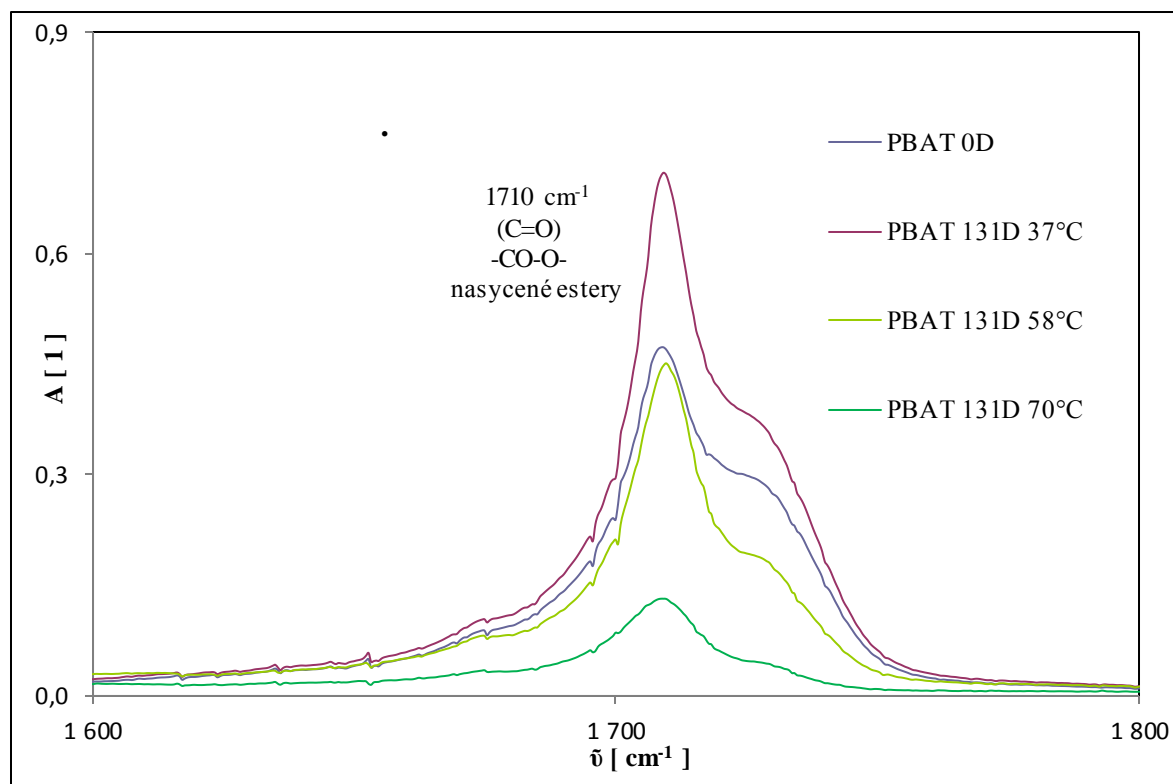
Následující výřezy spekter vzorků PBAT, PBSA, PBS a PBT jsou soustředěny na funkční skupinu C=O, u které docházelo u těchto vzorků k nejvýraznějším změnám absorbancí v závislosti na době expozice hydrolytické degradace.

Na obrázku 23 lze pozorovat celou časovou řadu PBAT, která zobrazuje závislost velikosti hodnoty absorbance PBAT na době expozice při teplotě 58 °C. Z výše uvedeného obrázku je jednoznačně patrné, že výrazný pokles absorbance nastal při stejné teplotě ve všech odběrových termínech až v poslední 131. den expozice. V tento den došlo k poklesu absorbance z hodnoty 0,665 (nulý den) na hodnotu 0,075 9.



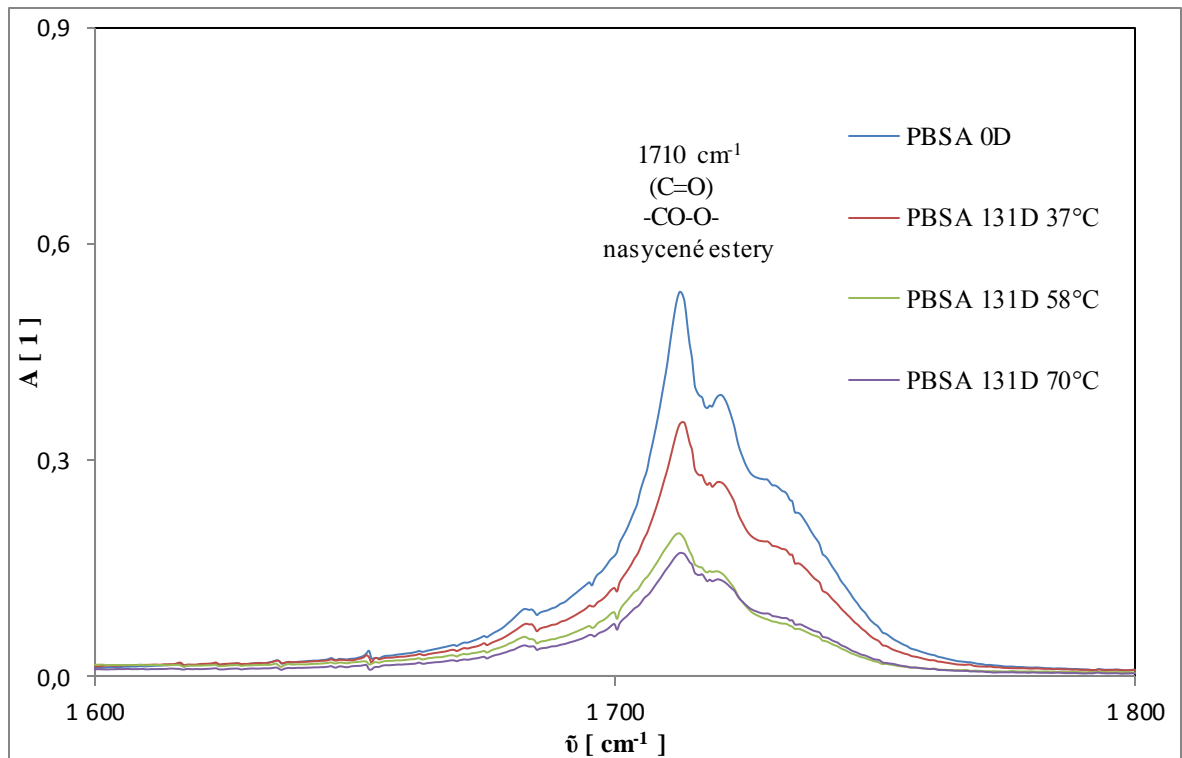
*Obr. 23 Výřez ATR-FTIR spektra časové řady PBAT zobrazující změny ve funkční skupině C=O, ke kterým docházelo během procesu hydrolytické degradace PBAT, která probíhala při teplotě 58 °C*

Na obrázku 24 můžeme vidět, že po 131 dnech expozice došlo u vzorků PBAT k mírnému poklesu absorbance funkční skupiny C=O z hodnoty 0,465 (nulový den) na hodnotu 0,448 (131. den a teplota 58 °C). Výraznější pokles nastal po 131 dnech expozice při teplotě 70 °C, kdy došlo k poklesu absorbance z hodnoty 0,465 na hodnotu 0,131. Z toho vyplývá, že při zvýšené teplotě 70 °C probíhá hydrolytická degradace účinněji, než při teplotě 37 °C a 58 °C.



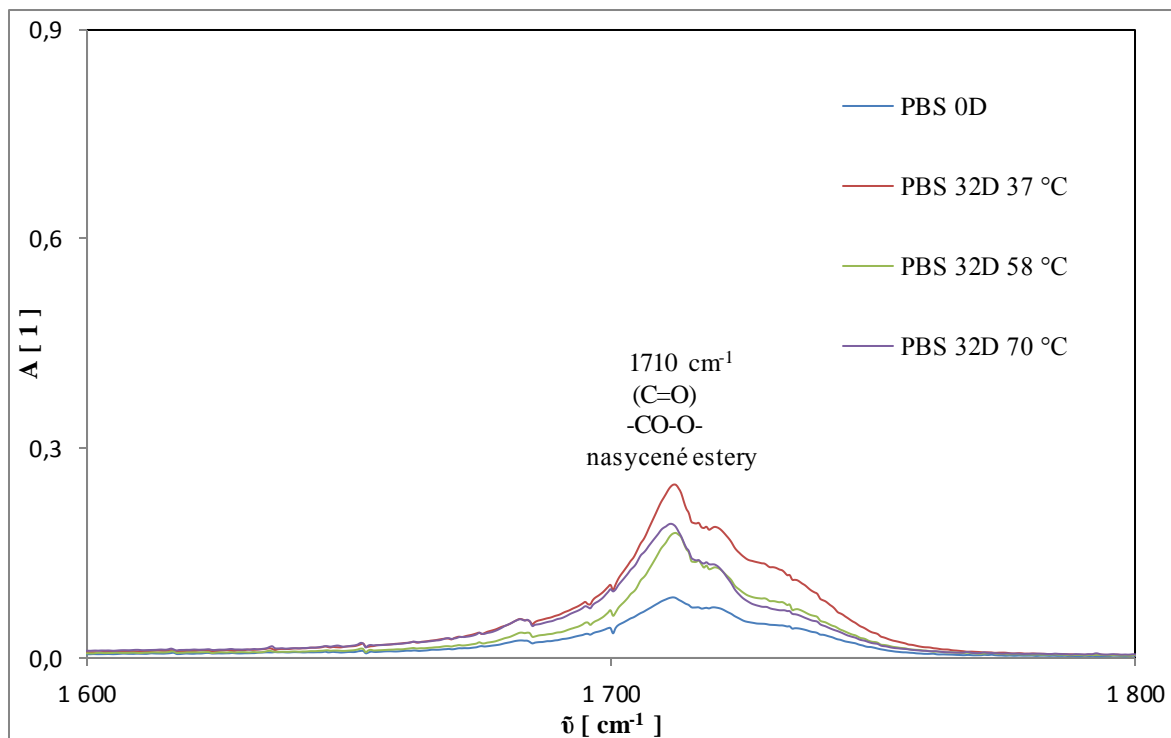
Obr. 24 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině  $\text{C}=\text{O}$ , ke kterým docházelo během procesu hydrolytické degradace u vzorků PBAT při teplotách  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$

Na obrázku 25 můžeme vidět ATR-FTIR spektrum PBSA. S rostoucí teplotou, při které hydrolytická degradace probíhala, docházelo u vzorků PBSA k postupnému poklesu absorbancí funkčních skupin  $\text{C}=\text{O}$ . Absorbance vzorků PBSA klesla z původní hodnoty 0,533 (nultý den) až na hodnotu 0,171 (131. den, teplota  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



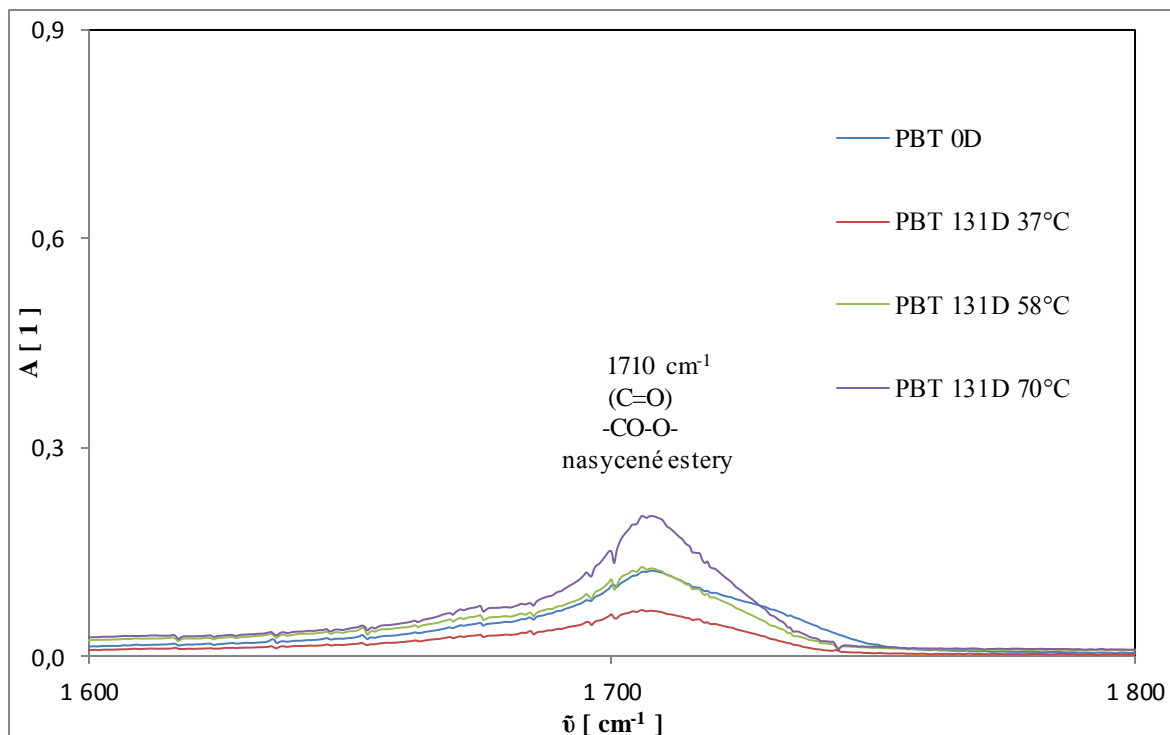
Obr. 25 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině  $\text{C}=\text{O}$ , ke kterým docházelo během procesu hydrolytické degradace u vzorků PBSA při teplotách  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$

Na obrázku 26 lze vidět výřez ATR-FTIR spektra vzorků PBS nultý den a po 32 dnech expozice. Při všech třech teplotách došlo po 32 dnech expozice k mírnému nárůstu absorpance funkční skupiny  $\text{C}=\text{O}$ . K výraznému úbytku funkční skupiny  $\text{C}=\text{O}$  došlo až po 131 dnech expozice.



Obr. 26 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině  $\text{C}=\text{O}$ , ke kterým docházelo během 32 dnů procesu hydrolytické degradace u vzorků PBS při teplotách 37 °C, 58 °C a 70 °C

Na obrázku 27 můžeme vidět, že u vzorků PBT nedocházelo téměř k žádným změnám absorbancí ani při zvýšených teplotách (58 °C a 70 °C). To potvrdilo předpoklad, že vzorky PBT jsou rezistentní vůči abiotické hydrolytické degradaci.



Obr. 27 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině  $\text{C}=\text{O}$ , ke kterým docházelo během procesu hydrolytické degradace u vzorků PBT při teplotách  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$

Z výše zjištěných a uvedených výsledků analýzy ATR-FTIR lze konstatovat, že vzorky PBSA lze poměrně snadno podrobit hydrolytické degradaci za zvýšených teplot ( $58 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Vzorky PBAT lze taktéž podrobit hydrolytické degradaci za těchto podmínek, a to nejlépe při teplotě  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při teplotě  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  dochází z hlediska analýzy ATR-FTIR spektra PBAT k výrazným změnám až po 131 dnech expozice. Vzorky PBS lze taktéž podrobit hydrolytické degradaci při teplotě  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , ovšem nastává zde problém s odběrem vzorků po hydrolyze. Tyto vzorky byly po 131 dnech expozice téměř úplně degradovány a byly nekompatní. Proto bylo nevhodné použít tyto vzorky k analýze ATR-FTIR. Pro tuto metodu je vhodné použít kompaktní vzorky, které jsou schopny pokrýt celou plochu měřicího krystalu (provést odběry v dřívějších termínech).

V porovnání s FT-IR spektrem PBAT, které proměřili po 30 dnech expozice Rajendran Muthuraj a kolektiv [14] (proces probíhal po dobu 30 dnů, při teplotě  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti 90 %) jsme došli k následujícímu závěru. Po 32 dnech expozice PBAT ve vodném pufrovaném prostředí při teplotě  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  nedošlo vzhledem k analýze ATR-FTIR spektra funkční skupiny  $\text{C}=\text{O}$  ve vzorku PBAT k žádným změnám. K výrazné změně (resp. poklesu absorbance) došlo až po 131 dnech expozice, viz obr. 23. Tento výsledek

potvrzuje, že k výrazné hydrolytické degradaci PBAT dochází při termofilní teplotě (50 – 60 °C) vzhledem ke stupni hydrolyzy až po více jak 64 dnech expozice, viz obr. 20, červená křivka. Výsledky z naší analýzy ATR-FTIR spektra funkční skupiny C=O ve vzorku PBAT korespondují s výsledky analýzy FT-IR spektra PBAT, kterou provedli Rajendran Muthuraj a kolektiv.

## ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala abiotickou hydrolyzou PBS, PBSA, PBAT a PBT ve vodném pufovaném prostředí a anaerobní biodegradací PBSA v mezofilním a termofilním prostředí.

PBS, PBSA, PBAT a PBT ve formě folií tloušťky 140  $\mu\text{m}$  byly podrobeny hydrolyze v prostředí fosfátového pufru o pH 7,02 při teplotách 37  $^{\circ}\text{C}$ , 58  $^{\circ}\text{C}$  a 70  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 131 dní. Stupeň hydrolyzy byl vyhodnocen na základě analýzy rozpuštěného organického uhlíku uvolněného do kapalné fáze. Současně byl zjišťován hmotnostní úbytek folií a dále byla u nich provedena analýza ATR-FTIR za účelem posouzení změn v polymeru.

Po 131 dnech expozice PBS bylo dosaženo hydrolytického stupně 7,457 % (při 37  $^{\circ}\text{C}$ ), 30,66 % (při 58  $^{\circ}\text{C}$ ) a 69,98 % (při 70  $^{\circ}\text{C}$ ).

U vzorků PBSA bylo po 131 dnech expozice dosaženo hydrolytického stupně 9,066 % (při 37  $^{\circ}\text{C}$ ), 53,88 % (při 58  $^{\circ}\text{C}$ ) a 71,55 % (při 70  $^{\circ}\text{C}$ ).

Vzorky PBAT hydrolyzovaly ze všech čtyř polyesterů nejlíp. Při teplotě 37  $^{\circ}\text{C}$  po 131 dnech expozice dosahoval stupeň hydrolyzy 10,25 %, 64,99 % (při 58  $^{\circ}\text{C}$ ) a 75,60 % (při 70  $^{\circ}\text{C}$ ).

Stupeň hydrolyzy PBT dosáhl po 131 dnech expozice 0,862 9 % (při 37  $^{\circ}\text{C}$ ), 1,555 % (při 58  $^{\circ}\text{C}$ ) a 3,127 % (při 70  $^{\circ}\text{C}$ ).

Ve všech případech korespondují stupně hydrolyzy stanovené dle nárůstu TOC v odebraných vzorcích kapalné fáze s hmotnostními úbytky daných vzorků.

Analýza ATR-FTIR spekter nám pomohla poodhalit, zda dochází ke změnám v chemických strukturách daných vzorků. Dle poklesu či nárůstu absorbancí funkčních skupin C=O jsme posuzovali, zda došlo k odbourání daných vzorků. Průkazné poklesy absorbancí se projeví u vzorků PBSA a PBAT, a to především při teplotě 70  $^{\circ}\text{C}$ .

Stupeň hydrolyzy testovaných polyesterů PBS, PBSA a PBAT se výrazně zvyšoval s rostoucí teplotou a dobou pokusu

PBT nepodléhal hydrolyze ani při vyšších teplotách 58  $^{\circ}\text{C}$  a 70  $^{\circ}\text{C}$ . Tato polymerní látka je díky své chemické struktuře vůči abiotické hydrolyze do jisté míry rezistentní.



Další část diplomové práce byla zaměřena na anaerobní biodegradaci PBSA v anaerobním mezofilním (při 37 °C) a termofilním (při 58 °C) prostředí. Biodegradace probíhala po dobu 131 dní v prostředí vyhnílého kalu z ČOV v Malenovicích. Procentuální odbourání PBSA bylo vyhodnoceno dle produkce bioplynu, jehož složení bylo analyzováno pomocí plynové chromatografie.

Za mezofilních podmínek 37 °C došlo po 131 dnech expozice k biodegradaci PBSA z 22,31 %. Hmotnostní úbytek PBSA po 131 dnech biodegradace činil  $21,99 \pm 4,48$  %. Hmotnostní úbytek dobře korespondoval s hodnotou procentuálního odstranění substrátu. Stupeň abiotické hydrolyzy dosáhl 9,066 %. Pravděpodobně se na biodegradaci účastnily i hydrolyzující enzymy.

Za termofilních podmínek 58 °C došlo po 131 dnech expozice k biodegradaci PBSA z 34,04 %. Hmotnostní úbytek PBSA po 131 dnech expozice činil  $45,44 \pm 2,90$  %. Stupeň abiotické hydrolyzy dosáhl 53,88 %. Hmotnostní úbytek poměrně dobře korespondoval s hodnotou procentuálního odstranění substrátu.

Analýza ATR-FTIR vzorků PBSA po anaerobní mezofilní a termofilní biodegradaci potvrdila, že s rostoucí dobou expozice a teplotou, při které tento proces probíhal, docházelo k intenzivnějšímu poklesu absorbancí funkčních skupin C=O. To mělo za následek postupné zvyšování intenzity odbourávání PBSA.

Dále byla provedena analýza DSC vzorků PBSA po anaerobní mezofilní a termofilní biodegradaci a bylo zjištěno, že po 131 dnech biodegradace došlo za mezofilních i termofilních podmínek k nárůstu teploty tání, teploty krystalizace a stupně krystalinity PBSA. Při termofilních podmínkách byl tento nárůst intenzivnější (viz tabulka 9). Tento nárůst byl zřejmě způsoben tím, že veškeré amorfni části řetězců PBSA biodegradovaly, a ve vzorcích pak zůstaly jen krystalické části řetězců PBSA. Tyto krystalické části řetězců PBSA podléhají hydrolyze a následně biodegradaci jen velmi obtížně z důvodu nižší pohyblivosti, než kterou vykazují amorfni části řetězců nad teplotou skelného přechodu.

Teplota, při které anaerobní mezofilní a termofilní biodegradace probíhá, výrazně ovlivňuje její průběh. Se zvyšující se teplotou a dobou expozice dochází k vyšší intenzitě odbourání PBSA.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ZICHOVÁ, M. Možnosti odbourávání syntetických makromolekulárních látek se zaměřením na biodegradaci [online]. Brno, 2008, 35 s. [cit. 2015-11-01]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=7963](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=7963)
- [2] *Biosuccinium™ Applications: Polybutylene Succinate (PBS)* [online]. 2015 [cit. 2015-11-01]. Dostupné z: <http://www.reverdia.com/products/applications/polybutylene-succinate-pbs/>
- [3] GHANBARZADEH, B. a H. ALMASI. *Biodegradable Polymers* [online]. University of Tabriz, Iran, 2013, : 46 [cit. 2015-11-01]. DOI: 10.5772/56230. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/biodegradation-life-of-science/biodegradable-polymers>
- [4] RŮŽIČKA, J. Materiály k přednáškám z předmětu Biotechnologie a technická mikrobiologie[2014]. Dostupné z: <http://uiozp.ft.utb.cz/studmat/2014212143523/Techmikrowww2014.pdf>
- [5] KUPEC, J. Technologie odpadních vod. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická v Gottwaldově, 1978.
- [6] LEE, S. a J. W. LEE. Characterization and processing of Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate) [online]. Korea: Korea-Australia Rheology Journal, 2005, : 7 [cit. 2015-11-01]. Dostupné z: <http://asiatec2013.spekorea.org/PDF/KARJ/KR17/KR17-2-0071.pdf>
- [7] *LISOVNA TERMOPLASTŮ ČEGAN s.r.o.: Polybutylentereftalát - PBT* [online]. Husova 1693/35, 664 51 Šlapanice: Brno, 2012 [cit. 2015-12-14]. Dostupné z: <http://cegan.eu/cz/vyroba/zpracovavane-materialy/19-polybutylentereftalat-pbt>
- [8] *LPM: Polybutylentereftalát (PBT)* [online]. Jičín, Česká republika: LPM, s.r.o., Technické díly z plastů, Koněvova 536, 2008 [cit. 2015-12-14]. Dostupné z: <http://www.lpm.cz/cgi-bin/riweta.cgi?nr=1311&lng=2#top>
- [9] What is PBT?: POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE (PBT). *Dowell Materials* [online]. Hong Kong: Dowell Trading Co. Ltd., 2002, 2002-04-15 [cit. 2015-12-14]. Dostupné z: <http://www.dowell.com.hk/whatispbt.htm>

- [10] DÍAZ, A., R. KASTSARAVA a J. PUIGGALÍ. Synthesis, Properties and Applications of Biodegradable Polymers Derived from Diols and Dicarboxylic Acids: From Polyesters to Poly(ester amide)s. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2014, 2014-04-25, **15**(5): 60 [cit. 2015-12-14]. DOI: 10.3390/ijms15057064. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/15/5/7064/htm>
- [11] KUPEC, J. Zpracování odpadních vod a čistírenských kalů. První. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2002, 123 s. ISBN 80-7318-058-8.
- [12] RŮŽIČKA, J. Studijní materiály k předmětu obecná mikrobiologie: Přednášky na bílé [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 270 s. [cit. 2015-12-22]. Dostupné z: <http://uiozp.ft.utb.cz/studmat/2013107103538/OMIb%C3%ADI%C3%A1www2013.pdf>
- [13] KANEMURA, CH., SH. NAKASHIMA a A. HOTTA. Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*. [online]. ELSEVIER Ltd., 2012, : 9 [cit. 2015-12-22]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.015. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012000936>
- [14] MUTHURAJ, R., M. MISRA a A. K. MOHANTY. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. *Applied Polymer Science* [online]. Wiley Periodicals, Inc., 2015, : 13 [cit. 2015-12-22]. DOI: 10.1002/app.42189. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.42189/abstract>
- [15] KFOURY, G., J. - M. RAQUEZ, F. HASSOUNA, J. ODENT, V. TONIAZZO, D. RUCH a P. DUBOIS. Recent advances in high performance poly(lactide): from "green" plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding. *Front Chem* [online]. 2013, **32**(1), 46 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.3389/fchem.2013.00032. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Jeremy\\_Odent/publication/262022133\\_Recent\\_advances\\_in\\_high\\_performance\\_polylactide\\_from\\_green\\_plasticization\\_to\\_super-tough\\_materials\\_via\\_reactive\\_compounding/links/0a85e532db16f829f4000000.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Jeremy_Odent/publication/262022133_Recent_advances_in_high_performance_polylactide_from_green_plasticization_to_super-tough_materials_via_reactive_compounding/links/0a85e532db16f829f4000000.pdf)
- [16] CHUDOBA J., DOHÁNYOS M., WANNER J. Biologické čištění odpadních vod. 1. vyd. Praha: SNTL, 1991. 465 s. ISBN 80-03-00611-2.

- [17] ZEIKUS J. G. Microbial Intermediary Metabolism in Anaerobic Digestion, 23. Anaerobic Digestion. Ed. Hughes et al., Elsevier Biomedical Press B. V. 1981.
- [18] TORIEN D. F., HATTINGH W. H. J. Water Res. 3, s. 385 (1969).
- [19] JBILOU, F., C. JOLY, S. GALLAND, L. BELARD, V. DESJARDIN, R. BAYARD, P. DOLE a P. DEGRAEVE. Biodegradation study of plasticised corn flour/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) blends. *Polymer Testing. Elsevier Ltd.* [online]. 2013, **32**(8), 11 [cit. 2016-01-19]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.10.006. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.10.006>
- [20] NISHIOKA, M., T. TUZUKI, Y. WANAJYO, H. OONAMI and T. HORIUCHI, 1994, Biodegradation of Bionolle Japan Stud. Polym. Sci. 12, 584-590.
- [21] KIJCHAVENGKUL, TH., R. AURAS, M. RUBINO, E. ALVARADO, J. Roberto C. MONTERO a J. M. ROSALES. Atmospheric and soil degradation of aliphatic aromatic polyester films. *Polymer Degradation and Stability* [online]. Elsevier, 2009, **95**(2), 9 [cit. 2016-01-21]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.048. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100900411X>
- [22] DEVILE, J. P. Inhibition of Hydrolytic Degradation in Ester-Based Invert Emulsion Drilling Fluids. *AADE Fluids Conference* [online]. 2010, č. 1 [cit. 2016-01-21]. Dostupné z: <http://www.aade.org/app/download/6804029904/AADE-10-DF-HO-47.pdf>
- [23] Organická Chemie: Karboxylové kyseliny a jejich deriváty: Reakce karboxylových kyselin. *Moje chemie* [online]. 2011 [cit. 2016-01-21]. Dostupné z: [http://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1\\_Chemie:Karboxylov%C3%A9\\_kyseliny\\_a\\_jejich\\_deriv%C3%A1ty#Kysel.C3.A1\\_hydrol.C3.BDza\\_ester.C5.AF](http://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1_Chemie:Karboxylov%C3%A9_kyseliny_a_jejich_deriv%C3%A1ty#Kysel.C3.A1_hydrol.C3.BDza_ester.C5.AF)
- [24] KOSTKA, L. *Biodegradace polymerních materiálů v anaerobním termofilním prostředí* [online]. Zlín, 2014 [cit. 2016-01-23]. Dostupné z: <http://theses.cz/id/wzq1r3/>. Diplomová. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.
- [25] KRATOCHVÍL, B, V ŠVORČÍK a D VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů* [online]. První. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005 [cit. 2016-02-22]. ISBN 80-7080-568-4. Dostupné z: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/>

- [26] SÖDERGÅRD, A. a M. STOLT. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science* [online]. 2002, vol. 27, issue 6, s. 1123-1163 [2016-02-22]. DOI: 10.1016/s0079-6700(02)00012-6. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670002000126>
- [27] WU, L. a J. DING. Effects of porosity and pore size on in vitro degradation of three-dimensional porous poly(D-L-lactide-co-glycolide) scaffolds for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* [online]. 2005-12-15, 75A, issue 4, s. 767-777 [cit. 2016-02-27]. DOI 10.1002/jbm.a.30487. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.30487>
- [28] TSUJI, H. a K. SUMIDA. Poly(L-lactide): v. effects of storage in swelling solvents on physical properties and structure of poly(L-lactide). *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2001, vol. 79, issue 9, s. 1582-1589 [cit. 2016-02-27]. DOI: 10.1002/1097-4628(20010228)79:9<1582::AID-APP60>3.0.CO;2-7. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-4628\(20010228\)79:9%3C1582::AID-APP60%3E3.0.CO;2-7/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-4628(20010228)79:9%3C1582::AID-APP60%3E3.0.CO;2-7/abstract)
- [29] Encyklopedie: Solvolýza. *Leporelo.info* [online]. Praha, 2016 [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: <https://leporelo.info/solvolyza>
- [30] PROIKAKIS, C.S., N.J. MAMOUZELOS, P.A. TARANTILI a A.G. ANDREOPOULOS. Swelling and hydrolytic degradation of poly(d,l-lactic acid) in aqueous solutions. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2006, 91(3), 6 [cit. 2016-02-28]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.060. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005003952>
- [31] ČSN EN ISO 11743. *Jakost vod – Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace – Metoda stanovení produkce bioplynu*. Praha: ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, 1999.
- [32] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2 upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2. přeprac., 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [33] Tepelně vodivostní detektor (TCD). *CHROMSERVIS* [online]. Praha: Jakobího 327, CZ-109 00 Praha 10 - Petrovice [cit. 2016-05-06]. Dostupné z: <https://www.chromservis.eu/i/tcd/g/gas-principles?lang=CZ>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

ATR-FTIR	Zeslabení celkové odrazivosti paprsků infračerveného záření s Fourierovou transformací
TOC	Total organic carbon (celkový organický uhlík) [ mg.l <sup>-1</sup> ]
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
H	Stupeň hydrolyzy [ % ]
Dg	Procentuální odstranění substrátu z hlediska produkce CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> v plynné fázi na době expozice [ % ]
D <sub>T</sub>	Celkové procentuální odstranění substrátu z hlediska produkce CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> v plynné fázi se započítaným množstvím anorganického uhlíku rozpuštěného v kapalné fázi [ % ]
m <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CO <sub>2</sub> [ mg ]
m <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CH <sub>4</sub> [ mg ]
IC	Inorganic carbon (anorganický uhlík) [ mg.l <sup>-1</sup> ]
TC	Total carbon (celkový uhlík) [ mg.l <sup>-1</sup> ]
C <sub>polymerní</sub>	Uhlík obsažený v polymerní látce
C <sub>biomasa</sub>	Uhlík obsažený v biomase po biodegradaci
C <sub>reziduální</sub>	Zbytkový uhlík po biodegradaci
PLA	Polymléčná kyselina
M <sub>w</sub>	Molekulová hmotnost [ g.mol <sup>-1</sup> ]
t <sub>lisování filmů</sub>	Doba, po kterou probíhalo lisování polyesterových folií [ min ]
T <sub>při lisování folií</sub>	Teplota, při které probíhalo lisování folií [ min ]

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Chemická struktura polybutylen sukcinátu [3] .....</i>	14
<i>Obr. 2 Chemická struktura polybutylen sukcinátu-adipátu [6] .....</i>	15
<i>Obr. 3 Chemická struktura polybutylen adipátu-co-tereftalátu zobrazující jeho tuhé a elastické části odvozené od tereftalových a adipových jednotek v tomto pořadí [21] .....</i>	16
<i>Obr. 4 Chemická struktura polybutylen tereftalátu [9] .....</i>	16
<i>Obr. 5 Procenta hydrolytické degradace u vzorků směsí PBSA 30, PBSA 50 a PBSA 70 [19] .....</i>	23
<i>Obr. 6 Procenta anaerobní biodegradace směsí PBSA 100, PBSA 70, PBSA 50 a PBSA 30 [19] .....</i>	25
<i>Obr. 7 Obecné znázornění rovnice kyselé hydrolyzy polyesteru [23] .....</i>	26
<i>Obr. 8 Obecné znázornění rovnice zásadité hydrolyzy polyesteru [23] .....</i>	27
<i>Obr. 9 Hydrolytická reakce PBAT [14] .....</i>	30
<i>Obr. 10 FT-IR spektra vzorků PBS, PBAT a směsí PBS/PBAT před a po 30 dnech expozice při teplotě 50°C a relativní vlhkosti 90 % [14] .....</i>	30
<i>Obr. 11 Závislost hmotnostního množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> na době expozice za mezofilních podmínek 37 °C .....</i>	47
<i>Obr. 12 Závislost hmotnostního množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> na době expozice za termofilních podmínek 58 °C .....</i>	49
<i>Obr. 13 Závislost procentuálního odstranění substrátu z hlediska produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v plynné fázi na době expozice .....</i>	50
<i>Obr. 14 ATR-FTIR spektrum vzorků PBSA po mezofilní anaerobní biodegradaci .....</i>	55
<i>Obr. 15 ATR-FTIR spektrum vzorků PBSA po termofilní anaerobní biodegradaci .....</i>	56
<i>Obr. 16 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině C=O, ke kterým docházelo během procesu anaerobní mezofilní biodegradace .....</i>	56
<i>Obr. 17 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině C=O, ke kterým docházelo během procesu anaerobní termofilní biodegradace .....</i>	57
<i>Obr. 18 Závislost stupně hydrolyzy PBS na době expozice a teplotě .....</i>	60
<i>Obr. 19 Závislost stupně hydrolyzy PBSA na době expozice a teplotě .....</i>	61
<i>Obr. 20 Závislost stupně hydrolyzy PBAT na době expozice a teplotě .....</i>	62
<i>Obr. 21 Závislost stupně hydrolyzy PBT na době expozice a teplotě .....</i>	63

<i>Obr. 22 ATR-FTIR spektrum vzorků PBAT před expozicí a po 131 dnech expozice pro teploty 37 °C, 58 °C a 70 °C .....</i>	<i>65</i>
<i>Obr. 23 Výřez ATR-FTIR spektra časové řady PBAT zobrazující změny ve funkční skupině C=O, ke kterým docházelo během procesu hydrolytické degradace PBAT, která probíhala při teplotě 58 °C .....</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 24 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině C=O, ke kterým docházelo během procesu hydrolytické degradace u vzorků PBAT při teplotách 37 °C, 58 °C a 70 °C .....</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 25 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině C=O, ke kterým docházelo během procesu hydrolytické degradace u vzorků PBSA při teplotách 37 °C, 58 °C a 70 °C .....</i>	<i>68</i>
<i>Obr. 26 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině C=O, ke kterým docházelo během 32 dnů procesu hydrolytické degradace u vzorků PBS při teplotách 37 °C, 58 °C a 70 °C .....</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 27 Výřez ATR-FTIR spektra zobrazující změny ve funkční skupině C=O, ke kterým docházelo během procesu hydrolytické degradace u vzorků PBT při teplotách 37 °C, 58 °C a 70 °C .....</i>	<i>70</i>



**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1 Výsledné hodnoty předložených vzorků směsí po analýze DSC [19] .....</i>	<i>24</i>
<i>Tab. 2 Výsledné hodnoty analýzy DSC u vzorků PBS, PBAT a směsi PBS/PBAT před a po expozici [14].....</i>	<i>31</i>
<i>Tab. 3 Naměřené parametry anaerobního mezofilního kalu použitého pro proces anaerobní biodegradace.....</i>	<i>36</i>
<i>Tab. 4 Jednotlivé teploty tání a teploty při lisování folií PBS, PBSA, PBAT a PBT .....</i>	<i>36</i>
<i>Tab. 5 Naměřené parametry vzorků po anaerobní biodegradaci pro mezofilní a termofilní podmínky.....</i>	<i>51</i>
<i>Tab. 6 Celkové procentuální odstranění substrátu při mezofilních podmínkách 37 °C .....</i>	<i>51</i>
<i>Tab. 7 Celkové procentuální odstranění substrátu při termofilních podmínkách 58 °C .....</i>	<i>52</i>
<i>Tab. 8 Hmotnostní úbytek PBSA po anaerobní mezofilní a termofilní biodegradaci.....</i>	<i>53</i>
<i>Tab. 9 Výsledky analýzy DSC .....</i>	<i>54</i>
<i>Tab. 10 Porovnání hmotnostních úbytků a stupňů hydrolyzy PBS po 131 dnech expozice pro teploty 37 °C, 58 °C a 70 °C .....</i>	<i>60</i>
<i>Tab. 11 Porovnání hmotnostních úbytků a stupňů hydrolyzy PBSA po 131 dnech expozice pro teploty 37 °C, 58 °C a 70 °C .....</i>	<i>61</i>
<i>Tab. 12 Porovnání hmotnostních úbytků a stupňů hydrolyzy PBAT po 131 dnech expozice pro teploty 37 °C, 58 °C a 70 °C .....</i>	<i>62</i>
<i>Tab. 13 Porovnání hmotnostních úbytků a stupňů hydrolyzy PBT po 131 dnech expozice pro teploty 37 °C, 58 °C a 70 °C .....</i>	<i>63</i>

