

Sledování vlivu tepelné historie filmů připravených z hydrolyzátu kolagenu na jejich rozpustnost

Pavol Šujan

Bakalářská práce

2007



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavol ŠUJAN**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Sledování vlivu tepelné historie filmů připravených z hydrolysátu kolagenu na jejich rozpustnost**

Zásady pro vypracování:

**Vypracujte rešerši o zpracování proteinových odpadů kožedělného průmyslu
Uvedte přehled aplikací proteinových filmů v potravinářských a nepotravinářských oblastech
V experimentální části připravte podle doporučeného postupu filmy z hydrolysátu chromočiněných postružin a sledujte jejich rozpustnost v závislosti na jejich tepelné historii
Výsledky zpracujte tabelárně a statisticky a zhodnoťte výsledky experimentální práce
Navrhňte aplikace proteinových filmů v praxi**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Ching, Ch. Biodegradable Polymers and Packaging. Lancaster: Technomich Publishing Company, Inc. 1993. ISBN 1-56676-008-9.

Park, J.B., Brozino, J.D. Biomaterials: Principles and Applications. CRC Press, 2002. ISBN 0849314917.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Pavel Mokrejš, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

11. listopadu 2006

Termín odevzdání bakalářské práce:


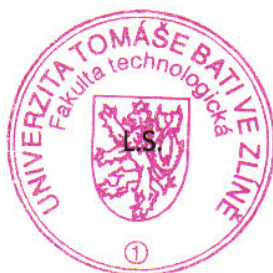
21. května 2007

Ve Zlíně dne 5. února 2007



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.

dekan



prof. Ing. Milan Mládek, CSc.

ředitel ústavu

Poděkování

Chtěl bych se poděkovat všem, kteří mi pomohli při tvorbě této práce. V prvním řadě vedoucímu bakalářské práce Ing. Pavel Mokrejšovi, PhD. za jeho ochotný přístup a cenné rady při experimentech a při zpracovávání dat.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a ředitele ústavu. Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 21.05.2007

.....

Podpis bakaláře

ABSTRAKT

Cílem bakalářské práce bylo sledování rozpustnosti filmů připravených z hydrolyzátu kolagenu. V teoretické části jsou uvedené možné způsoby zpracování činných odpadů kožedělného průmyslu, se zaměřením na dechromaci. Dále jsou presentované potenciální aplikace z hydrolyzátu kolagenu. Experimentální část pokračuje sledováním vlivu tepelné historie filmů na jejich rozpustnost. Výsledky jsou tabelárně a graficky zpracované. Ze získaných informací jsem vydedukoval praktické použití biodegradabilních filmů v praxi.

Klíčová slova: hydrolyzát kolagenu, tepelná modifikace, rozpustnost, aplikace, biodegradabilní filmy, obaly

ABSTRACT

The aim of this bachelor thesis was observation the solubility films that was prepared from collagen hydrolysate. In the theoretic parts are introduced possibility ways of processing tanned wastes of leather industry, with a view on dechromace. Further are present potentially applications from collagen hydrolysate. Experimental part continues monitoring the influence thermal history films on their solubility. Results are worked tabular and graphic. From obtained by information I am deduce practically using biodegradable films.

Keywords: collagen hydrolysate, thermal modification, solutions, application, biodegradable film, coatings

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 ZPRACOVÁVÁNÍ PROTEINOVÝCH ODPADŮ KOŽEDĚLNÉHO PRŮMYSLU	10
1.1 SKLÁDKOVÁNÍ	10
1.2 SPALOVÁNÍ	12
1.2.1 Druhy odpadů použitelných pro spalování	12
1.2.2 Principy spalování	12
1.2.3 Chemické hledisko	13
1.2.4 Zařízení na spalování odpadů.....	14
1.3 PYROLÝZA.....	15
1.4 ODCHROMOVÁNÍ ČINĚNÝCH ODPADŮ	16
1.5 HYDROLÝZA ČINĚNÝCH ODPADŮ	17
1.5.1 Působením anorganických kyselin, tzv. kyselá hydrolýza.....	17
1.5.2 Působením alkálií, tzv. alkalická hydrolýza.....	18
1.5.3 Opakovanou extrakcí alkáliemi a kyselinami	19
1.5.4 Koplexotvornými látkami	19
1.5.5 Oxidačním způsobem.....	19
1.6 ENZYMOVÁ HYDROLÝZA.....	20
2 PRŮMYSLOVÉ APLIKACE HYDROLYSÁTŮ KOLAGENU	24
2.1 FARMACEUTICKÝ A KOSMETICKÝ PRŮMYSL	24
Želatina 24	
2.2 APLIKACE V LÉKAŘSTVÍ	25
2.2.1 Kolagenové fólie	25
2.2.2 Chirurgické šicí nitě z kolagenu.....	25
2.2.3 Kolagenové cévní a orgánové protézy	25
2.3 POTRAVINÁŘSKÝ PRŮMYSL	26
2.4 ZEMĚDĚLSTVÍ.....	26
2.5 VLASTNOSTI FILMŮ PŘIPRAVENÝCH Z HYDROLYZÁTU	27
2.5.1 Sledování reverzibility hydrogelu	27
2.5.2 Zkouška rozpustnosti	28
2.5.3 Tepelné vlastnosti filmů:.....	29

2.6	SEMISYNTETICKÉ POLYMERY	29
2.6.1	Plošné materiály	29
2.6.2	Modifikace plastu s hydrolyzátem kolagenu.....	30
3	ODPADY	31
3.1	PŘÍČINY VZNIKU ODPADŮ	31
3.2	STRUKTURA SYSTÉMU HOSPODAŘENÍ S ODPADY	32
3.3	PŘEDCHÁZENÍ (PREVENCE) A OMEZOVÁNÍ VZNIKU ODPADŮ.....	32
	Podstata předcházení a omezování vzniku odpadů	32
II PRAKTICKÁ ČÁST		34
4	SLEDOVÁNÍ ROZPUSTNOSTI FILMŮ PŘÍPRAVENÝCH Z HYDROLYSÁTU KOLAGENU	35
4.1	CÍLE EXPERIMENTŮ	35
4.2	OBECNÝ POPIS	35
4.3	POPIS EXPERIMENTŮ.....	35
4.3.1	Přístroje a pomůcky.....	35
4.3.2	Použité chemikálie	36
4.4	PŘÍPRAVA FILMŮ:	37
4.5	ÚPRAVA FILMŮ PŘED ZKOUŠKAMI ROZPUSTNOSTI:.....	38
4.5.1	Tepelná úprava filmů.	39
4.6	SLEDOVÁNÍ ROZPUSTNOSTI FILMŮ	40
4.7	ROZPIS EXPERIMENTU	42
4.8	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	42
ZÁVĚR		56
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		58
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		61
SEZNAM OBRÁZKŮ		62
SEZNAM TABULEK.....		63
SEZNAM PŘÍLOH.....		64

ÚVOD

Ekonomický rozvoj nabývá vysokého tempa, přináší nejen uspokojování životních potřeb, ale i nemalé starosti s globálním zhoršováním životního prostředí. Opětovné využití odpadu jako druhotných surovin je důležité nejen z hlediska ekologie, ale i ekonomiky celého procesu. Likvidace odpadu pouhým skládkováním nebo spalováním je neracionální a v dnešní době nejméně preferovaným.

V bakalářské práci se zaměřují na dostupné způsoby zpracování kožedělných odpadů. Proces dechromace se jeví jako pozitivní metoda. Nových rozměru nabývá proces enzymové hydrolýzy, který přináší radu výhod jako je například, bezodpadová technologie.

Hlavním produktem enzymové hydrolýzy kožedělných usňových odpadu je hydrolyzát kolagenu, který nabízí široké uplatnění v různých oblastech. Je možné ho použít k výrobě kapalných a pevných růstových stimulátorů. Další použití je na filmy nebo folie. V experimentální části jsem se zabýval přípravou biodegradabilních filmů z hydrolyzátu kolagenu a testováním jejich vlastností. Sledoval jsem vliv tepelné úpravy filmů na jejich rozpustnosti. Podle zjištěných informací možno klást vyznám hlavně na aplikace v obalové technice.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZPRACOVÁVÁNÍ PROTEINOVÝCH ODPADŮ KOŽEDĚLNÉHO PRŮMYSLU

Stejně jako v jiných vyspělých státech světa jsme nuceni i u nás vážně se zabývat problémem devastace životního prostředí. V postatě veškerá lidská činnost směřuje ve svých důsledcích k porušování přirozené rovnováhy v biosféře. S rostoucí průmyslovou výrobou a růstem životní úrovně se míra tohoto porušování značně zvětšuje. V konečných důsledcích se tento trend projevuje nejen ve formě značných národohospodářských ztrát, ale zejména poškozováním lidského zdraví. Průvodním jevem rozvoje kožedělného průmyslu je nejen stále rostoucí produkce odpadních látek, ale i růst počtu druhů odpadu. Do popředí stále více vystupuje otázka řešení problematiky těchto odpadních látek, poněvadž se značně hromadí. Je proto stále důležitější snaha o omezení jejich produkce a hledání nových způsobů jejich ekonomického a ekologického využití [2]. Především hledání možností, jak uplatnit odpadní produkty v dalším reprodukčním procesu, a teprve potom by měla být řešena otázka likvidace těchto látek.

Skladbu kožedělného odpadu nelze hodnotit sumárně. U kolagenních odpadů je třeba přihlížet k charakteru této suroviny, která je použitelná pro řadu ekonomicky zajímavých výrob, např. výrobu želatiny, klišu, umělých střev, ale i krmných bílkovin, výrobu vláknité usně atd. Situace je však mnohem složitější především u odpadu nebílkovinné povahy, kde mezi základní formy likvidace patří skládkování, spalování a pyrolýza [1].

1.1 Skládkování

Kožedělný průmysl produkuje, jak koželužské a kožišnické prvovýrobě, tak v obuvnické a galanterní druhovýrobě značné množství chromočiněných odpadů[2].

Obuvnický průmysl jako hlavní odběratel chromočiněných usní produkuje 10-20% manipulačních odpadů a dalších 0,3-0,6 kg chromu (vztaženo na 200kg usně). Kožedělný průmysl při značné spotřebě surovinových a energetických zdrojů produkuje 100% odpady [3].

Ty se v převážné míře vyvážejí na skládky. V některých případech jsou tyto odpady skladovány spolu s komunálními odpady, ale existují také řízené skládky, na kterých jsou chromočiněné odpady víceméně „čisté“.

Zneškodňování a zpracování odpadů je v ČR řešeno zákonem č 185/2001 SB. O odpadech, platným od 1.1.2002. Je doplněn vyhláškami, zejména vyhláškou MŽP ČR č 383/2001Sb. Vybrané části zákona o skládkách jsou uvedeny v příloze P1. O podrobnostech nakládání s odpady. Tato vyhláška definuje tři skupiny skládek:

- a) skládky interního odpadu,
- b) skládky ostatního odpadu,
- c) skládky nebezpečného odpadu

Odpady kožedělného průmyslu patří do skupiny skládek ostatního odpadu, popř. nebezpečného odpadu [2].

Odpady na skládkách procházejí mnoha fyzikálními, chemickými a biologickými změnami, ze kterých jsou nevýznamnější:

- Aerobní a anaerobní biologický rozklad organických látek doprovázený tvorbou a únikem zapáchajících plynů a kapalin
- Chemická oxidace látek
- Vyluhování organických a anorganických látek a pohyb výluhu skládkou[4].

Sloučeniny trojmocného chrómu jsou zdravotně nezávadné, a pokud se neoxidují na šestimocné sloučeniny nehrozí žádné nebezpečí. Je však nutno se zabývat otázkou stability trojmocného chrómu, který je pak součástí komunálního odpadu. Pokud je odpad vyvezen na smetiště, pak zvláště kyselými dešti je chróm z usně vymýván a zejména v alkalickém prostředí je oxidován vzdušným kyslíkem. Potenciálně velké nebezpečí je také v možnosti průsaku chromitých vod do zdrojů pitné vody, a pokud je tato dezinfikována chlorem případně ozonem, pak se trojmocný chróm téměř kvantitativně převede na šestimocný. Sloučeniny šestimocného chrómu jsou prudce jedovaté a navíc karcinogenní! Zejména chromany kovů alkalických zemin způsobují zhoubné nádory ledvin a močových cest [3].

Podle studii (Shirai K., Okamura H. JALCA 73, č. 2, s. 97.) bylo zjištěno, že po 5 letech skládkování se z chromočiněných postružin uvolnila jedna třetina chromu[1].

Skládkování odpadu není perspektivním řešením, ubývá vhodných míst pro vytváření skládek a složiště odpadů, zejména toxických, vždy představuje nebezpečí znečištění životního prostředí [4].

1.2 Spalování

Cílem spalování odpadů je snížit množství organických kontaminantů v odpadech, omezit celkové množství odpadů (a tím zaplnění skládek) a zkoncentrovat těžké kovy v zachycovaném popílku. Využití tepla vzniklého v tomto procesu je jistě pozitivním a dnes již nezbytným vedlejším jevem, není to však hlavní důvod pro volbu tohoto způsobu nakládání s odpady. To platí zejména pro spalování nebezpečných odpadů. Spalovat by se však mělo jen to množství odpadů, které již nelze využít jako druhotné suroviny.

1.2.1 Druhy odpadů použitelných pro spalování

Spalováním lze odstraňovat různé druhy odpadů: tekuté kaly, tuhé i plynné odpady. Většina odpadů patří mezi méněhodnotná paliva a jejich spalování není bez problémů. Obtížně spalitelné odpady je nutno mísit s dobře spalitelnými v poměru, který ještě zaručuje trvalé hoření směsi. Jsou to zejména odpady s vysokým podílem inertních materiálů nebo silně vlhké a spékavé odpady. V počáteční fázi spalování a v případech, kdy výhřevnost odpadů je příliš malá, je nutno používat přídavného paliva. Jakost paliva je určena třemi hlavními hodnotami – obsahem hořlaviny, popelovin a vody. Pokud má palivo dostatečný obsah hořlaviny, je schopné hoření. Výhřevnost komunálních odpadů se pohybuje mezi 4 000-10 000 kJ.kg⁻¹, výhřevnost průmyslových odpadů se značně liší podle původu odpadů a pohybuje se většinou mezi 15 000 kJ.kg⁻¹ (kůže) až 45 000 kJ.kg⁻¹ (polyethylen).

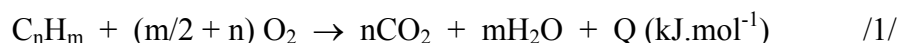
1.2.2 Principy spalování

Spalování odpadů probíhá složitými procesy. Odpady se zahřívají stykem s horkými spaliny nebo přehřátým vzduchem a sáláním ze stěn pece. Při teplotách 50-150 °C

dochází k vysušování materiálu. Při vyšších teplotách vznikají složitými rozkladnými procesy těkavé látky. Tyto látky jsou obecně hořlavé a po vznícení hoří plamenem. Zbývající materiál se dále odplyňuje a hoří značně pomaleji. Tuhé odpady lze spalovat bez přídavného paliva tehdy, dosahuje-li jejich výhřevnost nejméně 5000 kJ.kg^{-1} . Takové palivo musí mít obsah popelovin menší než 60 %; obsah vlhkosti menší než 50 %; obsah prchavé hořlaviny větší než 25 % [4].

1.2.3 Chemické hledisko

Spalování lze z chemického hlediska zjednodušeně vyjádřit jako exotermickou oxidaci základních složek spalovaného produktu v plynné fázi, kdy spálením uhlíkatých materiálů vzniká oxid uhličitý, rov. 1. Případnou tvorbu oxidu uhelnatého probíhající za nedostatku kyslíku lze vyloučit řízeným přívodem spalovacího vzduchu.



Další doprovodné chemické reakce mohou vést k tvorbě škodlivých či toxických látek ve spalinách:

- Tvorba oxidu uhelnatého: $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} \quad /2/$
- Tvorba oxidů dusíku: $\text{N} + x/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_x \quad /3/$

Dusík přiváděný vzduchem je za vysokých teplot oxidován kyslíkem nespotřebovaným ke spalování. Množství vznikajících NO_x závisí na teplotě a přebytku vzduchu. Pokud spalované odpady obsahují chlorované sloučeniny, vznikají při jejich spalování další toxické zplodiny, zejména chlorovodík, chlor a fosgen [4].

Je možno říci, že v případě spalování usňových odpadů jsou ve spalinách obsaženy převážně CO_2 , CO , vodní pára, sloučeniny dusíku, a v malém množství také SO_2 (neuvažujeme-li useň s povrchovými úpravami). Vzhledem k tomu, že obsah síry se pohybuje kolem 0,1 až 0,3 %, je nižší než u jiných kaloricky hodnotných paliv, není potřeba tento problém řešit [1].

1.2.4 Zařízení na spalování odpadů

Hlavním důvodem zvýšeného zájmu o výstavbu spalovacích zařízení jsou přísná regulační opatření týkající se skládkování odpadů, která podstatně omezují množství biologicky rozložitelných odpadů, které lze ukládat na skládky.

Současné technologie spalování odpadů jsou založeny v podstatě na dvou principech[4]:

- spalování tuhých odpadů ve spalovnách
- spalování tuhých i kapalných odpadů v rotačních cementových pecích.

Ve spalovnách se odpad redukuje hmotnostně na 30 až 50 % a objemově na 10 až 20 % původního množství. Při skladování popela a škváry je nutno dbát na ochranu podzemních vod před škodlivými složkami. Nadějně jsou i postupy, při nichž se využívá spalování jako regeneračního postupu za účelem získání některých cenných látek obsažených např. v popelu. Při spalování odpadů chromitých usní jsou kromě tepla využívány i sloučeniny chromu obsažené v popelu. V našich podmínkách tento postup nemá příznivou ekonomiku.

Před zahájením prací na jakémkoliv projektu je třeba provést podrobný průzkum týkající se množství a jakosti odpadů, které mají být spalovány. Je třeba především vzít v úvahu hořlavost odpadu, jejich chemické složení, posoudit vlastnosti vzniklé strusky a popílku. Výhřevnost některých koželužských odpadů je uvedeno v Tab.1.

Tab. 1: Přehled výhřevnosti některých odpadů

Komponenta	Voda [%]	Popel [%]	Spalné teplo [MJ.kg ⁻¹]	Výhřevnost [MJ.kg ⁻¹]
Postružiny hovězinové tříslené	47	2	21,2	19,7
Postružiny hovězinové chromité	48	2	17,9	15,4
Postružiny vepřovicové	20	2	15,5	14,5
Vepřovice semichrom	4-9	2	21,7	21,1
Vláknitá useň	8,8	2,8	23,7	22,1

Při spalování odpadů je zapotřebí celý proces zajistit tak, aby výsledné vznikající produkty byly pro okolí neškodné. Spalitelné podíly se převádějí na vodní páru a exhaláty obecně obsahují i HCl, Cl₂, SO₂, NO_x, atd. Obsah těchto plynných konečných produktů spalování, stejně jako popílek obsažený v kouřových plynech, je nutno do značné míry omezit zařazením odlučovacích zařízení. Podstatné je, aby se problém likvidace pevných odpadů nepřenesl do plynné a kapalně fáze. Minerální podíl zůstává jako popel a musí být schopen skládkování. Jsou-li v popelu sloučeniny těžkých kovů, které mohou ovlivnit jakost spodní vody, je nutno provádět ještě dodatečnou úpravu těchto produktů.

Problémy při likvidaci kožedělných odpadů spalováním by neměly končit konstatováním, že spálení je technicky proveditelné, nýbrž je třeba postarat se o co možná nejvýhodnější ochlazení kouřových plynů vznikajících spalováním a jejich bezpečné vypuštění do ovzduší bez škodlivých účinků pro okolí. Při dnešním stavu techniky není zapotřebí se šířit o odstranění pevných částic, které lze snadno provést zařazením elektrostatických odlučovačů. K tomu se nabízejí v zásadě dva rozdílné postupy:

- a) adsorpce škodlivin na laciné alkalické sorbenty
- b) oddělování škodlivin mokřým vypíráním.

Spalování odpadů však přináší řadu problémů. Je to navržení vhodného druhu spalovacího zařízení, v návaznosti na to řešení vhodné úpravy (dezintegrace) odpadů, vyřešením úplného vyčištění spalin před jejich vypuštěním do atmosféry v souladu se zákonem [1].

Řešit problematiku usňových odpadů spalováním nepovažujeme za nejvhodnější způsob jejich zhodnocení, resp. likvidace [1].

1.3 Pyrolýza

Alternativou spalovacích zařízení je pyrolýza, která se pro odstraňování odpadů považuje za perspektivní technologii. Pyrolýza (nebo též odplynění) představuje tepelný rozklad organických materiálů bez nepřístupu zplyňovacích medií jako je vzduch, kyslík, oxid uhličitý a vodní pára. Probíhá tak, že se v oblasti teplot 150 až 900 °C uvolní těka-

vé látky a výšemolekulární organické látky se rozloží na nízemolekulární a molekuly s dlouhými řetězci se rozštěpí na kratší.

Pyrolýza je vhodná pro jednotné odpady s neměnným složením. Neosvědčila se pro směsné průmyslové odpady. Odpady se zpravidla pyrolýzují v rotační peci vytápěné zevně spaliny. Vlastní pyrolýzní proces probíhá bez přístupu vzduchu při teplotách 500-550°C v pyrolýzní komoře, vzniklé plyny se spalují ve druhém stupni, v termoreaktoru. Termoreaktor je vybaven přídatným hořákem pro udržení požadované teploty (v rozmezí 900 - 1300 °C). Pyrolýzní jednotka je vhodná pro šaržovitý provoz pro odpad, který nemá příliš vysoký obsah škodlivin a nemá tendenci ke spékání. Pyrolýzní zařízení jsou vhodná pro spalování netoxického odpadu, který není možno dopravovat do velkých středisek odstraňování. U nás se používají pyrolýzní zařízení především pro odstraňování odpadů ze zdravotnických zařízení [4].

Pyrolýza může být jedním z alternativních cest pro zacházení s pevnými kožedělnými odpady. Pyrolýza byla široce aplikována na organické odpady, jako zemědělské odpady, vyřazené pneumatiky, splaškové kaly a plastové odpady. Pyrolýza je proces zahřívání uhlíkových materiálů v ochranném prostředí. Produkty pyrolýzy jsou plyny, oleje a uhlíkaté zbytky. Plyn může být užíván jako palivo a olej buď jako palivo, nebo jako surovina pro chemikálie. Uhlíkatý zbytek může být palivem nebo může být bezpečně uspořádán - těžké kovy ve vazbách v uhlíkaté matici. Navíc, tento zbytek je také vhodný pro produkci aktivního uhlí [6].

1.4 Odchromování činěných odpadů

Stále více se prosazuje možnost recyklace odpadů. Na odpady se začíná pohlížet jako na cenné druhotné suroviny a uvažuje se o jejich využití. Při zpracování odpadů jde často o náročná a obtížná řešení, vyžaduje značné investice na technologická zařízení. Činěné odpady se vykytují zejména jako chromité postružiny, odřezky, brusný prach a dále tzv. manipulační odpady. Je to poměrně „čistý“ odpad, který kromě chromitých sloučenin obsahuje také dosti velké množství kolagenních bílkovin a malá množství anorganických

kých solí. Proto se také řada badatelů zaměřila na získávání kolagenních bílkovin ve formě hydrolyzátů [2].

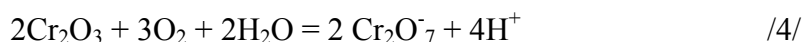
V literatuře se objevuje celá řada postupů odstraňující chrom z postružin z usní. Dechromace kožedělného odpadu může být proveden několika způsoby [7]:

- při teplotě 300°C a tlaku 15MPa v přítomnosti MgO.
- vařením s Ca(OH)₂ či NaOH
- hydrolýzou NaOH + MgO za vysokých teplot nebo Ca(OH)₂
- kyselou hydrolýzou za použití kyseliny sírové, kyseliny octové, kyseliny trichloroctové
- odchromování H₂O₂ v alkalickém prostředí
- Enzymovou hydrolýzou v mírně alkalickém prostředí (např. CaCO₃, NaOH, MgO) v přítomnosti proteolytického enzymu.

1.5 Hydrolýza činěných odpadů

Zesíťování kolagenu bazickými chromitými komplexy znesnadňuje využití tohoto odpadu. Principiálně je možno regenerovat, resp. odstranit chromitý kation z usně nebo odpadů, působením látek převádějících nerozpustné Cr³⁺ komplexy v usni na rozpustnou formu. Podle činidla mohou mít charakter [3]:

- kyselá hydrolýza



- alkalická hydrolýza



Odchromování lze provést:

1.5.1 Působením anorganických kyselin, tzv. kyselá hydrolýza

Použitím kyseliny sírové v kyselé hydrolýze se produkuje chrom obsažený v hydrolyzátu, užitečný jako činicí látka, stejně jako aminokyseliny užívané pro doplněk

krmiva. Tyto hydrolyzáty můžou být použity k produkci mazacích kapalin, tenzidu a plnicích látek pro kožedělný průmysl. Organické kyseliny byly použity pro získání oligopeptidu a kyselina akrylová vytváří kopolymery s vinylovými monomery, které mají využití jako plniče pro kůži [8].

Dechromační účinek klesá v řadě $H_2SO_4 > HCl > HNO_3$ a je závislý na koncentraci. Nevýhodou je, že vede k produktům se značně vyšším obsahem oxidu chromitého, který lze následně obtížně snižovat [9].

1.5.2 Působením alkálií, tzv. alkalická hydrolyza

Vazba Cr^{3+} -kolagén je stabilní v intervalu pH 2-7. Při zvýšené alkalitě dochází k rozrušení vazeb a tvoří se rozpustný chromitan. Dechromační účinek o koncentraci odpovídající pH 8 klesá v řadě: $NH_4HCO_3 > NaHCO_3 > Na_2CO_3 > Na_2B_4O_7$

Nejvyšší dechromační účinek různých alkálií při různých koncentracích je: NaOH (79 %) > borax (78 %) > $NaHCO_3$ (77 %) [9].

Pro odchromování postružin alkalickou hydrolyzou působením NaOH byly nalezeny tyto optimální podmínky při koncentraci: 5 % NaOH (cca $1,24 \text{ mol.l}^{-1}$) poměr alkálie/postružiny = 1/10, doba dechromace 3 hodiny. Účinnost dechromace byla 68,8 %. Nejčastěji se provádí rozklad za použití uhličitanu vápenatého a oxidu hořečnatého za zvýšeného tlaku. Izolovaný bílkovinný hydrolyzát obsahuje řádově jednotky až desetiny procent Cr_2O_3 v závislosti na podmínkách hydrolyzy, ale také značné množství sodných, draselných, vápenatých a hořečnatých solí [9].

Produktem alkalické hydrolyzy chromočiněných postružin je žlutohnědá kapalina sirupovité konzistence, která se pro další využití dodává v cisternách. Hydrolyzáty z chromočiněných odpadů se dodávaly jako přídatné bílkovinné krmivo pro výkrm vepřů (v množství do 3 %), skotu (do 1 %) a drůbeže. V játrech drůbeže však byl prokázán zvýšený obsah chromu [5].

1.5.3 Opakovanou extrakcí alkáliemi a kyselinami

Bylo zjištěno, že střídáním alkalického a kyselého prostředí dochází k snadnějšímu narušení vazby mezi Cr a kolagenem a uvolnění chromu do roztoku [9].

1.5.4 Koplexotvornými látkami

Nejčastěji používanými koplexotvornými dechromačními činidly jsou organické kyseliny, resp. jejich soli. Nejvyšší efekt odchromování vykazuje kyselina šťavelová (89 %) v porovnání s kyselinou citronovou (61 %)[9].

1.5.5 Oxidačním způsobem

Jelikož chromany resp. dvojjchromany nevykazují činicí účinky, je principiálně možné odstranit chrom z činěných materiálů po oxidaci v alkalickém prostředí [10].

Jako alkálie byly použity hydroxid sodný, soda a amoniak. Svou úlohou má také přítomnost neutrálních solí, které potlačují botnání a značně ovlivňují průběh odchromování. Nutná je také určitá zbytková alkalita roztoku, poněvadž při pH menším než 8 se oxidace zastavuje [11].

Byla provedena optimalizace podmínek oxidačního odchromování v systému $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Použitím uvedeného dechromačního systému lze dosáhnout téměř 100 % ní účinnosti odchromování a nejnižších ztrát bílkovinné hmoty. Získané postružiny jsou bílé a relativně málo zbotnalé, omezení botnání lze dosáhnout přečiněním postružin formaldehydem před vlastní oxidací.

Dávkování sody a peroxidu vodíku (4,8g a 5,2ml na 10g sušiny postružin) jsou však značně vysoké. Bylo by nutné uvážit, zda je tento způsob odchromování ekonomický únosný. Ekonomika celého procesu by se zlepšit za předpokladu regenerace chromu z dechromační lázni. Prakticky proveditelné by bylo srážení chromu z dechromačních lázni ve formě hydroxidu po předchozí redukci. Z technologického a ekonomického hlediska je oxidační systém $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, pokud by se uvažovalo o oxidačním odchromování v praxi, je jeden z možných, který by přicházel v úvahu [10].

1.6 Enzymová hydrolýza

V posledních letech usňové odpady lze enzymaticky rozložit na bílkovinný podíl a zbytek obsahující chrom a různé soli, obdobně jako chromičité postružiny. Bílkovinný substrát je však zabarven. Biotechnologický rozklad je náročnější, neboť vyžaduje pracovat v několika stupních s celkově vyšším nasazením enzymu. Oddělení kapalně a pevné fáze je rovněž náročnější.

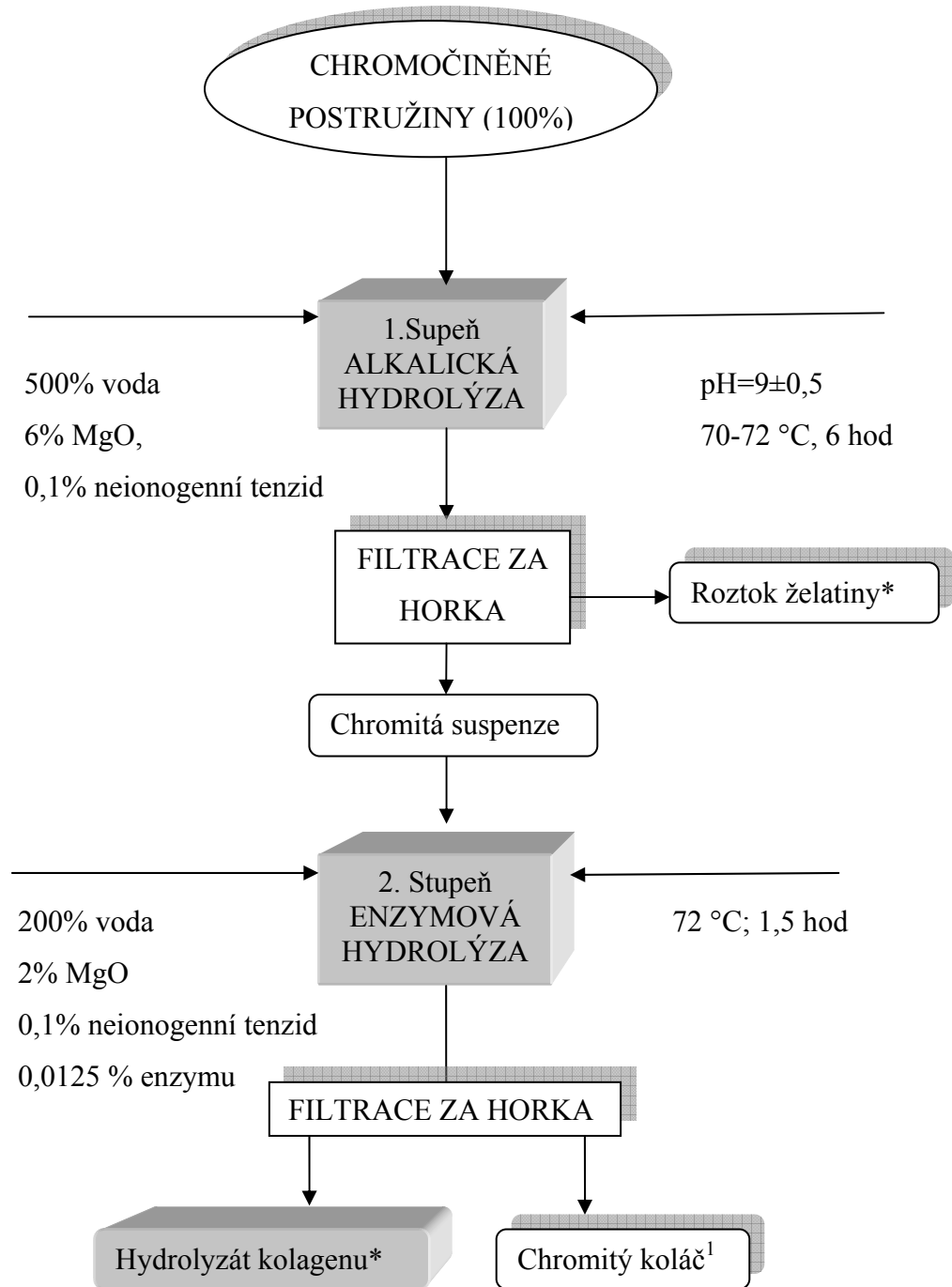
Upřednostňuje se alkalická enzymová hydrolýza. Proces je jedinečný, protože pH v reakci je v intervalu 8,3 až 10,5. Toto zásadité prostředí zabraňuje chromu jít od roztočů a tak zabraňuje otravě enzymu chromem a umožňuje opětovné získání chromu v podobě $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Při použití MgO spolu s jinými alkalickými činidly se dosáhlo vyšší rozpustnosti proteinu při nižším množství enzymu. Bylo dokázáno, že volba alkálie pro úpravu chromu obsaženého v odpadech ovlivňuje chemické složení izolovaných produktů proteinu. Hydrolýza se může provádět parou pod tlakem. Její přednosti jsou mírné reakční podmínky dané teplotou do 80 °C, atmosférickým tlakem a působením alkalické směsi [2] [8].

Průběh hydrolýzy lze ovlivňovat složením směsi a dávkováním enzymu. Enzymy napadají alkalicky denaturovanou vazbu mezi kolagen + chromem. Peptidové řetězce mohou mít různé konfigurace bez jakéhokoliv konečné orientace. Následkem toho, není překvapující denaturace peptidových částí kolagenu, náchylných k proteolytické degradaci [7].

Kolomazník a kol. vyvinuli a patentovali technologii dvoustupňové enzymové hydrolýzy chromočiněných usňových odpadů, založené na použití nízkomolekulárních aminů (isopropylamin, diisopropylamin a cyklohexylamin) jako zásad a proteolytického enzymu Alcalase, výrobce NovoNordisk, Dánsko. Byla zároveň zvládnuta problematika izolace nerozpustných látek ve formě tzv. filtračního koláče. Bylo prokázáno, že použití těkavých aminů při hydrolýze přináší řadu výhod[2]:

- Zvýšení výtěžnosti proteinu v hydrolyzátu (z cca 70 na 90 %)
- Zvýšení obsahu Cr_2O_3 ve filtračním koláči
- Snížení obsahu popela v hydrolyzátu z cca 25 na 7% v prvním stupni hydrolýzy a na 3 % v druhém stupni.

Schéma enzymového zpracování chromočiněných postružin je zobrazen na obrázku 1. [12].



% vztažené na množství chromočiněných postružin,

*pro komerční aplikace,

¹predmet dalšího zpracování.

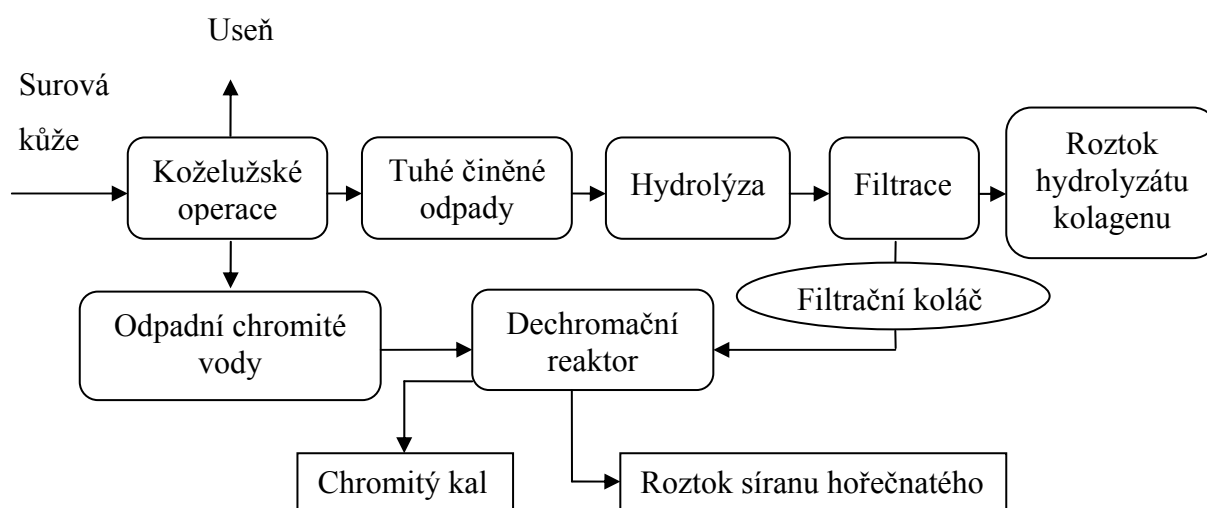
Obr. 1: Schéma zpracování chromočiněných postružin.

Želatinový protein získaný v prvním stupni hydrolyzy lze zpracovat na želatinu, kterou lze využít obdobně jako technickou či farmaceutickou želatinu. V druhém stupni je zpracován filtrační koláč za přídavku alkalické proteinasy. Filtrací se oddělí bílkovinný hydrolyzát, který vzhledem k vysokému obsahu dusíku, se může použít jako přísada do krmných směsí nebo jako hnojivo. Chrom obsažený ve filtračním koláči je možno po jeho spálení na oxid chromitý dále využít, je možné ho přidávat do cementu a malty.

Činicí experimenty prokázaly, že chromitým koláčem lze nahradit chróm a redukční činidlo při praktické přípravě chromitých činicích břechek. Protože chromitý koláč přináší do reakční směsi navíc podíl anorganických solí, které ovlivňují technologické vlastnosti činicí břechky, je možno chromitý koláč dávkovat maximálně v množství do 50% z vypočítané dávky.

Volbou podmínek při hydrolyze chromočiněných odpadů je možno získat produkty o různých vlastnostech a různém obsahu chromu a vést proces i tak, že se získají hydrolyzáty s obsahem chromu pod hygienické normy. Hydrolyzáty lze použít pro řadu průmyslových aplikací [2].

Velký pokrok v oblasti enzymové hydrolyzy řeší vypracovaná technologie, která se zabývá nejen tuhými činěnými odpady, ale zároveň dechromuje chromité odpadní vody a tak vytváří uzavřenou cirkulační smyčku, což je ukázáno na následujícím obrázku 2 [3].



Obr. 2: Koloběh dechromace kožedělných odpadů

Horší situace je u manipulačních odpadů obuvnického průmyslu. Jednoduchá enzymová hydrolýza se ukázala jako neúčinná vzhledem k relativně vysokému obsahu syntetických pryskyřic používaných pro povrchovou úpravu. Princip hybridní technologie spočívá v destrukci syntetické pryskyřice v silně alkalickém roztoku hydroxidu draselného za teploty bodu varu. Po ochlazení na 70 °C se pH reakční směsi upraví H_3PO_4 nebo HNO_3 na 9 a dokončí se hydrolytický proces za katalýzy proteolytickým enzymem. Po skončení reakce se upraví pH směsi na 7, následuje filtrace zahuštění filtrátu. Hydrolyzát se používá jako NPK hnojivo, vysušený filtrační titanito-chromitý koláč se zpracovává na pigment pro barvení smaltů. Praktická využitelnost alkalických nebo kyselých hydrolyzátů z usňových odpadů je omezena obsahem chromu, obsahem solí a poměrně nízkou molekulovou hmotností [3].

Na základě uvedených údajů lze vyhodnotit, že z použitých způsobů odchromování je nejlepší dvoustupňová enzymová hydrolýza. Největším problémem není vlastní odchromování, ale regenerace extrakčního činidla. Je to otázka zásadní jak pro ekonomiku celého procesu, tak z hlediska ekologického. Řízená enzymatická hydrolýza má určité výhody nižších spotřeb energií, zvláště jestli využívají běžně dostupně komerční proteázy z mikrobiálních původů (Kolomazník et al., 2000). Výhodou takového postupu může být kontrolována střední molekulová hmotnost hydrolyzátu výběrem reakčního času pro enzymatickou hydrolýzu [17].

2 PRŮMYSLOVÉ APLIKACE HYDROLYSÁTŮ KOLAGENU

2.1 Farmaceutický a kosmetický průmysl

Želatina

Želatina a želatinové hydrolyzáty jsou používány jako doplněk životně důležitých proteinů v lidské potravě. Svým vysokým obsahem aminokyselin je vydatně vyživuje, tkáně nevysychají, hydratují a sílí, takže nedochází k destrukci chrupavčité hmoty. Pomáhají obnovování kloubních mazů, působí preventivně při artrózách a osteroporózách. Velmi vhodné jsou jako doplněk potravy u lidí s vysokým stupněm namáhání kloubů a kostí např. u sportovců. Technologií hydrolyzy dochází u želatiny ke zkrácení molekulových řetězců a tím se zvyšuje stravitelnost a využití aminokyselin v želatině obsažených. Hydrolyzou se zároveň zničí její želírující schopnost, Bloom-hodnota je rovna nule, pak jsou želatinové hydrolyzáty rozpustné za studena a lze je používat ve formě nápojů [13].

Na našem lékárenském trhu jsou dobře známě a osvědčené přípravky, např. GELATINA PLUS. Aplikace bílkovinného hydrolyzátu v prášku při artrózách splnila velmi přísné podmínky pro udělení Evropského patentu. Výhodná prášková forma má také vyšší obsah bílkovin a dalších látek, a protože je bez konzervačních zásahů, vylučuje tak prakticky i rizika alergických reakcí [14].

Schopnost tvorby želatinového filmu se využívá ve výrobě tvrdých i měkkých farmaceutických kapslí. Želatinové filmy se zmenší při sušení a z toho důvodu se obvykle používá přídavek vícemocných alkoholů, který modifikuje soudržnost a flexibilitu vysušeného filmu. Při formování filmu je upřednostněná v jednom případě želatina s vysokou viskozitou pro tvrdé kapsle, nebo s nízkou viskozitou pro fotografický průmysl [15].

Mikroenkapsulace - želatina je amfoterní, tzn. má pozitivní i negativní náboj na molekule. Z důvodu pH kyselé skupiny (například z arabské gummy) může reagovat se základní skupinou želatiny k vytvoření nerozpustného želatino-arabotovi komplex, které může být urychlen kolem emulgovaných olejových kapiček. Použitím formaldehydu,

nebo glutaraldehydu mikropsula zatvrdné ještě před separaci a sušením. Tento proces byl užíván v potravinářském průmyslu pro uchovávání chutě[15].

2.2 Aplikace v lékařství

2.2.1 Kolagenové fólie

Používají se buď jako přírodní vlákenné pletivo získané štípáním kůže, jako netkané textilie, nebo jako fibroxované pěny (houby). Seštípnutá kůže se zbaví nekolagenních nečistot alkalickou, kyselou nebo enzymatickou úpravou, vysuší se mrazením a steriluje se radiačně chemicky. Takto připravené fólie se používají na zakrývání ran při léčbě popálenin. Ukázalo se, že v humánní medicíně je zvláště vhodná vepřová kůže (Xenoderm). Netkané textilie z kolagenu slouží také k zabránění krvácení, tedy jako hemostyptika. Ze zesíťovaného pěnového kolagenu (pěnové želatiny) se připravují pěnové bandáže. Houbovité polymery je možno plnit připraveným kolagenem z vepřové kůže a používat je jako náhražky pokožky. Kolagenový prášek se používá pro tlumení krvácení, nejčastěji ve formě spraye.

2.2.2 Chirurgické šicí nitě z kolagenu

Z kolagenu tkáně zvířecích střev se vyrábějí chirurgické šicí nitě (Catgut), které stále nacházejí uplatnění i přes konkurenci nití syntetického původu (např. na bázi PA, PE nebo kondenzátů kyseliny mléčné). Biologická povaha kolagenu podporuje jistým způsobem obnovu pojícních tkání léčených organismů. Klinické zkušenosti potvrzují fyziologickou nezávadnost kolagenových vláken jemně začíněných chromem.

2.2.3 Kolagenové cévní a orgánové protézy

Dnes se používají syntetické cévy a orgány, např. pletené cévní protézy na bázi polymerů, keramické a kovové klouby. Hledají se aplikace kolagenu např. pro optimalizaci propustnosti umělých cév, podněcování růstu buněk, zlepšenou snášenlivost s tělem, zvýšené antitrombové účinky a celkově vyšší pozitivní vliv na implantaci. Ve farmacii se už běžně aplikují produkty kyselé nebo alkalické hydrolýzy kolagenu (želatiny) jako obalový materiál pro některé typy léčiv. V chirurgii se také na místě tradičního šití používá lepení pomocí kolagenových lepidel [5].

2.3 Potravinářský průmysl

Kolagen, jako vedlejší produkt masné výroby, nalézá jen malé použití ve výrobě jídel pro svou nízkou nutriční hodnotu a deficit esenciálních aminokyselin. Důležitá oblast je proto ve výrobě požitelných biodegradabilních obalových produktu, které kvůli uchovávané vláknité struktuře kolagenu, ukazují výborné mechanické vlastnosti (Osborn, 2002). Menší použití v rámci objemu, ale ne ve významu, je v aplikaci v lékařství (tkaniva v bioinženýrství – cévní protézy, membrány, transportní systémy pro antibiotika, steroidy, a jiné léky, implantace matric, hemostatické pěny, obvaz na popáleniny, atd.).

V obalové technice, filmy nebo folie získané z bílkovinného hydrogelu mají výhodu vysoké bariérové kapacity pro kyslík (oxidace balicích materiálů, zvláště tukového charakteru), oxid uhličitý (důležitý například při balení a konzervaci ovoce a zeleniny) a aromatické substance (koření a další přísady pro polotovary potravinářských výrobků). Jejich hydrofilní vlastnost na druhé straně, omezuje jejich bariérovou kapacitu pro vlhkost (vodní páru), většinou doprovázená jejich rozpustností ve vodě. Mez pevnosti a prodloužení jsou poněkud nižší ve srovnání s podobnými obaly založenými na syntetických polymerech, zatímco křehkost je vyšší. Tyto vlastnosti mohou být řízeny, přidáváním vhodných změkčovadel, které dalším zvýšením změkčí film [17].

Umělá střeva z kolagenových past

Zužitkování kolagenních odpadů pro výrobu umělých střev je velmi výhodné. Jedinou surovinou pro výrobu je hovězí kůže. V ČR je jejich producentem firma Cutisin a. s. a pod tímto názvem se také prodávají [5].

2.4 Zemědělství

Během posledního dekadického období používání zemědělských surovin pro nepotravinářské účely zaznamenalo zvýšený zájem. Potenciální proteiny byly pozorně prostudované, především glutén, protein sójového bobu a kasein. Rostlinné a živočišné proteiny byly zkoumané z hlediska schopnosti tvorby filmu. Při experimentech byly jako zdroj

zemědělského proteinu použitý semena řepky a provedené zkoušky těchto proteinových filmu [17], ukázaly dobře vlastnosti pro obaly s bariérou pro kyslík.

Vhodná míra sesíťování nám umožní kontrolovat rychlost rozpouštění filmu (folii) a také rychlost uvolnění činné složky z takových obalu. Toto je významné pro udržování požadované koncentrace aktivní látky - například, léky v krevním řečišti, nebo zemědělské chemikálie (umělá hnojiva, insekticid, pesticidy a jiní) v půdě nebo v dalších prostředích [17].

Velký význam má používání herbicidů s řízeným uvolňováním účinné látky. Mikroenkapsulace zabraňuje předčasným ztrátám účinné látky z povrchové vrstvy půdy a prodlužuje dobu účinku [26]

2.5 Vlastnosti filmů připravených z hydrolyzátu

2.5.1 Sledování reverzibility hydrogelu

Hydrofilní vlastnosti bílkovinných filmu a fólii může být nejlépe řízené zvyšováním hustoty síťování, dosažitelně skrz síťovací reakce - specifickými enzymy nebo aldehydy, nejčastěji formaldehyd, glyoxal nebo glutaraldehyd.

Použitelnost nízkomolekulárních aldehydů k sesíťování bílkovin je poněkud omezená kvůli jejich toxicitě. Někteří autoři, proto raději doporučují použití polymerních aldehydů zvláště, běžně dostupný komerční dialdehyd škrobu, připravený oxidací škrobem s kyselinou jodistou.

Ze současné průmyslové výroby enzymatickou hydrolyzou kolagenních proteinových odpadů (H), při reakci s dialdehydškrobu (DAS) se produkují hydrogely použitelné jako biodegradabilní (nebo dokonce jedlé) obalové materiály pro jídlo, kosmetiku a farmaceutické výrobky. Tepelné - vratné připravované hydrogely se dají koncentrovat H a DAS v reakční směsi. Koncentrace H 25-30 % (w/w) a DAS 15-20 % na relativní hmotnost hydrolyzátu vytvoří tepelné - vratný hydrogel, který se vyrábí jako technický obalový materiál podobný měkkým želatinovým kapsulám (SGC). Překročený limit nad 20 % DAS vede k hydrogelům, které jsou tepelné - vratné jen částečně, a další zvý-

šení koncentrace DAS vede k tepelné - nevratným gelem, které se vyrábějí jako biodegradabilní obalové materiály nezbytné pro činnost jiných procedur [17].

Podobné výsledky mohou být také dosaženy působením hydrolyzátů s ostatními síťovadly. Jeden z nich, snadno a ekonomicky dostupný, je epichlorhydrin, který byl více aplikovaný v minulosti na transplantaci buňkovitých materiálů (např. pro imobilizaci různými enzymy, atd.). Je známo, že pod příznivými podmínkami epichlorhydrin může aktivovat nukleofilní skupiny matice proteinu (hlavně $-NH_2$ nebo $-OH$ skupiny) a vytvořit epoxidové sloučeniny, které následovně reagují s pozůstatkem nukleofilní skupiny v polypeptidu. Reaktivita funkčních skupin peptidu považuje klesající sekvenci $-SH > -NH_2 > -OH > -COOH$ [18].

Ve vodném prostředí epichlorhydrin reaguje s primární amino - skupinou hydrolyzáta jako monofunkční činidlo skrz atom chloru. Při teplotě kolem $60^\circ C$ je asi za 60 minut dosažena rovnováha charakterizovaná approx. 80 % primárních aminoskupin prezentovaných v reakci. Reakce oxiranového kruhu z epichlorhydrinu postupy značně k vyšším teplotám ($\sim 200^\circ C$). Zesítnění hydrolyzáta s epichlorhydrinem je tak dvojstupňová reakce, která může být považována za výhodné pro nějaké aplikace [18].

2.5.2 Zkouška rozpustnosti

Filmy byly připraveny z 30 % roztoku hydrolyzáta kolagenu (w/w) s 10 % přídavkem dialdehydu škrobu (w/w) vylitím na silikonové desky. Bylo připraveno několik filmů s / bez přídavku změkčovadla. Změkčovadlo (glycerin) bylo přidáváno na sušinu v množství 1-5-10-15 %. Filmy byly vytvořeny odpařením vodné fáze při teplotě $30^\circ C$ po dobu 48 hodin.

Po 24 hod tepelné expozici vorků filmů při $70^\circ C$ bylo zjištěno, že k největšímu poklesu rozpustnosti došlo u vzorků bez přídavku glycerinu – téměř o 50 %. V případě 1 % a 10 % přídavku glycerinu (na sušinu hydrolyzáta) byl zaznamenán pokles rozpustnosti o 11,5 %, respektive o 10,3 %. Přídavek 5 % a 15 % glycerinu (w/w) pokles rozpustnosti činil kolem 25 %. Bylo dokázáno, že tepelná historie filmů podstatně ovlivňuje jejich rozpustnost [19].

2.5.3 Tepelné vlastnosti filmů:

Filmy byly připravené ve formě 12,5 % vodního roztoku hydrolyzátu obsahujícího 0, 1, 5, 10, 20 a 40 % (hmotnost změkčovadla glycerinu na hmotnost hydrolyzátu).

Souhrnné výsledky tepelných vlastností filmů připravovaných z hydrolyzátu číslo 4 [20] s/bez přidání glycerinu jsou následovné. Teplota (creep) byla zjištěná v rozsahu teplot 32,1 - 41,1 °C v závislosti na obsahu glycerinu. Snížení teploty skelného přechodu (T_g) je u filmů při vyšším obsahu glycerinu. Teplota tání (T_m) byla určena na 168,6 °C v případě filmu bez přidávání změkčovadla a pozorování ukázalo, že T_m se zvyšuje s vyšším obsahem glycerinu nahoru k hodnotě 201,4 °C, v případě přídavku 40 % glycerinu (w/w). Endotermický efekt značí degradaci (T_d), která byla pozorovaná v rozsahu teplot 271,9 - 305,5 °C [20].

Přidání změkčovadla má nejen pozitivně účinky na vlastnosti připravených filmů, ale také umožní mnohem snadněji tepelné zpracování plastovými procedurami. Modifikace hydrolyzátu příčnou vazbou umožňující řídit jejich mechanické vlastnosti [20].

2.6 Semisyntetické polymery

2.6.1 Plošné materiály

Vyrábějí se na bázi přírodních a syntetických vláken technologií netkaných textilií chemicky pojených polymerními látkami; jejich lícová vrstva je tvořena filmotvornými polymery. Výrobky jsou určeny pro obuvnickou a galanterní výrobu. Svým vzhledem, omakem, fyzikálně-mechanickými i hygienickými vlastnostmi a funkčním použitím se víceméně podobají přírodním usním. Surovinou na výrobu polymerů jsou kolagenová vlákna. Ze směsi vláken se na mykacích strojích připraví vláknina (pavučina), která se klade v několika vrstvách na sebe. Křížovým ukládáním pavučiny a vpichováním (jehlováním) se dosáhne trojrozměrného propletení vláken rouna. Vlastnosti podložky lze zlepšit impregnací rouna polymerními systémy. Po úpravě se na podložku nanese mikroporézní lícová vrstva a provede se finální povrchová úprava [5].

2.6.2 Modifikace plastu s hydrolyzátem kolagenu

Hydrolyzát proteinu je levný biopolymer, který může být snadno a rovnoměrně smíchán s mLLDPE. Upravený film polymeru mLLDPE obsahuje 20 % CH (w/w) pro dosažení optimálních vlastností. [21] Byly provedeny i jiné kombinace zpracovatelských směsí. Např. polyvinylalkohol a hydrolyzát kolagenu (PVA/CH). Přídavek CH vynáší produkty s dobrými mechanickými vlastnostmi. Pevnost v tahu a protažení nebyly negativně ovlivněny přidáním až do 25 hm. % CH ve směsi PVA/CH. Výsledky z anaerobní biodegradace filmů ukázaly pozitivní efekt na biodegradaci proces [22].

3 ODPADY

Otázka omezení vzniku odpadů a způsobů jejich bezpečného, environmentálně přijatelného a ekonomicky výhodného využití či odstranění patří dnes k nejpálčivějším hospodářským i politickým problémům na celém světě. Přestože ve výrobní i spotřební (společenské) sféře množství produkováných odpadů stále narůstá, teprve v posledních 20-30 letech se začaly průmyslově vyspělé země intenzivně zabývat jejich zpracováním i možnostmi omezit jejich vznik. U nás byl teprve v r. 1991 přijat zákon o odpadech (č. 238/1991 Sb.), který dal této závažné a u nás dříve opomíjené problematice závazný právní podklad. V průběhu následujících let byly přijaty další zákony o odpadech, z nichž zákon č. 185/2001 Sb., v platném znění, se zvláštním důrazem na předcházení vzniku odpadů, je již plně kompatibilní s odpovídající právní úpravou Evropské unie. Bude však ještě trvat určitou dobu, než se stane obecně přijatou normou pro moderní hospodaření s odpady.

Ekonomicky výhodné a současně environmentálně přijatelné hospodaření s odpady vyžaduje totiž nové přístupy u všech producentů odpadů, tj. nejenom průmyslových výrobců, ale i široké veřejnosti. K tomu je nutná rozsáhle založená osvěta směřující k tomu, aby všichni občané pochopili nebezpečí, které vyplývá z hromadění odpadů, ale také nezbytnost správného nakládání s nimi. Vhodná opatření, která mají předcházet hromadění odpadů, se musí stát součástí obecného ekologického povědomí všech občanů [4].

3.1 Příčiny vzniku odpadů

Podle druhé věty termodynamické je každý samovolně probíhající proces spojen s růstem entropie. Prakticky to znamená, že nelze nikdy materiály ani energii stoprocentně využít bez vzniku vedlejších odpadních produktů. Entropie je zde mírou samovolnosti systému přecházet z uspořádanějších (a člověkem využitelných) stavů do pravděpodobnějších stavů méně uspořádaných (a pro člověka nevyužitelných). Růst výroby (obecně hrubého národního produktu) doprovází růst entropie, a tedy poškozování životního prostředí. Zvyšování entropie poškozuje celou planetu. Zatímco se cenné suroviny mění na odpadky, nevíme kam s dosud neužitečným a jedovatým odpadem[4].

3.2 Struktura systému hospodaření s odpady

Odpadové hospodářství (anglicky waste management, německy Abfallwirtschaft) je relativně novým technologickým odvětvím, které se bezprostředně dotýká všech stupňů výrobního a spotřebního cyklu - od těžby surovin, přes výrobu, dopravu a spotřebu produktů, až po jejich odstranění, kdy po uplynutí doby jejich životnosti se z nich stávají odpady (odpady ze spotřeby). Významný podíl odpadů tvoří vedlejší materiály vznikající při výrobě těchto produktů (odpady z výroby). Odpadové hospodářství tak ovlivňuje všechny složky národního hospodářství. Hlavní cíle odpadového hospodářství, i když mohou být různě formulovány, jsou tyto:

- předcházet vzniku odpadů nebo je omezovat;
- pokud již odpady vzniknou, nakládat s nimi tak, aby mohly být maximálně využity jako druhotné suroviny v původní, nebo upravené formě, a aby minimálně narušovaly životní prostředí.

3.3 Předcházení (prevence) a omezování vzniku odpadů

Moderní přístupy k nakládání s odpady směřují k předcházení či alespoň omezování jejich vzniku. Tento přístup je podporován příslušnými právními úpravami Evropské unie také v České republice. Zákon o odpadech č. 185/2001 Sb. v paragrafu 10 přímo ukládá povinnost předcházet vzniku odpadů, omezovat jejich množství a nebezpečné vlastnosti. Konkrétněji jsou tyto požadavky formulovány v koncepcích a plánech odpadového hospodářství. Předcházení vzniku odpadů má dopad nejen na životní prostředí, ale také na ekonomiku podniku [4]. V příloze 1 jsou vybrané statě ze Zákonu o odpadech, týkající se všeobecných povinností a likvidaci odpadu.

Podstata předcházení a omezování vzniku odpadů

Podstata nové strategie ve výrobě a využívání produktů a omezování vzniku odpadů spočívá především v racionálnějších využívání surovin, materiálů a energií, ve snižování odpadů a ztrát ve výrobě, v recyklaci odpadů nebo jejich uplatnění jako druhotných surovin v jiných výrobcích, v prodloužení životnosti výrobků a zejména v zavádění máloodpadových, případně bezodpadových technologií. Tyto technologie se někdy označují

společnými názvem jako čisté technologie, k jejich uplatňování (zavádění a provozování) směřují opatření čistší produkce.

Dalším významným legislativním opatřením směřujícím k předcházení a omezování znečištění, včetně odpadů, je Zákon o integrované prevenci a předcházení znečištění č.76/2002 Sb., kterým se v České republice zavádí směrnice Rady EU 96/61/ES (Integrated Pollution and Prevention Control – IPPC). Je to normativní nástroj průmyslové ochrany životního prostředí, který stanoví zásady postupu pro povolení vybraných činností (tzv. integrované povolení) a požadavky na úroveň provozované techniky. Zaměřuje se na inovaci technologií, cílem je používání nejlepší dostupné techniky (BAT – Best Available Technique), ale zároveň bere v úvahu její dostupnost (co do nákladů i standardní technické úrovně). Tato opatření představuje zlom v přístupu k ochraně životního prostředí.

Referenční dokumenty pro BAT (tzv. BREF's – BAT Reference Documents) jsou postupně zpracovávány a zveřejňovány pro všechny sledované činnosti, které spadají pod účinnost směrnice. BREF's obsahují informace o daném odvětví, resp. procesu, emisních limitech používaných v členských zemích, prioritních materiálových tocích a monitoringu. Jádrem BREF je popis BAT, které splňují environmentální indikátory [4].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 SLEDOVÁNÍ ROZPUSTNOSTI FILMŮ PŘÍPRAVENÝCH Z HYDROLYSÁTU KOLAGENU

4.1 Cíle experimentů

U vzorku filmů připravených z hydrolyzátu chromočiněných postružin jsem zjišťoval, jak se mění jejich rozpustnost v závislosti na tepelné historii filmu. Film jsem vystavil působení teploty, a předpoklad byl takový, že se zvyšující se teplotou bude docházet k síťování filmů, což se projeví omezením rozpustnosti filmů.

4.2 Obecný popis

Příprava filmů spočívá v rozpuštění práškového hydrolyzátu (E-HYKOL) ve vodě s přidavkem síťovadla (dialdehyd škrobu – DAS) a změkčovadla (glycerin – GLY). Vlastní film byl vytvořen vylitím směsi na silikonovou desku a odpařením vody za stanovených podmínek. Vzorky filmu jsem podrobil zkouškám rozpustnosti při dvou teplotách a různých dobách. Vyhodnocoval jsem % rozpuštěného filmu a sestrojil jsem jejich grafické závislosti.

4.3 Popis experimentů

4.3.1 Přístroje a pomůcky

Magnetické míchadlo s regulací teploty ETS-D4 fuzzy (Ika Německo),

Sušárna a inkubátor WTC BINDER E28-TB1,

Analytické váhy KERN 770 (0,1mg),

Elektronické váhy KERN 440,

pH metr PICCOLO (Amplified Electrode HI 1295),

silikonová deska, laboratorní sklo, stojany, exsikátor, tloušťkoměr,

filtrační papír FITRAK® No 388 ϕ 9cm

4.3.2 Použité chemikálie

- Dialdehyd škrobu

neboli polymeric dialdehyde. Vzniká oxidací škrobu. Komerční výrobce Sigma aldrich s označením CAS Number 9047-50-1, MDL number MFCD00081904 [24]

- Glycerol

neboli *glycerín*, systematickým názvem 1,2,3-propantriol, je hygroskopická bezbarvá viskózní kapalina s hustotou $1,62\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Je důležitou biogenní organickou sloučeninou, neboť je ve formě svých esterů součástí tuků. Glycerol je trojsytný alkohol. Jeho oxidací vzniká celá řada látek. Hlavním zdrojem glycerolu byly přírodní tuky. Při výrobě mýdla se působením hydroxidu sodného nebo draselného tuky štěpí na glycerol a směs alkalických solí alifatických kyselin, které jsou podstatou mýdel. Glycerol se používá mj. v kosmetických výrobcích, zejména jako přísada v hydratačních krémech a mýdlech, jako přísada do zubních past, při výrobě plastických hmot zejména jako změkčovač, léčiv, žvýkaček, past, barviv a výbušnin. [25]

- Hydrolyzáta kolagenu – *Hykol E*

Práškový hydrolyzáta z chromočiněných postružin. Výrobce hykolu-E je Stospol, s.r.o., Valašské Meziříčí. [26]

Základní analýza hydrolyzáta:

Hydrolyzáta byl uchovávan v zábrusové láhvi, u kterého jsem provedl analýzu sušiny. Zjistil jsem, že obsah těkavých látek činí 9,76 % (w/w) z celkové hmotnosti hydrolyzáta. Sušinu jsem dopočítal do 100 %. Jej hodnota je uvedena v tab. 1

Tab. 2: Složení hydrolyzáta Hykol - E

Parametr	Hodnota
Sušina* (%)	90,24
Popel ¹ (%)	5,3
Dusík ¹ (%)	14,9
Chrom ¹ (ppm)	205
Volné – NH ₂ skupiny ¹ (mmol/g)	0,22
¹ vztaženo na sušinu	

Po stanovení sušiny hydrolysátu jsem vypočítal přepočítávací faktor - f na 0 obsah těkavých látek.

$$f = \frac{100}{S} \quad /6/$$

S ... zjištěný obsah sušiny [%]

$$f_h = 1,1081 [-]$$

f_h ... přepočítávací faktor pro sušinu Hykol E

4.4 Příprava filmů:

Připravil jsem 30 % -ní roztok hydrolysátu (w/w) s 10 % přídavkem dialdehydu škrobu (w/w) a s 5 % glycerinu (w/w). Uvedené hmotnostní zlomky se vztahují hmotnost sušiny hydrolysátu. Pro experiment jsem si připravil 30 % -ní roztok hydrolysátu v objemu 100 ml, tj. na 30 g sušiny hydrolysátu.

Postup práce

Do 150 ml kádinky jsem navážil 33,2433 g hydrolysátu, kde toto množství odpovídá 30 g sušiny hydrolysátu. Dále jsem přidal 100 ml vody. Směs jsem umístil na magnetické míchadlo s regulací teploty, viz obr. 3. Spustil jsem míchání a nastavil teplotu vyhřívání 60 °C. Po dosažení této teploty jsem pokračoval v míchání tak dlouho, dokud se vzorek hydrolysátu nerozpustil a poté ještě 10 minut. PH roztoku bylo 6,07 a proto jsem roztok upravil přídavkem 42 ml 1N-NaOH na pH 11. Směs jsem nechal míchat ještě 15 minut. Po této době jsem pH opět překontroloval. K roztoku jsem přidal po malých dávkách 3,33 g DAS, což odpovídá 10 % přídavku sušiny hydrolysátu. Míchání pokračovalo při teplotě 60 °C, dokud nedošlo k rozpuštění a po rozpuštění ještě 30 minut. Jelikož pH kleslo, následně jsem ho upravil dalším přídavkem 10 ml 1N-NaOH, znovu na pH 11. Poté jsem k roztoku přidal 1,665 g GLY (změkčovadla). Toto množství odpovídá 5 % sušiny hydrolysátu. Adekvátní objem GLY (1,32 ml) jsem přidal pipetou. Míchání pokračovalo dalších 15 minut při teplotě 60 °C. Roztok jsem poté nalil na kruhovou silikonovou desku o průměru ... mm a umístil jsem jí do sušárny bez cirkulace vzduchu. Směs se sušila 72 hod při teplotě 30 °C a poté ještě 22 hod při teplotě 40 °C. Odpařením vodné fáze vznikl film, který byl podroben dalším úpravám.



Obr. 3: Míchání směsi hydrolyzátu

4.5 Úprava filmů před zkouškami rozpustnosti:

Film jsem opatrně, bez větších problémů, odseparoval ze silikonové desky tak, tak aby se příliš nepolámал a provedl jsem senzoričké zhodnocení:

Film zůstal celistvý, povrch má mírně lepkavý, bez zápachu, barva je hnědá s nádechem do červené, film je netransparentní. Pohled na celý film je uveden na obr. 4 a obr. 5



Obr. 4: Připravený vysušený film v silikonové desce



Obr. 5: Film separovaný z desky

Z celistvého filmu jsem si nařezal vzorky o rozměrech 2 x 2 cm s přesností 0,1 mm. Podle zkušeností je nejlépe oddělovat vzorky od celku ručně se zahřátým ulamovacím nožikem. Filmy při řezání někdy praskly.

U zkušebních vzorku filmu jsem změřil tloušťku a vypočítal jsem aritmetický průměr:

Tloušťky (mm): 0,95; 0,96; 1,25; 1,20; 1,16; 0,96; 1,20; 1,00; 1,02; 1,10; 1,18; 1,091;
1,01; 1,05; 0,98; 1,01; 1,32; 1,08; 1,13; 1,15; 1,11; 1,21; 1,12.

Průměrná tloušťka: 1,085 mm.

Nerovnoměrná tloušťka filmu je ještě výraznější při okraji, výčnělky na boční stěnu silikonové desky. Okraje filmů jsem nepoužíval pro vzorky.

4.5.1 Tepelná úprava filmů.

Vzorky filmů jsem položil na Petřího misku a umístil je do sušárny bez cirkulace vzduchu na 20 h při teplotách 60, 70, 80 a 90 °C. Poté jsem vzorky umístil do exsikátoru naplněného vysušeným silikagelem a nechal kondicionovat 2 dny. Po vytažení z exsikátoru jsem u dvou vzorků z každé tepelné expozice stanovil sušinu (103 °C, 24 hodin). Hodnoty sušiny S filmů stejně tepelné úpravy jsem aritmetický zprůměroval a vypočítal přepočítávací faktory f , na nulový obsah tekavých látek, pro 4 tepelné expozice, viz tab. 2. Ostatní vzorky byly podrobeny zkouškám rozpustnosti.

Tab. 3: Stanovení přepočítávacích faktorů

tepelná expozice [°C]	S [%]	f [-]
60	95,18	1,050619
70	95,82	1,043639
80	96,07	1,040942
90	97,97	1,020737

4.6 Sledování rozpustnosti filmů

Rozpustnost jsem současně sledoval vždy u dvou vzorků a vypočítal jsem aritmetický průměr % rozpuštěného filmu. Rozpustnost byla prováděna ve skleněných váženkách, obr. 6



a)

b)

Obr. 6: Vzhled filmů při zkoušce rozpustnosti: a) film na počátku zkoušky rozpustnosti, b) zbotnalý film na konci zkoušky

Postup při práci

Po zvážení vzorku ve skleněné váženke jsem přilil 20 ml vody o stanovené teplotě. Váženku jsem uzavřel a vystavil za stanovených podmínek zkoušce rozpustnosti. Po stanoveném intervalu rozpouštění jsem slovně zhodnotil výsledek rozpustnosti. Provedl jsem odfiltrování nerozpustného podílu. Použil jsem předem vysušený a zvážený filtrační papír, který jsem vysušil společně s koželužskou miskou (cca. 20 min. v sušárně na 103 °C). Filtraci jsem provedl vylitím obsahu váženky na filtrační papír. Filtrace probíhala za atmosférického tlaku. Případné zbytky filmu, které zůstaly ve váženke, jsem převedl na filtrační papír za pomoci stříčky. Když film v stanoveném čase se nerozpustil, jen nabotnál, tak jsem vyhodnocoval také schopnost filmů absorbovat vodu. Nabotnalý film jsem nejprve odseparoval od kapaliny a pak jsem zvážil jeho hmotnost. Nerozpustný podíl na filtračním papíře jsem vysušil do konstantní hmotnosti při 103 °C po dobu 24 hodin. Po vytáhnutí filmu ze sušárny jsem ho nechal vychládnout (cca 20 minut) v exsikátoru. Pak jsem ho zvážil a vypočítal hmotnost nerozpuštěného podílu. Výsledky jsem tabelárně a grafický zpracoval.

Vyhodnocované hodnoty

Nerozpuštěný podíl zkušební vzorku byl:

$$N = \frac{m_R}{m_S} * 100 \text{ (\%)} \quad /7/$$

% rozpuštěného podílu vzorku filmu:

$$X = 100 - N \text{ (\%)} \quad /8/$$

Přírůstek hmotnosti filmu po nabotnutí:

$$P = \frac{m_N}{m_R} * 100 \text{ (\%)} \quad /9/$$

4.7 Rozpis experimentu

Experimenty jsou náročně na čas a bylo potřeba si připravit dostatečné množství vzorku filmu (přibližně kolem 90 vzorku). Celistvý film jsem připravoval dvakrát. Zkouška rozpustnosti se provádí pro tepelné upravené filmy při dvou teplotách rozpustnosti a při určitých časových intervalech, viz tab. 4.

Tab. 4: Přehled rozpisu experimentu

Tepelná úprava [°C]	Teplota při rozpouštění [°C]	Doba rozpouštění [hod]
60	25±1	1 – 2 – 4 – 8 – 16 + limitní hodnoty
70		
80	37±1	
90		

4.8 Výsledky a diskuze

Provedl jsem zkoušky rozpustnosti v určitých časových intervalech a jednotlivé stavy rozpustnosti filmu (nabotnalý film, desintergrovaný, nebo úplně rozpuštěn, případně jiné poznámky) jsem zaznamenal v sensorickém zhodnocení uvedeném v tabulkách.

Cílem bylo vyhodnocování % rozpuštěného filmu, měřením hmotnosti filmu zachyceného na filtračním papíru. V této práci jsem vypracoval i grafické závislosti a zjistil křivkové chování rozpustnosti filmu při daných podmínkách. Kromě těchto grafů jsem porovnával i křivky rozpustnosti mezi filmy stejně tepelné expozice, ale při různých teplotách rozpustnosti.

Naměřené grafické závislosti se nedají přesně popsat jednoduchou funkcí, jejich průběh je složitější. Nejlépe by se dali popsat exponenciálou s počátkem v bodě [0,0]. Počáteční čas se rovná 0 % rozpuštěného filmu. Některé nepřesné hodnoty jsou důsledkem některých limitních dob rozpustnosti, které jsem měřil až dodatečně, po delším časovém období. To mělo za následek změnu struktury filmu, došlo k dalšímu síťování a tím i změně rozpustnosti. Druhým důvodem je nehomogenita vzorku filmů. Taktéž zvolení správných časových intervalů zahrálo svoji úlohu. Pro zlepšení průhlednosti jsem u grafů používal logaritmické měřítko.

Tab. 5: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 60 °C a teplotě rozpustnosti 25 °C

Vzorek č.	τ [hod]	m_V [g]	m_S [g]	m_N [g]	m_R [g]	P [%]	X [%]	Senzorické zhodnocení
1	1	0,5525	0,5259	3,1216	0,3516	502,20	32,20	Filmy zůstaly celistvé, nabotnalé - zvětšily své rozměry přibližně dvojnásobně, gelový vzhled.
2	2	0,5790	0,5512	4,4075	0,3664	699,68	36,21	
3	4	0,5658	0,5385	---	0,1377	---	69,44	Filmy jsou nabotnalé, zvětšily své rozměry, jejich barva zesvětlila. Film je slabě transparentní, v klidu zachovávají svůj tvar, při menším pohybe se rozpadají, až pak se rozpouští.
4	8	0,5658	0,5385	---	0,1395	---	74,42	
5	16	0,4743	0,4514	---	0,0823	---	81,11	
6	30	0,1201	0,1143	---	0,0202	---	82,33	
7	66	0,3679	0,3502	---	0,0601	---	82,84	

Tab. 6: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 70 °C a teplotě rozpustnosti 25 °C

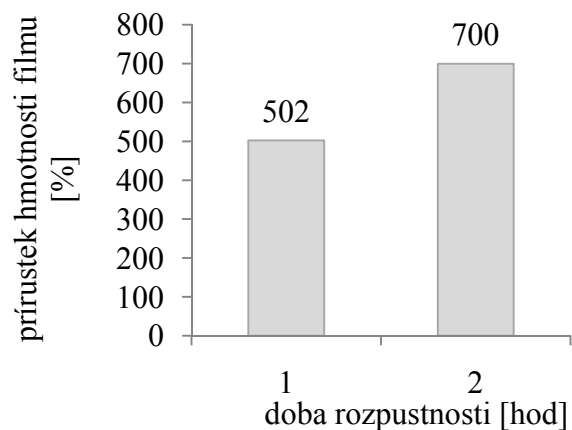
Vzorek č.	τ [hod]	m_V [g]	m_S [g]	m_N [g]	m_R [g]	P [%]	X [%]	Senzorické zhodnocení
1	1	0,5755	0,5514	4,1261	0,3570	648,30	31,66	Filmy mají gelový vzhled, jsou nabotnalé - zvětšili své rozměry přibližně dvojnásobně. Filmy s vyšší tepelnou úpravou jsou stabilnější, zůstali celistvé, poměrně ohebné.
2	2	0,4535	0,4345	5,2925	0,2830	764,53	34,87	
3	4	0,6010	0,5759	6,4445	0,3627	935,21	37,29	
4	8	0,5749	0,5509	5,4617	0,3093	941,67	43,82	
5	16	0,5731	0,5491	6,2723	0,2741	1042,30	50,13	
6	30	0,3439	0,3295	---	0,1094	---	66,80	Došlo k nabotnaní filmů, které se při menším pohybu dezintegrovaly a jemné shluky se usadily na dno.
7	66	0,2625	0,2515	---	0,0530	---	78,93	
8	136	0,6544	0,6270	---	0,0672	---	89,28	

Tab. 7: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 80 °C a teplotě rozpustnosti 25 °C

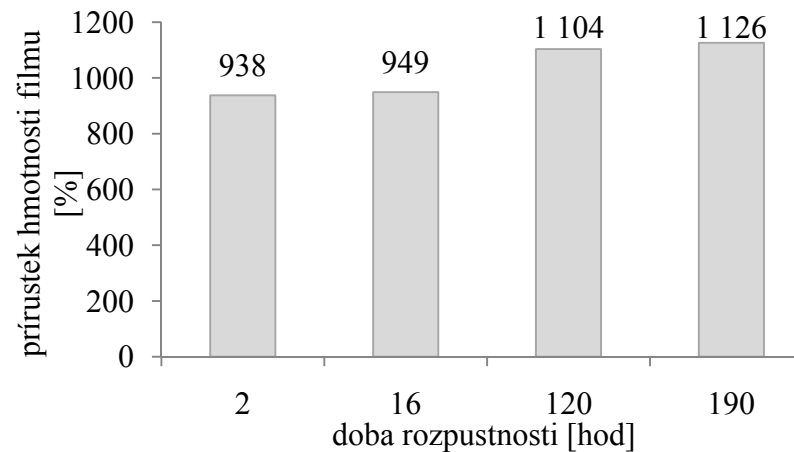
Vzorek č.	τ [hod]	m_V [g]	m_S [g]	m_N [g]	m_R [g]	P [%]	X [%]	Senzorické zhodnocení
1	2	0,5137	0,4935	5,1218	0,3557	937,85	27,92	Vzorek č.1 nabotnal během 24 hodin a pak už nezměnil své rozměry.
2	16	0,5661	0,5438	5,7047	0,3553	948,98	34,67	
3	120	0,5678	0,5454	6,5642	0,3039	1103,51	44,38	
4	190	0,5870	0,5640	6,8172	0,2841	1125,93	50,53	
5	334	0,5421	0,5208	---	0,0965	---	61,89	Došlo k rozpouštění filmů.

Tab. 8: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 90 °C a teplotě rozpustnosti 25 °C

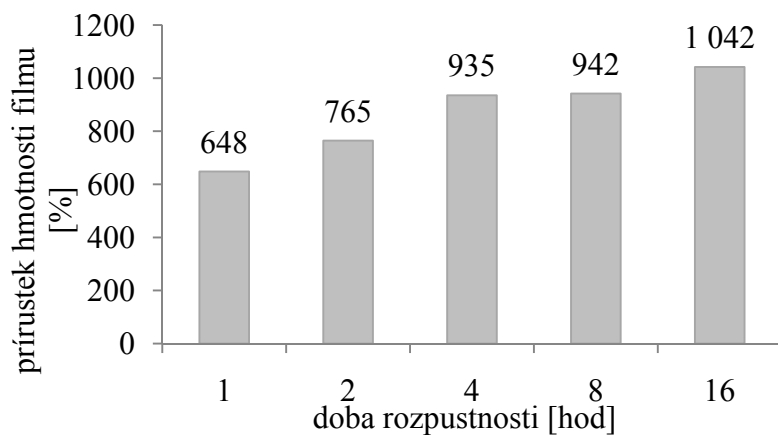
Vzorek č.	τ [hod]	m_V [g]	m_S [g]	m_N [g]	m_R [g]	P [%]	X [%]	Senzorické zhodnocení
1	2	0,6694	0,6431	5,2395	0,4807	714,76	25,29	Filmy nabotnaly. Vzhled stejný jako předcházející filmy, rozdíl tmavší barva. Některé nabotnalé filmy praskli, kvůli malým rozměrem váženek.
2	16	0,5140	0,4938	5,0364	0,2623	919,96	35,13	
3	120	0,5556	0,5337	5,1582	0,3019	936,56	43,58	
4	190	0,4659	0,4476	4,9020	0,2377	977,36	46,14	
5	334	0,5418	0,5205	5,4648	0,2128	949,93	59,12	Došlo k rozpouštění filmu



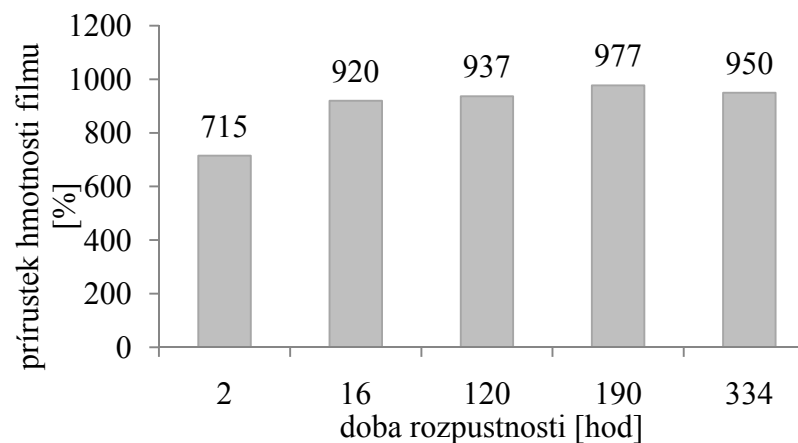
Graf 1: Závislost přírůstku hm. filmu po zkoušce rozpustnosti pro filmy tepelně upravené při 60 °C a při teplotě rozpuštění 25 °C



Graf 3: Závislost přírůstku hm. filmu po zkoušce rozpustnosti pro filmy tepelně upravené 80 °C a při teplotě rozpustnosti 25 °C



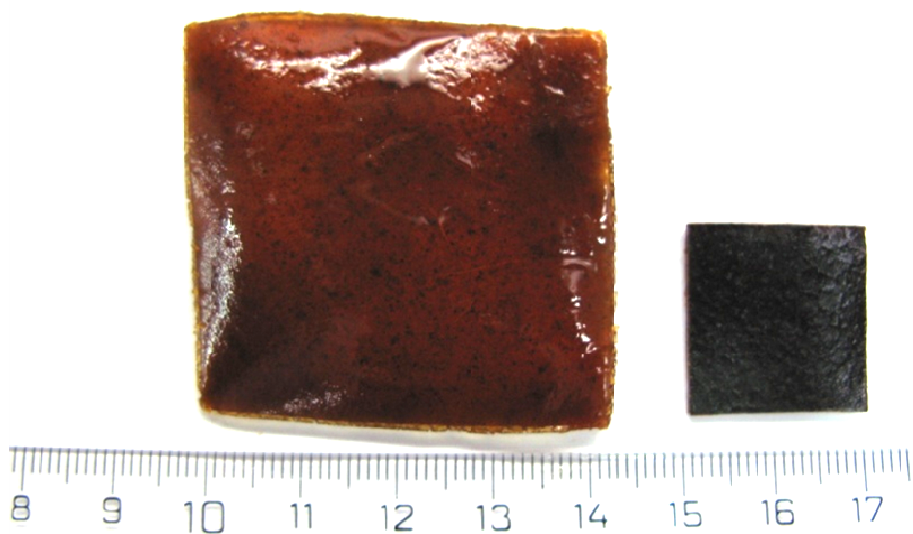
Graf 2: Závislost přírůstku hm. filmu po zkoušce rozpustnosti pro filmy tepelně upravené při 70 °C a při teplotě rozpuštění 25 °C



Graf 4: Závislost přírůstku hm. filmu po zkoušce rozpustnosti pro filmy tepelně upravené při 80 °C a při teplotě rozpuštění 25 °C

Diskuze ke grafům 1 až 4

Výsledkem nerozpuštěného filmu byl nabotnalý film. Je to proces, ve kterém vzorek filmů absorbuje rozpouštědlo, vodu, čím zvětší svůj rozměr. V našem případě filmy zvětšili své rozměry přibližně dvounásobně. Vizuální pohled na nabotnalý film je na obrázku 6 a 7:



Obr. 7: Porovnání nabotnalého vzorku filmu a původního vzorku filmu



Obr. 8: Maximálně nabotnalý film

Grafické závislosti vyjadřují přírůstek hmotnosti filmu na době rozpustnosti. Z graf. 1. můžeme vidět, že při tepelné úpravě 60 °C a teplotě rozpouštění 25 °C nabotnají jen filmy, u kterých byly robeny zkoušky rozpustnosti do 4 hodin. Nad tento časový interval se vzorky rozpouští a přírůstek hmotnosti filmu se nedá určit.

Směrnice sloupcových grafu mají většinou rostoucí charakter, v některých grafech můžeme vidět právě zlom. Tady se mění směrnice, a nabývá záporné hodnoty, co charakterizuje desintegraci filmu a počátek rozpuštění filmu.

Při porovnávání grafické závislosti nabotnalého filmů (graf 1) k závislosti rozpouštěného filmů (graf 9) je vidět závislosti. Křivka z grafu 9 (tepelné úprava 60°C) má zpočátku rostoucí směrnici, která se změní po 2 hodinách, prudce vzroste. Dojde k zlomu, co má za následek rozpad nabotnalých filmů. Tento jev můžeme pozorovat v menším měřítku i u ostatních porovnávacích křivek.

Přírůstek hmotnosti filmů se pohybuje od hodnot 388 %, viz graf 5. Přírůstek hmotnosti filmů je to hodnota hmotnosti původního vzorku k hmotnosti nabotnalého filmu, vyjádřena v %. Maximální přírůstek hmotnosti je u filmů předem upravených na 70°C a při teplotě rozpouštění 37 °C, jehož hodnota je až 1266,83 %, zobrazeno v grafe 6.

Tab. 9: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 60 °C a teplotě rozpustnosti 37 °C

Vzorek č.	τ [hod]	m_V [g]	m_S [g]	m_N [g]	m_R [g]	P [%]	X [%]	Senzorické zhodnocení
1	1	0,572	0,544	2,5566	0,3305	388,05	39,24	Nabotnalý film je podobný ostatním filmům. Došlo k rozpouštění filmu, které se rozpadly na jemné shluky, a ty se usadili, vzniklo fázové rozhraní, nahoře byla čistá voda.
2	2	0,668	0,636	---	0,3458	---	45,65	
3	4	0,666	0,634	---	0,2032	---	71,27	
4	8	0,453	0,431	---	0,1308	---	77,83	
5	16	0,443	0,421	---	0,0664	---	84,23	
6	30	0,175	0,167	---	0,0144	---	91,36	
7	66	0,318	0,302	---	0,0119	---	96,06	

Tab. 10: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 70 °C a teplotě rozpustnosti 37 °C

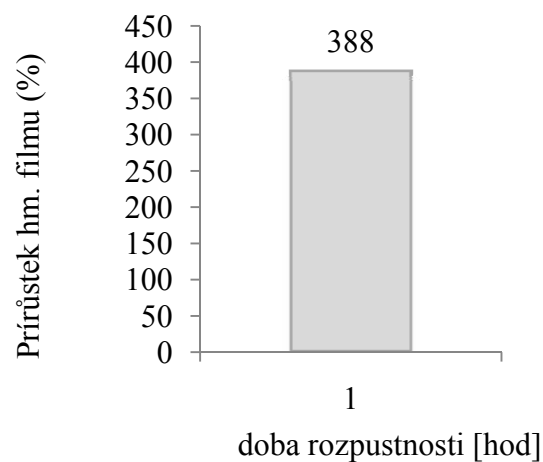
Vzorek č.	τ [hod]	m_V [g]	m_S [g]	m_N [g]	m_R [g]	P [%]	X [%]	Senzorické zhodnocení
1	1	0,490	0,666	5,6362	0,3000	1134,95	38,08	Filmy nabotnalý, zvětšily své rozměry dvojnásobně, gelový vzhled, horší pevnost filmů.
2	2	0,529	0,720	5,4797	0,3067	1266,83	40,77	
3	4	0,527	0,717	6,1835	0,2757	1124,66	45,45	
4	8	0,531	0,722	5,4611	0,2661	973,34	47,75	
5	16	0,462	0,628	---	0,2116	---	52,19	Filmy se rozpustili, nejprve došlo k desintegraci až pak se jemné shluky usadili na dno.
6	30	0,356	0,484	---	0,0988	---	71,03	
7	66	0,315	0,429	---	0,0400	---	86,76	
8	136	0,641	0,872	---	0,0744	---	87,896	

Tab. 11: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 80 °C a teplotě rozpustnosti 37 °C

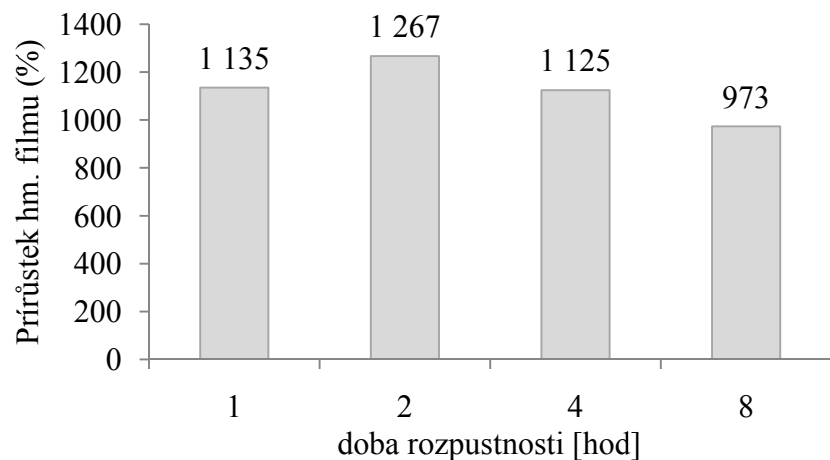
Vzorek č.	τ [hod]	m_V [g]	m_S [g]	m_N [g]	m_R [g]	P [%]	X [%]	Senzorické zhodnocení
1	2	0,4984	0,4882	5,2856	0,3398	911,81	31,81	Filmy nabotnaly, gelový vzhled, slabé transparentní, hnědé s nádechem do červené barvy.
2	16	0,5618	0,5503	5,9506	0,3438	959,29	38,80	
3	120	0,4763	0,4666	6,3793	0,2011	1175,34	57,93	
4	190	0,4486	0,4395	5,5010	0,1708	1180,80	60,83	
5	334	0,5078	0,4975	6,8746	0,1798	1253,75	64,04	Filmy se rozpustily.

Tab. 12: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 90 °C a teplotě rozpustnosti 37 °C

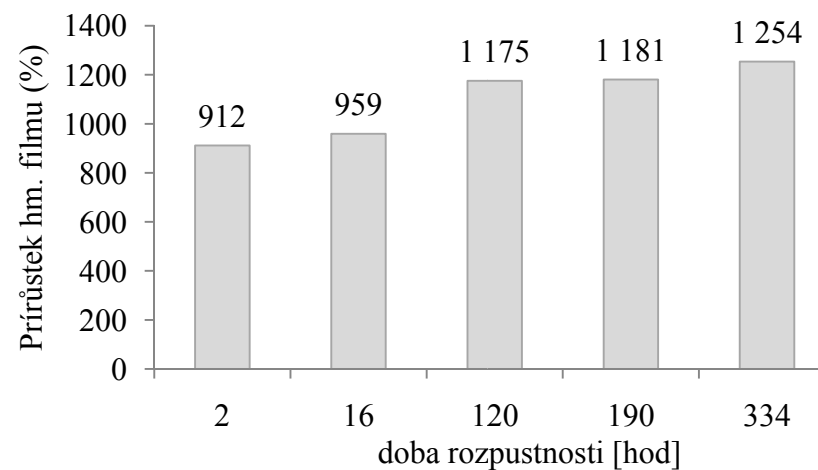
Vzorek č.	τ [hod]	m_V [g]	m_S [g]	m_N [g]	m_R [g]	P [%]	X [%]	Senzorické zhodnocení
1	2	0,6280	0,6153	5,6244	0,4522	795,56	28,00	Došlo k nabotnutí filmů, které jsou poměrně stabilné.
2	16	0,4620	0,4526	4,7182	0,2781	941,72	39,81	
3	120	0,5829	0,5710	6,0155	0,2905	1051,15	51,99	
4	190	0,5957	0,5836	7,5810	0,2309	1264,76	56,83	
5	334	0,4729	0,4633	5,7306	0,1709	1165,02	60,39	



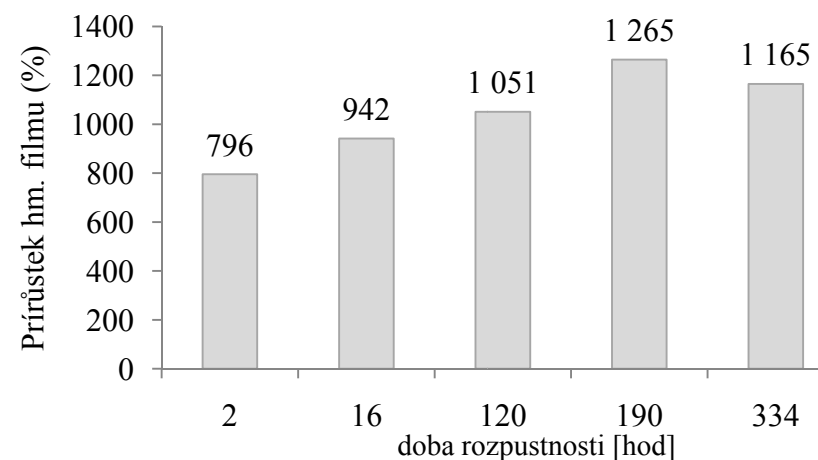
Graf 5: Závislost přírůstku hm. filmu po zkoušce rozpustnosti pro filmy tepelně upravené při 60 °C a při teplotě rozpuštění 37 °C



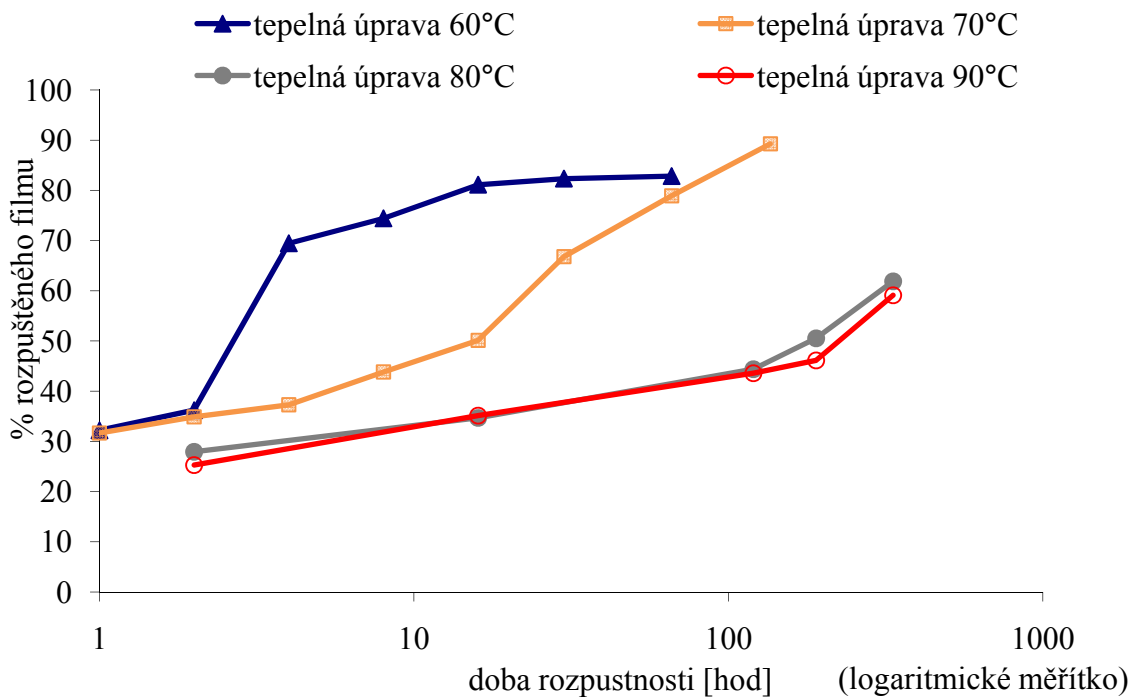
Graf 6: Závislost přírůstku hm. filmu po zkoušce rozpustnosti pro filmy tepelně upravené při 70 °C a při teplotě rozpuštění 37 °C



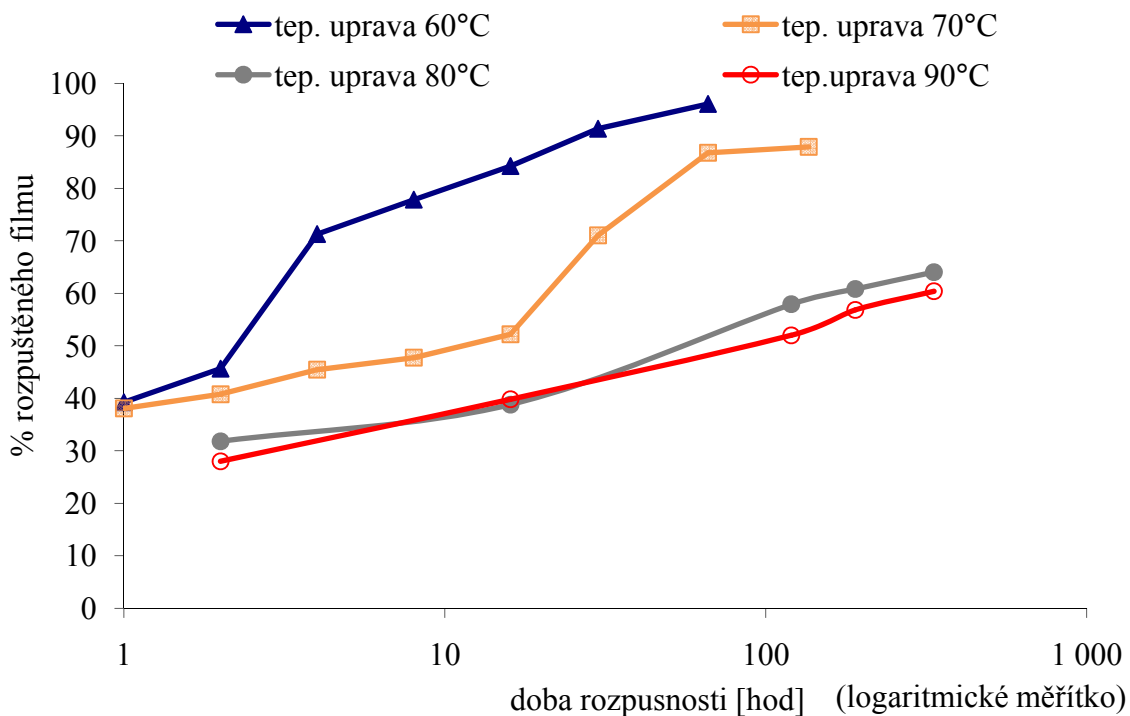
Graf 7: Závislost přírůstku hm. filmu po zkoušce rozpustnosti pro filmy tepelně upravené při 80 °C a při teplotě rozpuštění 37 °C



Graf 8: Závislost přírůstku hm. filmu po zkoušce rozpustnosti pro filmy tepelně upravené při 90°C a při teplotě rozpuštění 37°C



Graf 9: Závislost % rozpuštěného filmu na době rozpustnosti při teplotě rozpouštění 25 °C



Graf 10: Závislost % rozpuštěného filmu na době rozpustnosti při teplotě rozpouštění 37 °C

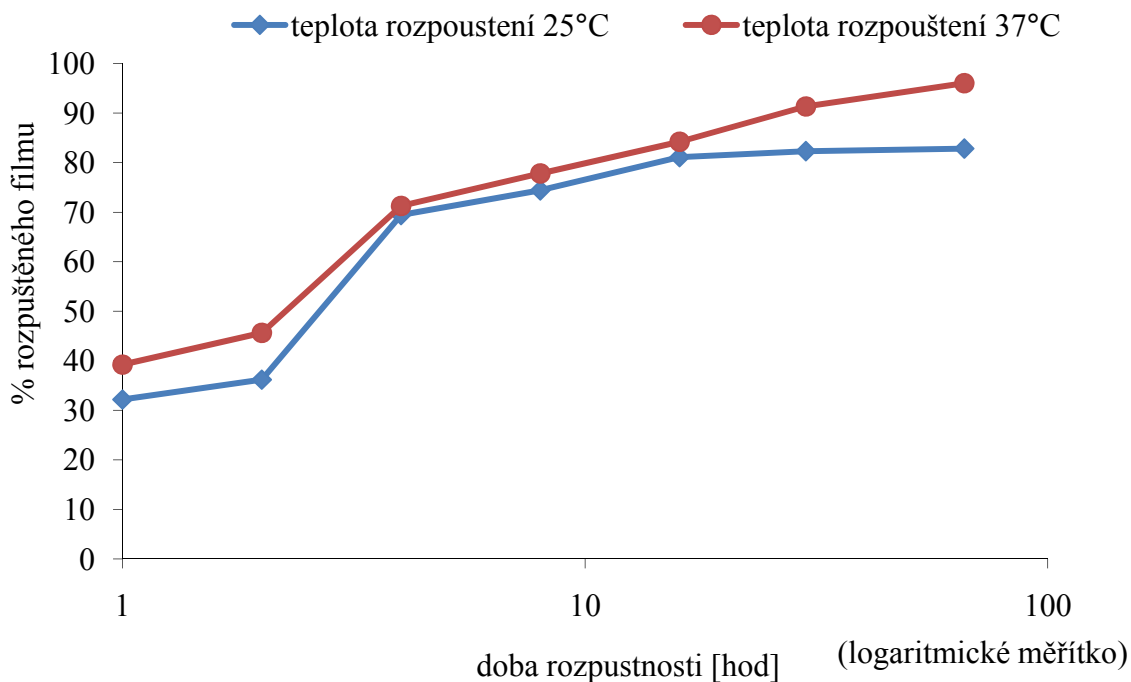
Diskuze ke grafickým závislostem

Z grafu 9. můžeme vidět, dvě zajímavosti. Prvá je ta, že charakteristické chování filmů upravených na 60 °C a 70 °C vykazují rozdílnější vlastnosti než filmy upravené na 80 °C a 90 °C. Při vyšší tepelné úpravě jsou křivky skoro totožné, vykazují jen malé rozdíly. Při vyšší tepelné úpravě jsou filmy stabilnější. V intervale 16 hodin se body překrývají, což je zapříčiněné nehomogenním vzorkem filmů, použitím v pokuse. Ale jak je vidět z chování křivek, rozdíly mezi úpravou 80 °C a 90 °C mají nepatrný vliv na % rozpuštěného filmu. Proto jsem pokus neopakoval, jelikož tato chyba neovlivnila příliš ostatní výsledky.

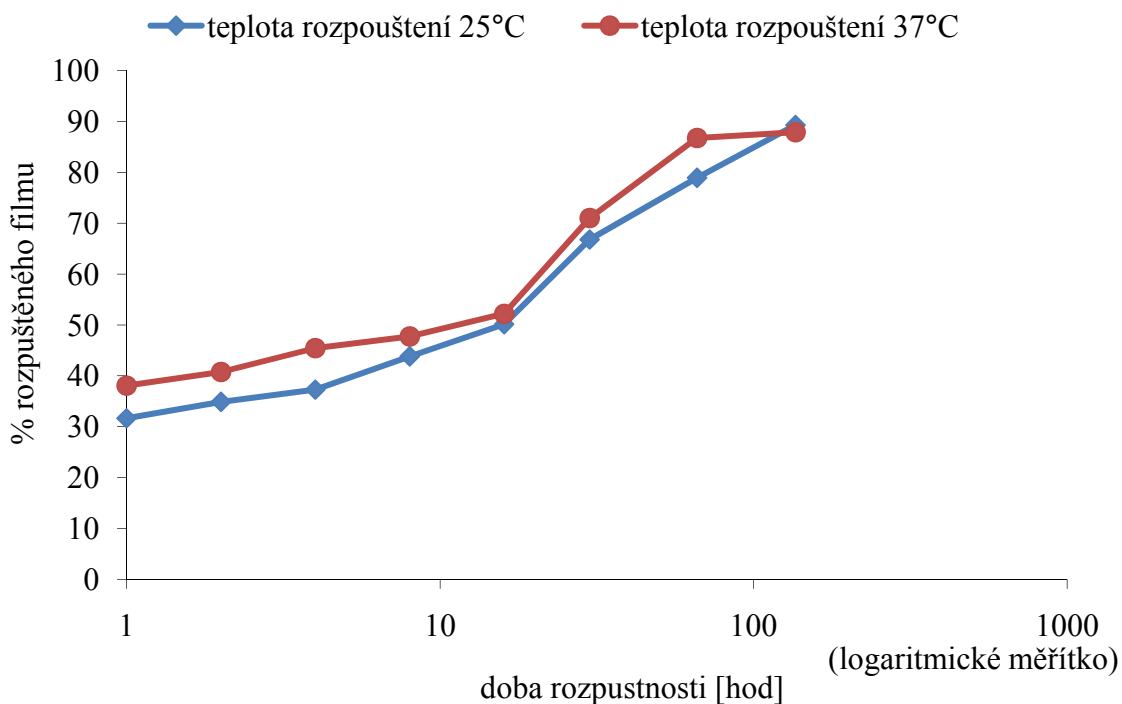
Druhá záležitost je chování křivek 60 °C a 70 °C. Můžeme porovnat této křivky při časovém intervalu 16 hodin, kdy je mezi nimi výrazný rozdíl. Film upravený na 60 °C je rozpuštěn při teplotě 25 °C a % rozpuštěného filmu dosahuje až 81 %, zatímco při stejných podmínkách film upravený na 70 °C dosahuje přibližně rozpustnost jen 50 %. S delším časovým obdobím je vidět, že tyto křivky se přibližují k sobě a zmenšují interval rozdílu rozpustnosti, což bylo pře ne charakteristické i ze začátku rozpustnosti.

Grafové závislosti uvedené v grafu 10. jsou podobné, existuje mezi nimi určitá analogie. Jednotlivé křivky jsou však posunuté nahoru. Filmy dosahují vyšší % rozpustnosti, což je přirozené pro vyšší teplotu rozpustnosti.

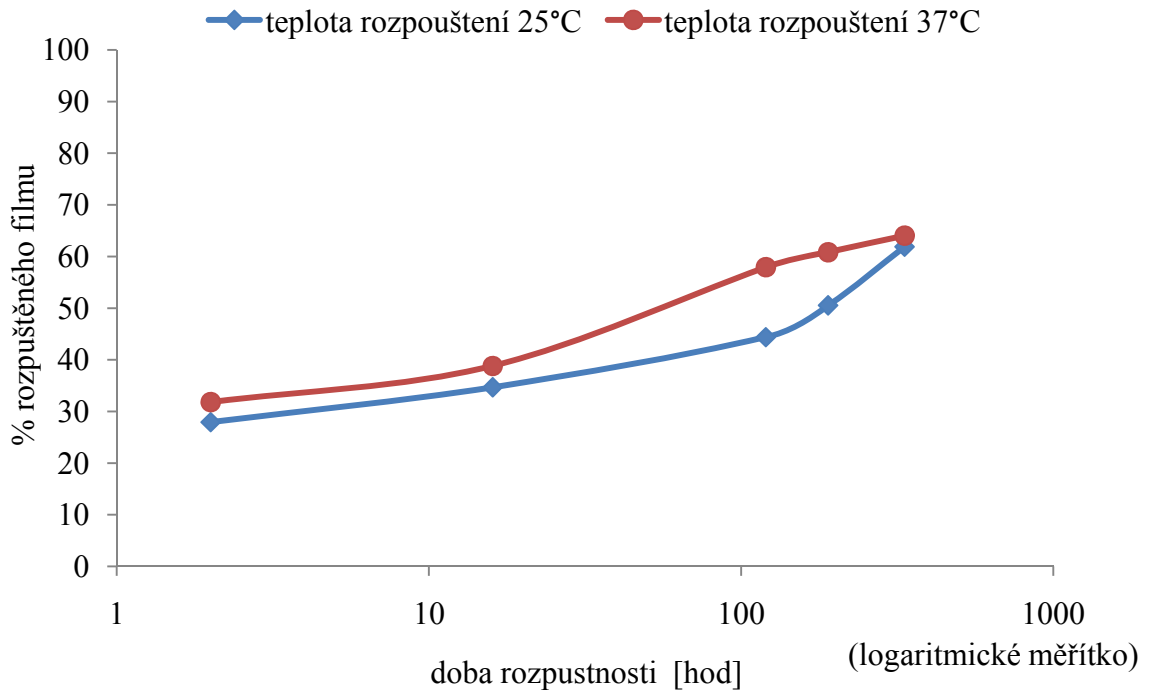
Další grafové závislosti jsou porovnáním rozpustnosti filmů při stejné tepelné expozici, ale s rozdílnou teplotou rozpouštění. Můžeme vidět už zmíněnou vlastnost těchto filmů, vyšší teplota rozpouštění, vyšší procento rozpouštěného filmu. Tuto skutečnost jsem potvrdil i vlastními výsledky, které jsou ukázané v následujících grafech:



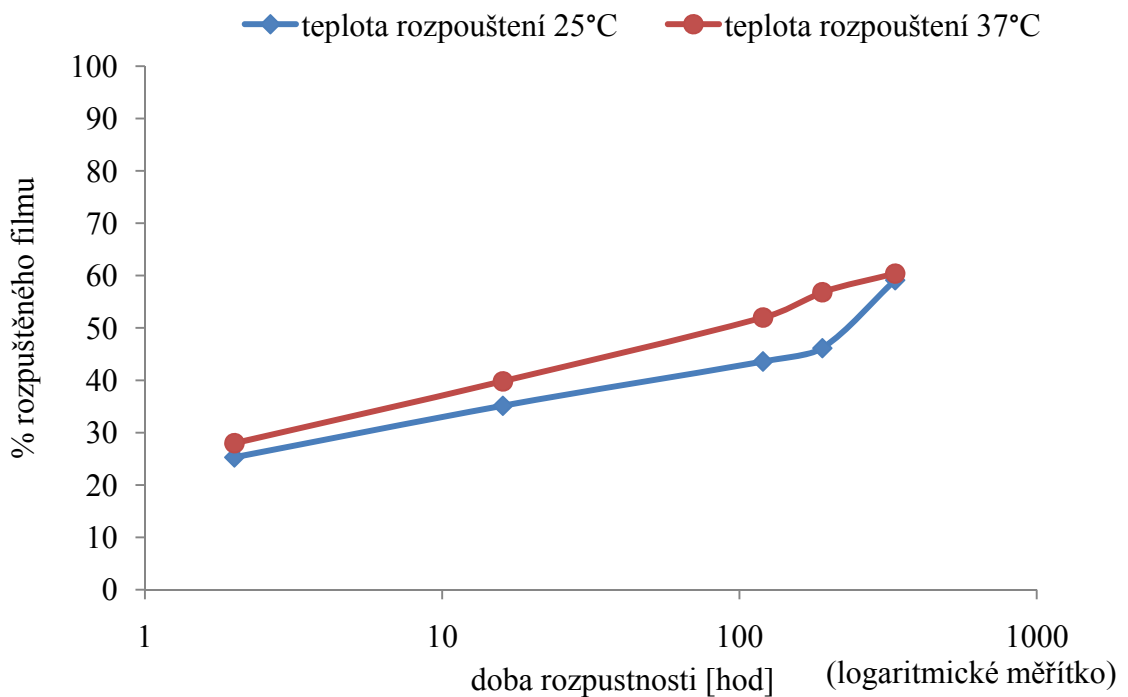
Graf 11: Porovnání rozpustnosti filmů tepelně upravených při 60 °C při dvou různých teplotách rozpouštění



Graf 12: Porovnání rozpustnosti filmů tepelně upravených při 70 °C při dvou různých teplotách rozpouštění



Graf 13: Porovnání rozpustnosti filmů tepelně upravených při 80 °C při dvou různých teplotách rozpouštění



Graf 14: Porovnání rozpustnosti filmů tepelně upravených při 90 °C při dvou různých teplotách rozpouštění

Vysvětlivky k tabulkám:

Symbol	Popis	Jednotka
f	přepočítávací faktor exponovaných filmu	[-]
m_N	hmotnost nabotnalého vzorku po zkoušce rozpustnosti	[g]
m_R	hmotnost sušiny vzorku po zkoušce rozpustnosti	[g]
m_S	navážka sušiny vzorku	[g]
m_V	navážka vzorku na zkoušku rozpustnosti	[g]
P	přírůstek hmotnosti vzorku po zkoušce rozpustnosti	[%]
S	obsah sušiny hydrolyzátu	[%]
τ	doba rozpouštění	[hod]
X	hmotnostní podíl rozpuštěného filmu	[%]

ZÁVĚR

V teoretické části bakalářské práce jsem uvedl způsoby zpracování činných odpadů kožedělného průmyslu. Od méně preferovaných způsobů, kde patří spalování a pyrolýza, se v poslední míře uplatňuje i skládkování. V porovnání s chemickou cestou dechromace jsou tyto první metody neefektivně už jen z důvodu produkce odpadu a nevyužívání těchto surovin jako sekundárních zdrojů. Alkalickou nebo chemickou hydrolyzou můžeme dosáhnout vysokého stupně odchromování, ale z hlediska ekonomiky se v dnešní době hlavně upřednostňuje 2-stupňová alkalicko – enzymová hydrolyza. Řízená enzymová hydrolyza má určité výhody nižších spotřeb energií, zvláště jestli se využívají běžně dostupné komerční proteázy mikrobiálních původů. Produkty enzymové hydrolyzy jsou: chromitý koláč (další zpracování), želatina a hydrolyzát kolagenu. Hydrolyzát kolagenu nachází široké komerční využití. Jedna z možných aplikací hydrolyzátu kolagenu je výroba filmů.

S takovým filmem jsem i pracoval v experimentální části této práce. Zabýval jsem se sledováním rozpustnosti filmů při stanovených podmínkách. Sledoval jsem tři proměnné: tepelnou expozici filmu, teplota rozpouštění a dobu rozpustnosti. Hodnoty z měření rozpustnosti jsem zpracoval tabelárně a grafický. Grafy charakterizují křivky rozpustnosti filmů. Sledoval jsem rovněž přírůstky hmotnosti u nabotnalých vzorků filmů, porovnával jsem rozpustnost různě tepelně upravených filmů při stejné teplotě rozpouštění a dále jsem pozoroval rozpustnost stejně tepelně exponovaných filmů při rozdílně teplotě rozpouštění.

Závěrem konstatuji, že filmy exponované při vyšších teplotách se rozpouštějí pomaleji. Teplota rozpouštění rovněž výrazně ovlivňuje rozpustnost filmů. Vyšší teplota rozpouštění způsobí vyšší stupeň rozpustnosti. Tepelná expozice filmů je rozhodujícím faktorem při sledování rozpustnosti. Zejména při nižší tepelné expozici se dosáhlo výraznějších výsledků. Např. při srovnání tepelné úpravy filmů mezi 60 °C a 70 °C bylo zjištěno, že po 16 hod rozpouštění byl rozdíl v rozpustnosti filmů cca 30 %. Se zvyšující dobou rozpouštění se rozdíl rozpustnosti zmenšuje.

Křivky rozpustnosti jsou důležité pro aplikaci biodegradabilních filmů v praxi. Výsledky ukazují, že hydrolyzát kolagenu při určité modifikaci změkčovadla a síťovadla je schopen tvořit filmy, které při optimálních podmínkách nacházejí široké uplatnění hlavně v oblasti obalových materiálů.

Vhodná míra sesíťování nám umožní kontrolovat rychlost rozpouštění filmu (folii) a také rychlost uvolnění činné složky z takových obalu. Je to významné pro udržování požadované koncentrace aktivní látky - například, kontrolované dávkování léčiv, nebo zemědělských chemikálií (umělá hnojiva, insekticidy, pesticidy a jiné) v půdě nebo v dalších prostředích.

Filmy nebo folie získané z bílkovinného hydrogelu mají velmi dobře bariérové vlastnosti pro kyslík (oxidace balicích materiálů, zvláště tukového charakteru), oxid uhličitý (důležitý například při balení a konzervace ovoci a zeleniny) a aromatické substance (koření a další přísady pro polotovary potravinářských výrobků).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] TKÁČ, J.; KLÁSEK, A.; Způsoby likvidace kožedělných odpadů; *Kožařství*, roč. 1982, č.10, s.67-69,
- [2] MOKREJŠ P., MLÁDEK M., Využití chromitého koláče k přípravě činících břechek, *APROCHEM 2006, Odpadové fórum 2006*, [cit. 2007-2-5]; Dostupný z WWW: < <http://odpadoveforum.cz/symposium/TextyOF/355.pdf> >.
- [3] KOLOMAZNÍK, K.; HLAVÁČEK, P.; Situace v řešení potenciálně nebezpečných odpadů koželužského a obuvnického průmyslu; *APROCHEM 2006, Odpadové fórum 2006*, [cit. 2007-2-10]; Dostupný z WWW: <<http://odpadoveforum.cz/symposium/TextyOF/358.pdf>>
- [4] KURAŠ, M.; DIRNER, V.; Výukový program: Environmentální vzdělávání; modul 6, *Odpadové hospodářství*; [cit. 2007-1-13]; Dostupný z WWW: <<http://www.hgf.vsb.cz/hgf/stud/sylaby/546/EV-modul6.pdf>>
- [5] Sába, P; *Recyklace a likvidace odpadů*, Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2002; [cit. 2007-3-16]; Dostupný z WWW: < www.ft.utb.cz/czech/cpm/knihovna/prednasky/RLO-scripta.doc>
- [6] YILMAZ, O.; et al.; Resources, Conversion of leather wastes to useful products, *Conservation and Recycling* 49 (2007) 436–448; [cit. 2007-4-5]; Available online 7 July 2006 v databázi Science Direct;
- [7] CANTERA, C. S.; GRECO, C. A.; et al. Dechroming of shavings, Part 1. Enzymic Alkaline Treatment; *Das Leder Heft*, roč. 1994, č.11 s.265-270
- [8] TAYLOR, M. M.; DIEFENDORF, E. J., et al.; Extraction of value addend by products from the treatment of chromium containing collagenous leader industry waste, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, roč.1997, Vol. 81., s.5

- [9] TKÁČ, J.; KLÁSEK, A.; II. Možnosti odchromování odpadů; Kůžařství 1981, č.3; s.69-72
- [10] KLÁSEK, A.; a kol.; X. Optimalizace odchromování postružin oxidační metodou a možnosti zpracování dechromačních lázní; Kůžařství; 1982, č.11; s.303;
- [11] KLÁSEK, A.; a kol.; IX. Odchromování postružin systémem peroxid vodíku – alkálie; Kůžařství, 1982, č.10; s. 285-292;
- [12] CABEZA, L.F.; TAYLOR, M.M.; et al.; Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium; Waste Management 18, 1998, s.211-218; [cit 2007-2-14], Dostupné v databázi Science Direct
- [13] Katalog HAGES, [cit 2007-5-15], Dostupný z WWW:
<<http://www.hages.cz/katalogy/zelatina.pdf>>
- [14] SVOBODA, J.; Zdravá rodina, 1999, č.5, s.23 [cit 2007-5-14], URL:
<http://www.zdrava-rodina.cz/zr/05_99/zr599.pdf>
- [15] Reference: Cole, CGB. Gelatin. Frederick J Francis, editor; Encyclopedia of Food Science and Technology; 2nd edition; 4 Vols.; New York: John Wiley & Sons, 2000, s.1183-1188, [cit. 2007-5-10] URL:
<<http://www.gelatin.co.za/gltn1.html>>
- [16] Wäsche, a.; et al.: Film forming properties of rape-seed protein after structural Modification, Nahrung 42, 1998, s.269–271,
URL:<<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/30000529/PDFSTART?CRETRY=1&SRETRY=0>>
- [17] LANGMAIER, F.; MOKREJŠ, P.; et al.; Biodegradable packing materials from hydrolysates of collagen waste proteins; Waste Management, 2007, [cit. 2007-3-3]; Dostupné v databázi Science Direct

- [18] LANGMAIER, F.; MOKREJŠ, P.; Modification of chrome-tanned leather waste hydrolysate with epichlorhydrin; Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2005, Vol. 90, s.29; [cit. 2007-4-10]URL: <<http://www.sltc.org/newsite06/pdf/JSLTC%200106%20PDFs/Article%205/Modification%20of%20ChromeTanned%20Leather%20Waste%20Hydrolysate%20with%20Epichlorhydrin.pdf>>
- [19] MOKREJŠ, P.; JANÁČOVÁ, D.; a kol.; Příprava filmů z kolagenních hydrolysátů a testování jejich vlastností, APROCHEM 2007, ODPADOVÉ FÓRUM 2007, s.2304-2308
- [20] MOKREŠ, P.; SUKOP, S.; et al.; Properties of Collagen Hydrolyzates Obtained from Leather Shavings; Asian Journal of Chemistry, (2007), Vol. 19, No. 2, s.1207-1216;
- [21] SAHA, N.; Zatloukal, M.; Modification of Polymers by Protein Hydrolysate - A Way to Biodegradable Materials, Polym. Adv. Technol. 14, roč. 2003, s.854–860; [cit. 2007-3-17]; published online in Wiley InterScience.
- [22] ALEXY, P.; BAKOS, D.; et al.; Poly(vinyl alcohol)–collagen hydrolysate thermo-plastic blends: I. Experimental design optimisation and biodegradation behaviour; Polymer Testing 22, 2003, s.801–809; [cit. 2007-3-17]; available online at www.sciencedirect.com
- [23] Dialdehyd škrobu [cit. 2007-4-16]; Dostupný z WWW: <www.sigmaaldrich.com>
- [24] Glycerin [cit. 2007-4-16]; Dostupný z WWW: <www.wikipédie.cz>
- [25] Hykol – E; [cit. 2007-4-16]; Dostupný z WWW: <<http://stospol.freewebspace.com>>
- [26] Monsanto [online]. Lasso MTX. Praha, 2003 [cit. 2007-5-10], dostupný z WWW: <<http://www.monsanto.cz/pripravek61.html>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Popis
BAT	Best Available Technique,
BREF's	BAT Reference Documents,
DAS	dialdehyde starch,
f_h	přepočítávací faktor pro sušinu Hykolu E[%]
GLY	glycerine,
H / CH	collagen hydrolysate,
mLLDPE	metallocenebased linear-low-density polyethylene,
PVA	polyvinylalcohol,
ppm	part per million
SGC	soft gelatin capsules,
T _c	creep temperature, [°C]
T _d	degradation temperature, [°C]
T _g	glass transition temperature, [°C]
T _m	melting temperature, [°C]
w/w	weight fraction (weight to total weight) [%]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schéma zpracování chromočiněných postružin.	21
Obr. 2: Koloběh dechromace kožedělných odpadu	22
Obr. 3: Míchání směsi hydrolyzátu.....	38
Obr. 4: Připravený vysušený film v silikonové desce	38
Obr. 5: Film separovaný z desky	39
Obr. 6: Vzhled filmů při zkoušce rozpustnosti	40
Obr. 7: Porovnání nabotnalého vzorku filmu a původního vzorku filmu.....	46
Obr. 8: Maximálně nabotnaný film.....	46

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Přehled výhřevnosti některých odpadu	14
Tab. 2: Složení hydrolyzátu Hykol - E	36
Tab. 3: Stanovení přepočítávacích faktorů	40
Tab. 4: Přehled rozpisu experimentu	42
Tab. 5: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 60 °C a teplotě rozpustnosti 25 °C	43
Tab. 6: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 70 °C a teplotě rozpustnosti 25 °C	43
Tab. 7: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 80 °C a teplotě rozpustnosti 25 °C	44
Tab. 8: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 90 °C a teplotě rozpustnosti 25 °C	44
Tab. 9: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 60 °C a teplotě rozpustnosti 37 °C	48
Tab. 10: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 70 °C a teplotě rozpustnosti 37 °C	48
Tab. 11: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 80 °C a teplotě rozpustnosti 37 °C	49
Tab. 12: Výsledky rozpustnosti filmů tepelné upravených při 90 °C a teplotě rozpustnosti 37 °C	49

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Vybrané státi ze zákona o odpadech č. 185/2001 Sb.

PŘÍLOHA P I: VYBRANÉ STÁTÍ ZE ZÁKONA O ODPADECH

Zákon o odpadech č. 185/2001 Sb. ve znění pozdějších předpisů 186/2006 a 314/2006

Předmět úpravy:

Tento zákon stanoví v souladu s právem Evropských společenství1).

- a) pravidla pro předcházení vzniku odpadů a pro nakládání s nimi při dodržování ochrany životního prostředí, ochrany zdraví člověka a trvale udržitelného rozvoje,1a)
- b) práva a povinnosti osob v odpadovém hospodářství, a
- c) působnost orgánů veřejné správy.

Povinnosti původců odpadů

(1) Původce odpadů je povinen:

- a) odpady zařazovat podle druhů a kategorií podle § 5 a 6,
- b) zajistit přednostní využití odpadů v souladu s § 11,
- c) odpady, které sám nemůže využít nebo odstranit v souladu s tímto zákonem a prováděcími právními předpisy, převést do vlastnictví pouze osobě oprávněné k jejich převzetí podle § 12 odst. 3, a to buď přímo, nebo prostřednictvím k tomu zřízené právnické osoby,22)
- d) ověřovat nebezpečné vlastnosti odpadů podle § 6 odst. 4 a nakládat s nimi podle jejich skutečných vlastností,
- e) shromažďovat odpady utříděné podle jednotlivých druhů a kategorií,
- f) zabezpečit odpady před nežádoucím znehodnocením, odcizením nebo únikem,
- g) vést průběžnou evidenci o odpadech a způsobech nakládání s nimi, ohlašovat odpady a zasílat příslušnému správnímu úřadu další údaje v rozsahu stanoveném tímto zákonem a prováděcími právními předpisy včetně evidencí a ohlašování PCB a zařízení obsahujících PCB a podléhajících evidencí vymezených v § 26. Tuto evidenci archivovat po dobu stanovenou tímto zákonem nebo prováděcími právními předpisy,
- h) umožnit kontrolním orgánům přístup do objektů, prostorů a zařízení a na vyžádání předložit dokumentaci a poskytnout pravdivé a úplné informace související s nakládáním s odpady,
- i) zpracovat plán odpadového hospodářství v souladu s tímto zákonem a prováděcími právními předpisy a zajišťovat jeho plnění,

- j) vykonávat kontrolu vlivů nakládání s odpady na zdraví lidí a životní prostředí v souladu se zvláštními právními předpisy a plánem odpadového hospodářství,
 - k) ustanovit odpadového hospodáře za podmínek stanovených tímto zákonem podle § 15,
- (1) platit poplatky za ukládání odpadů na skládky způsobem a v rozsahu stanoveném v tomto zákoně.
- (2) Pokud vzhledem k následnému způsobu využití nebo odstranění odpadů není třídění nebo oddělené shromažďování nutné, může od něj původce upustit se souhlasem místně příslušného orgánu státní správy s navazujícími změnami v kompetencích.
- (3) S nebezpečnými odpady může původce nakládat pouze na základě souhlasu věcně a místně příslušného orgánu státní správy, s navazujícími změnami v kompetencích, pokud na tuto činnost již nemá souhlas k provozování zařízení podle § 14. Přeprava nebezpečných odpadů nepodléhá souhlasu.
- (4) Původce odpadů je odpovědný za nakládání s odpady do doby jejich využití nebo odstranění, pokud toto zajišťuje sám jako oprávněná osoba, nebo do doby jejich převedení do vlastnictví osobě oprávněné k jejich převzetí podle § 12 odst. 3. Za dopravu odpadů odpovídá dopravce.²³⁾ Na každou oprávněnou osobu, která převezme do svého vlastnictví odpady od původce, přecházejí povinnosti původce podle odstavce 1, s výjimkou písmen i) a j).
- (5) Ministerstvo stanoví vyhláškou náležitosti žádosti o souhlas k nakládání s nebezpečnými odpady.

Povinnosti při využívání odpadů

- (1) Provozovatel zařízení k využívání odpadů je povinen
- a) ustanovit odpadového hospodáře za podmínek stanovených tímto zákonem podle § 15,
 - b) zveřejňovat seznam odpadů, k jejichž využívání je oprávněn,
 - c) provozovat zařízení k využívání odpadů v souladu s jeho schváleným provozním řádem,
 - d) zabezpečit odpady před nežádoucím znehodnocením, odcizením nebo únikem,
 - e) vést průběžnou evidenci o odpadech a způsobech nakládání s nimi, ohlašovat odpady a zasílat příslušnému správnímu úřadu další údaje v rozsahu stanoveném tímto zákonem a prováděcím právním předpisem včetně evidencí a ohlašování PCB a zařízení obsahujících PCB a podléhajících evidencí vymezených v § 26. Tuto evidenci archivovat po dobu stanovenou tímto zákonem nebo prováděcím právním předpisem,

- f) umožnit kontrolním orgánům přístup do objektů, prostorů a zařízení, na vyžádání předložit dokumentaci a poskytnout pravdivé a úplné informace související s nakládáním s odpady,
 - g) ověřovat nebezpečné vlastnosti odpadů podle § 6 odst. 4 a nakládat s nimi podle jejich skutečných vlastností,
 - h) oznámit bez zbytečného odkladu příslušnému obecnímu úřadu obce s rozšířenou působností nepříznivé vlivy nakládání s odpady na zdraví lidí nebo životní prostředí, které jsou v rozporu s vlivy očekávanými nebo popsány v provozním řádu zařízení, nebo vlivy, které překračují stanovené limitní hodnoty.
- (2) Na provozovatele zařízení podle § 14 odst. 2 se vztahují povinnosti uvedené v odstavci 1 písm. e) a f).
- (3) Ministerstvo stanoví prováděcím právním předpisem technické požadavky a podmínky pro využívání odpadů na povrchu terénu (například k terénním úpravám, rekultivacím).

Odstraňování odpadů

Společná ustanovení

Provozovatel zařízení k odstraňování odpadů je povinen:

- a) ustanovit odpadového hospodáře za podmínek stanovených tímto zákonem podle § 15,
- b) zveřejňovat seznam odpadů, k jejichž odstraňování je oprávněn,
- c) provozovat zařízení k odstraňování odpadů v souladu s jeho schváleným provozním řádem,
- d) zabezpečit odpady před nežádoucím znehodnocením, odcizením nebo únikem,
- e) vést průběžnou evidenci o odpadech a způsobech nakládání s nimi, ohlašovat odpady a zasílat příslušnému správnímu úřadu další údaje v rozsahu stanoveném tímto zákonem a prováděcím právním předpisem včetně evidencí a ohlašování PCB a zařízení obsahujících PCB a podléhajících evidencí vymezených v § 26. Tuto evidenci archivovat po dobu stanovenou tímto zákonem nebo prováděcím právním předpisem,
- f) odstranit odpady v mimořádných případech na základě rozhodnutí obecního úřadu obce s rozšířenou působností, je-li to nezbytné z hlediska ochrany životního prostředí a pokud je to pro provozovatele technicky možné; náklady vzniklé tímto rozhodnutím hradí obecní úřad obce s rozšířenou působností, který rozhodnutí vydal; náhradu nákladů tak-

to vynaložených je povinna obecnímu úřadu obce s rozšířenou působností uhradit osoba za odpad odpovědná,

- g) umožnit kontrolním orgánům přístup do objektů, prostorů a zařízení, na vyžádání předložit dokumentaci a poskytnout pravdivé a úplné informace související s nakládáním s odpady,
- h) ověřovat nebezpečné vlastnosti odpadů podle § 6 odst. 4 a nakládat s nimi podle jejich skutečných vlastností,
- i) oznámit bez zbytečného odkladu příslušnému obecnímu úřadu obce s rozšířenou působností nepříznivé vlivy nakládání s odpady na zdraví lidí nebo životní prostředí, které jsou v rozporu s vlivy očekávanými nebo popsány v provozním řádu zařízení, nebo vlivy, které překračují stanovené limitní hodnoty.

Zvláštní ustanovení pro skládkování odpadů

(1) Provozovatel skládky odpadů je dále povinen

- a) před zahájením provozu skládky prokázat, že nemá dluhy vůči místně příslušnému finančnímu úřadu a vůči místně příslušnému celnímu úřadu a že zřídil zvláštní účet podle § 50 při provozování skládky vytvářet a vést finanční rezervu na rekultivaci, zajištění péče o skládku a asanaci po ukončení jejího provozu v rozsahu stanoveném tímto zákonem a prováděcími právními předpisy,
- b) zabezpečit po ukončení provozu skládky její asanaci, rekultivaci a následnou péči a zamezit negativnímu vlivu skládky na životní prostředí; tyto činnosti zajišťovat z vlastních prostředků a prostředků finanční rezervy po dobu nejméně 30 let,
- c) vybírat poplatky za uložení odpadů na skládku, odvádět je příjemci poplatku a informovat příjemce poplatku o dlužných poplatcích,
- d) archivovat evidenci uložených odpadů po celou dobu provozu skládky a následné péče o skládku podle písmene b).

(2) Umístění a technické provedení skládky odpadů musí zajistit ochranu životního prostředí po celou dobu provozu skládky i po jeho ukončení a podmínky pro rekultivaci skládky a následné využití skládkového prostoru v souladu se schválenou územně plánovací dokumentací.²⁷⁾

(3) Odpady lze ukládat pouze na skládky, které svým technickým provedením splňují požadavky pro ukládání těchto odpadů. Rozhodujícím hlediskem pro ukládání odpadů na

sklárky je jejich složení, mísitelnost, nebezpečné vlastnosti a obsah škodlivých látek ve vodném výluhu.

- (4) Na sklárky je zakázáno ukládat odpady stanovené prováděcím právním předpisem, odpady, které mohou mít při jejich smíšení negativní vliv na životní prostředí, a neupravené odpady, s výjimkou odpadů stanovených prováděcím právním předpisem, a odpadů, u nichž ani úpravou nelze dosáhnout snížení jejich objemu nebo snížení nebo odstranění jejich nebezpečných vlastností.
- (5) Ministerstvo stanoví vyhláškou
 - a) seznam odpadů, které je zakázáno ukládat na sklárku, případně které lze ukládat na sklárku pouze za určitých podmínek,
 - b) technické požadavky na sklárky a podmínky jejich provozu,
 - c) způsob hodnocení odpadů podle vyluhovatelnosti a mísitelnosti.

Zvláštní ustanovení pro spalování odpadů

- (1) Odpady lze spalovat, jen jsou-li splněny podmínky stanovené právními předpisy o ochraně ovzduší²⁸⁾ a o hospodaření energií.²⁹⁾
- (2) Technické požadavky pro nakládání s odpady vzniklými při spalování nebezpečného odpadu ve spalovnách stanoví ministerstvo vyhláškou.
- (3) Za energetické využití odpadů se spalování odpadů považuje pouze tehdy, jestliže
 - a) použitý odpad nepotřebuje po vlastním zapálení ke spalování podpůrné palivo a vznikající teplo se použije pro potřebu vlastní nebo dalších osob, nebo
 - b) odpad se použije jako palivo nebo jako přídatné palivo v zařízeních na výrobu energie nebo materiálů za podmínek stanovených právními předpisy o ochraně ovzduší.
- (4) Spalovny odpadů, u nichž nejsou splněny podmínky spalování uvedené v odstavci 1, jsou zařízeními k odstraňování odpadů.