

**Využití stanovení plynných produktů
pomocí plynové chromatografie
ke sledování biodegradačních procesů
s přihlédnutím
k materiálovým vlastnostem
makromolekulárních substrátů**

Ing. Silvie Pekařová, Ph.D.

Teze disertační práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Teze disertační práce

**Využití stanovení plynných produktů pomocí
plynové chromatografie ke sledování
biodegradačních procesů s přihlédnutím
k materiálovým vlastnostem makromolekulárních
substrátů**

**Determination of gaseous products by gas chromatography for the
monitoring of biodegradation processes with the consideration of properties
of the macromolecular substrates investigated**

Autor: **Ing. Silvie Pekařová Ph.D.**

Studijní program: Chemie a technologie materiálů (P2808)

Studijní obor: Technologie makromolekulárních látek (2808V006)

Školitel: prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.

Oponenti: doc. Ing. Markéta Julinová, Ph.D.
doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.
prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

Zlín, 2018

© Silvie Pekařová

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis Summary**.
Publikace byla vydána v roce 2018

Klíčová slova: *bioplyn, methan, inhibice, biodegradace, kyselina polyléčná, plynová chromatografie, škrob, nanojíly*

Keywords: *biogas, methane, inhibition, biodegradation, polylactic acid, gas chromatography, starch, nanoclays*

Plná verze dizertační práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně

ISBN 978-80-7454-789-8

ABSTRAKT

První část disertační práce je zaměřena především na studium biodegradačních procesů v anaerobním prostředí. Jednotlivé kapitoly teoretické části této práce se zabývají anaerobní fermentací, při níž je hojně využívána rostlinná biomasa, dále možnostmi předúpravy biomasy a konečně látkami, které mohou v rámci těchto předúprav vznikat a působit tak potenciálně inhibičně na obsah methanu v bioplynu. Pro samotné experimenty byly na základě studií vybrány inhibiční látky furfural a 5-hydroxymethylfurfural a byl sledován jejich vliv na produkci methanu. Největší míru inhibice produkce methanu prokázal 5-hydroxymethylfurfural již při koncentraci 0,2 g/l a následně pak furfural v koncentraci od 1 g/l.

Druhá část práce je zaměřena na sledování biodegradačních procesů kyseliny polyléčné (PLA) a jejích směsí v kompostu. V teoretické části jsou stručně popsány vlastnosti, výroba a využití PLA, možnosti modifikace PLA přidávkem látek, kterými může docházet ke zlepšení jejích mechanických, chemických či fyzikálních vlastností. V experimentální části práce je popsána morfologie vyrobených směsných materiálů s PLA a následná biodegradace těchto materiálů v kompostu. Látky použité na přípravu směsných filmů byly komerčně dostupné nemodifikované nebo organomodifikované montmorillonity. Výrazné zrychlení biodegradace oproti čisté PLA bylo zaznamenáno u směsi PLA/Cloisite 10A, vzhledem k jeho dobré interkalaci a homogení disperzi vrstev oxidu křemičitého v polymerní matici.

Třetí, neméně významnou kapitolou je studium materiálů na bázi termoplastického škrobu (ŠP) a jejich biologická degradace v prostředí kompostu. Tyto materiály byly připraveny různými postupy výroby, s různým stupněm modifikace a obsahem celulosových vláken. V části teoretické je stručně shrnuta problematika ŠP a jeho modifikace, v experimentální části pak průběh biodegradace těchto materiálů v závislosti na jejich složení v kompostu.

Klíčová slova: *bioplyn, methan, inhibice, biodegradace, kyselina polyléčná, plynová chromatografie, škrob, nanojíly*

ABSTRACT

First part of this thesis is looking at the study of the biodegradation processes on anaerobic environment. Each chapter of the theoretical part is concerning the anaerobic fermentation, where the plant biomass is used in large. And finally, the substances, which could in this case of the preparations appear and cause a potential inhibition to the biogas production. Based on the study were for the experiment purposes chosen the inhibition substances furfural, 5-hydroxymethylfurfural, and the influence of these substances on the production of methane in biogas has been observed. The highest inhibition of production of methane has been proved to appear with 5-hydroxymethylfurfural, already at 0,2 g/l and further then furfural in concentration from 1 g/l.

Second part of the this work is focusing on observation of the biodegradable processes of polylactic acid (PLA) and its compounds in compost. In the theoretical part the brief description of the character, process and the application of PLA as well as the possibilities of modification of PLA with the addition of different substances, that can improve its mechanical, chemical or physical properties. In the experimental part is described morphology of the produced mixed materials and subsequently their biodegradation in compost is looked at. The substances used for the preparation of mixed films were seven other commercially accessible non-modified or organo-modified montmorillonite. Significant acceleration of biodegradation was noted with the mixtures PLA/Cloisite 10A compare to the pure PLA. Due to its easy intercalation and homogenic dispersion of silicon dioxide layers in polymer matrix.

Third, no less significant part is a chapter studying the starch-based materials and its biological degradation in the compost environment. These materials were prepared using different production processes, with different degree of modification and content of cellulose fibres. In the theoretical part the problematic of starch and its modification is briefly summarised. In the experimental part, the biodegradation of those materials in connection to its composition in compost is described.

Keywords: *biogas, methane, inhibition, biodegradation, polylactic acid, gas chromatography, starch, nanoclays*

OBSAH

ABSTRAKT	3
ABSTRACT	4
OBSAH.....	5
1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	7
1.1 Sledování vlivu inhibičních látek na obsah methanu v bioplynu v průběhu anaerobní fermentace	7
1.1.1 Substráty pro bioplynové stanice	7
1.1.2 Předúprava rostlinné biomasy	8
1.1.3 Inhibiční látky	9
1.2 Biodegradace polymerů	9
1.2.1 Směsi PLA s jílovými nanočásticemi	11
1.3 Biodegradace materiálů s obsahem termoplastického škrobu.....	12
1.3.1 Termoplastický škrob a jeho modifikace	12
2. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE	13
3. MATERIÁL A METODIKA	14
3.1 Použitý biologický materiál a chemikálie	14
3.2 Metodika	14
3.2.1 Inhibiční testy	14
3.2.2 Biodegradační testy	15
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	16
4.1 Produkce methanu obsaženého v bioplynu v přítomnosti vybraných inhibičních látek	16
4.1.1 Inhibiční efekt furfuralu a 5-hydroxymethylfurfuralu na produkci methanu	16
4.2 Biodegradace PLA a směsí PLA nanokompozitů v kompostu	20
4.2.1 Charakterizace zkoumaných materiálů	21
4.2.2 Biodegradační test vyrobených filmů v kompostu	23
4.3 Biodegradace materiálů na bázi termoplastického škrobu	25

4.3.1	Příprava a morfologie termoplastických materiálů na bázi škrobu	25
4.3.2	Aerobní biodegradace vzorků v prostředí kompostu	28
5.	ZÁVĚR.....	31
6.	PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI.....	33
7.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	34
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	43
9.	SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ	44
10.	CURRICULUM VITAE.....	45
11.	SEZNAM PUBLIKACÍ.....	47

1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1.1 Sledování vlivu inhibičních látek na obsah methanu v bioplynu v průběhu anaerobní fermentace

Anaerobní fermentace je známý způsob výroby energie z obnovitelných zdrojů bez přístupu vzduchu, kde dochází k rozkladu organických degradabilních materiálů na bioplyn a nerozložitelný zbytek organické hmoty (Appels *et al.*, 2011). Anaerobní fermentace je komplexním souborem na sebe navazujících procesů, který vyžaduje metabolickou součinnost.

Fáze anaerobní fermentace

Průběh anaerobní fermentace se skládá ze čtyř na sebe navazujících fází (Dohányos *et al.*, 1998; Kupec, 2002):

Hydrolyza – v tomto kroku dochází k rozkladu rozpuštěných i nerozpuštěných makromolekulárních organických látek (lipidy, polysacharidy, proteiny aj.) za vzniku látek nízkomolekulárních, rozpustných ve vodě.

Acidogeneze – v této fázi jsou produkty hydrolyzy dále štěpeny na jednodušší organické látky, jako alkoholy, kyseliny, oxid uhličitý a vodík.

Acetogeneze – je třetí fází anaerobní fermentace, ve které dochází k oxidaci vyšších mastných kyselin, alkoholů a aromatických sloučenin na oxid uhličitý a vodík.

Methanogeneze – je poslední fází procesu, v níž dochází ke tvorbě methanu a oxidu uhličitého z jednoduhlíkatých látek, vodíku a kyseliny octové.

Výsledným produktem anaerobní fermentace je bioplyn, který se skládá převážně z methanu a oxidu uhličitého, v menší míře se vyskytují i vodík, dusík, sulfan a stopová množství amoniaku, těkavých mastných kyselin a dalších látek. Kromě bioplynu je produktem tohoto procesu i digestát, což je stabilizovaný zbytek po vyhnití se sníženým obsahem biologicky rozložitelných látek. Jeho vlastnosti jsou ovlivněny druhem zpracovávané biomasy a parametry procesu (Heviánková *et al.*, 2014; Kubásek, 2012). Výtěžnost procesu je ovlivňována řadou faktorů jako je teplota, pH, vlhkost a dalších, neméně důležitou roli pak hraje volba vstupního materiálu.

1.1.1 Substráty pro bioplynové stanice

Jako substrát pro bioplynovou stanici mohou být využity látky obsahující sacharidy, bílkoviny, tuky, celulózu a hemicelulózu jako hlavní složky (Weiland, 2010). Nejčastěji používanými substráty u zemědělských bioplynových stanic je rostlinná biomasa, například kukuřice, která je za tímto účelem cíleně pěstována či travní siláž (Zábranská, 2010). Hlavní výhody použití rostlinné biomasy pro výrobu bioplynu je relativně vysoká produkce bioplynu z jednotky hmotnosti a zavedené postupy jejího pěstování, sklizně a konzervace. Nevýhodou zpracování rostlinné biomasy je zejména nízká účinnost procesu, daná špatnou rozložitelností rostlinných materiálů (Zábranská, 2010; Procházka *et al.*, 2012).

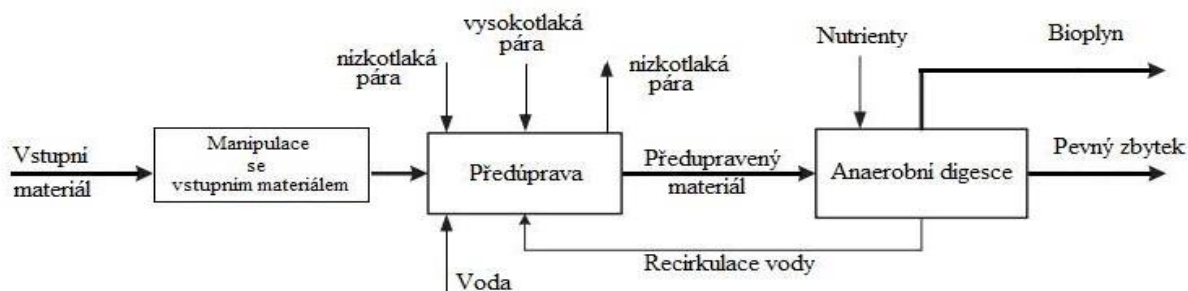
1.1.2 Předúprava rostlinné biomasy

Rostlinná biomasa je složená převážně z celulosy, hemicelulosy a ligninu. Tyto přírodní polymery spolu úzce interagují a tvoří tak komplexní matici, odolnou vůči biotické a abiotické degradaci, zvláště pak v anaerobních podmínkách (Adney *et al.*, 1991; Procházka *et al.*, 2012). Pro efektivní využití rostlinné biomasy při výrobě bioplynu je v první řadě nutná její hydrolýza, čímž dochází k otevření odolné lignocelulosové struktury a tím ke zlepšení přístupnosti pro degradační mikroorganismy. Rychlost a rozsah hydrolýzy závisí na síle spojení ligninu, hemicelulosy a celulosy, ale také na stupni krystalinity (Patinvoh *et al.*, 2017). K narušení struktury lignocelulosového materiálu v praxi dochází vhodně zvolenou metodou předúpravy. Mezi metody předúpravy se řadí mechanické metody (drcení, mletí aj.), fyzikální (termická hydrolýza, autohydrolýza, aj.), chemické (použitím organických a anorganických kyselin či zásad) a biologické metody (využití enzymů, mikroorganismů aj.) (Bochmann *et al.*, 2013; Johnson *et al.*, 2008; Mazotto *et al.*, 2013; Patinvoh *et al.*, 2016).

Termická předúprava

Jednou z nejčastěji zkoumaných metod předúpravy, a to včetně jejího efektu na různé druhy biomasy, je termicko-expanzní hydrolýza (Olabi *et al.*, 2013; Fernández-Cegrí *et al.*, 2012; Ziemiński *et al.*, 2014; López *et al.*, 2014; Bohutskyi *et al.*, 2014; Bruni *et al.*, 2010; Galbe *et al.*, 2007). Princip termické předúpravy je znázorněn na Obr. 1.1; biomasa je za vysokého tlaku po určitou dobu zahřívána na vysokou teplotu. Následně dochází k uvolnění tlaku, čímž dochází k dalšímu narušení kavitací. Vysoká teplota naruší buňky v komplexní matici a způsobí hydrolýzu makromolekul, jako jsou proteiny, uhlovodíky a tuky vylučované z buňky. Pomocí termické předúpravy dochází k narušení buněčné stěny, která je pak lépe přístupná pro degradační mikroorganismy (Carrere *et al.*, 2010).

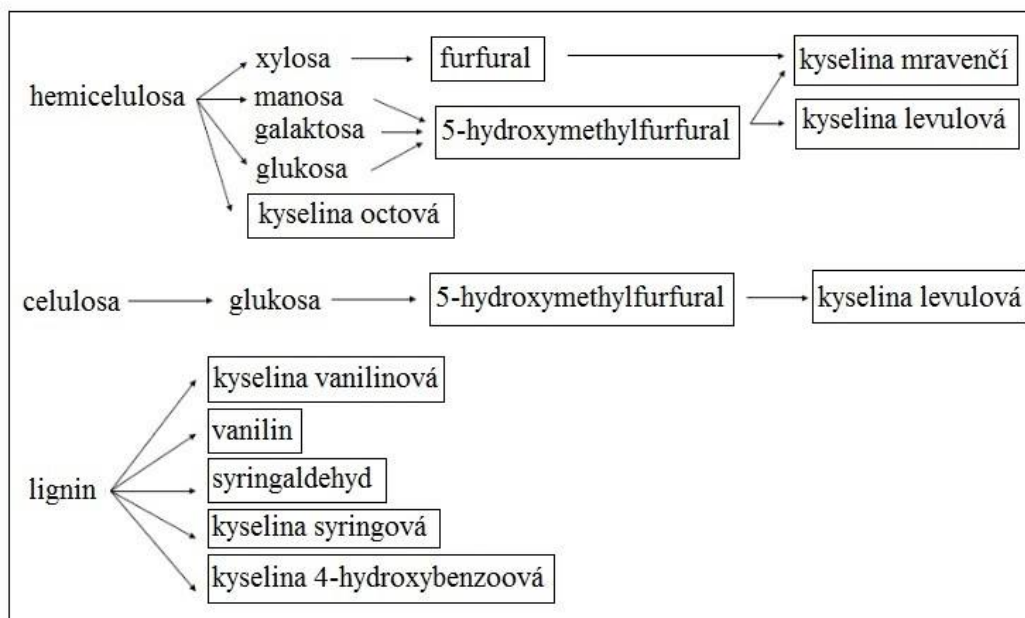
Použitím vysokých teplot a tlaků pro narušení komplexu rostlinné biomasy může docházet ke vzniku řady vedlejších toxických produktů, které mohou na samotnou produkci bioplynu působit inhibičně. Množství a zastoupení takto vzniklých inhibičních látek závisí jak na podmínkách předúpravy a hydrolýze, tak i na typu materiálu (Barakat *et al.*, 2012; Paulová *et al.*, 2012a).



Obr. 1.1 Diagram procesu produkce bioplynu z lignocelulosové biomasy s využitím termické předúpravy (Shafiei *et al.*, 2013)

1.1.3 Inhibiční látky

Mezi hlavní látky s potenciálně inhibičním účinkem se řadí fenolické sloučeniny a deriváty furanu. Mezi fenolické sloučeniny patří především vanilin, kyselina galová a kyselina tříslová, které vznikají rozkladem ligninu. Deriváty furanu jsou pak například furfural a 5-hydroxymethylfurfural, což jsou produkty dehydratace z pentos a hexos obsažených v polysacharidech. Vznik těchto látek je znázorněn na *Obr. 1.2*. (Palmqvist *et al.*, 2000; Barakat *et al.*, 2012).



Obr. 1.2 Přehled inhibičních látek vznikajících při předúpravě lignocelulosové biomasy (Paulová *et al.*, 2012a)

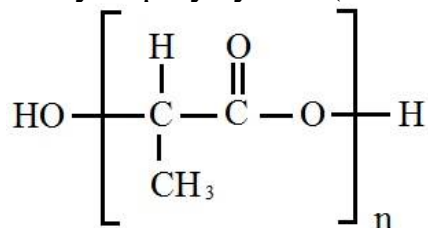
1.2 Biodegradace polymerů

Biodegradace polymerů může probíhat buď za aerobních podmínek, kde jsou konečnými produkty rozkladu oxid uhličitý, voda a vznik nové biomasy, nebo v anaerobních podmínkách, kde dochází ke vzniku methanu a oxidu uhličitého. Principem biodegradčních testů je zkoumání rozkladu dané látky mikroorganismy v environmentálních vzorcích, kterými jsou nejčastěji půda, kompost či odpadní voda za simulovaných podmínek či v reálném čase (Kyrikou *et al.*, 2007, Avérous *et al.*, 2004; Leja a Lewandowitz, 2010).

Obecný mechanismus biodegradace polymerů je složen z několika na sebe navazujících kroků, a to je biodeteriorace, depolymerizace, asimilace a mineralizace (Shah *et al.*, 2008). Na degradaci polymerů, má vliv řada faktorů, a to jak environmentálních, tak fyzikálně-chemických. Mezi environmentální se řadí teplota, vlhkost, nutrienty, přítomnost nebo absence kyslíku a mezi fyzikálně-chemické pak pórovitost, čistota, molekulová hmotnost, mechanická a tepelná odolnost, teplota skelného přechodu, teplota tání, specifický povrch a přidaná aditiva a modifikátory, jako změkčovadla, plniva, katalyzátory, či barviva (Artham *et al.*, 2008; Tokiwa *et al.*, 2009; Stloukal *et al.*, 2015).

Kyselina polylactonová

Kyselina polylactonová (PLA), jejíž struktura je znázorněna na *Obr. 1.3*, je biodegradabilní a biokompatibilní lineární alifatický polyester (Drumright *et al.*, 2000). Vysokomolekulární PLA je bezbarvý, lesklý, tuhý termoplastický polymer s vlastnostmi podobnými polystyrenu (Garlotta, 2001).



Obr. 1.3 Strukturní vzorec PLA (Garlotta, 2001)

Nejběžnějším způsobem, jak získávat PLA o vysokých molekulových hmotnostech je polymerace za otevření laktidového kruhu (Drumright *et al.*, 2000; Garlotta, 2001). Mechanické vlastnosti a krystalizační chování je závislé na molekulové hmotnosti, ale také na stereoregularitě polymeru. Poly-L-lactonová kyselina je produkt vznikající polymerací kyseliny L-lactonové a má krystalinitu přibližně 37 %, teplotu skelného přechodu v rozmezí 50 – 80 °C a teplotu tání mezi 173 – 178 °C. Vzhledem ke stereoregularitě řetězce jsou opticky čisté polymery, kyselina poly-L-lactonová a poly-D-lactonová, semikrystalické (Mahdavan Nampoothiri *et al.*, 2010; Garlotta, 2001).

PLA je zpracovávána řadou technologických postupů jako je vyfukování, vstřikování či vytlačování za tepla (Garlotta, 2001). PLA je používána například pro výrobu obalových materiálů a díky unikátním fyzikálním vlastnostem umožňuje v řadě aplikací nahrazení polystyrenu či polyethylentereftalátu (Shah *et al.*, 2008). Vzhledem ke své biodegradabilitě se hodí také pro použití v zemědělských aplikacích, a to jako mulčovací fólie (Drumright *et al.*, 2000). Důležitou vlastností PLA je také její biokompatibilita, díky níž může být využívána ve farmaceutickém průmyslu, kde slouží jako farmaceutická složka v léčivých přípravcích s postupným uvolňováním účinku, využití nachází také pro výrobu vstřebatelných chirurgických nití. (Mahdavan Nampoothiri *et al.*, 2010)

Abiotická hydrolyza PLA

Během degradace musí být esterové vazby PLA rozštěpeny, buď hydrolyticky, nebo pomocí extracelulárních enzymů, což umožní asimilaci oligomerů a monomerů PLA. Oba paralelní procesy mohou být ovlivněny několika faktory. Enzymaticky katalyzované procesy jsou závislé na přítomnosti specifických mikroorganismů, které se v určitých prostředích mohou vyskytovat jen zřídka, pravděpodobně závisí také na optické čistotě a krystalinitě materiálu (Rudnik, 2008; Tsuji a Miyauchi, 2001a; Tsuji a Takehiko, 2011) Bylo zjištěno, že amorfní oblasti PLA jsou náchylnější k hydrolyze modelovými enzymy (Tsuji a Miyauchi, 2001b). Abiotická hydrolyza je výrazně ovlivněna teplotou, ale také

obsahem krystalických a amorfních částí v polymeru. (Lyu *et al.*, 2007; Tsuji a Mizuno, 2000)

Biodegradace PLA v aerobních podmínkách v prostředí kompostu

Biodegradace PLA v kompostu probíhá relativně snadno a byla již rozsáhle zdokumentována (Itävaara *et al.*, 2002; Auras *et al.*, 2004; Kale *et al.*, 2007). Rozklad PLA je výrazně ovlivněn hlavně v termofilní fázi kompostovacího procesu, díky výskytu degradujících mikroorganismů a je také podpořen hydrolýzou v důsledku zvýšené teploty (Tokiwa *et al.*, 2004; Lyu *et al.*, 2007; Husárová *et al.* 2014). Během primární degradace dochází u PLA k chemické hydrolýze, která je závislá na teplotě i vlhkosti. Vzhledem k tomu, že molekulová hmotnost při tomto kroku klesne na 10 000 až 20 000 g/mol, mikroorganismy přítomné v půdách již začínají využívat oligomery s nízkou molekulovou hmotností a kyselinu mléčnou. Tento dvoustupňový proces se podstatně liší od degradace jiných biologicky rozložitelných polymerů.

1.2.1 Směsi PLA s jílovými nanočásticemi

Některé vlastnosti PLA, například špatná tepelná a mechanická odolnost mohou omezovat jeho širší průmyslové použití. Tyto problémy pak mohou být překonány smícháním polymeru s různými formami nanočástic (Fukushima *et al.*, 2009; Pandey *et al.*, 2005).

Nejčastěji studovaným aditivem v PLA polymerních systémech bývá typ jílu zvaný montmorillonit (MMT), zvláštní zájem je pak věnován modifikaci MMT organickými sloučeninami, čímž je zajištěna větší kompatibilita s polymerem (Paul *et al.*, 2003, Pluta *et al.*, 2002). Tyto materiály přitahují velkou pozornost, vykazují značné zlepšení vlastností již při velmi nízkém obsahu plniva. Důležitým aspektem je však také postup výroby. V obvyklých fázově dělených kompozitech zůstává polymer a anorganický materiál nemísitelný, existují však dva možné typy hybridů: interkalovaný, kdy je polymer zabudován mezi vrstvy silikátů a exfoliovaný nebo delaminovaný, kdy interkalace dosahuje takové míry, že dochází k rozptýlení silikátových vrstev (Giannelis *et al.*, 1999).



Obr. 1.4 Schematické znázornění různých hybridních struktur směsi polymer/silikát (Giannelis *et al.*, 1999)

Biodegradace směsí PLA s jílovými nanočásticemi

Vliv plniv na bázi nanojílu na biodegradaci PLA v prostředí kompostu bylo zkoumáno již několika autory (Paul *et al.*, 2005; Molinaro *et al.*, 2013; Souza *et al.*, 2013). Ti pozorovali zrychlené rozložení v kompostu ve srovnání s PLA bez přídavku jílových nanočástic. Rozdíly pak byly přisuzovány především k relativně vysoké hydrofilnosti daných nanočástic, které mohly zvýšit difúzi vody do výsledné polymerní matrice při rychlejší aktivaci procesů hydrolytické degradace (Fukushima *et al.*, 2012). Podle dalších autorů (Sinha *et al.*, 2003a; Fukushima *et al.*, 2011), může být hydrolytický proces během biodegradace zrychlen v důsledku přítomnosti hydroxylového zbytku skupiny silikátů, stejně jako přebytku hydroxylových skupin některých organických modifikátorů, za předpokladu dobré disperze těchto látek v polymerní matrici. Nicméně, v současné vědecké literatuře stále chybí informace o vlivu nanočástic jílu na kinetiku a mechanismus biodegradace PLA za podmínek kompostování.

1.3 Biodegradace materiálů s obsahem termoplastického škrobu

Vývoj a výroba biologicky rozložitelných materiálů na bázi termoplastického škrobu (TPS) je považována za důležitý krok pro snížení celkového množství syntetického plastového odpadu (Nafchi *et al.*, 2013).

1.3.1 Termoplastický škrob a jeho modifikace

Termoplastický škrob (TPS) je materiál získaný narušením struktury granulovaného škrobu při jeho zpracování za zvýšené teploty a tlaku v přítomnosti látek, jež jsou schopny narušit jeho chemickou strukturu. Tyto látky nazývané plastifikátory, jsou včleňovány mezi molekuly škrobu, kde narušují vodíkové vazby. Dochází tak k oddalování polymerních řetězců, zvýšení jejich pohyblivosti, snížení teploty skelného přechodu a modulu; materiál se tak stává plastickým s možností deformace (Da Róz *et al.*, 2006; Nafchi *et al.*, 2013). Nejpoužívanějšími plastifikátory jsou voda a glycerol (Leja a Lewandowitz, 2010), ale v současné době jsou úspěšně využívány také některé další látky jako ethylenglykol, močovina, maltodextrin či sorbitol (Da Róz *et al.*, 2006; Nafchi *et al.*, 2013). Ve srovnání s konvenčními syntetickými polymery TPS vykazuje vysokou absorpci vody a poměrně nízkou mechanickou výkonnost (Visakh *et al.*, 2012). Mezi hlavní nevýhody TPS, pak patří především retrogradace (Nafchi *et al.*, 2013). Molekulární interakce, souhrnně označované jako retrogradace jsou zapříčiněny zahříváním škrobu v přítomnosti vody a následně ochlazením, kdy dochází k přerušování řetězců škrobu tvořených amylózou a amylopektinem a opětovné formaci více uspořádaných struktur (Hoover *et al.*, 2010). Retrogradace je pak obvykle doprovázena řadou fyzikálních změn, například zvýšením stupně krystalinity, viskozity či zákalu.

Škrob může být dále různými způsoby modifikován; mezi ty nejčastější pak patří chemická, fyzikální, enzymatická nebo genetická modifikace. Škrob může

být chemicky modifikován substitucí vodíku na hydroxylových skupinách, pak dochází k esterifikaci (například acetylaci), etherifikaci, roubované kopolymeraci či zesíťování. Většina těchto reakcí musí být provedena v roztoku kvůli vysoké molekulové hmotnosti amylopektinu, a tudíž vysoké viskozitě taveniny. Pokud jsou použity reakce bez roztoku, musí být molekulová hmotnost škrobových částic snížena použitím např. amyláz (Avérous a Halley, 2014; Huber a BeMiller, 2010; Nafchi *et al.*, 2013). Fyzikálně-chemické vlastnosti škrobu jsou pak spojeny se stupněm substituce vzniklých chemických skupin (Šárka *et al.*, 2011).

2. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Cílem dizertační práce bylo studium vlivu vybraných potenciálně inhibičních látek vznikajících při produkci bioplynu a studium biodegradability vybraných modifikovaných materiálů na bázi kyseliny polymléčné a termoplastického škrobu v kompostu. Základním parametrem pro vyhodnocení bylo stanovování plynných produktů biodegradčních procesů pomocí plynové chromatografie.

Dílčí cíle disertační práce jsou následovné:

- Sledování vlivu degradačních produktů předúpravy biomasy na produkci methanu pomocí plynové chromatografie
- Studium biodegradace kyseliny polymléčné a jejich směsí s dalšími komponentami v prostředí kompostu, vliv složení na kinetiku biodegradace
- Studium biodegradace materiálů na bázi termoplastického škrobu v závislosti na jeho modifikaci, způsobu zpracování a přítomnosti dalších aditiv

3. MATERIÁL A METODIKA

3.1 Použity biologický materiál a chemikálie

Mikrobiální inokulum bylo poskytnuto z bioplynové stanice Pěčín v Českých Budějovicích ve formě digestátu z kukuřičné a travní siláže

Testované inhibiční látky – byly dodány firmou Sigma-Aldrich

Furfural (C₅H₄O₂), 5-hydroxymethylfurfural (C₆H₆O₃), kyselina galová (C₇H₆O₅), kyselina třísllová (C₇₆H₅₂O₄₆)

Uhlíkové substráty – byly rovněž dodány firmou Sigma-Aldrich.

Octan sodný, celulosa

Zahradnický kompost Agro (Agro CS a.s., Česká Skalice)

Agroperlit (Perlit s.r.o., Šenov u Nového Jičína)

Kyselina polymléčná PLA4032D (NatureWorks LLC)

Kyselina polymléčná PLA2003D (NatureWorks® Ingeo™, USA)

Typy nanojílů (Southern Clay Products, Inc., Gonzales, USA)

Cloisite Na⁺, 10A, 20A, 30B, Nanofil 116, 3010; and Garamite1958

Poly(3-hydroxy- máselná) kyselina PHB biomer® prášek (Krailling, Německo)

Plastifikátor triacetin TAC (čistota p.a, Sigma-Aldrich) – triglycerid-1,2,3-triacetoxyproman

Neacetylovaný, acetylovaný a propionovaný škrob A (Škrobárny Pelhřimov, Czech Republic)

Celulosevé vlákna Technocell 2500 (délka 2500 μm; Radka, Česká Republika)

3.2 Metodika

3.2.1 Inhibiční testy

Inhibiční testy byly prováděny v anaerobním prostředí tekutého média (s inokulem v podobě digestátu) a sledované látky. Testované látky byly ve zvolených koncentracích přidány do prostředí spolu s odpovídajícím substrátem, jako zdrojem uhlíku. Průběh inhibice těchto látek na produkci methanu obsaženého v bioplynu byl sledován ve zvolených časových intervalech.

Příprava mikrobiálního inokula

Digestát obsahující mikrobiální společenství byl odebrán z bioplynové stanice, která využívá k výrobě bioplynu převážně kukuřičnou a travní siláž. Digestát byl přesíván přes síto o velikosti ok 1mm², z důvodu odstranění kukuřičných zrn a dalších pevných částí a byl suspendován v minerálním mediu tak, aby výsledná koncentrace sušiny byla 1 g/l. Po suspenzaci byl digestát aklimatizován 7 dní při teplotě 39 °C.

Stanovení pH a oxidačně-redoxního potenciálu

Tyto parametry byly stanovovány na začátku a na konci všech experimentů. Měření pH bylo prováděno pomocí skleněné elektrody. Stanovení oxidačně-redoxního potenciálu bylo prováděno redox elektrodou s platinovým čidlem.

Stanovení koncentrace sušiny digestátu

Stanovení celkového obsahu sušiny, což odpovídá veškerým pevným látkám obsaženým v kalové suspenzi, bylo prováděno ve skleněných miskách s víčkem. Do misek bylo odpipetováno 10 ml inokula a sušeno do konstantní hmotnosti při 105 °C. Následně byla vypočítána výsledná sušina digestátu.

Stanovení koncentrace rozpuštěného organického uhlíku DOC

Po ukončení experimentu byly odebrány vzorky vodné fáze a na automatickém analyzátoru uhlíku Shimadzu TOC-5000A vybaveném IČ detektorem byl měřen obsah DOC.

Stanovení produkce methanu a oxidu uhličitého v průběhu anaerobní fermentace

Obsah methanu a oxidu uhličitého v bioplynu byl analyzován pomocí plynového chromatografu Agilent 7890A s kolonou Porapak Q a teplotně vodivostním detektorem (TCD). Produkce methanu byla vyjádřena jako množství uhlíku ve formě vyprodukovaného methanu na gram vloženého uhlíku ($m(\text{CH}_4)$).

3.2.2 Biodegradační testy

Biodegradační testy byly prováděny ve skleněných lahvích (bioreaktorech) o objemu 500 ml. Do lahví byl navážen vyzrálý kompost, perlit, polymerní vzorky a bylo přidáno minerální médium. Lahve byly inkubovány při teplotě 58 °C a ve zvolených intervalech bylo odebíráno 100 μl plynné fáze k analýze na plynovém chromatografu Agilent 7890. Ze zjištěné koncentrace CO_2 bylo vypočítáno procento mineralizace vzhledem k počátečnímu obsahu uhlíku ve vzorku. Každý vzorek byl testován 3x vedle sebe spolu s pozitivní kontrolou (celulosa) a se čtyřmi slepými pokusy.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

K charakterizaci a pozorování povrchů testovaných polymerních materiálů byla použita skenovací elektronová mikroskopie (SEM) Quanta 200 FEG (FEI, Česká Republika) za použití sekundárního elektronového zobrazení při akceleračním napětí 10 kV.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

TEM analýza byla provedena na mikroskopu Tecani G2 Spirit (FEI, ČR) v režimu BF (světelné pole) při maximálním urychlovacím napětí elektronů 120 kV a rozlišení 0,3 nm. Ultra tenké části byly nařezány kryo-nožem při teplotě vzorku -85 °C.

Gelová permeační chromatografie (GPC)

Průměrná molekulová hmotnost, distribuce molekulové hmotnosti ve vzorcích PLA nanokompozitů a změny během hydrolyzy byly sledovány pomocí Breeze Chromatographic System (Waters, Milford, MA) vybaveném UV detektorem.

Analýza oxidu uhličitého plynovou chromatografií při aerobní biodegradaci v kompostu

Testované lahve byly před samotným odběrem vzorku ochlazeny na laboratorní teplotu. Poté bylo injekční stříkačkou odebráno 100 μ l plynu a nastříknuto do plynového chromatografu Agilent 7890. Analýza oxidu uhličitého byla provedena na dvou sériově zapojených skleněných náplňových kolonách (1, 829 m), k detekci složek byl použit TCD a k vyhodnocení signálů byl použit program ChemStation.

Abiotická hydrolyza PLA směsí

Abiotická hydrolyza vzorků probíhala při 58 °C v prostředí fosfátového pufru (0,1 mol/l), který byl upraven na pH 7; z důvodu potlačení růstu mikroorganismů byl přidáván azid sodný (NaN_3 , 2 g/l). Vzorky PLA filmů byly nastříhány na zkušební tělíska 0,5 x 0,5 mm a suspendovány v 50 ml fosfátového pufru. V pravidelných intervalech bylo odebíráno 1,5 ml alikvotního podílu média, centrifugováno (10 min) a v supernatantu byl analyzován DOC na analyzátoru uhlíku Shimadzu TOC – 5000A.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Produkce methanu obsaženého v bioplynu v přítomnosti vybraných inhibičních látek

Byl studován inhibiční efekt vybraných modelových látek v prostředí simulujícím produkci bioplynu z kukuřičné a travní biomasy, která je v průmyslovém měřítku nejčastěji využívaným substrátem pro bioplynové stanice. V experimentech, které probíhaly s dvěma různými substráty, byl použit digestát po anaerobní fermentaci jako mikrobiální inokulum. První substrát, který sloužil jako zdroj uhlíku byla celulóza, která představovala všechny fáze procesu anaerobní fermentace (hydrolyza, acetogenese a methanogenese), druhým substrátem byl octan sodný, který naopak zahrnoval pouze methanogenesi. Jako modelové inhibiční látky byly zvoleny furfural a 5-hydroxymethylfurfural.

4.1.1 Inhibiční efekt furfuralu a 5-hydroxymethylfurfuralu na produkci methanu

Inhibiční účinek furfuralu (FUR) a 5-hydroxymethylfurfuralu (HMF) byl v tomto experimentu studován v koncentracích až 2 g/l, což je výrazně více než očekávaná koncentrace v reálném procesu (Bellido et al., 2011). Ze získaných dat produkce methanu byly pomocí matematického modelu vyhodnoceny parametry jako lagová fáze, maximální a mezní rychlost produkce methanu

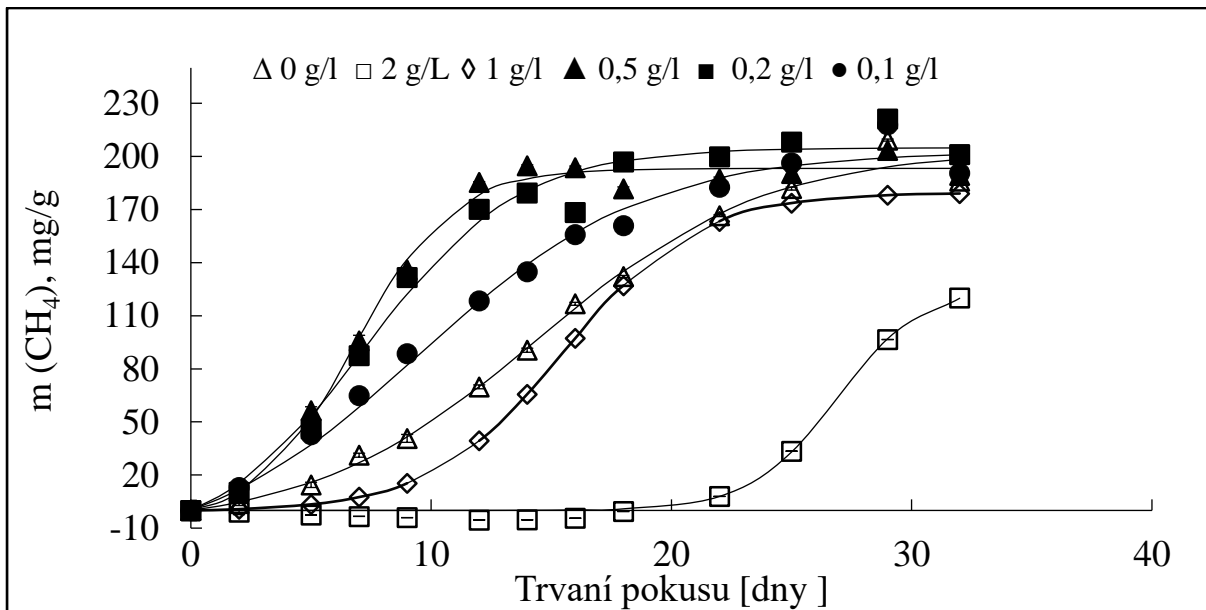
(Tab. 4.1). Následně byly uvedené parametry využity pro srovnání inhibičních účinků u jednotlivých experimentů.

Tab. 4.2: Optimalizované parametry matematického modelu

Zdroj uhlíku - octan sodný							
C_{FUR} [g/l]	λ [d]	$m(CH_4)_{MAX}$ [mg/g]	v_{MAX} [mg/(g.d)]	C_{HMF} [g/l]	λ [d]	$m(CH_4)_{MA}$ x [mg/g]	v_{MAX} [mg/(g.d)]
0,0	5,0	213	11	0,0	15	280	4,94
0,1	0	230	12	0,1	ND	ND	ND
0,2	0,9	226	18	0,2	7,7	324	6,39
0,5	2,7	200	24	0,5	11	280	3,38
1,0	9,9	180	16	1,0	4,4	103	0,91
2,0	23	126	18	2,0	ND	ND	ND
Zdroj uhlíku – celuloza							
C_{FUR} [g/l]	λ [d]	$m(CH_4)_{MAX}$ [mg/g]	v_{MAX} [mg/(g.d)]	C_{HMF} [g/l]	λ [d]	$m(CH_4)_{MA}$ x [mg/g]	v_{MAX} [mg/(g.d)]
0,0	1,9	121	4,58	0,0	0,0	28,2	0,68
0,1	0,1	132	5,01	0,1	ND	ND	ND
0,2	3,1	114	4,28	0,2	0,0	12,9	18,0
0,5	2,7	106	4,35	0,5	3,0	4,42	17,6
1,0	23	140	4,95	1,0	20	2,57	ND
2,0	ND	0	ND	2,0	ND	ND	ND

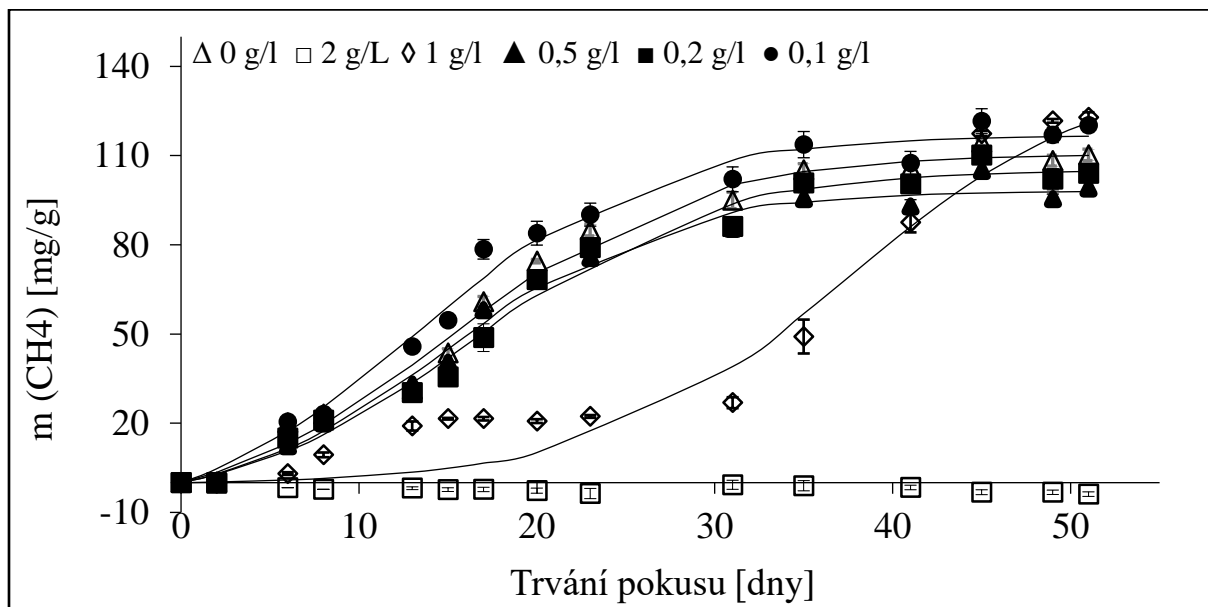
λ =délka lagové fáze; $m(CH_4)_{MAX}$ = asymptotické maximum produkce methanu; v_{MAX} = maximální poměr produkce methanu; C_{FUR} = koncentrace furfuralu; C_{HMF} = koncentrace 5-hydroxymethylfurfuralu; ND= nedefinováno

V experimentu s FUR a octanem sodným byl při koncentracích FUR vyšších než 1 g/l zaznamenán inhibiční účinek, který se zvyšoval se stoupající koncentrací FUR až do 2 g/l (Obr. 4.1). Částečné zpomalení produkce methanu bylo pozorováno jako prodloužení lagové fáze na začátku experimentů, nicméně bylo prokázáno, že i nejvyšší testovaná koncentrace FUR byla nakonec metabolizována, čili detoxikována a po jisté době byla produkce methanu srovnatelná s produkcí kontrolního vzorku bez inhibiční sloučeniny.



Obr. 4.1 Produkce methanu v různých koncentracích FUR. Produkce methanu je vyjádřena jako gram vloženého uhlíkového substrátu neboli octanu sodného

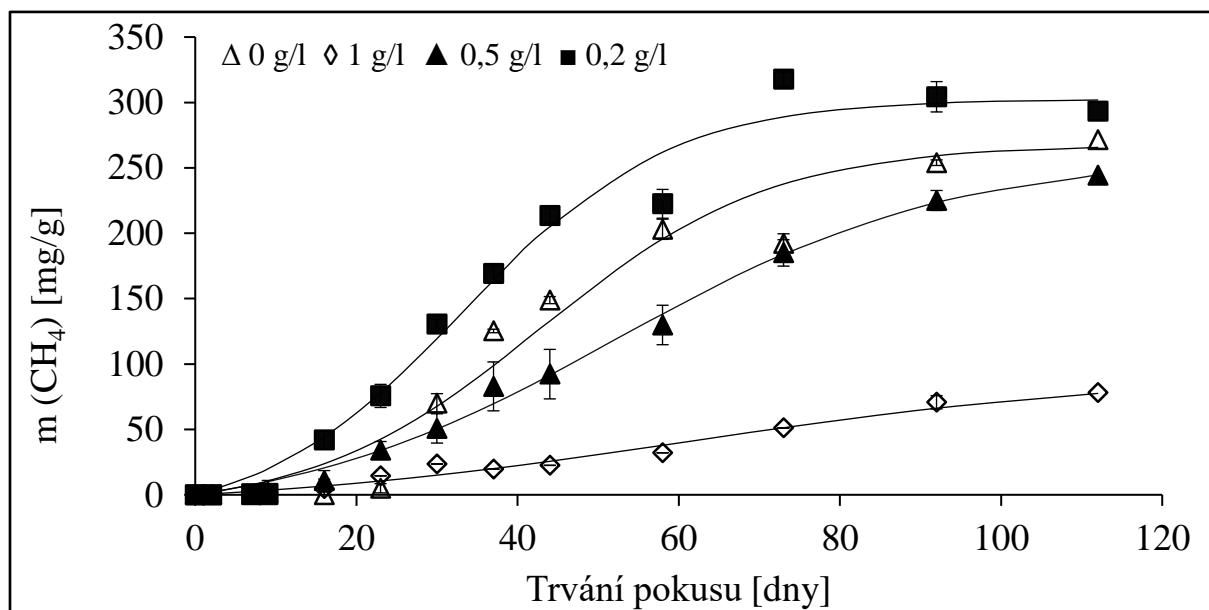
Stejný postup byl použit i u experimentů, ve kterých sloužil jako vstupní substrát a zdroj uhlíku celuloza (Obr. 4.2). Oproti předchozímu experimentu se zde inhibice projevila již při koncentraci FUR 1 g/l, je tedy možné, že methanogenesi předchází některé procesy, využívající celulosu, které jsou citlivější na přítomnost FUR než samotná methanogenese.



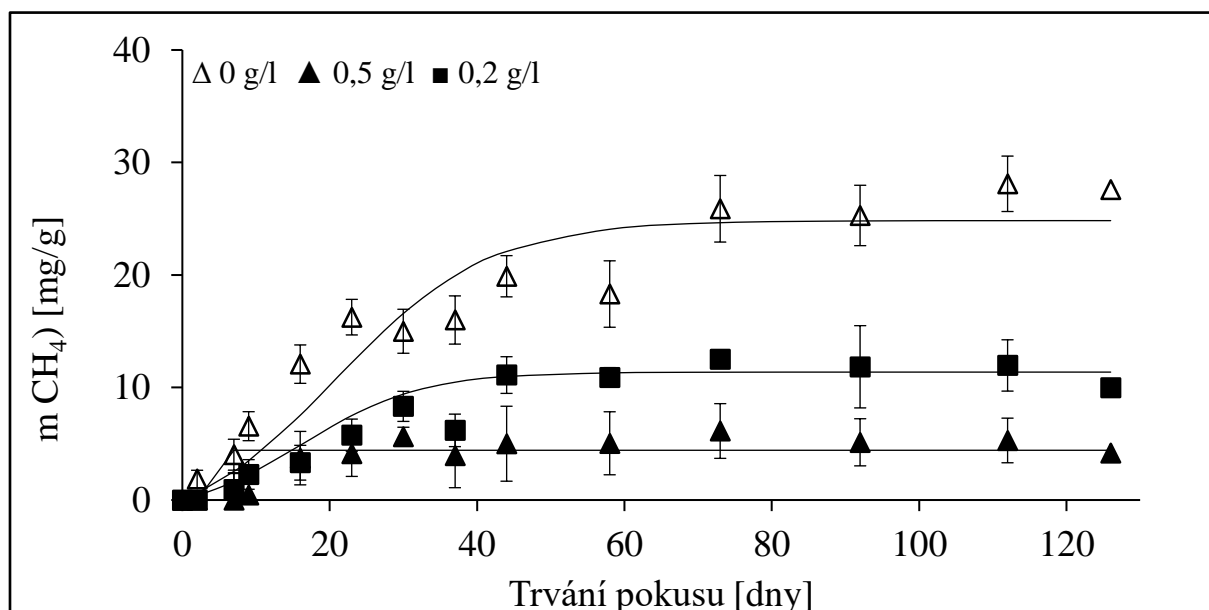
Obr. 4.2 Produkce methanu v různých koncentracích FUR. Produkce methanu je vyjádřena jako gram vloženého uhlíkového substrátu neboli celulosy

Výrazně vyšší inhibiční efekt byl prokázán u HMF, a to již u koncentrace 0,5 g/l (Obr. 4.3). Na rozdíl od FUR, došlo u HMF ke snížení maximální rychlosti a stupně produkce methanu, bez jakéhokoliv náznaku obnovy produkce

methanu po určité časové periodě. Lze tedy usoudit, že HMF nelze odstranit ze systému a způsobuje permanentní inhibici daného procesu.



Obr. 4.3 Produkce methanu v různých koncentracích HMF. Produkce methanu je vyjádřena jako gram vloženého uhlíkového substrátu neboli octanu sodného



Obr. 4.4 Produkce methanu v různých koncentracích HMF. Produkce methanu je vyjádřena jako gram vloženého uhlíkového substrátu neboli celulosy

Stejně jako u FUR byla produkce methanu v přítomnosti celulosy, jako zdroje uhlíku, více náchylná k inhibici než za přítomnosti octanu sodného. V tomto případě se inhibice projevila již u koncentrace HMF 0,2 g/l (Obr. 4.4). Z výsledků vyplývá, že při produkci methanu není methanogenese vybranými látkami ovlivněna tak výrazně, jako hydrolyza či acetogenese.

Na konci experimentu byly analyzovány parametry u jednotlivých zvolených koncentrací vybraných látek, které jsou charakterizovány v *Tab. 4.3*, pH a koncentrace rozpuštěného anorganického uhlíku (IC) značí, že přidání inhibiční sloučeniny nezpůsobilo změnu v metabolickém procesu methanogenese.

Tab. 4.3: Naměřené parametry u jednotlivých koncentrací inhibičních látek na konci experimentu

Zdroj uhlíku - octan sodný									
C _{FUR} [g/l]	pH [-]	IC [g/l]	D _t [%]	CH ₄ [%]	C _{HMF} [g/l]	pH [-]	IC [g/l]	D _t [%]	CH ₄ [%]
0,0	8,38	1,73±0,05	75	93	0,0	8,36	1,74±0,10	89	97
0,1	8,31	1,88±0,04	78	93	0,1	8,25	1,75±0,09	87	94
0,2	8,29	1,78±0,08	76	92	0,2	8,05	1,69±0,11	80	89
0,5	8,11	1,71±0,12	70	89	0,5	8,42	1,65±0,01	56	24
1,0	7,97	1,83±0,16	66	87	1,0	8,18	0,00	0	0
2,0	7,21	1,41±0,62	46	79	2,0	8,21	0,00	0	0
Zdroj uhlíku – celuloza									
C _{FUR} [g/l]	pH [-]	IC [g/l]	D _t [%]	CH ₄ [%]	C _{HMF} [g/l]	pH [-]	IC [g/l]	D _t [%]	CH ₄ [%]
0,0	7,99	1,13±0,02	42	57	0,0	8,15	1,99±0,07	51	39
0,1	8,15	1,10±0,01	42	60	0,1	8,09	2,12±0,05	50	26
0,2	8,32	1,12±0,02	40	57	0,2	8,32	2,06±0,05	47	8
0,5	8,13	1,10±0,03	39	56	0,5	8,24	2,35±0,08	47	5
1,0	8,21	1,07±0,36	37	67	1,0	8,40	0,00	0	0
2,0	8,09	0,00	0	9	2,0	8,15	0,00	0	0

Z *Tab. 4.3* je patrné, že v případě octanu sodného jako srovnávací látky, byla prokázána výrazně vyšší úroveň mineralizace, což vedlo ke zvýšené tvorbě methanu. Navíc účinná koncentrace přidávaných inhibičních látek postupně snižovala obsah methanu, i když znatelný účinek byl pozorován pouze u koncentrací silně inhibujících produkci methanu.

Při posledních experimentech s HMF a celulosou, jako srovnávací látkou, byl použit digestát, který pravděpodobně obsahoval nižší vstupní počet methanogenních bakterií na začátku experimentu a v těchto testech byla rychlost produkce methanu a jeho obsah v bioplynu poněkud nižší.

4.2 Biodegradace PLA a směsí PLA nanokompozitů v kompostu

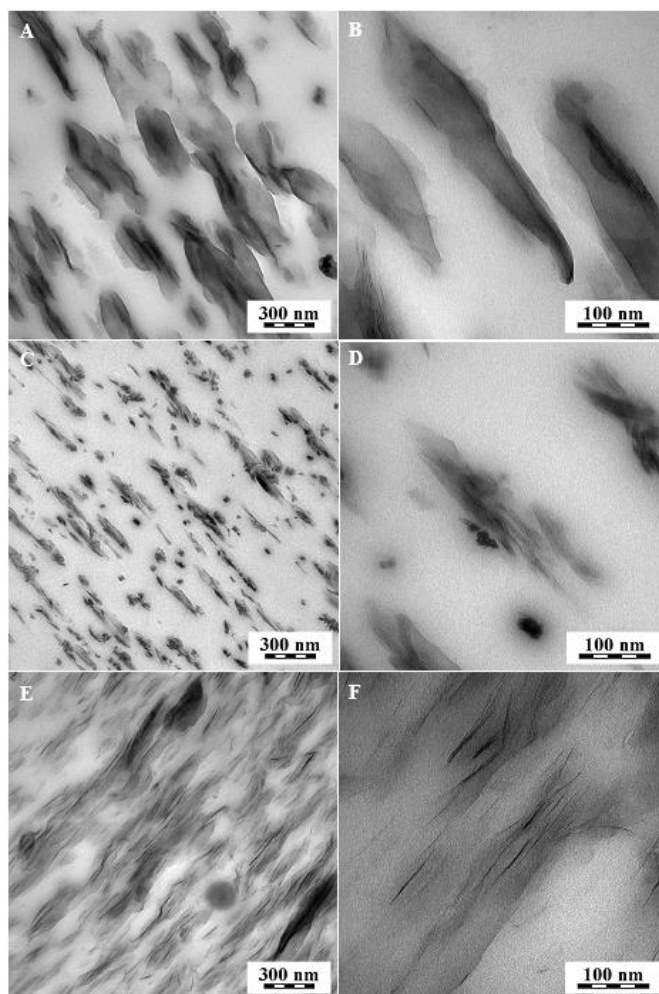
V této části práce bylo cílem zkoumat biodegradaci chování nanokompozitů PLA s různými, komerčně dostupnými nemodifikovanými nebo organomodifikovanými montmorillonity (MMT). Nanokompozitové folie byly připraveny dvoušnekovým vytlačováním s následným plochým lisováním. Zvláštním důraz byl kladen na optimalizaci parametrů procesu a splnění dvou protichůdných cílů, a to dobré interakce jílu s PLA a minimalizace tepelné

degradace PLA. Paralelně byl sledován mikrobiální rozklad, abiotická hydrolyza a byl hodnocen vliv morfologie a vlastností vyrobených směsí PLA spolu s přítomností a typem organického modifikátoru na rychlost a mechanismus biodegradace.

4.2.1 Charakterizace zkoumaných materiálů

Biodegradace polymerních materiálů je významně ovlivněna vlastnostmi vstupního materiálu, jeho složením, přidanými aditivami a historií postupu výroby. Většina souvisejících studií používá komerčně dostupné materiály, u kterých jsou ovšem nedostatečné informace o jejich složení, aditivech a historii výroby. Proto bylo v této studii rozhodnuto vyrobit materiály odpovídající komerčním materiálům, avšak s důkladným řízením jejich přípravy a konečnými vlastnostmi. Vyrobené směsi byly poté zkoumány v souvislosti s jejich vlastnostmi, což bylo nezbytné pro interpretaci dat z biodegradčních experimentů.

Kvalita disperze plniva v připravených nanokompozitech s různými komerčně dostupnými přírodními nebo organomodifikovanými MMT byla analyzována pomocí malouhlové rentgenové difrakce (SAXS). Jak se očekávalo z předchozí studie (Rhim *et al.*, 2009), materiály s přírodním MMT vykazovaly nižší stupeň disperze a plnivo zůstalo v jejich počátečním uspořádání, pravděpodobně díky slabým interakcím se spíše hydrofobní PLA.



Obr. 4.5 TEM snímky PLA-Na3010 (A,B), PLA-GA (C,D) a PLA-30B (E,F)

TEM snímky tří reprezentativních vzorků (Obr. 4.5) PLA-Na3010 (A,B), PLA-GA (C,D) a PLA-30B (E,F), potvrdily a rozšířily již dosažené výsledky ze SAXS analýzy. Bylo patrné, že jílové částice dispergované v nanokompozitech PLA-Na3010 byly větší než přibližně 100 nm a špatně interkalovány. Relativně dobře interkalovaná struktura s částečnou exfoliací jílových vrstev byla viditelná v případě PLA-GA, ale stále s několika menšími agregáty, naopak u vzorku PLA-30B je již viditelná vysoká míra exfoliace, agregáty nejsou patrné.

Výsledky gelové permeační chromatografie (GPC) uvedené v Tab. 4.4 ukazují mírný pokles molekulové hmotnosti (M_w) po procesu tavení PLA ve srovnání s původní nezpracovanou PLA. Je známo (Taubner a Shishoo, 2001; Signori *et al.*, 2009) že tepelná degradace PLA v průběhu zpracování tavením vede ke ztrátě M_w , což může nepříznivě ovlivnit vlastnosti finálního produktu a jeho biodegradaci.

Štěpení řetězců nanokompozitů PLA/MMT v tavenině by také mohlo být zvýšeno hydroxylovými skupinami přítomnými v jílových organických modifikátorech a na povrchu jílových destiček (Paul *et al.*, 2003). Nicméně, M_w většiny PLA/jílových nanokompozitů je téměř srovnatelná s čistou PLA.

Nejvyšší snížení M_w ve srovnání s čistou PLA bylo 12 % v případě plniva Na3010. Získané výsledky naznačují, že parametry složení a následné způsoby přípravy filmů byly dobře vybalancovány s ohledem na nízkou tepelnou stabilitu PLA, tudíž snížení M_w bylo minimalizováno.

Tab. 4.4: Vlastnosti PLA-MMT nanokompozitních filmů

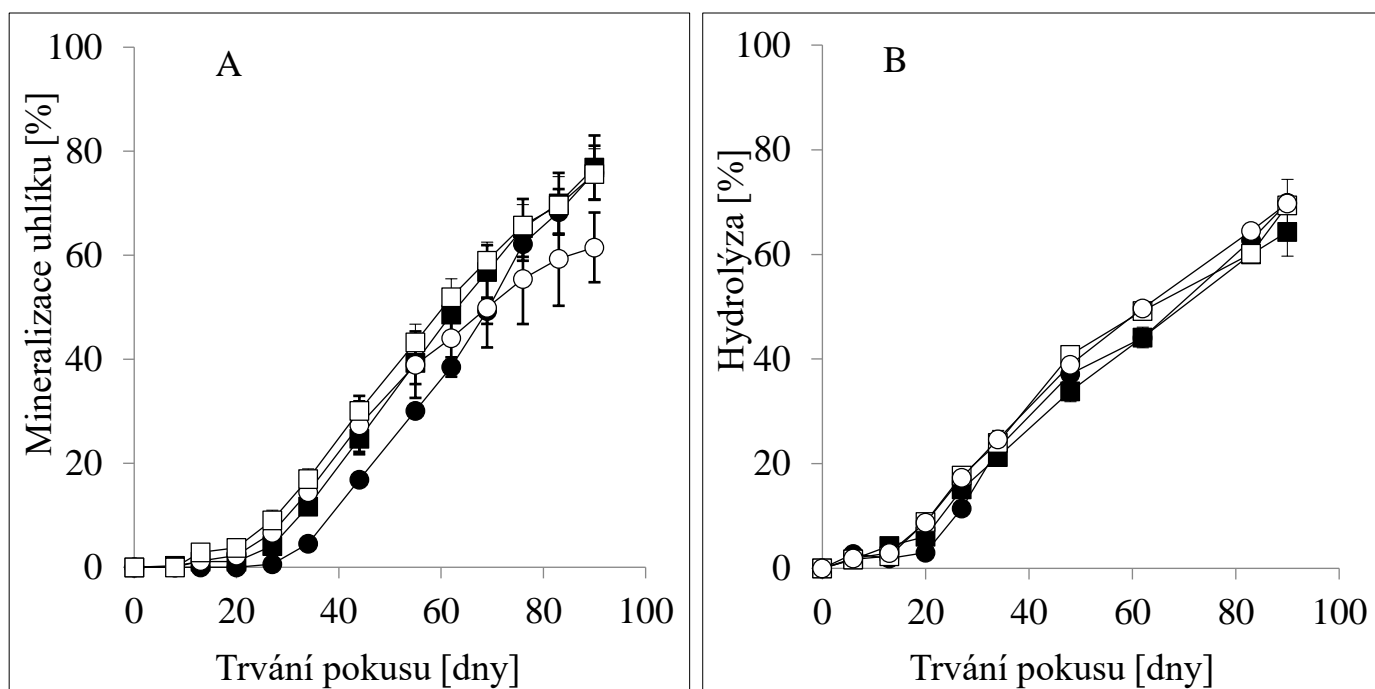
	M_w^a [g/mol]	M_w/M_n^b	T_m^c [°C]	T_g^d [°C]	χ_c^e [%]	$\theta_c \pm s.d.^f$ [°]
PLA	212500	1,77	151,5	60,0	2,7	72,3 ± 2,7
PLA-Na	220200	1,59	157,4	60,7	4,6	66,9 ± 2,2
PLA-10A	199500	1,67	151,4	60,1	1,8	65,2 ± 1,4
PLA-20A	203400	1,66	156,3	60,0	5,5	70,1 ± 0,8
PLA-B30	232800	1,53	152,5	59,9	0,5	61,8 ± 2,0
PLA-NA3010	185800	1,76	151,7	60,1	1,8	61,1 ± 1,6
PLA-NA116	222700	1,66	153,9	59,5	2,7	58,7 ± 1,3
PLA-GA	209300	1,65	150,7	60,0	3,4	68,3 ± 1,4

^a Průměrná molekulová hmotnost; ^b Index polydisperzity; ^c Teplota tání; ^d Teplota skelného přechodu; ^e Krystalinita; ^f Rovnovážný kontaktní úhel se směrodatnou odchylkou

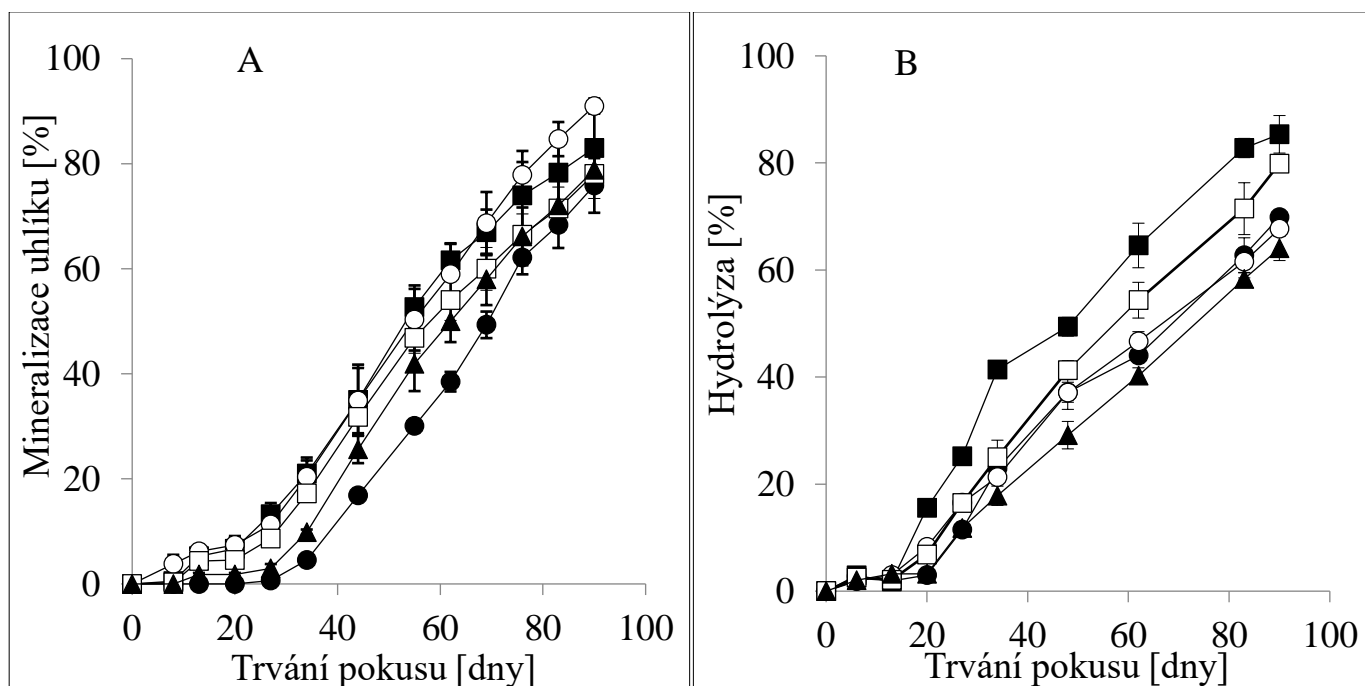
Další faktory, které mohou mít podstatný vliv na míru biologického rozkladu, jsou stupeň krystalizace a hydrofilita materiálu. Bylo zjištěno (Picard *et al.*, 2011), že vzhledem k velkému povrchu exfoliovaných organojílů mohou tyto působit jako nukleační činidlo usnadňující krystalizaci PLA. Kromě toho se předpokládá (Rudnik a Briassoulis, 2011; Kucharczyk *et al.*, 2013), že amorfnní část polymeru je přednostně degradovaná a zvýšení krystalizace tedy může snížit rychlost biodegradace materiálu. Krystalinita filmů vyvozená z dat tepelné analýzy byla značně nízká a hodnoty PLA nanokompozitů byly přibližně srovnatelné s čistou PLA, což je pravděpodobně dáno relativně krátkým časem pro krystalizaci při přípravě filmů. Přítomnost hydrofilní organomodifikovaných jílů vedla ke zvýšení smáčivosti povrchů připravených nanokompozitů, což by mohlo vést k podpoření procesu biodegradace nebo hydrolýzy esterových vazeb (Pluta *et al.*, 2006) ve srovnání s čistou PLA.

4.2.2 Biodegradační test vyrobených filmů v kompostu

Čistá PLA a vzorky nanokompozitů PLA/MMT byly inkubovány v kompostu přibližně 90 dní při teplotě 58 °C (Obr. 4.6A a Obr. 4.7A). Získané výsledky svědčí o mírně zvýšené rychlosti biodegradace pro všechny PLA/MMT nanokompozity v porovnání s čistou PLA, což je v souladu, s již popsaným fenoménem zvýšení biologického rozkladu v přítomnosti organicky modifikovaných nanočástic (Sinha *et al.*, 2003b). Lagová fáze, typická pro biodegradaci vysokomolekulární PLA, může být pro všechny vzorky rozlišena již na začátku procesu a je zřejmě výraznější pro čistou PLA a její směs s přírodním nemodifikovaným MMT Cloisite Na⁺, který vykazuje nízkou úroveň disperze a interkalace (Obr. 4.7A).



Obr. 4.6 Biodegradace v kompostu (A) a abiotická hydrolyzáza (B) čisté PLA a PLA/jílových nanokompozitových filmů. ■ PLA-NA116; □ PLA-GA; ○ PLA-NA3010, ● čistá PLA



Obr. 4.7 Biodegradace v kompostu (A) a abiotická hydrolyzáza (B) čisté PLA a PLA/jílových nanokompozitových filmů. ▲ PLA-Na; ■ PLA-10A; ○ PLA-20A; □ PLA-30B; ● PLA

Zdá se, že nanokompozity PLA-10A a PLA-20A (Obr. 4.7) vykazovaly mírně rychlejší nástup biodegradace oproti ostatním testovaným vzorkům, kdy rozklad začal přibližně v 8 dni inkubace a po 90 dnech v kompostu dosáhly vzorky minerálního rozkladu 91 % u PLA-20A a 83 % v případě PLA-10A. Lze také

vidět, že navzdory počátečnímu pomalejšímu nástupu biodegradace čisté PLA a PLA-Na, kdy lagová fáze trvala 27 dnů, byla rychlost jejich mineralizace v pozdější fázi biologického rozkladu srovnatelná s PLA/organomodifikovanými jílovými nanokompozity a materiály dosáhly přibližně 78% degradace. To může naznačovat, že povrchová hydrofilita a infiltrace molekul vody je rozhodující v počáteční fázi biodegradačního procesu.

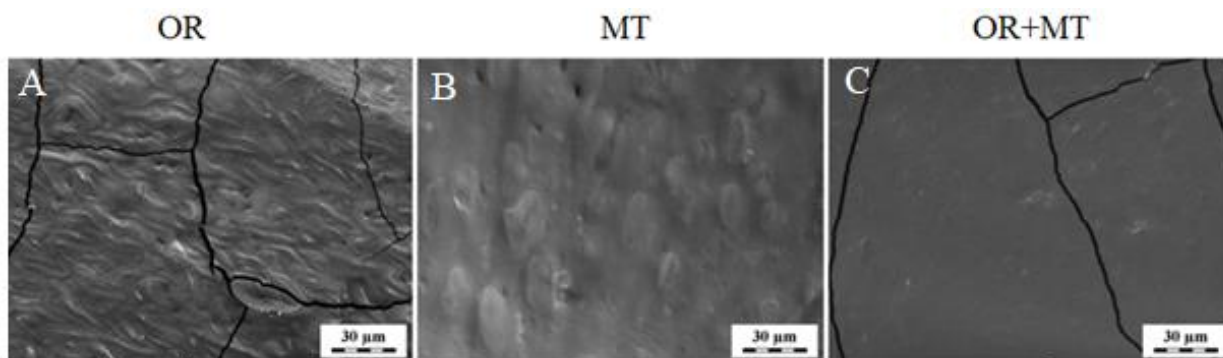
Pro potvrzení důležité role abiotické hydrolýzy při biodegradaci PLA, proběhl experiment, kde byla sledována hydrolýza testovaných materiálů ve vodném prostředí při 58 °C v přítomnosti látky inhibující mikrobiální růst (NaN_3). Na *Obr. 4.6B* a *Obr. 4.7B* je znázorněn průběh hydrolýzy ve stejném měřítku jako křivky biodegradace v kompostu, aby bylo možné jejich srovnání. Z výsledků je zřejmé, že průběh hydrolýzy téměř dokonale kopíruje mineralizační křivky v biodegradačním procesu, pouze s kratšími lagovými fázemi na začátku inkubace. Zároveň však, stejně jako při experimentu v kompostu, je možno pozorovat určitou úroveň zrychlení při degradaci PLA/jílových nanokompozitů, zejména pro vzorek PLA-10A. Na základě těchto výsledků, může být abiotická hydrolýza považována za hlavní faktor, který řídí rychlost biologické degradace ve zkoumaných vzorcích nanokompozitů.

4.3 Biodegradace materiálů na bázi termoplastického škrobu

Cílem těchto experimentů byla charakterizace vlastností, zvláště pak analýza biodegradability několika typů materiálů na bázi termoplastického škrobu. Byly využity vzorky termoplastického neacetylovaného škrobu (ŠP) a termoplastického acetylovaného škrobu (AŠP) získané z přírodního škrobu, s přídavkem nebo bez přídavku celulosy jako plniva a plastifikátorů. Vzorky ve formě folií byly připraveny ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie v Praze. U vybraných materiálů byla sledována biodegradace v prostředí kompostu.

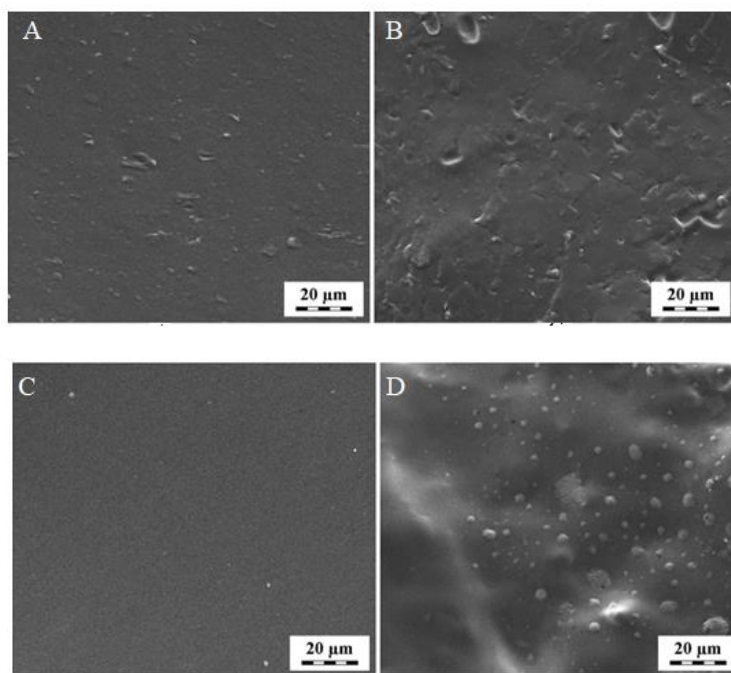
4.3.1 Příprava a morfologie termoplastických materiálů na bázi škrobu

Plastifikace škrobu a příprava vzorků byla provedena buď odléváním roztoku (OR), mícháním taveniny (MT), anebo spojením obou postupů (Ostafińska *et al.*, 2017). Rozsah účinnosti plastifikace byl závislý na zvoleném postupu zpracování. Pro vyhodnocení případného výskytu škrobových zrn a jiných nehomogenit v materiálové morfologii byly vzorky ŠP pozorovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), výsledky pozorování jsou znázorněny na *Obr. 4.8*.



Obr. 4.8 Snímky SEM morfologie ŠP připraveného odléváním roztoku a), mícháním taveniny b), spojením obou postupů c) byly pořízeny na Ústavu makromolekulární chemie v Praze

V případě využití obou výrobních procesů samostatně pro přípravu materiálů (*Obr. 4.8a, b*), je vidět přítomnost neplastifikovaných škrobových zrn, avšak při spojení obou metod dojde ke zlepšení homogenní struktury vzorku (*Obr. 4.8c*). Získané výsledky byly srovnatelné s již existující studií (*Ostafińska et al., 2017*). Snímky SEM AŠP a propionovaného termoplastického škrobu (PŠP) škrobu připraveného různými způsoby, jsou znázorněny na *Obr. 4.9*. Bylo zjištěno, že při provedení acetylce škrobu před plastifikací dochází ke vzniku méně homogenních produktů ve srovnání s plastifikací neacetylovaného škrobu.



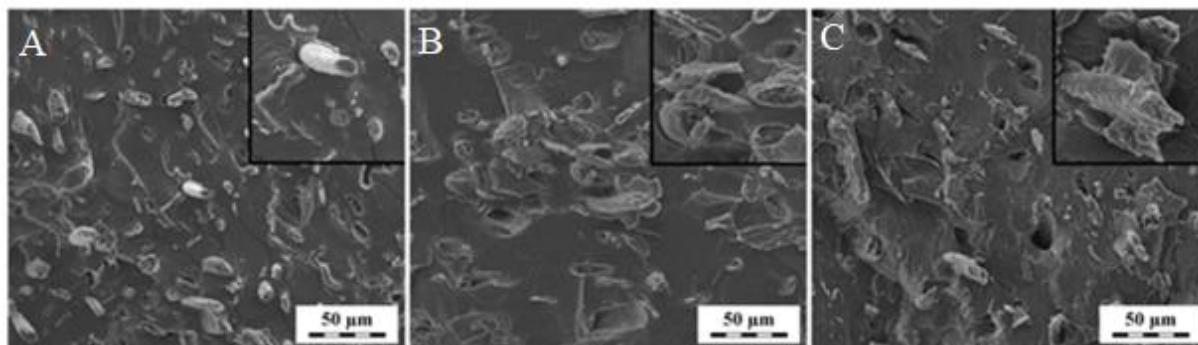
Obr. 4.9 Snímky SEM AŠP s nízkým (a) a vysokým (b) stupněm substituce, které byly připraveny OR+MT po acetylaci; AŠP s vysokým stupněm substituce připravený OR před procesy acetylce a MT; (d) PŠP připraven MT byly pořízeny na Ústavu makromolekulární chemie v Praze

Jak nízký, tak vysoký stupeň substituce u AŠP (*Obr. 4.9 a,b*) vedl k nehomogenní morfologii vzorků s četným obsahem škrobových zrn, které

zůstávaly v plastifikované matrici. V případě ŠP byla plastifikace poměrně uspokojivá, avšak dokonce i v těchto materiálech se vyskytovaly neplastifikované nebo částečně plastifikovaná zrna, převážně v případě, pokud nebyl proveden krok odlévání roztoku, což je patrné z *Obr. 4.8b*. Naproti tomu vysoce acetylované termoplastické škroby (AŠP-H) s přidavkem plastifikátoru na bázi oligosacharidů (P3) byly plastifikovány snadněji, protože působením P3 dochází k účinnému narušení struktury výše uvedených zrn s vyšší M_w . Snížení průměrné M_w ve vzorcích AŠP-H2 a AŠP-H3 po přidání P3 vedlo k nižšímu počtu neplastifikovaných zrn, zejména ve vzorku AŠP-H2, který ještě navíc obsahoval účinnější změkčovadlo P2. Ve srovnání s ostatními testovanými materiály, AŠP-H1 obsahoval vyšší počet neplastifikovaných škrobových zrn, což potvrdilo předpoklad, že vysoký stupeň acetylce a do značné míry i absence P3 jsou klíčovými faktory, vedoucími k nedostatečné plastifikaci škrobu. Na druhou stranu, po úpravě procesu, kdy škrob byl nejprve plastifikován a poté acetylován, byl získán téměř homogenní materiál (*Obr. 4.9 c*).

Morfologie PŠP (*Obr. 4.9d*) ukázala místa neesterifikovaných nebo slabě esterifikovaných škrobových oblastí – škrobové částice s tak nízkým stupněm propionace, které nebyly schopny se promíchat s propionovanou škrobovou matricí.

Za účelem dalšího zlepšení mechanických vlastností ŠP a AŠP, byla škrobová matrice zesílena přidavkem celulosových vláken. Dvoustupňový proces vedl k úspěšné plastifikaci škrobu, homogenní morfologii a disperzi plniva (*Obr. 4.10*). V případě vyztuženého AŠP byly navíc mechanické vlastnosti vylepšeny i stupněm acetylce.



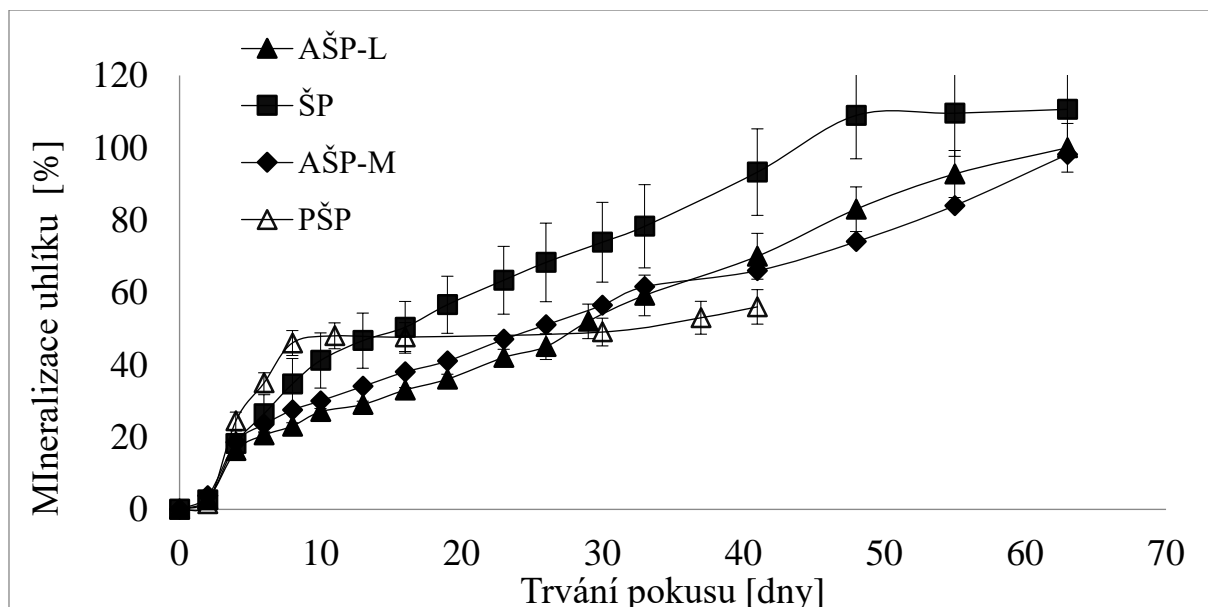
Obr. 4.10 Snímky SEM vzorků ŠP-C (a); AŠP-LC (b) a AŠP-HC (c) s celulosovými vlákny byly pořízeny na Ústavu makromolekulární chemie v Praze

Pomocí SEM byly také pozorovány lomové plochy. Na snímcích je vidět nižší přilnavost mezi celulosovými vlákny a škrobovou matricí, zejména u vzorků s nižším stupněm acetylce (AŠP-LC; *Obr. 4.10 (b)*), daleko lepší je to v případě vysoce acetylovaného termoplastického škrobu (AŠP-HC; *Obr. 4.10 (c)*). Těmito pozorováními byly potvrzeny i výsledky testů dynamické mechanické analýzy ve smykovém napětí. Mechanická tuhost a pružnost AŠP matrice, a to zvláště v případě AŠP-HC byla vyšší než v matrici ŠP.

4.3.2 Aerobní biodegradace vzorků v prostředí kompostu

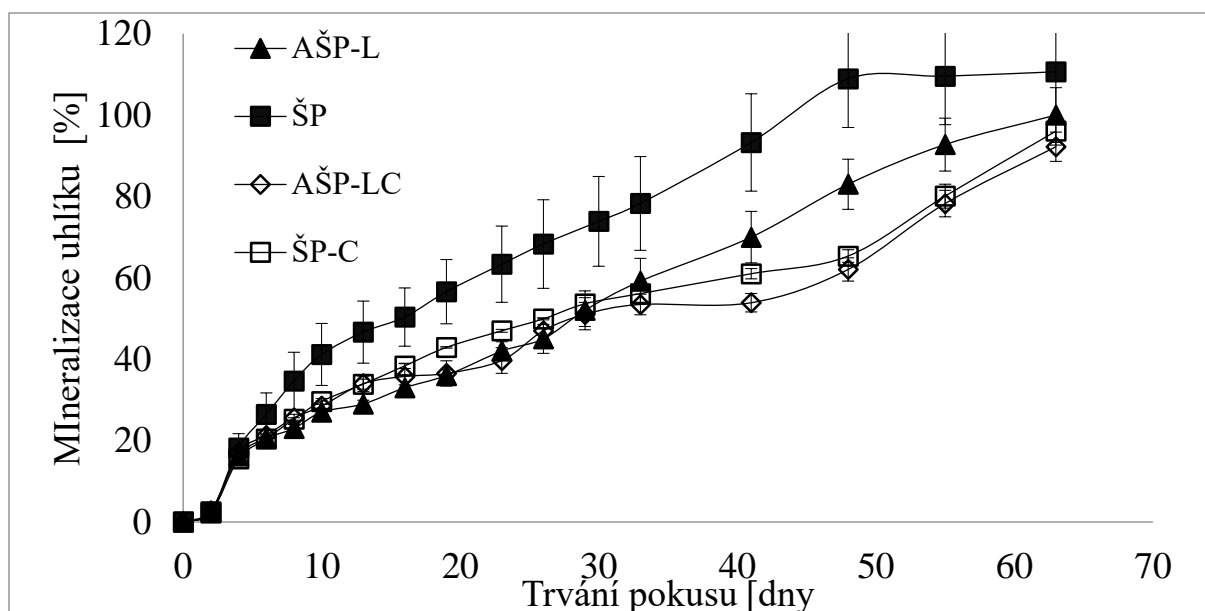
Modifikace a výrobní postupy folií z ŠP, vedly ke zpomalení biodegradčního procesu. Míra mineralizace uhlíku u AŠP klesala se zvyšujícím se stupněm substituce. Nízko a středně acetylované vzorky (AŠP-L; AŠP-M) prokázaly pouze mírně zpomalenou biodegradaci (Obr. 4.11) ve srovnání s ŠP, protože do stupně substituce 1,5 materiály obsahují pouze malou část středně modifikovaného škrobu. Toto bylo spojeno s faktem, že výrobní postupy plastifikace vzorků AŠP-L a AŠP-M byly efektivní z důvodu nízkého nebo žádného výskytu plastifikovaných zrn (Obr. 4.9a). Ve srovnání s ostatními testovanými materiály (Obr. 4.11) byl nejrychleji degradován ŠP.

U PŠP byly sledovány dvě rozdílné fáze mineralizace. V prvních deseti dnech probíhala biodegradace pravděpodobně nemodifikované části materiálu velice rychle, zatímco ve druhé fázi proces pokračoval pomalu a po 40 dnech došlo k mineralizaci PŠP pouze z 60 %.



Obr. 4.11 Biodegradace ŠP a AŠP v kompostu

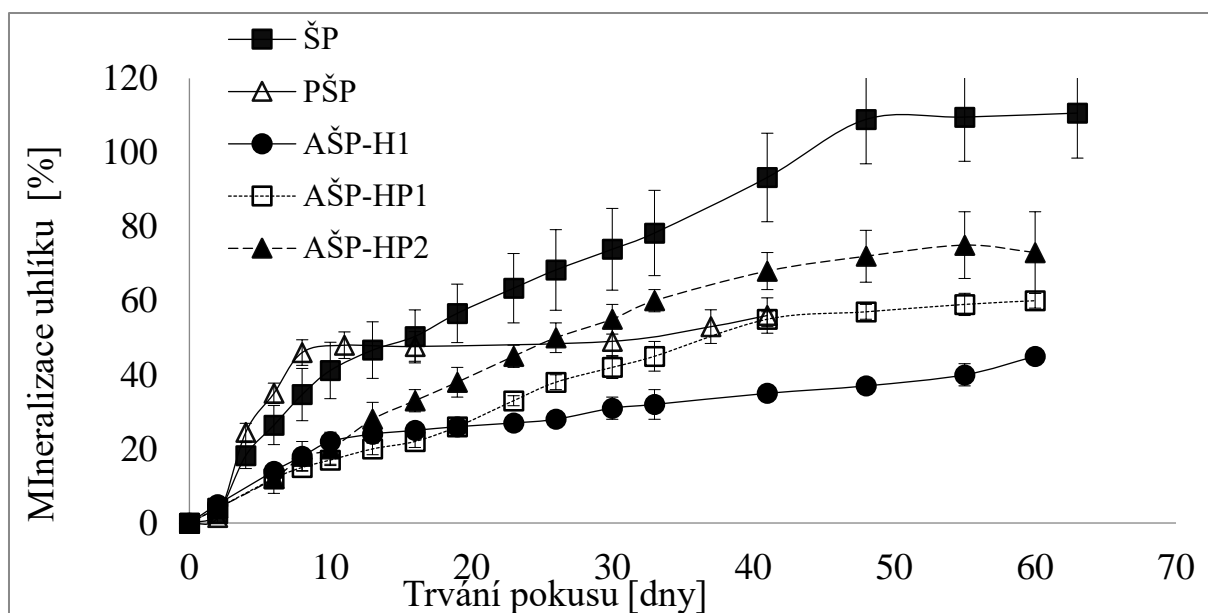
Na Obr. 4.12 je znázorněna biodegradace vzorků s celulosou v prostředí kompostu. Přidání celulosových vláken do materiálu významně neovlivnilo biologickou odbouratelnost vzorků, ale bylo zjištěno, že míra mineralizace se mírně snížila v porovnání se vzorky neobsahující celulosu.



Obr. 4.12 Biodegradace ŠP a AŠP s nebo bez přídavku celulosových vláken v kompostu

Zajímavým společným znakem u obou křivek vzorků obsahující celulosu byla přechodná retardace procesu přibližně ve 40 dnech biodegradace, kdy s největší pravděpodobností byl dokončen rozklad přístupnější části materiálu a následná biodegradace celulosových vláken již probíhala pomaleji než biodegradace škrobu.

Výsledky testů biodegradace AŠP-H jsou znázorněny na Obr. 4.13. Významné zpomalení biodegradace ve srovnání s ŠP bylo zaznamenáno u všech AŠP-H. Vzorky se lišily typem plastifikátorů a výrobními postupy, avšak nejvýznamnějším faktorem, který ovlivňuje rychlost degradace, se zdá být stupeň substituce. U vzorků se stupněm substituce nad 2,5 (AŠP-HP1, AŠP-HP2, AŠP-H1) byla biodegradace pomalejší. Na druhou stranu AŠP-H1 obsahující vyšší počet nehomogenit byl mineralizován o něco rychleji, a to hlavně v prvních 10-ti dnech experimentu. Ovšem za 60 dnů vzorek AŠP-H1 dosáhl pouze 45 % degradace, zatímco vzorky AŠP-HP1 a AŠP-HP2 degradovaly z 60 popřípadě 73 %.



Obr. 4.13 Biodegradace ŠP a AŠP s různým složením v kompostu

Z výsledků je patrné, že biodegradace AŠP-H je značně pomalejší v porovnání s ostatními testovanými vzorky. Nicméně její průběh, a to hlavně na začátku kompostování, závisí pravděpodobně do značné míry na výrobním postupu přípravy vzorků, přidavkém či absenci plniv v podobě celulosových vláken, typu plastifikátorů a stupni substituce.

Ze studie vyplývá možnost připravit materiály na bázi modifikovaného škrobu s optimalizovaným mechanickým výkonem a řízenou rychlostí biodegradace

5. ZÁVĚR

Získávání energie v podobě bioplynu anaerobní digescí z rostlinné biomasy je výhodnou ekonomickou alternativou oproti fosilním palivům. K dosažení vysoké výtěžnosti methanu podstupuje vstupní substrát, ještě před samotnou anaerobní digescí, určitou předúpravu. Avšak během procesu předúpravy biomasy může docházet ke vzniku toxických látek, které mohou produkci bioplynu negativně ovlivňovat. Studium inhibičních látek a jejich vliv na průběh anaerobní fermentace a následně na výtěžnost methanu obsaženého v bioplynu, je již popsáno v řadě studií, ale vzhledem k tomu, že bioplynové stanice pracují s různými substráty a využívají různé metody předúpravy, je potřeba tuto problematiku studovat i v konkrétních případech bioplynových stanic. V první části této práce byla věnována pozornost posuzování negativního vlivu vybraných potencionálně inhibičních sloučenin, a to furfuralu, a 5-hydroxymethylfurfuralu na produkci methanu. Tyto látky mohou vznikat v průběhu termické předúpravy. Konkrétně byl pro experimenty využit digestát z kukuřičné siláže a případný inhibiční efekt vybraných látek na produkci methanu byl zkoumán pro reálnou bioplynovou stanicí, která se nachází v Českých Budějovicích. Výsledky ukázaly, že tyto látky vykazovaly inhibiční efekt na produkci methanu již od koncentrace 0,2 g/l v případě 5-hydroxymethylfurfural a v případě furfuralu od koncentrace 1 g/l, v přítomnosti celulosy jako zdroje uhlíku. Při využití octanu sodného, jako uhlíkového substrátu, byl vliv těchto sloučenin ve zvolených koncentracích zanedbatelnější. Ze získaných výsledků lze říci, že při produkci methanu není methanogenese vybranými látkami ovlivněna tak zřetelně, jako hydrolyza či acidogenese.

V další části práce byla pozornost věnována biodegradačnímu chování kyseliny polymléčné a jejích směsí v prostředí kompostu. V práci byly testovány PLA nanokompozitové folie s různým obsahem modifikovaných nebo organomodifikovaných montmorillonitů. V první řadě byly zkoumány materiály charakterizovány v souvislosti s jejich vlastnostmi, aby bylo možné řádně interpretovat data z biodegradačních testů. Při přípravě filmů nedošlo ke snížení molekulové hmotnosti nanokompozitových folií, což potvrdilo, že parametry procesu výroby vzorků byly správně nastaveny s ohledem na špatnou tepelnou stabilitu PLA. Studie prokázala, že přídavek nanojílu zlepšil biodegradaci PLA ve srovnání s čistou PLA, primárně zkrácením lagové fáze v počátečních fázích procesu. Paralelně s kompostováním probíhala i abiotická hydrolyza materiálů. Bylo vycházeno z předpokladu, že abiotická hydrolyza je hlavním depolymerizačním mechanismem a urychlení mineralizace může být tedy způsobeno zrychlením hydrolytického štěpení řetězců PLA v přítomnosti jílu. Nejvýraznější zrychlení biodegradace bylo zaznamenáno u vzorku PLA-10A, který vykazoval skvělou interkalaci, homogenní disperzi vrstev oxidu křemičitého v polymerní matici a vylepšenou hydrofilitu.

Polední, třetí kapitolou této práce bylo studium biodegradace materiálů na bázi termoplastického škrobu. Studie prokázala, že vlastnosti, morfologii a rozklad takových materiálů ovlivňuje stupeň acetylce škrobu, různé výrobní postupy a přidání či absence plastifikátorů a plniv. Dvoustupňovým zpracováním, kterým je dosažena homogenní morfologie s téměř úplně plastifikovaným škrobem a přidáním celulosových vláken do vzorku, čímž dojde k zesílení matrice, je zlepšena jeho mechanická odolnost. Rychlost biodegradace připravených folií byla významně zpomalena se zvyšujícím se stupněm acetylce. Míru biodegradace ovlivňovala také propionace a celková homogenita vyrobených filmů.

6. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Studium inhibice produkce bioplynu

- Bylo vyloučeno riziko vlivu inhibičních látek, vznikajících degradací biomakromolekul, na výrobu a výtěžnost bioplynu u bioplynových stanic využívající termickou předúpravu rostlinné biomasy
- Získané poznatky mohou být využity v reálných procesech v bioplynových stanicích

Studium biodegradace PLA/jílových nanokompozitů v kompostu

- Získané informace mohou být využity zejména v zemědělství a obalovém průmyslu k výrobě biodegradabilních polymerních materiálů

Studium biodegradace materiálů na bázi škrobu v kompostu

- ▲ Získané poznatky mohou přispět k výzkumu a vývoji v oblasti obalových materiálů, nebo zemědělství. Experimenty ukázaly, že je možno nastavit rychlost degradace materiálů

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

ADNEY, William S., Christopher J. RIVARD, Ming SHIANG a Michael E. HIMMEL. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass and wastes. *Applied Biochemistry and Biotechnology* [online]. 1991, **30**(2), 165-183 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1007/BF02921684. ISSN 02732289. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02921684>

APPELS, Lise, Joost LAUWERS, Jan DEGRÈVE, Lieve HELSEN, Bart LIEVENS, Kris WILLEMS, Jan VAN IMPE a Raf DEWIL. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2011, **15**(9), 4295-4301 [cit. 2017-02-23]. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.121. ISSN 13640321. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032111003686>

ARMENTANO, I., E. FORTUNATI, N. BURGOS, et al. Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *Express Polymer Letters* [online]. 2015a, **9**(7), 583-596 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.55. ISSN 1788618X. Dostupné z: <http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0005872&mi=c>

ARTHAM, Trishul a Mukesh DOBLE. Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Polycarbonates. *Macromolecular Bioscience* [online]. 2008, **8**(1), 14-24 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1002/mabi.200700106. ISSN 16165187. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/mabi.200700106>

AURAS, Rafael, Bruce HARTE a Susan SELKE. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience* [online]. 2004, **4**(9), 835-864 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1002/mabi.200400043. ISSN 16165187. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/mabi.200400043>

AVÉROUS, Luc. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* [online]. 2004, **44**(3), 231-274 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1081/MC-200029326. ISSN 15321797. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/MC-200029326>

AVÉROUS, Luc a Peter J. HALLEY. Starch Polymers. *Starch Polymers* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 3-10 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/B978-0-444-53730-0.00018-X. ISBN 9780444537300. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978044453730000018X>

BARAKAT, Abdellatif, Florian MONLAU, Jean-Philippe STEYER a Hélène CARRERE. Effect of lignin-derived and furan compounds found in lignocellulosic hydrolysates on biomethane production. *Bioresource Technology* [online]. 2012, **104**, 90-99 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.10.060. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852411015264>

BELLIDO, Carolina, Silvia BOLADO, Mónica COCA, Susana LUCAS, Gerardo GONZÁLEZ-BENITO a María Teresa GARCÍA-CUBERO. Effect of inhibitors formed during wheat straw pretreatment on ethanol fermentation by *Pichia stipitis*. *Bioresource Technology* [online]. 2011, **102**(23), 10868-10874 [cit. 2017-02-25]. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.08.128. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852411012600>

BOHUTSKYI, Pavlo, Michael J. BETENBAUGH a Edward J. BOUWER. The effects of alternative pretreatment strategies on anaerobic digestion and methane production from different algal strains. *Bioresource Technology* [online]. 2014, **155**, 366-372 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.095. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852413019354>

BOCHMANN, Günther a Lucy F.R. MONTGOMERY. Storage and pre-treatment of substrates for biogas production. *The Biogas Handbook* [online]. Elsevier, 2013, 2013, s. 85 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1533/9780857097415.1.85. ISBN 9780857094988. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978085709498850004X>

BRUNI, Emiliano, Anders Peter JENSEN a Irini ANGELIDAKI. Steam treatment of digested biofibers for increasing biogas production. *Bioresource Technology* [online]. 2010, **101**(19), 7668-7671 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.04.064. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852410007509>

CARRÈRE, H., C. DUMAS, A. BATTIMELLI, D.J. BATSTONE, J.P. DELGENÈS, J.P. STEYER a I. FERRER. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, **183**(1-3), 1-15 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.129. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410008824>

ČSN EN ISO 11734: *Jakost vod - Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace - Metoda stanovení produkce bioplynu*. © Český normalizační institut, 1995."

DA RÓZ, A, A CARVALHO, A GANDINI a A CURVELO. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2006, **63**(3), 417-424 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.09.017. ISSN 01448617. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861705004510> DOHÁNYOS, Michal. *Anaerobní čistírenské technologie*. Brno: NOEL 2000, c1998. ISBN 8086020193.

DRUMRIGHT, E. a P.R. GRUBER. Polylactic Acid Technology. *Advanced materials* [online]. 2000, **12**(23), 1841-1846 [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23%3C1841::AID-ADMA1841%3E3.0.CO;2-E/epdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4095(200012)12:23%3C1841::AID-ADMA1841%3E3.0.CO;2-E/epdf)

FERNÁNDEZ-CEGRÍ, Victoria, M. ÁNGELES DE LA RUBIA, Francisco RAPOSO a Rafael BORJA. Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. *Bioresource Technology* [online]. 2012, **123**, 424-429 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.07.111. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852412011650>

FUKUSHIMA, K., E. GIMÉNEZ, L. CABEDO, J.M. LAGARÓN a J.L. FEIJOO. Biotic degradation of poly(dl-lactide) based nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2012, **97**(8), 1278-1284 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.029. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012002030>

FUKUSHIMA, K., D. TABUANI a G. CAMINO. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2009, **29**(4), 1433-1441 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.msec.2008.11.005. ISSN 09284931. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493108003391>

FUKUSHIMA, K., D. TABUANI, M. DOTTORI, I. ARMENTANO, J.M. KENNY a G. CAMINO. Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2011, **96**(12), 2120-2129 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.018. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391011003211>

GALBE, Mats a Guido ZACCHI. Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production. *Biofuels* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, s. 41 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1007/10_2007_070. ISBN 9783540736509. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/10_2007_070

GARLOTTA, Donald. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2001, **9**(2), 63-84 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1023/A:1020200822435. ISSN 15662543. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1020200822435>

GIANNELIS, E. P., R. KRISHNAMOORTI a E. MANIAS. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. *Polymers in confined environments*. [online]. Berlin, Heidelberg,: Springer, 1999, s. 107-147 [cit. 2018-05-29].

HEVIÁNKOVÁ, Silvie, Miroslav KYNCL a Jana KODYMOVÁ. Study and Research on Cleaning Procedures of Anaerobic Digestion Products / Studium A Výzkum Postupů Čištění Anaerobní Digesce. *GeoScience Engineering* [online]. 2014, **60**(4), - [cit. 2017-02-23]. DOI: 10.1515/gse-2015-0005. ISSN 18025420. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/gse.2014.60.issue-4/gse-2015-0005/gse-2015-0005.xml>

HOOVER, R., T. HUGHES, H.J. CHUNG a Q. LIU. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. *Food Research International* [online]. 2010, **43**(2), 399-413 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.foodres.2009.09.001. ISSN 09639969. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096399690900266X>

HUBER, K. C.; BEMILLER, J. N. Modified starch: Chemistry and properties. En: *Starches: characterization, properties and applications*,(AC Bertolini ed.) Pp 145-204. 2010.

HUSÁROVÁ, Lucie, Silvie PEKAŘOVÁ, Petr STLOUKAL, Pavel KUCHARZCYK, Vincent VERNEY, Sophie COMMEREUC, Audrey RAMONE a Marek KOUTNY. Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly(l-lactic acid). *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2014, **71**, 155-162 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.04.050. ISSN 01418130. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813014002773>

CHIARAMONTI, David, Matteo PRUSSI, Simone FERRERO, Luis ORIANI, Piero OTTONELLO, Paolo TORRE a Francesco CHERCHI. Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2012, **46**, 25-35 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.04.020. ISSN 09619534. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953412001912>

ITÄVAARA, Merja, Sari KARJOMAA a Johan-Fredrik SELIN. Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. *Chemosphere* [online]. 2002, **46**(6), 879-885 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00163-1. ISSN 00456535. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653501001631>

JOHNSON, David K. a Richard T. ELANDER. Pretreatments for Enhanced Digestibility of Feedstocks. *Biomass Recalcitrance* [online]. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2008, s. 436 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1002/9781444305418.ch14. ISBN 9781444305418. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781444305418.ch14>

KALE, Gaurav, Rafael AURAS a Sher Paul SINGH. Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions. *Packaging Technology and Science* [online]. 2007, **20**(1), 49-70 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1002/pts.742. ISSN 08943214. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pts.742>

KUBÁSEK, Miroslav. Co je to bioplynová stanice?. In: *EnviWeb* [online]. 2012 [cit. 2017-02-23]. Dostupné z: http://www.enviweb.cz/page/co_je_to_bioplynka

KUCHARCZYK, Pavel, Eva HNATKOVA, ZDENEKDVORAK a Vladimir SEDLARIK. Novel aspects of the degradation process of PLA based bulky samples under conditions of high partial pressure of water vapour. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2013, **98**(1), 150-157 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.016. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012003990>

KUPEC, Jan. *Zpracování odpadních vod a čistírenských kalů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2002. ISBN 8073180588.

KYRIKOU, Ioanna a Demetres BRIASSOULIS. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2007, **15**(2), 125-150 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1007/s10924-007-0053-8. ISSN 15662543. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-007-0053-8>

LEJA a LEWANDOWICZ. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. *Polish J. of Environ. Stud* [online]. 2009, **19**(2), 255-266 [cit. 2017-03-01]. Dostupné z: <http://www.pjoes.com/pdf/19.2/255-266.pdf>

LJUNGBERG, Nadia a Bengt WESSLÉN. The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2002, **86**(5), 1227-1234 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1002/app.11077. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.11077>

LÓPEZ GONZÁLEZ, Lisbet Mailin, Ileana PEREDA REYES, Jo DEWULF, Jörn BUDDE, Monika HEIERMANN a Han VERVAEREN. Effect of liquid hot water pre-treatment on sugarcane press mud methane yield. *Bioresource Technology* [online]. 2014, **169**, 284-290 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.06.107. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852414009614>

LUŠOVJANOVÁ, Eva. *Biodegradabilita materiálů na bázi přírodních, modifikovaných a syntetických polymerů*. Zlín, 2016. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.

LYU, James SCHLEY, Brian LOY, Deanna LIND, Christopher HOBOT, Randall SPARER a Darrel UNTEREKER. Kinetics and Time–Temperature Equivalence of Polymer Degradation. *Biomacromolecules* [online]. 2007, **8**(7), 2301-2310 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1021/bm070313n. ISSN 15257797. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm070313n>

MADHAVAN NAMPOOTHIRI, K., Nimisha Rajendran NAIR a Rojan Pappy JOHN. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* [online]. 2010, **101**(22), 8493-8501 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852410009508>

MAZOTTO, Ana Maria, Sonia COURI, Mônica C.T. DAMASO a Alane Beatriz VERMELHO. Degradation of feather waste by *Aspergillus niger* keratinases: Comparison of submerged and solid-state fermentation. *International Biodeterioration & Biodegradation* [online]. 2013, **85**, 189-195 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1016/j.ibiod.2013.07.003. ISSN 09648305. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0964830513002837>

MOLINARO, Stefano, Malco CRUZ ROMERO, Marta BOARO, Alessandro SENSIDONI, Corrado LAGAZIO, Michael MORRIS a Joe KERRY. Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films. *Journal of Food Engineering* [online]. 2013, **117**(1), 113-123 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2013.01.021. ISSN 02608774. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877413000381>

NAFCHI MOHAMMADI, Abdorreza, Mahdiyeh MORADPOUR, Maliheh SAEIDI a Abd Karim ALIAS. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch - Stärke* [online]. 2013, **65**(1-2), 61-72 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1002/star.201200201. ISSN 00389056. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/star.201200201>

OLABI, A.G. State of the art on renewable and sustainable energy. *Energy* [online]. 2013, **61**, 2-5 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1016/j.energy.2013.10.013. ISSN 03605442. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544213008463>

OSTAFIŃSKA, A., J. MIKEŠOVÁ, S. KREJČÍKOVÁ, M. NEVORALOVÁ, A. ŠTURCOVÁ, A. ZHIGUNOV, D. MICHÁLKOVÁ a M. ŠLOUF. Thermoplastic starch composites with TiO₂ particles: Preparation, morphology, rheology and mechanical properties. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2017, **101**, 273-282 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.104. ISSN 01418130. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813017300442>

PALMQVIST, Eva a Bärbel HAHN-HÄGERDAL. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology* [online]. 2000, **74**(1), 25-33 [cit. 2017-02-25]. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00161-3. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852499001613>

PANDEY, Jitendra K., K. RAGHUNATHA REDDY, A. PRATHEEP KUMAR a R.P. SINGH. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, **88**(2), 234-250 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.013. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004003684>

PATINVOH, Regina J., Elisabeth FEUK-LAGERSTEDT, Magnus LUNDIN, Ilona SÁRVÁRI HORVÁTH a Mohammad J. TAHERZADEH. Biological Pretreatment of Chicken Feather and Biogas Production from Total Broth. *Applied Biochemistry and Biotechnology* [online]. 2016, **180**(7), 1401-1415 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1007/s12010-016-2175-8. ISSN 02732289. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12010-016-2175-8>

PATINVOH, Regina J., Osagie A. OSADOLOR, Konstantinos CHANDOLIAS, Ilona SÁRVÁRI HORVÁTH a Mohammad J. TAHERZADEH. Innovative pretreatment strategies for biogas production. *Bioresource Technology* [online]. 2017, **224**, 13-24 [cit. 2017-02-23]. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.11.083. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852416316042>

PAUL, M.-A., C. DELCOURT, M. ALEXANDRE, Ph. DEGÉE, F. MONTEVERDE a Ph. DUBOIS. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, **87**(3), 535-542 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.011. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004003623>

PAUL, Marie-Amélie, Michaël ALEXANDRE, Philippe DEGÉE, Catherine HENRIST, André RULMONT a Philippe DUBOIS. New nanocomposite materials based on plasticized poly(l-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. *Polymer* [online]. 2003, **44**(2), 443-450 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00778-4. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386102007784>

PAULOVÁ, L. Degradční produkty vznikající při fyzikálně-chemické předúpravě lignocelulové biomasy a jejich vliv na efektivitu procesu výroby bioethanolu. *Chemické listy* [online]. 2012a, (106), 626-631 [cit. 2017-02-24]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_07_626-631.pdf

PAULOVA, Leona, Petra PATAKOVA, Barbora BRANSKA, Mojmir RYCHTERA a Karel MELZUCH. Lignocellulosic ethanol: Technology design and its impact on process efficiency. *Biotechnology Advances* [online]. 2015, **33**(6), 1091-1107 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2014.12.002. ISSN 07349750. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S073497501400189X>

PICARD, Emilie, Eliane ESPUCHE a René FULCHIRON. Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties. *Applied Clay Science* [online]. 2011, **53**(1), 58-65 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.clay.2011.04.023. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131711001670>

PLUTA, M., A. GALESKI, M. ALEXANDRE, M.-A. PAUL a P. DUBOIS. Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: Structure and some physical properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2002, **86**(6), 1497-1506 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1002/app.11309. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.11309>

PLUTA, Mirosław, Marie-Amélie PAUL, Michaël ALEXANDRE a Philippe DUBOIS. Plasticized polylactide/clay nanocomposites. II. The effect of aging on structure and properties in relation to the filler content and the nature of its organo-modification. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 2006, **44**(2), 312-325 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1002/polb.20697. ISSN 0887-6266. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.20697>

PROCHÁZKA, Jindřich, Jakub MRÁZEK, Lenka ŠTROSOVÁ, Kateřina FLIEGEROVÁ, Jana ZÁBRANSKÁ a Michal DOHÁNYOS. Enhanced biogas yield from energy crops with rumen anaerobic fungi. *Engineering in Life Sciences* [online]. 2012, **12**(3), 343-351 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1002/elsc.201100076. ISSN 16180240. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/elsc.201100076>

RHIM, Jong-Whan, Seok-In HONG a Chang-Sik HA. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Science and Technology* [online]. 2009, **42**(2), 612-617 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.lwt.2008.02.015. ISSN 00236438. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643808000613>

RIAL, Diego, José Antonio VÁZQUEZ a Miguel Anxo MURADO. Effects of three heavy metals on the bacteria growth kinetics: a bivariate model for toxicological assessment. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2011, **90**(3), 1095-1109 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1007/s00253-011-3138-1. ISSN 0175-7598. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00253-011-3138-1>

RUDNIK, Ewa. *Compostable polymer materials*. Boston: Elsevier, c2008. ISBN 0080453716.

RUDNIK, E. a D. BRIASSOULIS. Comparative Biodegradation in Soil Behaviour of two Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2011, **19**(1), 18-39 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1007/s10924-010-0243-7. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-010-0243-7>

SHAFIEI, Marzieh, Maryam M. KABIR, Hamid ZILOUEI, Ilona SÁRVÁRI HORVÁTH a Keikhosro KARIMI. Techno-economical study of biogas production improved by steam explosion pretreatment. *Bioresource Technology* [online]. 2013, **148**, 53-60 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.111. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241301362X>

SHAH, Aamer Ali, Fariha HASAN, Abdul HAMEED a Safia AHMED. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* [online]. 2008, **26**(3), 246-265 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005. ISSN 07349750. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975008000141>

SIGNORI, Francesca, Maria-Beatrice COLTELLI a Simona BRONCO. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2009, **94**(1), 74-82 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.004. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391008003194>

SINHA RAY, Suprakas, Kazunobu YAMADA, Masami OKAMOTO, Akinobu OGAMI a Kazue UEDA. New Poly lactide/Layered Silicate Nanocomposites. 3. High-Performance Biodegradable Materials. *Chemistry of Materials* [online]. 2003a, **15**(7), 1456-1465 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1021/cm020953r. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm020953r>

SINHA RAY, Suprakas, Kazunobu YAMADA, Masami OKAMOTO a Kazue UEDA. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer* [online]. 2003b, **44**(3), 857-866 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00818-2. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386102008182>

Sinohara, Nádía Aline CORROQUÉ, Ana Rita MORALES, Maria Aparecida MARIN-MORALES a Lucia Helena Innocentini MEI. PLA and Organoclays Nanocomposites: Degradation Process and Evaluation of ecotoxicity Using *Allium cepa* as Test Organism.

Journal of Polymers and the Environment [online]. 2013, **21**(4), 1052-1063 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1007/s10924-013-0604-0. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-013-0604-0>

STLOUKAL, Petr, Alena KALEDOVA, Hannelore MATTAUSCH, Stephan LASKE, Clemens HOLZER a Marek KOUTNY. The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites. *Polymer Testing* [online]. 2015, **41**, 124-132 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2014.10.015. ISSN 01429418. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941814002499>

STLOUKAL, Petr, Gabriela JANDIKOVA, Marek KOUTNY a Vladimír SEDLAŘÍK. Carbodiimide additive to control hydrolytic stability and biodegradability of PLA. *Polymer Testing* [online]. 2016, **54**, 19-28 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2016.06.007. ISSN 01429418. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941816302446>

STRAKA, František a Michal DOHÁNYOS. *Bioplyn: [příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů]*. Říčany: GAS, 2003. ISBN 8073280299.

ŠÁRKA, E., Z. KRULIŠ, J. KOTEK, L. RŮŽEK, A. KORBÁŘOVÁ, Z. BUBNÍK a M. RŮŽKOVÁ. Application of wheat B-starch in biodegradable plastic materials. *Czech Journal of Food Sciences* [online]. 2011, **29**(No. 3), 232-242 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.17221/292/2010-CJFS. ISSN 12121800. Dostupné z: <http://www.agriculturejournals.cz/web/cjfs.htm?volume=29&firstPage=232&type=published>
Article

ŠTULÍK, Karel. *Analytické separační metody*. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 8024608529.

TAUBNER, V.; SHISHOO, R. Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion. *Journal of applied polymer science* [online]. 2001, **79**(12), 2128-2135 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1002/1097-4628(20010321)79:12<2128::AID-APP1020>3.0.CO;2-. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/1097-4628%2820010321%2979%3A12%3C2128%3A%3AAID-APP1020%3E3.0.CO%3B2-%23>

TOKIWA, Yutaka a Amnat JARERAT. Biodegradation of poly(l-lactide). *Biotechnology Letters* [online]. 2004, **26**(10), 771-777 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1023/B:BILE.0000025927.31028.e3. ISSN 01415492. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/B:BILE.0000025927.31028.e3>

TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada P. CALABIA, Charles U. UGWU a Seiichi AIBA. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2009, **10**(9), 3722-3742 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.3390/ijms10093722. ISSN 14220067. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/10/9/3722/>

TSUJI, Hideto a Shinya MIYAUCHI. Poly(l-lactide): VI Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly(l-lactide) without free amorphous region. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2001a, **71**(3), 415-424 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00191-9. ISSN

01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391000001919>

TSUJI, Hideto a Shinya MIYAUCHI. Enzymatic Hydrolysis of Poly(lactide)s: Effects of Molecular Weight, Lactide Content, and Enantiomeric and Diastereoisomeric Polymer Blending. *Biomacromolecules* [online]. 2001b, **2**(2), 597-604 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1021/bm010048k. ISSN 15257797. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm010048k>

TSUJI a MIZUNO. Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution. *Applied polymer* [online]. 2000, **7**(77), 1452-1464 [cit. 2017-03-01]. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-4628\(20000815\)77:7%3C1452::AID-APP7%3E3.0.CO;2-S/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-4628(20000815)77:7%3C1452::AID-APP7%3E3.0.CO;2-S/full)

TSUJI a TAKEHIKO. Synthesis and Hydrolytic Degradation of Substituted Poly(DL-Lactic Acid)s. *Materials* [online]. 2011, **4**(8), 1384-1398 [cit. 2017-03-01]. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/4/8/1384>

VISAKH, P. M., Aji P. MATHEW, Kristiina OKSMAN a Sabu THOMAS. Starch-Based Bionanocomposites: Processing and Properties. HABIBI, Youssef a Lucian A. LUCIA, ed. *Polysaccharide Building Blocks* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2012, 2012-03-19, s. 287-306 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1002/9781118229484.ch11. ISBN 9781118229484. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118229484.ch11>

WEILAND, Peter. Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2010, **85**(4), 849-860 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1007/s00253-009-2246-7. ISSN 0175-7598. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00253-009-2246-7>

YEH, Jen-taut, Chi-yuan HUANG, Wan-lan CHAI a Kan-nan CHEN. Plasticized properties of poly (lactic acid) and triacetine blends. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2009, **112**(5), 2757-2763 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1002/app.29761. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.29761>

ZÁBRANSKÁ, Jana. Intenzifikace výroby bioplynu z rostlinných materiálů. In: *Biom.cz* [online]. 2010 [cit. 2017-02-23]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/intenzifikace-vyroby-bioplynu-z-rostlinnych-materialu>. ISSN: 1801-2655

ZIEMIŃSKI, K., I. ROMANOWSKA, M. KOWALSKA-WENTEL a M. CYRAN. Effects of hydrothermal pretreatment of sugar beet pulp for methane production. *Bioresource Technology* [online]. 2014, **166**, 187-193 [cit. 2017-02-24]. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.05.021. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852414006804>

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AŠP	Acetylovaný termoplastický škrob
C, CEL	Celulózová vlákna
DOC	Rozpuštěný organický uhlík
FUR	Furfural
GC	Plynová chromatografie
GPC	Gelová permeační chromatografie
HMF	5-hydroxymethylfurfural
IC	Anorganický uhlík
MMT	Montmorillonit
MT	Míchání taveniny
OR	Odlévání roztoku
ORP	Oxidačně redukční potenciál
PLA	Kyselina polymléčná
PŠP	Propionovaný termoplastický škrob
SAXS	Small-angle X-ray scattering
SEM	Skenování elektronová mikroskopie
SS	Stupeň substituce
TAC	Triacetin
TCD	Teplotně vodivostní detektor
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
T _g	Teplota skelného přechodu
TOC	Celkový organický uhlík
ŠP	Termoplastický neacetylovaný škrob
UV	Ultrafialové záření

9. SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ

<i>Tab. 4.1: Optimalizované parametry matematického modelu.....</i>	<i>17</i>
<i>Tab. 4.2: Naměřené parametry u jednotlivých koncentrací inhibičních látek na konci experimentu.....</i>	<i>20</i>
<i>Tab. 4.5: Vlastnosti PLA-MMT nanokompozitních filmů.....</i>	<i>23</i>
<i>Obr. 1.1 Diagram procesu produkce bioplynu z lignocelulosové biomasy s využitím termické předúpravy (Shafiei et al., 2013)</i>	<i>8</i>
<i>Obr. 1.2 Přehled inhibičních látek vznikajících při předúpravě lignocelulosové biomasy (Paulová et al., 2012a)</i>	<i>9</i>
<i>Obr. 1.3 Strukturní vzorec PLA (Garlotta, 2001).....</i>	<i>10</i>
<i>Obr. 1.4 Schematické znázornění různých hybridních struktur směsí polymer/silikát (Giannelis et al., 1999)</i>	<i>11</i>
<i>Obr. 4.1 Produkce methanu v různých koncentracích FUR. Produkce methanu je vyjádřena jako gram vloženého uhlíkového substrátu neboli octanu sodného</i>	<i>18</i>
<i>Obr. 4.2 Produkce methanu v různých koncentracích FUR. Produkce methanu je vyjádřena jako gram vloženého uhlíkového substrátu neboli celulosy</i>	<i>18</i>
<i>Obr. 4.3 Produkce methanu v různých koncentracích HMF. Produkce methanu je vyjádřena jako gram vloženého uhlíkového substrátu neboli octanu sodného</i>	<i>19</i>
<i>Obr. 4.4 Produkce methanu v různých koncentracích HMF. Produkce methanu je vyjádřena jako gram vloženého uhlíkového substrátu neboli celulosy</i>	<i>19</i>
<i>Obr. 4.5 TEM snímky PLA-nanokompozitů</i>	<i>22</i>
<i>Obr. 4.6 Biodegradace v kompostu (A) a abiotická hydrolyza (B) čisté PLA a PLA/jílových nanokompozitových filmů.....</i>	<i>24</i>
<i>Obr. 4.7 Biodegradace v kompostu (A) a abiotická hydrolyza (B) čisté PLA a PLA/jílových nanokompozitových filmů.....</i>	<i>24</i>
<i>Obr. 4.10 Snímky SEM morfologie neacetylovaného ŠP.....</i>	<i>26</i>
<i>Obr. 4.11 Snímky SEM PŠP, AŠP s nízkým (a) a vysokým (b) stupněm substituce.....</i>	<i>26</i>
<i>Obr. 4.12 Snímky SEM vzorků ŠP-C (a); AŠP-LC (b) a AŠP-HC (c) s celulosovými vlákny.....</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 4.13 Biodegradace ŠP a AŠP kompostu.....</i>	<i>28</i>
<i>Obr. 4.14 Biodegradace ŠP a AŠP s nebo bez přídavku celulosových vláken v kompostu.....</i>	<i>29</i>
<i>Obr. 4.14 Biodegradace ŠP a AŠP s různým složením v kompostu.....</i>	<i>30</i>

10. CURRICULUM VITAE

Osobní údaje:

Jméno a příjmení: Ing. Silvie Pekařová
Datum narození: 18.1.1988
Kontaktní adresa: Na Honech I 5539, Zlín 760 05
E-mail: silvie.pekarova@gmail.com

Dosažené vzdělání:

2012– dosud *Doktorské studium*
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Obor: Technologie makromolekulárních látek

2010 – 2012 *Navazující magisterské studium*
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí
Získaný titul: Ing.

2007 – 2010 *Bakalářské studium*
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Obor: Chemie a technologie materiálů
Získaný titul: Bc.

Pracovní zkušenosti:

2017 – dosud *NWT a.s.*
tř. Tomáše Bati 269, 760 01 Zlín
Pracovní pozice: Projektový manažer
Popis pozice: Řízení projektu vývoje pyrolyzní jednotky s indukčním ohřevem

2016 – 2017 *SUEZ využití zdrojů a.s.,*
Němčice n. Hanou, Novosady 616,798 27
Pracovní pozice: Inženýr kvality
Popis pozice: Analýza a kontrola kvality vstupních a výstupních materiálů v rámci provozu recyklace plastů

Zahraniční studijní a pracovní pobyty:

Září/2013 *Department of Polymer Engineering and Science,*
Montanuniversität Leoben, Austria
Název projektu: Vliv zpracovatelských přísad na sensitivitu kyseliny polymléčné k degradaci

Znalosti:

Jazykové znalosti: Angličtina – dosažená úroveň C1

Počítačové znalosti – pokročilý uživatel: MS Office (Word, Excel, PowerPoint, OneNote, Outlook), GC/MSD ChemStation software

Řidičský průkaz: sk. A, B

Odborná příprava a zkušenosti:

Řešené projekty:

IGA/FT/2013/013

Nepříznivé látky a faktory v životním prostředí a v potravinách

IGA/FT/2014/005

Pokročilé chemické a biochemické metody v ochraně životního prostředí

IGA/FT/2015/012

Výzkum procesů ovlivňujících kvalitu potravin a stav životního prostředí

IGA/FT/2016/012

Výzkum procesů ke zlepšení stavu životního prostředí a kvality potravin

11. SEZNAM PUBLIKACÍ

Příspěvky v mezinárodních časopisech s impakt faktorem

Husarova, L., **Pekarova, S.**, Stloukal, P., Kucharczyk, P., Verney, V., Commereuc, S., Ramone, A., Koutny, M., 2014. Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly(l-lactic acid). *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 71, 155-162. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.04.050. (IF=3,67)

Dvorackova, M., Svoboda, P., Kostka, L., **Pekarova, S.**, 2015. Influence of biodegradation in thermophilic anaerobic aqueous conditions on crystallization of poly(butylene succinate). *Polymer testing*, roč. 47, s. 59-70. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.08.006. (IF=2,46)

Stloukal, P., **Pekarova, S.**, Kalendova, A., Mattausch, H., Laske, S., Holzer, C., Bodner, S., Maier, G., slouf, M., Koutny, M., 2015. Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting proces. *Waste Management*, roč. 42, s. 31-40. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.04.006. (IF=4,03)

Sera, J., Stloukal, P., Jancova, P., Verney, V., **Pekarova, S.**, Koutny, M., 2016. Accelerated Biodegradation of Agriculture Film Based on Aromatic-Aliphatic Copolyester in Soil under Mesophilic Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, roč. 64, 5653-5661. DOI: 10.1021/acs.jafc.6b01786. (IF=3,15)

Pekarova, S., Dvorackova, M., Stloukal, P., Ingr, M., Sera, J., Koutny, M., 2017. Quantitation of the inhibition effect of model compounds representing plant biomass degradation products on methane production. *BioResources*, roč. 12, 2421-2432. DOI: 10.15376/biores.12.2.2421-2432. (IF=1,33)

Sedničková M., **Pekařová S.**, Kucharczyk P., Bočkaj J., Janigová I., Kleinová A., Johec-Mošková D., Omaníková L., Perďochová D., Koutný M., Sedlařík V., Alexy P., Chodák I., 2018. Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost. *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 2018 DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.02.078 (IF=3,67)

Nevoralova M., Koutny M., Ostafinska A., Krulis Z., Horak P., **Pekarova S.**, Sera J., Ruzek L., Ruzickova M., Krecikova S., Slouf M., 2018. Controlled biodegradability of thermoplastic starch based materials. – v recenzním řízení

Příspěvky ve sbornících z konferencí:

Pekarova, S., Julinova, M., Koutny, M., Initialiation of poly(vinyl alcohol) biodegradation in soil environment. In: 1ST INTERNATIONAL CONFERENCE IN POLYMERS WITH SPECIAL FOCUS IN EARLY STAGE RESEARCHERS, *Polymar 2013*. Castellón de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I, 2013. ISBN 9788480219426

Ing. Silvie Pekařová Ph.D.

Využití stanovení plynných produktů pomocí plynové chromatografie ke sledování biodegradačních procesů s přihlédnutím k materiálovým vlastnostem makromolekulárních substrátů

Determination of gaseous products by gas chromatography for the monitoring of biodegradation processes with the consideration of properties of the macromolecular substrates investigated

Teze disertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: autor

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou. (14 pt)

Rok vydání 2018

Pořadí vydání: první

ISBN 978-80-7454-789-8

