

CHOVÁNÍ NANOKOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ NA BÁZI PVC V ANAEROBNÍM PROSTŘEDÍ

Bc. Lucie Čalová

Diplomová práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Chtěla bych velmi poděkovat vedoucí své diplomové práce Ing. Marii Dvořáčkové, PhDr. za její odborné vedení, cenné rady a podnětné připomínky, které mi poskytla v průběhu celé diplomové práce.

Můj velký dík také patří Ing. Josefu Hrnčířkovi, CSc., Ing. Markétě Julinové, PhDr. a spolupracovnici Bc. Simoně Honsové za všestrannou pomoc.

Poděkování patří také mým rodičům za jejich morální a finanční podporu během celého studia.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně dne 26.5.2006

.....
podpis diplomanta

ABSTRAKT

Abstrakt česky

Chování nanokompozitních materiálů na bázi měkčeného PVC bylo sledováno v anaerobním prostředí. Jako nanoplňiva byly použity jíly Cloisite 20A, Cloisite 30B, Cloisite Na⁺. Biostabilita byla sledována na základě produkce methanu a oxidu uhličitého metodou plynové chromatografie. Cílem mé diplomové práce bylo zkoumat biostabilitu fólií na bázi PVC/jíl a změkčovadel - dioktylfthalátu a dioktyladipátu. Výsledky ukázaly, že dioktylfthalát se rozkládá velmi málo a dioktyladipát se nerozkládá vůbec. PVC folie obsahující 24,2 % změkčovadla DOP se rozložily během 76 dní z 3-4%. PVC folie obsahující 10% nanoplňiva Cloisite 30B a 24,2 % DOP se rozložily cca ze 7% . PVC fólie obsahující 10% nanoplňiva Cloisite Na⁺ a se rozložila cca z 5%.

Klíčová slova: PVC/jíl, dioktylfthalát, dioktyladipát, Cloisite, nanokompozity

ABSTRACT

Abstrakt ve světovém jazyce (v angličtině)

Stability of the nanocomposite materials – foils PVC/clay was being studied in an anaerobic environment. As nanofillers were used clays Cloisite Na⁺, Cloisite 20A, and Cloisite 30B. The biostability was aimed on determination of production of methane and carbon dioxide by analysing with gas chromatography (Hewlett-Packard model 5890 II with TCD detector). The aim of my diploma was investigated biostability of foils PVC/clay, dioctylphthalate and dioctyladipate. The results showed that dioctylphthalate was very little degradable and dioctyladipate was not degraded. PVC foils without clay were degraded with more than 3-4% removed in 76 days. PVC foils with 10% nanofiller Cloisite 30B were also degraded with 7% removed in 76 days. And finally PVC foils with 10% nanofiller Cloisite Na⁺ were also degraded with 5% removed in 76 days.

Keywords: PVC/clay, di-octyl-phthalate, di-octyl adipate, Cloisite, nanocomposites

OBSAH	Strana
ÚVOD.....	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 ANAEROBNÍ ROZKLAD.....	10
1.1 Popis průběhu anaerobního rozkladu	10
1.2 Mikroorganismy anaerobního rozkladu.....	11
1.3 Faktory ovlivňující rozklad mikroorganismy	12
2 CHARAKTERISTIKA NANOKOMPOZITŮ NA BÁZI PVC/JÍL	14
2.1 Nanokompozity.....	14
2.2 Polyvinylchlorid (PVC).....	15
2.2.1 Vlastnosti PVC.....	16
2.2.2 Použití PVC.....	16
2.2.3 Biostabilita měkčeného PVC.....	17
2.3 Nanoplňiva na bázi jílu.....	17
2.4 Cloisite®.....	19
2.5 Ftaláty.....	21
2.5.1 Chemická struktura.....	21
2.5.2 Molekulová hmotnost.....	21
2.5.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti ftalátů.....	22
2.5.4 Ftaláty a jejich průmyslové využití.....	22
2.5.5 Biodegradace ftalátů.....	23
2.5.6 Dioktylftalát (DOP).....	26
2.6 Dioktyladipát (DOA).....	29
II CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	30
III EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
4 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ROZTOKY.....	33
4.1 Chemikálie	33
4.2 Minerální médium.....	34
4.3 Biologický materiál.....	34
4.4 Testované vzorky.....	35

5	PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ.....	36
6	METODY STANOVENÍ.....	36
	6.1 Stanovení anaerobního rozkladu.....	36
	6.1.1 Podmínky při sledování anaerobního rozkladu pomocí GC...37	
	6.2 Stanovení sušiny.....	37
	6.3 Stanovení organického uhlíku.....	37
	6.4 Měření pH.....	38
7	ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKU.....	39
	7.1 Bilance CH₄ a CO₂ při sledování anaerobních rozkladů v lahvích metodou odběru vzorků plynné fáze a jejich analýzou C-C.....	39
IV	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	48
	ZÁVĚR.....	88
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	90
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	93
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	94
	SEZNAM TABULEK.....	96

ÚVOD

Vědci varují: „Pozor na linolea z PVC, pozor na hračky z PVC, pozor na používání PVC v medicíně....“ Tak s těmito nadpisy jsem se velmi často setkávala při sbírání informací k mé diplomové práci. Byla jsem celkem překvapena, kolik studií bylo napsáno k problematice materiálů z PVC a jejich škodlivých účincích na lidský organismus.

Pokud se podíváme na materiály z PVC z hlediska stability, tak všichni dobře víme, že se jedná o materiály velmi rezistentní. Co tedy s nimi až je nebudeme potřebovat? Odložit je na skládku odpadů, kde budou přetrvávat několik desetiletí? Nebo je spalovat a ničit si tím naše zdraví a životní prostředí? Jediná vhodná alternativa, která mě napadá, je pokusit se tyto materiály alespoň částečně rozložit. Řada vědců se již snaží najít vhodný způsob ke snížení odolnosti těchto materiálů a jejich následné biodegradaci. Většinou používají postupy využívající cestu aerobní biodegradace. I když podle mého názoru nelze zanedbat skutečnost, že anaerobní postupy zpracování vhodných substrátů v optimálním provozním uspořádání budou možná v blízké budoucnosti konkurovat aerobním procesům, případně je výhodně doplňovat.

Myslím si a určitě se mnou budete souhlasit, že je dobře, že stále ještě existují lidé, které tato problematika zajímá a snaží se jí úspěšně či méně úspěšně řešit. Bez nich bychom se asi časem „udusili“ dioxiny ze spaloven, otrávilí „ftalátovými“ rybami a zamořili si prostředí odpadem z PVC.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 Anaerobní rozklad

Anaerobní rozklad je soubor dílčích, na sebe navazujících biologických procesů, na kterých se podílí několik základních skupin specifických mikroorganismů. Rozklad organických látek až na konečné produkty (methan a oxid uhličitý) vyžaduje jejich koordinovanou metabolickou součinnost. Produkt jedné mikrobiální skupiny se stává ihned substrátem pro mikroorganismy skupiny druhé. Pokud narušíme chod skupiny jedné, naruší se celý sled po sobě jdoucích rozkladu a tím i účinnost procesu. Proces anaerobního odbourávání se uplatňuje v čistících zařízeních stále ve větší míře. Důvodem toho je ekonomická, prostorová a energetická nenáročnost, nižší produkce biomasy a malé nároky na živiny. Nevýhodou tohoto procesu je jeho malá reakční rychlost. Tu lze ovlivnit například zvýšením teploty procesu nebo mícháním směsí anaerobního kalu a substrátu (odpadu) [1].

1.1 Průběh anaerobního rozkladu

Anaerobní rozklad jak již bylo výše popsáno je souborem dílčích pochodů na sebe vzájemně navazujících, za které jsou zodpovědné určité skupiny mikroorganismů. Celkový průběh lze rozdělit do následujících čtyř skupin :

1.Fáze - hydrolyza: Jsou rozkládány makromolekulární rozpuštěné i nerozpuštěné látky (polysacharidy, lipidy, proteiny) na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů, produkovaných hlavně fermentačními bakteriemi. Vznikající nízkomolekulární látky jsou již obvykle schopné transportu do buňky.

2.Fáze - acidogenese: Stádium, kde jsou hydrolyzované produkty dále rozkládány na jednodušší organické látky (kyseliny, alkoholy, oxid uhličitý, vodík). Jejich fermentací se tvoří celá rada redukovaných produktů, které jsou závislé na charakteru počátečního substrátu a podmínkách prostředí. Při velmi nízkém parciálním tlaku vodíku jsou produkovány hlavně kyselina octová, H_2 , a CO_2 , při vyšší koncentraci vodíku v systému jsou tvořeny organické kyseliny vyšší než octová, dále mléčná kyselina, etanol apod.

3.Fáze – acetogeneze: Probíhá oxidace vyšších produktů acidogenese na H_2 , CO_2 a kyselinu octovou.

4.Fáze -methanogeneze: Je posledním stádiem degradace. Metanogenní mikroorganismy rozkládají své specifické substráty, což jsou některé jednoduhlíkaté látky (metanol, kyselina mravenčí, metylaminy, CO_2 , CO , H_2), z víceuhlíkatých pouze kyselina octová. Produkty rozkladu jsou metan a oxid uhličitý. Substráty vhodné pro metanogenní mikroorganismy mohou v tomto stádiu konkurenčně zpracovávat také denitrifikační a sulfátredukující bakterie, pokud jsou přítomny jejich konečné elektronové akceptory [1].

1.2 Mikroorganismy anaerobního rozkladu

a.) Hydrolytické a fermentační mikroorganismy

Jsou nejrychleji rostoucí a nejodolnější mikroorganismy. Tato skupina bakterií je zodpovědná za první dva kroky anaerobního rozkladu, hydrolyzu a acidogenesi. Převažující druhy v mikrobiálním osídlení anaerobních reaktorů patří do čeledě Streptococcaceae, Enterobacteriaceae a do rodů Bacteroides, Clostridium, Butyrivibrio, Eubacterium, Bifidobacterium a Lactobacillus. Při nízkém parciálním tlaku jsou hlavními produkty kyselina octová, H_2 , CO_2 , při vyšším se tvoří organické kyseliny vyšší než octová, mléčná kyselina, ethanol apod [1].

b.) Acetogenní mikroorganismy

Jsou mikroorganismy produkující vodík (syntrofní acetogeny) jsou silně závislé na jeho přítomnosti v prostředí, protože je pro ně konečným produktem. Vyšší koncentrace vodíku v systému posouvá rovnováhu jejich biochemické reakce opačným směrem a inhibuje jejich růst a metabolismus redukcí vnitrobuněčných elektronových přenašečů. Často se vyskytující acetogenní bakterie, rozkládající kyselinu propionovou na octovou, CO_2 a H_2 , je Syntrophobacter wollii. Další reprezentant této skupiny je Syntrophomonas wolfei, který je schopen β -oxidovat mastné kyseliny se sudým počtem uhlíků na octovou kyselinu a H_2 ve společenství s metanogeny.

c.) Homoacetogenní mikroorganismy

Mohou růst na víceuhlíkatých i jednoduhlíkatých substrátech a disponují metabolismem s vysokou termodynamickou účinností, protože netvoří vodík. Naopak některé druhy při růstu na oxidu uhličitým vodík spotřebovávají a podílejí se tak vedle metanogenů na celkovém udržování nízkého parciálního tlaku vodíku v systému. V městských anaerobně stabilizovaných kalcích byly

nejčastěji izolovány a identifikovány dva druhy homoacetogenních bakterií – *Clostridium thermoaceticum* a *Acetobacterium woodi* [1].

d.) Sulfátredukující a denitrifikační mikroorganismy

Tyto dvě skupiny mají v anaerobním mikrobiálním systému velký význam. Obě skupiny jsou schopny růst na víceuhlíkatých substrátech a s využitím síranů nebo dusičnanů jako akceptorů elektronů tvořit octovou kyselinu, vodík, sulfan a amoniak, tedy podporovat metanogenesi tvorbou metanogenních substrátů. V anaerobních reaktorech se nejčastěji vyskytují organismy rodu *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* a *Desulfobulbus* [1].

e.) Metanogenní mikroorganismy

Jsou nejdůležitější metabolickou skupinou procesu metanizace. Zakončují metabolický řetězec anaerobního rozkladu organických látek převedením konečných produktů obsahující ulíčko plynné fáze [1].

1.3 Faktory ovlivňující rozklad mikroorganismy

I.) Vliv Teploty

Rychlost růstu mikroorganismů je ovlivňována mnoha faktory, z nichž nejdůležitější je teplota. Teplota ovlivňuje rychlosti všech reakcí probíhajících uvnitř i vně mikroorganismů. S rostoucí teplotou roste rychlost všech probíhajících reakčních procesů. Se změnou teploty se též mění zastoupení jednotlivých druhů bakterií, což může porušit rovnováhu systému. Mikrobiální tvorba methanu probíhá v širokém rozmezí teplot a to od 4 až po 65 °C. Většina aerobních reaktorů pro sterilizaci kalu i pro čištění odpadních vod pracuje v mezofilní oblasti, tedy kolem teplot 30 – 45 °C, popřípadě v termofilní oblasti kolem teplot 45 – 60 °C. Nad touto teplotou již dochází k postupné denaturaci mikroorganismu. Při methanizaci v termofilní oblasti dosahuje reakce vyššího stupně rozkladu i rychlosti [2].

II.) Vliv pH

Optimální hodnota pro růst methanogenních mikroorganismu je v neutrální oblasti, tedy v rozmezí 6,5 – 7,5. Mimo tento interval je biodegradabilita značně inhibována. Nejčastější příčinou výkyvu pH je tvorba nižších mastných kyselin acidogenními mikroorganismy. Proto je

třeba podle množství a složení mastných kyselin v mediu udržovat dostatečnou neutralizační kapacitu, aby nedošlo k zastavení metanogenese. Pro udržení stabilního provozu je třeba udržovat koncentraci mastných kyselin na nízké úrovni [1].

III.) Vliv složení substrátu

Pro správný průběh anaerobního rozkladu je důležité, aby substrát (odpadní voda, kal) měl vyvážený poměr organického uhlíku a makro- a mikronutrientů. Z bilance produkce biomasy se udává poměr CHSK:N:P v rozmezí 300:6,7:1 do 500:6,7:1. Často se doporučuje jako dostačující poměr C:N:P = 100:10:0,2. Tento poměr je oproti aerobnímu prostředí, kde jsou poměry C : N : P = 100 : 10 : 1, hodně ochuzen o nutriční prvky a proto je anaerobní systém pomalejší, než systém aerobní [1].

IV.) Vliv inhibujících a toxických látek

Je celkem zřejmé, že na striktně anaerobní bakterie nejvíce toxicky působí kyslík, dále z anorganických sloučenin jsou to sulfidy, kyanidy, siřičitany a soli následujících těžkých kovů: chrom, kadmium, olovo, měď. Zinek a nikl nemají vliv na snížení produkce nižších mastných kyselin, ani jsou-li přítomny ve větší míře. Z organických sloučenin jsou to především saponáty, fenoly, pesticidy a rozpouštědla [1].

V.) Nutrienty

Hlavními nutričními prvky jsou je třeba mikroorganismům dodat i Na, K, Ca, Mg, Fe a stopová množství Mn, Ni, Zn.

2 Charakteristika nanokompozitních materiálů na bázi měkčeného PVC/jíl

2.1 Nanokompozity

Nanokompozity jsou materiály, kde alespoň jeden rozměr plniva je v nanometrech. Většinou se jedná o dvousložkové systémy. V případě polymer/jíl nanokompozitů tvoří dvě základní složky systému vrstevnaté plnivo, jíl, a polymerní matrice.

V závislosti na podmínkách přípravy a na složkách, které obsahují, vznikají tři typy kompozitů:

- 1) První typ je tradiční *mikrokompozit*.
- 2) U druhého typu se jedná o *interkalovou strukturu nanokompozitu*. Natažené polymerní řetězce jsou vmezeřeny mezi vrstvy plniva. Tyto struktury jsou výjimečné svou uspořádanou strukturou pravidelně se střídajících polymerních a anorganických vrstev.
- 3) Třetí případ je *exfoliovaný (delaminovaný) nanokompozit*. Silikátové vrstvy tvoří tenké destičky a jsou rovnoměrně dispergovány v polymerní matici [2]

Nanokompozity patří v poslední době k velmi populárním materiálům v polymerní technologii. Mezi jejich přednosti patří příznivý poměr hmotnosti a ceny, zlepšení mechanických vlastností, jako např. zvýšení pevnosti, tuhosti a tvrdosti, odolnost proti hoření (zabraňují vzplanutí, při hoření neodkapávají), tepelná stabilita, tenkostěnnost apod.

Zajímavé je zvýšení bariérových vlastností bez ztráty průhlednosti materiálu. Těchto vlastností je dosaženo díky co nejdokonalejšímu rozvrstvení a homogenizování extrémně tenkých šupinek nanoplňiva v polymeru. Touto tzv. exfoliací plniva vznikne v polymerní matici mnohonásobná překážka podobající se labyrintu. Ta znesnadňuje přímou difúzi plynů nebo vodních par v polymeru [3]

Použití nanokompozitů:

- obaly
- automobilový a letecký průmysl (vnitřní vybavení),
- kliky u dveří, přenosná elektronika – mobily, sluchátka, pagery,
- motorové kryty, sací potrubí,
- rotor, lopatka pro vysavač, tělo sekačky na trávu [4]

2.2 Polyvinylchlorid (PVC)

Polyvinylchlorid je jedním z nejdůležitějších termoplastů. Má řadu výhodných vlastností a relativně nízkou cenu. Monomerní vinylchlorid je plyn o bodu varu $-13,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jeho struktura je mírně rozvětvená, amorfní s malým podílem krystalinity (3 až 10 %). Protože ale vyvolává rakovinu jater a ledvin, je při výrobě a zpracování pečlivě kontrolována jeho maximální přípustná koncentrace [5,6].



Obr.1 Chemická struktura PVC

2.2.1 Vlastnosti PVC

PVC se řadí mezi termoplasty. Struktura PVC je mírně větvená. Jedná se o amorfní polymer s nízkým podílem krystalinity (3 až 10 %). Teplota skelného přechodu PVC se pohybuje kolem $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z tohoto důvodu je možné výrobky z neměkčeného PVC používat krátkodobě do teploty $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. PVC měkne kolem $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dalším zahříváním nad $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se zvolna začíná rozkládat za odštěpování chlorovodíku [5,6]. PVC se rozpouští např. v tetrahydrofuranu, cyklohexanonu nebo chlorbenzenu.

Neměkčený PVC má vlastnosti, jejichž kombinace není u jiných plastů obecně dosažitelná, tj:

- vynikající odolnost vůči vodě, kyselinám, alkáliím i organickým chemikáliím;
- nízká permeabilita vodní páry, kyslíku a mnohých těkavých organických sloučenin;
- vysoká tvrdost, odolnost proti oděru a mechanická pevnost;
- dobré elektroizolační vlastnosti;
- vysoký lesk a čírost;
- samozhášivost danou obsahem chloru (přibližně 55,5 %) [5].

Ačkoliv PVC v současnosti zaujímá přední místo ve světové produkci plastů, je to ve srovnání např. s PE, PP nebo PS hůře zpracovatelný termoplast. Je to dáno jak jeho nízkou tepelnou stabilitou, tak také nevýhodnými tokovými vlastnostmi termoplastické taveniny. To má za následek nutnost použití různých přísad při zpracování PVC, jako jsou např. maziva, změkčovadla a stabilizátory.

Rozlišujeme 4 základní typy PVC:

- Tvrdé PVC tzv. Novodur
- Měkčené PVC tzv. Novoplast
- Houževnaté PVC
- Lehčené PVC [5]

2.2.2 Použití polyvinylchloridu

Tvrdý PVC se používá na výrobu vodovodních trubek, profilů ve stavebnictví, např. okenních či dveřních profilů, v nábytkářství, dále jako fólie a desky k obkládání fasád domů. Lze také z tPVC vyrábět duté výrobky, např. láhve na kosmetiku a čisticí prostředky.

Měkký PVC se zpracovává na fólie a desky, tj. např. ubrusy, pleny. Jedním z důležitých použití mPVC je jeho využití jako izolace elektrických vodičů. Válcováním se pak zpracovává na podlahoviny. Rovněž koženky na sedadlech automobilů či tapety jsou vyráběny z mPVC. Pro dosažení přesnějších a složitějších tvarů lze použít technologii vstřikování. Touto technologií se vyrábí např. hračky [7].

Houževnatý PVC je vhodný na výrobu lahví z PVC vyfukováním. Nevýhodou je nepoužitelnost materiálu na povětrnosti, a to díky obsahu dvojných vazeb [5]. Pro použití na

povětrnosti jsou vhodné produkty získané přidávkem 10 až 20 % chlorovaného polyethylenu s obsahem 40 až 48 % Cl, 5 až 10 % kopolymeru EVA s obsahem zhruba 37 % vinylacetátu nebo elastomerních akrylátů, které však nejsou transparentní. Tyto houževnaté, vůči povětrnosti odolné typy PVC se používají na výrobu okenních rámců, okapových žlabů či trubek nebo na obkládání stěn budov jako fasáda. Příkladem takového produktu je např. Hostalit [5, 6].

Profily z lehčeného tvrdého PVC se používají ve stavebnictví a nábytkářství. Lehčený měkký PVC slouží k těsnění či obkládání. V případě lehčeného PVC se trubky a profily vyrábějí vytlačováním, jiné výrobky vstřikováním.

2.2.3 Biostabilita měkčeného PVC

Schopnost biologické rozložitelnosti měkčeného PVC je zapříčiněna působením změkčovadel (DOA –ester kyseliny adipové, DOP-ester kyseliny ftalové). Doposud nebylo publikováno mnoho prací, zabývajících se stabilitou měkčeného PVC v anaerobním prostředí. Proto uvádím jen na ukázkou práce týkající se aerobních pokusů.

Mersiovsky a spol. zkoumali chování výrobků z měkčeného PVC. Hlavním úkolem jejich výzkumu bylo zmapovat úbytek změkčovadel a degradaci PVC polymeru. Experiment probíhal v laboratorním půdním reaktoru. Bylo zjištěno, že úbytky DOP a BBP (benzylbutyl ftalát) ze vzorků byly velmi malé. U vzorků také nebyl zjištěn úbytek DIDP (di-iso-decylftalát) [8].

Skupina vědců pod vedením Yabannavar a Bartha zkoumali degradaci obalů v půdním prostředí po dobu 3 měsíců. Obaly byly z měkčeného PVC. Po 3 měsících zjistili, 27,3% uhlíku bylo přeměněno na CO₂ [9].

2.3 Nanoplňiva na bázi jílu

Aktuálním trendem v materiálovém výzkumu jsou polymerní nanokompozity s jílovými minerály. Kompozitní materiál je složen z více složek, které se navzájem doplňují a společně vytvářejí fyzikální vlastnosti výsledného produktu.

Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z jílových částic, které jsou interkalovány polymerními řetězci a obaleny a stmeleny polymerní maticí. Interkalace v těchto případech dosahuje vysokého stupně, tudíž natolik vzdaluje silikátové vrstvy hostitelské struktury, že nelze mluvit o pravidelné vrstevnaté struktuře, v níž se střídají organické vrstvy interkalantu se silikátovými vrstvami. Výsledný nanokompozit je složen z úplně rozorientovaných silikátových vrstev plovoucích v polymerní maticí. Cílem je dosáhnout co nejlepších mechanických vlastností (pevnosti, tvrdosti, pružnosti a tepelné stability). Perspektivní jsou plastové konstrukční materiály, které budou mít vyšší pevnost, tvrdost, tvarovou stálost, větší tepelnou stabilitu a menší hořlavost [10].

Vícevrstvé jílové minerály jsou v posledním desetiletí v ohnisku zájmu chemiků s ohledem na jejich jedinečné vlastnosti a schopnosti tvořit hybridní minerálně (anorganické) – organické struktury. Vzhledem k velikosti částic u dobře dispergovatelných jíllů, která se pohybuje v oblasti nanometrů, je tento zájem pochopitelný.

Během posledních let stalo velkým “boomem“ využívání nanokompozitů např. na bázi polymer – organicky modifikovaný jíll. Výchozí surovinou pro přípravu těchto jíllů je přírodní zeolit Montmorillonit (MMT). Montmorillonit je plastický aluminosilikát ze skupiny smektitů a dle své struktury je řazen mezi tzv. 2:1 jíly (třívrstvá struktura). Minerál se skládá ze dvou vrstev tetraedry SiO_4 (T) a jedné vrstvy oktaedru $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (O) v sendvičovém uspořádání TOT. Toto seskupení se u minerálu periodicky opakuje, přičemž mezi opakujícími se trojvrstvy je mezivrstevní prostor (interlayer area) vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Kationty se v mezivrstvě vyskytují proto, že vzhledem k nedokonalosti tetraedrické a oktaedrické krystalové mřížky, respektive náhrady Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedrech a Fe^{2+} , Mg^{2+} , ... za Al^{3+} v oktaedrech kompenzují vzniklou disbalanci náboje v mřížce. Mezivrstva je z hlediska obecných i speciálních přeměn montmorillonitu (bentonitů) velmi zajímavá, a tak jak „prostorem“ pro cílené umístění anorganických i organických struktur, tak i možností své expanze i smršťování. Velkou roli zde hraje i přítomná voda a vodíkové vazby.

U montmorillonitu jsou využitelné následující vlastnosti :

- ❖ Jemnost částic (<2 mikrony, přičemž většina částic má rozměry 200 –500 nm)
- ❖ Struktura „balíčku karet“ (využitelnost v hybridních systémech polymer-M)
- ❖ Iontovýmienná schopnost (v mezivrstvách výměna kationtů vč. organických)

- ❖ Vysoký povrchový náboj M
- ❖ Aktivní místa na povrchu M (OH-skupiny na Si, Al)
- ❖ Kyselost ve smyslu Lewisovy/Broenstedtovy teorie [11]

Typické komerční nanoplnivo je organicky modifikovaný montmorillonit (MMT) s obchodním názvem Cloisite®.

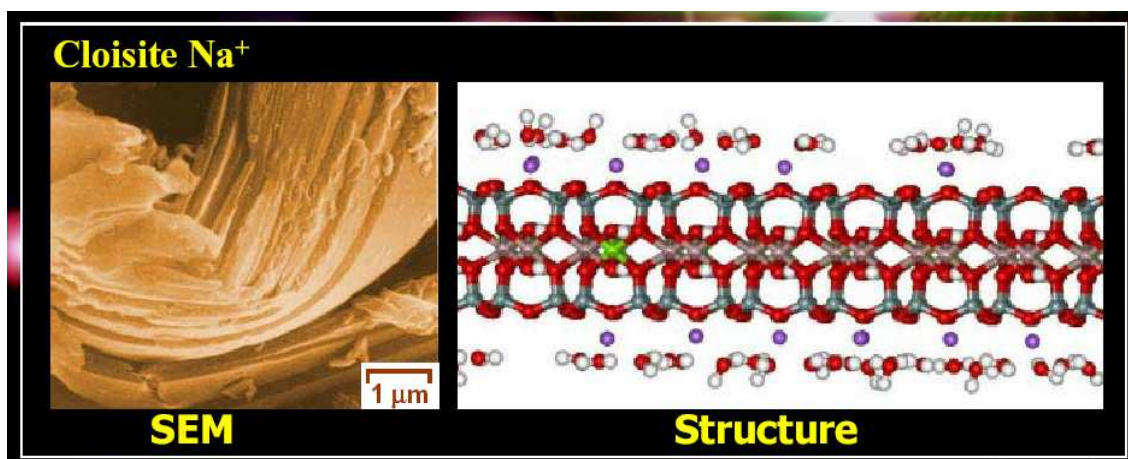
2.4 Cloisite®

Organickými modifikátory jsou kvarterní amoniové soli. Tyto soli jsou iontově vyměněny za sodík, který slouží v MMT jako vnější kompezátor nábojové nerovnováhy. Podle druhu organického modifikátoru je nabízeno několik typů modifikovaných jílu:

Cloisite® Na⁺, Cloisite® 10A, Cloisite® 15A, Cloisite® 20A, Cloisite® 25A, Cloisite® 30B, Cloisite® 93A. Pro mou práci byly testovány jíly Cloisite® Na⁺, Cloisite® 20A, Cloisite® 30B.

Cloisite® Na⁺

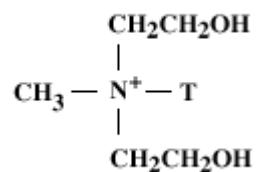
Je to přírodní montmorillonit, který se používá se jako přídavek do plastů za účelem zdokonalení jejich fyzikálních vlastností (např. ke ztužování) [12].



Obr. 2 Struktura Cloisite® Na⁺ [12]

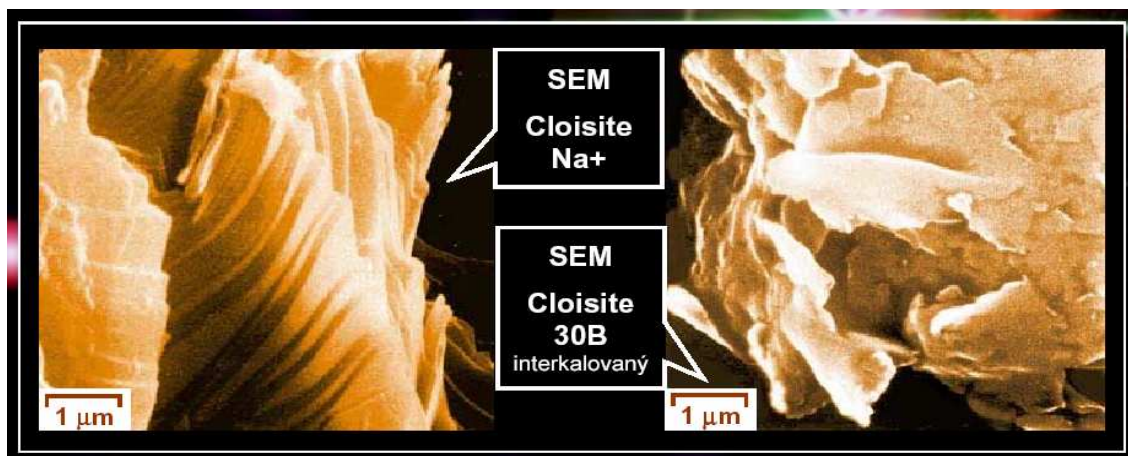
Cloisite® 30B

Je to modifikovaný typ MMT. Modifikátorem je metyl „tallow“ bis-2-hydroxyethyl kvarterní chlorid amonný (MT2EtOH)



Obr. 3 Chemická struktura Cloisite 30B

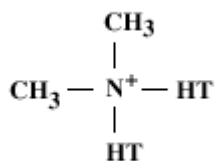
kde T je „Tallow“ (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14); Anion – Chlorid [13]



Obr. 4 Struktura Cloisite® 30B a Cloisite® Na+ [12]

Cloisite® 20A

Cloisite® 20A je modifikovaný typ MMT. Jako organický modifikátor je použit dimethyl dihydrogen „tallow“ kvarterní chlorid amonný (2M2HT)



Obr. 5 Chemická struktura Cloisite 20A

kde HT je „Tallow“ označující alifatický uhlovodík se zastoupením řetězců (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14); Anion – Chlorid [14].

2.5 Ftaláty

2.5.1 Chemická struktura ftalátů :

Základ chemické struktury ftalátů neboli PAE (phthalic acid esters) tvoří kyselina ftalová se sumárním vzorcem $C_6H_4(COOH)_2$. Ftaláty vznikají esterifikační reakcí mezi anhydridem kyseliny ftalové a alkoholy, které jsou vázány esterovou vazbou na dvě karboxylové skupiny kyseliny. Ftaláty jsou tedy 1,2-benzendikarboxylové kyseliny s postranním řetězcem esterů, který zahrnuje uhlíkatý řetězec o délce C1 až C13.

2.5.2 Molekulová hmotnost ftalátů

A. Ftaláty s nízkou molekulovou hmotností

Ftaláty s nízkou molekulovou hmotností vznikají reakcí kyseliny ftalové s alkoholy obsahujícími méně než tři atomy uhlíku ve své molekule. Jde tedy o dimetyl a dietylfthalát. Jsou běžně užívány jako solventy v celulózních acetátových polymerech. Mají vyšší rozpustnost ve vodě a také vyšší toxický potenciál než ostatní ftaláty. Nicméně, jejich toxicita pro savce je nižší než u středně hmotných ftalátů.

B. Ftaláty se střední molekulovou hmotností

Tato kategorie zahrnuje ftaláty obsahující více než 10% čtyř až šestiuhlíkatých molekul, tuto podmínku splňuje dihexyl-, diheptyl-, diisoheptyl-, diisooctyl-, heptylnonyl- a heptylundecylftalát. Tuto skupiny lze různě využít, od solventů (společně s dibutylftalátem) až k měkčidlům PVC (společně s dietyldihexylftalátem). Fyzikálně-chemické vlastnosti jsou na pomezí mezi zbývajících kategoriemi. Co ale výrazně odlišuje tuto kategorii od ostatních, je její vysoká toxicita pro savce a částečně i vliv na reprodukci a vývoj.

C. Ftaláty s vysokou molekulovou hmotností

Ftaláty s vysokou molekulovou hmotností jsou vytvářeny reakcí kyseliny ftalové s alkoholy s uhlíkatým řetězcem delším než C7 anebo s alkoholy majícími kruhovou strukturu. Tyto ftaláty se používají hlavně jako měkčidla plastů. Jsou vysoce nerozpustné ve vodě a mají nízký tlak páry. Tyto vlastnosti způsobují jejich nízký efekt na biologické struktury. Výjimku tvoří diisononylftalát, u kterého byla dokázána hepatokarcinogenita pro hlodavce, tzn. působení mechanismem peroxisomální proliferace.

2.5.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti ftalátů :

Znalost fyzikálních a fyzikálně-chemických vlastností ftalátů je nezbytná pro pochopení jejich chování a osudu v životním prostředí. Běžné, komerčně vyráběné ftaláty jsou olejovité kapaliny nažloutlé barvy. Většina z nich má bod tání nižší než $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bod varu ftalátů se pohybuje mezi $230\text{ až }486\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nízký bod tání a vysoký bod varu jsou výhodné pro plastifikátory hmoty a speciální nosiče používané za vysokého tepla. Rozpustnost ve vodě je extrémně důležitá vlastnost, která ovlivňuje biodegradační a bioakumulační potenciál, toxicitu pro organismy žijící ve vodním prostředí i environmentální distribuci látky [15].

2.5.4 Ftaláty a jejich průmyslové využití

Ftaláty jsou výjimečné svými vlastnostmi, umožňují prodloužení materiálu o 200 až 450% a rigidní výrobky z nich syntetizované vydrží zatížení 10 až 25 Mpa. V civilizované společnosti nacházejí uplatnění v téměř všech odvětvích, např:

- Modifikátory na zvýšení tuhosti PVC
- Kosmetický průmysl : laky na nehty, parfémy, vlasové spreje, tělová mléka...
- Stavebnictví : podlahy, dlažby, střechy, panely, koberce, kabely, linolea...
- Automobilový průmysl : sedadla, potahy, vinylové vnitřní vybavení, baterie...
- Oblečení : pláštěnky, umělá kůže, boty, nepromokavé látky, rukavice...
- Adheziva, antistatika, barviva, stabilizátory...
- Součástky do počítačů, notebooků a dalších přístrojů
- Přípravky na potlačení hoření
- Potravinářský průmysl : pásové dopravníky, obaly potravin, filtry vzduchu, ...

- Hračkářský průmysl
- Medicínské pomůcky: speciální lékařské a zubní výrobky z PVC (tuby, kryty, kontejnery, plastová prostěradla), krevní produkty (krevní taška, intravenózní trubička, infuze), speciální pomůcky na krmení pacientů (nasogastrické sondy, sondy pro novorozence), vybavení na podporu dýchání (respirátory, masky, trubice endotracheální, tracheostomické, nosní kanyly, ventilátory, resuscitátory), vybavení pro okysličování a hemodialýzu orgánů, katetry (žilní, osteotomické), vnitřní vybavení nemocnic (stěny, podlahy, přístroje, matrace), kontaktní pomůcky (rukavice, identifikační náramky, ortodontická rovnátka) [15].

2.5.5 Biodegradace ftalátů

Biodegradace je rozhodující proces ovlivňující environmentální osud ftalátů. V posledních desetiletích byl zaveden intenzivní výzkum této problematiky. Ukázalo se, že ftaláty a vznikající intermediáty jsou degradovány různými bakteriálními kmeny v půdě, říční a mořské vodě, sedimentech a vodních nádržích. Zástupci mikroorganismů z obou aerobních a některých anaerobních prostředí zahrnují G+ a G- bakterie a aktinomycety. Ačkoliv existují ojedinělé mikroorganismy schopné mineralizovat ftaláty, zdá se, že ve většině případů jsou estery kyseliny ftalové degradovány smíšenými mikrobiálními populacemi, typicky přítomnými v prostředí.

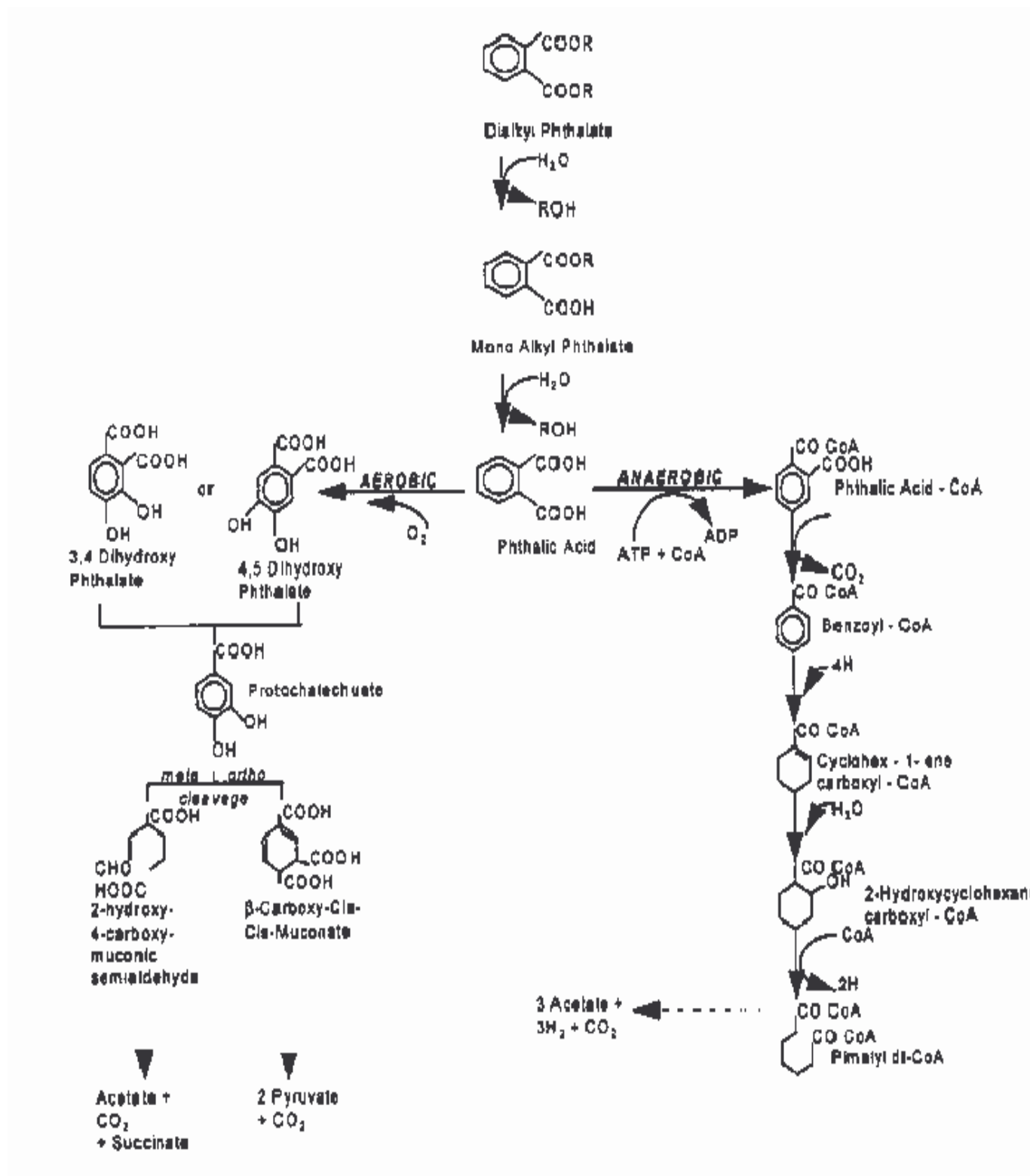
Výsledky laboratorních testů a studií v různých zařízeních vedou k závěru, že ftaláty jsou skoro kompletně biodegradovatelné. Studie naznačují, že primární degradace u ftalátů s nižší molekulovou hmotností (DMP, DEP, DBP, BBP) probíhá rychle, typicky překračuje 90% degradačního procesu za méně než týden i při užití neadaptovaného laboratorního inokula. Většina vyšších ftalátů vykazuje vzestup 90% degradace do 12 dnů při užití aklimatizovaného inokula. Pomalejší průběh procesu byl pozorován u neaklimatizovaného systému. Jako v obvyklém biologickém procesu se i tento sled reakcí zpomaluje s klesající teplotou, úroveň biodegradace se výrazně snižuje při teplotě okolo 5 °C.

Bylo demonstrováno, že ftaláty jsou také za anaerobních podmínek rozložitelné. Závislost degradace na teplotě v prostředích bez přístupu kyslíku je více zjevná než v aerobních podmínkách. Bylo zjištěno, že metabolická cesta degradace ftalátů za aerobních i anaerobních podmínek začíná hydrolýzou esterů a vytvořením monoesteru a odpovídajícího alkoholu. Za

přístupu kyslíku probíhá dále enzymatická degradace monoesterů na ftalickou kyselinu a z ní vzniká buď 3,5- nebo 4,5-dihydroxyftalát a následně protokatechuát.

Rozštěpení aromatického kruhu protokatechuátu probíhá dvěma cestami : ortho- nebo metaštěpením. Rozštěpením v poloze ortho vzniká formace pyruvátu a oxalacetátu, meta štěpením vzniká β -ketoadipát, z kterého později vzniká acetylCoA a sukcinát. Ačkoliv je o anaerobním způsobu biodegradace méně známo, je patrné, že monoester je degradován na ftalickou kyselinu a později stejným způsobem degradace vzniká benzoát ...až pimalyl di-CoA a acetát.

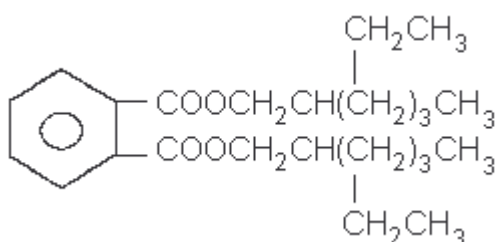
Standardizované testy aerobní biodegradace s odpadním kalem ukazují, že ultimativní degradace ftalátů z více než 50% je realizována do 28 dní. Navzdory jejich prokázané rozložitelnosti jsou ftaláty rozšířené v řekách a mořích, i když ve velmi nízkých koncentracích. Tato skutečnost vede ke spekulacím, že existuje rovnováha mezi kontinuálním příjmem ve vodním prostředí a eliminací, anebo že biodegradace pozorována za laboratorních podmínek probíhá mnohem pomaleji než v přírodním prostředí. Laboratorní měření rychlosti degradace ftalátů se provádí pomocí měření spotřeby kyslíku, vylučování CO_2 nebo kinetickým modelem. Rychlost degradace se snižuje s nárůstem uhlíkového řetězce a s klesající teplotou [15].



Obr. 6 Biodegradace ftalátů[15].

2.5.6 Dioktylfthalát $C_{24}H_{38}O_4$ (=DOP)

Dioktylfthalát je bezbarvá nebo nažloutlá olejovitá kapalina, téměř bez zápachu. Má velmi nízkou těkavost a tudíž se téměř nevypařuje. Je prakticky nerozpustný ve vodě, ale dobře se rozpouští ve většině organických rozpouštědel. Je jedním z nejdůležitějších příslušníků početné skupiny podobných průmyslových chemikálií známých jako "ftaláty" neboli „estery kyseliny ftalové“. Lze ji najít i pod těmito zkratkami: DEHP, diethylhexylftalát, di(sec-oktyl) ftalát, dioktylfthalát a obchodními názvy: Platinol DOP, Octoil, Silicol 150, Bisoflex 81, Eviplast 80.



Obr. 7 Chemická struktura DOP

Přes 87% DEHP se používá jako měkčidlo při výrobě pružných výrobků z PVC (polyvinylchloridu). Pružný PVC může obsahovat až 40% DEHP, ačkoliv obvyklé jsou spíše nižší hodnoty. DEHP je přítomen ve vinylových výrobcích jako jsou: oblečení do deště, obuv, čalounické materiály, koženka, vodotěsné rukavice, ubrusy, závěsy do sprchy, obalový materiál pro potraviny, podlahové dlaždice a dětské hračky. Je široce používán v kosmetických prostředcích pro odpuzování hmyzu, v tekutých mýdlech, v čistících prostředcích, v dekoračních inkoustech, v lacích, v municích, v průmyslových a mazacích olejích, v odpěňovačích při výrobě papíru a lepenky a jako nosiče pesticidů. Je obsažen ve fotografických filmech z esterů kyseliny ftalové, v drátech a v kabelech a v lepidlech ve vývěvách.

DEHP se uvolňuje do životního prostředí vyluhováním a odpařováním z materiálů, které ho obsahují. Ke zhruba 63% úniků dochází zřejmě během likvidační fáze životnosti výrobků. Může se po dlouhou dobu uvolňovat do životního prostředí z používaných umělých hmot a rovněž při jejich spalování, proto je v životním prostředí široce rozptýlen. Je nacházen nejčastěji poblíž průmyslových objektů, závěžek a skládek odpadů. Hlavní znečišťovanou částí životního prostředí je půda (kolem 77%), následovaná vodou (21%). Pokud se DEHP uvolní do půdy, obvykle se pevně na půdu naváže a nepřesouvá se příliš daleko z místa, kde došlo k jeho uvolnění. Uvolní-li

se DEHP do vody, velmi pomalu se rozpouští do spodní nebo do povrchové vody, se kterou se dostane do styku. Protože se DEHP neodpařuje snadno, do ovzduší přejde obvykle pouze malá část, ta se v ovzduší naváže na prachové částice a snese se zpět na zem spadem nebo s deštěm či se sněhem. Trvá mnoho let než DEHP zmizí z životního prostředí. V přítomnosti kyslíku mohou DEHP ve vodě a v půdě rozložit mikroorganismy na oxid uhličitý a jednodušší chemikálie. Pokud je uložen hlouběji v půdě (ve skládce nebo na dně jezer či řek), DEHP se rozkládá nesnadno, neboť je zde málo kyslíku.

Příčinou obav z DEHP, stejně jako z jiných ftalátů, je jeho stálost v životním prostředí a tendence k bioakumulaci. DEHP se může rozkládat v přítomnosti jiných chemikálií za vzniku mono(2-ethylhexyl)ftalátu (MEHP) a 2-ethylhexanolu. Tyto sloučeniny jsou přibližně stejně toxické jako dioktylftalát. DEHP je možno nalézt v malých množstvích v těle ryb i jiných živočichů a byl zjištěn i určitý příjem rostlinami. DEHP byl také nalezen v mléku některých živočišných druhů a ve spodní vodě v blízkosti skládek. Uvolňování DEHP z umělých hmot, povlaků a podlahovin do ovzduší uvnitř obytných místností nebo pracovišť může mít za následek vyšší koncentrace než jaké jsou nacházeny ve venkovním ovzduší. Nadměrné vystavení působení DEHP může způsobit poškození trávicího systému, očí, jater, rozmnožovacích orgánů a nenarozených dětí [16].

Podrobné literární rešerše týkající se anaerobního rozkladu ftalátů byly doposud studovány poměrně velmi málo. Nejvíce se zatím objevují pouze studie zabývající se anaerobním rozkladem dioktylftalátu a di-*n*-butyl ftalátu. Téměř ve všech studiích, které byly doposud provedeny se autoři shodují na tom, že ftaláty s kratšími postranními alkylovými vazbami (jako např. di-*n*-butyl ftalát či di-ethyl ftalát) jsou lépe rozložitelné než-li ftaláty s delšími alkylovými postranními vazbami (např. již zmiňovaný di-oktyl ftalát) [17].

Autoři metody anaerobního rozkladu ftalátů Wang Jianlong, Chen Lujun, Shi Hanchang a Qian Yi testovali produkci bioplynu v anaerobním kalu pomocí přísady 3 látek di-*n*-oktyl ftalátu (=DOP), di-*n*-butyl ftalátu(=DBP) a dimethyl ftalátu (=DMP). Tyto látky byly nejprve rozpuštěny v acetonu a až poté byly přidány ke kalu v biomédiu. Pro stanovení vznikajícího množství bioplynu použili plynovou chromatografii s FID detektorem. Zjistili, že látky DMP a DBP byly rozloženy rychleji a to s více než 90% během 4 až 7 dní. Naopak

degradace DOP byla relativně pomalejší. Rozložilo se pouze 20% DOP. Jako důvod různé rychlosti degradace těchto 3 látek autoři uvádějí ji výše zmiňovanou skutečnost, že látky DMP a DBP obsahují kratší alkylové postranní vazby na rozdíl od DOP, který se naopak vyznačuje delšími alkylovými postranními vazbami [17].

Tým vědců z Číny provedl velmi rozsáhlou studii týkající se anaerobního rozkladu 3 vybraných látek. Byl to diethyl ftalát (DEP), di-n-butyl ftalát (DBP) a di-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP) v říčním sedimentu v Taiwanu při různých hodnotách pH (5, 6, 7, 8, 9), za různých teplotních podmínek (20, 30, 40 a 50 stupňů Celsia), po přidavku surfaktantů brij 35 a tritonu N101, kvasnicového extraktu, polutantů, mikrobiálních inhibitorů, elektronových donorů a akceptorů. Cílem jejich pokusů bylo zjistit podmínky úspěšné i neúspěšné degradace těchto látek. Během testu se jim podařilo izolovat bakterii, která rozkládá tyto testované látky. Výsledky také ukázaly, že degradace DEP, DBP, DEHP v nesterilizovaném sedimentu byla úplná. Ve sterilizovaném sedimentu proběhla degradace u DEP z 91.0%, u DBP z 94.1% a u DEHP z 95.4%. Nejlépe proběhla degradace těchto látek po přidavku kvasnicového extraktu. Naopak po přidavku acetátu, pyruvátu a laktátu byla degradace potlačena [18].

Osudem anaerobního rozkladu DEHP se také velmi podrobně zabýval tým Hariklia N.Gavala z USA. Zajímavostí je, že pro své 2 experimenty odebírali primární kal z čistírny odpadních vod v Evropě (Dánsko) a primární kal z čistírny odpadních vod v USA (Los Angeles). Jejich záměrem bylo porovnat rychlost anaerobního rozkladu dioktylftalátu v primárním kalu z Dánska a z USA. Jejich snahou bylo také postupně adaptovat tento primární kal na tento ftalát. Sledovali hlavně produkci methanu v ml/den. V první fázi pokusu bylo zjištěno, že produkce methanu se pohybovala kolem 655 ml za den. V druhé fázi pokusu byla produkce methanu o 70 ml/den menší. Je zajímavé že oba týmy se shodly, že přídavek DEHP o koncentraci vyšší než 60mg/l má negativní efekt jak na produkci methanu, tak na rychlost odstranění DEHP z kalu [19].

Podobnou studii provedl také F.Alatrisme-Mondragon se svým týmem z USA. Pokoušeli se rozložit látky DEHP a DBP anaerobní cestou. Látky byly sorbovány do kalu po dobu 12 týdnů v různých koncentracích. Výsledky ukázaly, že odebraný kal byl schopen ve velmi krátké době rozložit DBP. Naopak DEHP po dvou týdnech nevykazoval téměř žádný rozklad. Zhruba po 7 týdnech experimentu bylo zjištěno, že pouze 26,3% DEHP bylo rozloženo [20].

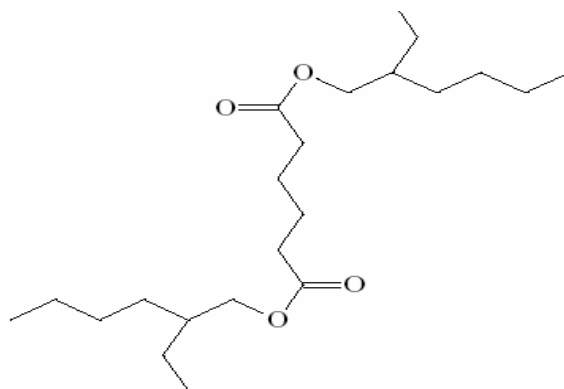
Tabulka I. Souhrnné informace z rešerží týkající se dioktylftalátu (DOP=DEHP)

Látka	Země	Typ inokula	Rozpouštědlo	Rozklad* [%]	Čas rozkladu [den]	Koncentrace DEHP
DOP	Japonsko[17]	vyhnilý kal z čistírný OV	aceton	20%	7	10mg/l
DEHP	Taiwan [18]	říční sediment	hexan	100%	23	2,3 µg/g
DEHP	Taiwan [18]	říční sediment	hexan	100%	35	15,9 µg/g
DEHP	USA [20]	anaerobní kal	methanol	26,30%	35	100 mg/l
DEHP	Parker [21]	anaerobní kal	/	61%	/	10 mg/l
DEHP	Govind [22]	anaerobní kal	/	26%	/	0,5 mg/l

*charakterizován rozklad na základě úbytku ftalátu

2.6 Dioktyladipát $C_{22}H_{42}O_4$ (=DOA)

Dioktyladipát je viskózní kapalina, bezbarvá nebo nažloutlá, s aromaticky nahořklým pachem. Je známa také pod názvem di(2-ethylhexyl)adipát = DEHA nebo také bis(2-ethylhexyl)adipát.

**Obr. 8** Strukturní vzorec DOA

Aerobní biodegradace DOA byly studovány mnoha autory. Výsledky těchto biodegradčních testů prokazují, že DOA je snadno rozložitelná látka [23]. Např. pomocí metody stanovení biochemické spotřeby kyslíku (BSK) bylo zjištěno že během 4 týdnů došlo zhruba k 70% degradaci DOA za přítomnosti aktivovaného kalu [24]. Bohužel studie o anaerobním rozkladu DOA jsem nenašla nebo nebyly doposud publikovány.

II. CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem mé diplomové práce je otestovat nové zařízení pro sledování anaerobního rozkladu organických látek na vybraných modelových sloučeninách. Dále provést testy biologické rozložitelnosti změkčovadel dioktylfthalátu, dioktyladipátu, nanokompozitních jíílů a vzorků folií PVC plněnými nanokompozitními materiály v anaerobním vodním prostředí. Mým úkolem je hlavně zaměřit se na analýzu plyných produktů anaerobního rozkladu, tj. sledování produkce methanu a oxidu uhličitého plynovou chromatografií, popř. otestovat některou z mechanických vlastností uvedených fólií.

III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4 Použité chemikálie a roztoky

4.1 Chemikálie

Při laboratorních pokusech byly použity chemikálie čistoty p. a. od firmy Lachema a.s., Česká republika, Penta a Fluka.

KH_2PO_4	-	dihydrogenfosforečnan draselný
K_2HPO_2	-	hydrogenfosforečnan draselný
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	dodekahydrát hydrogenfosforečnanu draselného
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	síran amonný
CaCl_2	-	chlorid vápenatý
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	hexahydrát chloridu železitého
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	heptahydrát síranu hořečnatého
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	heptahydrát síranu železnatého
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	heptahydrát síranu zinečnatého
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	tetrahydrát síranu manganatého
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	pentahydrát síranu měďnatého
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	heptahydrát síranu kobaltnatého
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	tetrahydrát molybdenanu amonného
CH_3COONa	-	octan sodný
DEHP	-	di-ethyl-hexyl ftalát
DOP	-	di-octyl ftalát
DOA	-	di-octyl adipát
Cloisite® Na ⁺	-	anorganický jíl
Cloisite® 20A	-	organicky modifikovaný jíl
Cloisite® 30B	-	organicky modifikovaný jíl

4.2 Minerální medium

Minerální medium bylo připraveno podle předpisů ÚTŽPCH vycházejícího z norem ASTM D 5210-91 a ISO 11734 pro testování biodegradability za anaerobních podmínek. Množství následujících roztoků je užito na 1 litr minerálního media (doplněním destilovanou vodou do 1 litru).

40ml fosfátového pufru :	8,5 g/l KH_2PO_4
	21,75 g/l K_2HPO_4
	44,7 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
50ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10 g/l
1ml CaCl_2	27,5 g/l
1ml $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,25 g/l
1ml $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,5 g/l
1ml roztok stopových prvků :	0,75 g/l H_3BO_3
	3 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	0,1 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	0,5 g/l $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	0,05 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	0,1813 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	0,05 g/l $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

4.3 Biologický materiál

Pro testování anaerobního rozkladu byl používán částečně vyhnílý kal z anaerobní stabilizace čistírny odpadních vod Zlín – Malenovice. Nejprve byl zbaven hrubých nečistot filtrací přes síto. Před použitím byl anaerobní kal 10 minut probubláván dusíkem a následně odstředován 12 minut při 3000 G ot.min⁻¹.

4.4 Testované vzorky

Octan sodný (NaAc)

Použit jako modelová látka pro ověření správné činnosti použitého inokula i přístroje. Jak NaAc tak i ostatní vzorky byly dávkovány tak, aby obsah organického uhlíku v testované baňce (ve 100 ml kapalné fáze) byl cca 20 mg. Obsah uhlíku před i po každém pokusu byl měřen na analyzátoru uhlíku Shimadzu, model TOC – 5000 A [25].

Dioktylftalát (DOP=DEHP) - ester kyseliny ftalové

Dioktyladipát (DOA) - ester kyseliny adipové

Cloisite® Na⁺ - anorganický jíł obsahující 0% TC

Cloisite® 20A – organicky modifikovaný jíł obsahující 15% TC

Cloisite® 30B- organicky modifikovaný jíł obsahující 25% TC

PVC BUSS 38 – PVC obsahující 24,2 % změkčovadla DOP. Celkový uhlík 38,49%.

Složení:

- 735 g suspenzní PVC (Neralit 652)
- 242 g změkčovadlo DOP
- 13 g stabilizátor (Lankromark LZB 968)
- 10 g epoxidový sojový olej (Drapex 31)

PVC BUSS 39 – směs PVC a 10% nanoplniva Cloisite 30B. Obsah DOP je 24,2 % . Celkový uhlík 38,10 %.

Složení:

- 603 g suspenzní PVC (Neralit 652)

- 242 g změkčovadlo DOP
- 132 g plnivo CLOISITE® Na+
- 13 g stabilizátor (Lankromark LZB 968)
- 10 g epoxidový sojový olej (Drapex 31)

PVC BUSS 45 – směs PVC a 10% nanoplňiva CLOISITE® Na+. Obsah DOP je 24,2%. Celkový uhlík 38,20%.

Složení:

- 603 g suspenzní PVC (Neralit 652)
- 242 g změkčovadlo DOP
- 132 g plnivo CLOISITE® Na+
- 13 g stabilizátor (Lankromark LZB 968)
- 10 g epoxidový sojový olej (Drapex 31)

5 *Přístrojové vybavení*

Plynový chromatograf CHROM 5 (kolona náplň PORAPAK QS, detektor katarometr, nosný plyn helium)

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

Integrátor Hewlet packard

Třepací vodní lázeň GFL 1092 (kontinuálně míchaná 127 min⁻¹, temperovaná na 37°C) pro umístění testovaných vzorků

Analytické váhy KERN 770, SRN

pH metr OP 208, Maďarsko

Elektromagnetická míchačka Variomag Telemodul 40S, H+P Labortechnik GmbH, SRN

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

Chlazená centrifuga MR23i, Jouan, Francie

Sušárna Chirana, ČR

Běžné laboratorní sklo a vybavení

6 Metody stanovení

6.1 Stanovení anaerobního rozkladu

Anaerobní kal byl nejprve odstředován 12 minut při 3000 G ot.min⁻¹. Potom byl pomocí minerálního media ředěn na požadovaný obsah sušiny a probubláván dusíkem. Takto připraveným kalem byly plněny testovací baňky, do kterých byl poté přidán testovaný vzorek (v kapalném stavu) o objemu odpovídajícímu cca 20 mg TOC v testovací baňce (ve 100ml kapalně fáze). Naplněná baňka byla asi 15 minut probublávána dusíkem, rychle uzavřena a ponořena do vodní lázně za stálého míchání za stálé teplotě 37°C.

Plynné produkty vznikající při anaerobním rozkladu testovaných vzorků byly analyzovány na obsah CH₄ a CO₂ pomocí plynového chromatografu CHROM5.

6.1.1 Podmínky při sledování anaerobního rozkladu pomocí plynové chromatografie

Při měření byly dodrženy tyto podmínky:

Kolona: náplň PORAPAK QS, délka 3,6 m, průměr 3 mm

Detektor: TCD, teplota 100°C, proud 120 mA, coarse 6, citlivost 4

Nosný plyn: helium o čistotě 99,999%, průtok 30 ml / min

Termostat: 50°C

Sample (injektor): 100°C

Posun papíru na zapisovači: 0,15 cm/ min

Nastavení integrátoru: zero = 5 ; att 2[^] = 5 ; cht sp (posun papíru) = 0,6 ; ar rej = 0 ;

thrsh (citlivost) = 6 ; pk wd (šířka píku) = 0,04

Směs plynu používaná ke kalibraci : 4,05% CH₄, 0,798% CO₂, 95,152% N₂ – výrobce Linde

Technoplyn a.s., Laboratoř speciálních plynů, Praha 9

6.2 Stanovení sušiny

10 ml anaerobního kalu bylo vakuově zfiltrováno přes filtrační papír modré pásky, který byl vysušen při teplotě 105°C do konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exikátoru zvážen. Koncentrace sušiny anaerobního kalu byla vyjádřena v g/l.

6.3 Stanovení organického uhlíku

Stanovení uhlíku u testovaných vzorků bylo realizováno pomocí analyzátoru uhlíku Shimadzu , model 5000 A.

Stanovení celkového uhlíku (TC) je založeno na detekci oxidu uhličitého, vznikajícího spalováním látek na platinovém katalyzátoru při teplotě 670°C v proudu kyslíku. Vzniklý oxid uhličitý je veden do detektoru pracujícím v infračervené oblasti spektra. Signál, vzniklý absorpcí záření příslušné vlnové délky, se registruje jako pík. Výška píku je přímo úměrná koncentraci TC ve vzorku.

Při stanovení anorganického uhlíku (IC) je vzorek nastříknut v proudu kyslíku do nádobky s kyselinou fosforečnou , kde dochází k vytěsnění oxidu uhličitého. Analytická koncovka je stejná jako u stanovení celkového uhlíku.

Z rozdílu obou stanovení se vypočte organický uhlík (TOC).

6.4 Měření pH

Po nakalibrování pH metru, s užitím dvou tlumivých roztoků s hodnotou pH nižší a vyšší než je pH měřeného vzorku, byla za stálého míchání stanovena hodnota pH vzorku.

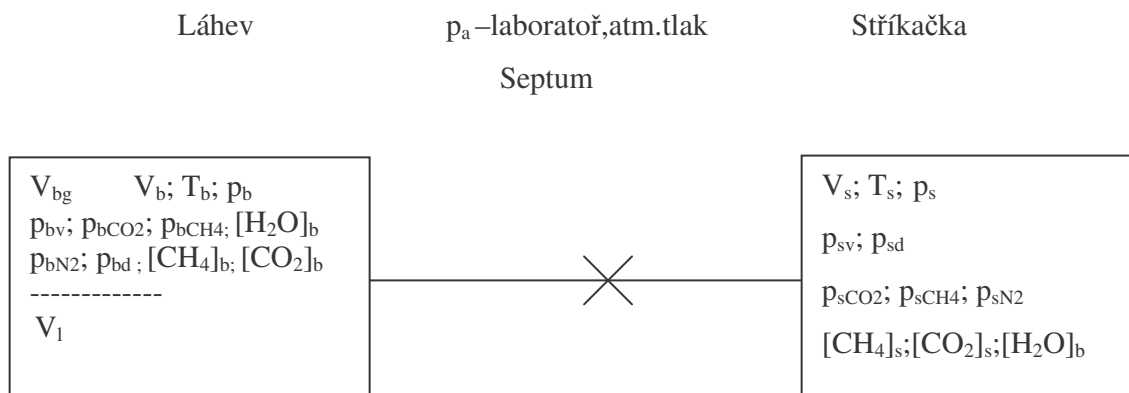
7 Zpracování výsledků

7.1 Bilance CH₄ a CO₂ při sledování anaerobních rozkladů v lahvích metodou odběru vzorků plynné fáze a jejich analýzou C-C

Při vyhodnocování průběhu pokusů anaerobního rozkladu organických látek je prováděna bilance množství uhlíku převedeného na CH₄ a CO₂. Proto je vhodné k popisu těchto systémů používat v co největší možné míře přímo koncentrace uhlíku v jeho různých formách jako: TC, TOC, IC, [CH₄], [CO₂], jak to umožňují použité analytické metody.

Bilance CO₂ musí za obvyklých podmínek uvažovat mimo tvorbu iontu HCO₃⁻ též velkou rozpustnost CO₂ v kapalně fázi. Hydrogenuhlíčitany vznikají ve větší míře zejména pokud jsou k vázání CO₂ dostupné vhodné kationty Na⁺, K⁺ nebo NH₄⁺. Amonné ionty vznikají při anaerobním rozkladu org. látek obsahujících dusík. Rozpustnost dusíku a methanu v kapalně fázi je podstatně menší než u CO₂ a obvykle není nutno jejich rozpuštěná množství do bilance zahrnovat. Aby se zmenšily úniky plynné fáze, eventuální netěsností systému, je vhodné udržovat v systému patřičnými odběry plynné fáze pouze malý přetlak, eventuálně nedopustit vznik podtlaku, aby do systému nemohl netěsností vniknout kyslík ze vzduchu. Při přesnějších bilancích je nutno uvažovat i tlak vodní páry v systému. Výsledky analýzy plynné fáze jsou uváděny pro suchý plyn, eventuálně bývá znám objem odebraného plynného vzorku (obvykle vlhkého, 100% RH). Teplota a tlak odebraného vzorku obvykle nejsou měřeny, předpokládá se, že jsou blízké laboratorním podmínkám.

Uvažujme odběr vzorku atmosféry z láhve přes septum do injekční stříkačky.



Proměnné použitelné k popisu systému láhev+stříkačka jsou naznačeny ve výše uvedeném schématu. V_b je objem prázdné láhve; V_{bg} je objem plynné fáze v lahvi; T_b je absolutní teplota obsahu lahve (K); p_b je tlak v lahvi; p_{bv} je parciální tlak vodní páry v lahvi; p_{bCO2} je parciální tlak oxidu uhličitého v lahvi; p_{bCH4} je parciální tlak methanu v lahvi.

Ze stavové rovnice ideálního plynu

$$p.V = n.R.T \quad /1/$$

plyne

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{R.T} \quad /2/$$

nebo

$$p = c.R.T \quad /3/$$

Rozpustnost plynu v kapalině lze popsat rozdělovacím koeficientem plynu mezi kapalnou a plynnou fází

$$\frac{c_l}{c_g} = K_{l,g} \quad /4/$$

Složení plynné fáze je udáno objemovými zlomky složek v suché plynné fázi

$$\varphi_i = y_i = \frac{P_i}{P_s - P_{sv}} = \frac{P_i}{P_d} \quad /5/$$

$$P_d = P_{N_2} + P_{CH_4} + P_{CO_2} = P_{N_2} + P_c \quad /6/$$

$$P_c = P_{CH_4} + P_{CO_2} \quad /7/$$

$$y_c = y_{CH_4} + y_{CO_2} = \frac{P_{CH_4} + P_{CO_2}}{P_{CH_4} + P_{CO_2} + P_{N_2}} \quad /8/$$

Uvažujme obvyklý případ odběru plynného vzorku přes septum. Objem lahve, ve které probíhá anaerobní rozklad je V_b . Z toho je objem kapalné fáze V_{bl} a objem plynné fáze V_{bg} , tj. platí

$$V_b = V_{bg} + V_{bl} \quad /9/$$

Při zahájení pokusu byla láhev propláchnuta při teplotě láhve T_b dusíkem za atmosférického tlaku p_a^0 , tj. pro parciální tlaky dusíku a vodní páry platilo $p_{bN_2} + p_{bv} = p_a^0$. Koncentrace plynného dusíku rozpuštěného v kapalné fázi je zanedbatelná, navíc se v průběhu pokusu příliš nemění.

Z plynné fáze V_{bg} je odebrán vzorek objemu V_s při teplotě T_s , které odpovídá nasycený tlak vodní páry p_v . Pokud teplota láhve T_b se výrazně liší od teploty stříkačky T_s , objemové koncentrace složek v atmosféře lahve a vzorku se mohou poněkud lišit. Při odběru vzorku platí podmínky hmotové bilance a rovnosti tlaku v lahvi a stříkačce. Pokud rozpustnost plynu nehraje podstatnou roli, lze psát pro koncentrace a objemy obecný bilanční vztah

$$c_i^0 \cdot V_{bg} = c_i \cdot V_{bg} + c_{si} \cdot V_s \quad /10/$$

kde c_i^0 je počáteční koncentrace složky i v atmosféře lahve před odběrem vzorku, c_i je koncentrace složky i v atmosféře lahve po odběru vzorku, c_{si} je koncentrace složky i v odebraném vzorku ve stříkačce. Tato bilance dobře platí pro dusík a methan, které se v kapalné fázi

rozpouštějí málo. Bilanci CO_2 je vhodné rozšířit o kapalnou fázi. U vody by bylo nutno zahrnout i vypařování nebo kondenzaci. Vody je však velký přebytek a není nutno ji bilancovat.

Podmínku vyrovnání tlaků v lahvi a ve stříkačce

$$p_b = p_s = p \quad /11/$$

lze využitím vztahu /3/ psát ve tvaru

$$(c_{bd} + c_{bv})T_b = (c_{sd} + c_{sv})T_s \quad /12/$$

Uvažujme v prvním kroku pro jednoduchost a názornost bilanci dusíku při odběru vzorku čistého (jen 100% vlhkého) dusíku.

Počáteční koncentrace dusíku při plnění lahve je dána vztahem

$$c_{N_2}^0 = \frac{(p_a^0 - p_{bv})}{R \cdot T_b}$$

Z bilance odběru vzorku /10/ vypočítáme koncentraci ve stříkačce po odběru c_{sN_2} a koncentraci v lahvi po odběru c_{N_2} . Platí rovnice bilance /10/ a rovnost tlaků /12/

$$c_{N_2}^0 \cdot V_{bg} = c_{N_2} \cdot V_{bg} + c_{sN_2} \cdot V_s \quad /13/$$

a

$$(c_{N_2} + c_{bv}) \cdot T_b = (c_{sN_2} + c_{sv}) \cdot T_s \quad /14/$$

K dosažení za c_{N_2} z /13/ do /14/ dostaneme postupně

$$c_{N_2} = c_{N_2}^0 - c_{sN_2} \cdot V_s / V_{bg} \quad /15/$$

$$c_{sN_2} = (c_{N_2} + c_{bv}) \frac{T_b}{T_s} - c_{sv} = -c_{sv} + \frac{T_b}{T_s} \left(c_{bv} + c_{N_2}^0 - c_{sN_2} \cdot \frac{V_s}{V_{bg}} \right) \quad /16/$$

tj.

$$c_{sN_2} \left(1 + \frac{V_s \cdot T_b}{V_{bg} \cdot T_s} \right) = \frac{T_b}{T_s} (c_{bv} + c_{N_2}^0) - c_{sv} \quad /17/$$

resp.

$$c_{sN_2} = \frac{\frac{T_b}{T_s} (c_{bv} + c_{N_2}^0) - c_{sv}}{\left(1 + \frac{V_s \cdot T_b}{V_{bg} \cdot T_s} \right)} \quad /18/$$

a

$$c_{N_2} = \frac{T_s}{T_b} \cdot c_{sv} - c_{bv} + \frac{T_s}{T_b} \cdot c_{sN_2} = \frac{T_s}{T_b} \cdot c_{sv} - c_{bv} + \frac{c_{bv} + c_{N_2}^0 - c_{sv} \cdot \frac{T_s}{T_b}}{\left(1 + \frac{V_s \cdot T_b}{V_{bg} \cdot T_s} \right)} \quad /19/$$

Pokud však v systému není pouze vlhký dusík, a analýza zjistila přítomnost CH₄ a CO₂, resp. změnu jejich koncentrace, místo standardní koncentrace $c_{N_2}^0$ v láhvi před odběrem vzorku je nutno bilancovat suché plyny N₂ + CH₄ + CO₂, tj. uvažovat c_d^0 pro které platí

$$c_d^0 = c_{d-1} \cdot \frac{1 - y_{c-1}}{1 - y_c} \quad /20/$$

, kde -1 v indexu značí předchozí hodnotu (z minulého měření) viz. text pod /22/.

Dále se podle /18/ počítá c_{sd}

$$c_{sd} = \frac{\frac{T_b}{T_s} \cdot (c_{bv} + c_d^0) - c_{sv}}{\left(1 + \frac{V_s \cdot T_b}{V_{bg} \cdot T_s} \right)} \quad /21/$$

a podle /19/ se počítá c_d

$$c_d = \frac{T_s}{T_b} \cdot c_{sv} - c_{bv} + \frac{c_{bv} + c_d^0 - c_{sv} \cdot \frac{T_s}{T_b}}{\left(1 + \frac{V_s \cdot T_b}{V_{bg} \cdot T_s}\right)} \quad /22/$$

V dalším odběru se pak poslední c_d dosazuje do /20/ jako c_{d-1} ; y_c z minulé analýzy se bere jako y_{c-1} čerstvá (poslední) analýza se bere jako y_c a tak se vypočítá nové c_d^0 . Jednoduchým výpočtem se z toho c_d^0 pomocí /21/ vypočítá c_{sd} a jednoduchý je též výpočet c_d pomocí /22/.

Výpočet tlaků plyne ze vztahu /3/ dosazením aktuálních hodnot např.

$$p_d = c_d \cdot R \cdot T_b \quad /23/$$

nebo pro celkový tlak

$$p = (c_d + c_{bv}) \cdot R \cdot T_b = (c_{sd} + c_{sv}) \cdot R \cdot T_s \quad /24/$$

Žádoucí podmínku rovnosti tlaku v lahvi po odběru s tlakem atmosferickým lze pak psát ve tvaru

$$p_a = (c_d + c_{bv}) \cdot R \cdot T_b = (c_{sd} + c_{sv}) \cdot R \cdot T_s \quad /25/$$

odkud lze snadno vypočítat žádoucí c_d nebo c_{sd} .

Při znalosti celkové koncentrace suchého plynu c_d nebo c_{sd} , lze snadno provádět bilance jeho složek tj. CH_4 , CO_2 , N_2 . Z analýzy vzorků je známo relativní objemové zastoupení složek suchého plynu $\varphi_i = y_i$ (objemové zlomky jsou rovny molárním zlomkům a proto jednoduše souvisí s koncentracemi složek).

$$y_i = \frac{c_i}{c_{N_2} + c_{CH_4} + c_{CO_2}} = \frac{c_i}{c_{N_2} + c_c} = \frac{c_i}{c_d} = \frac{c_{si}}{c_{sd}} \quad /26/$$

resp.

$$c_i = y_i \cdot c_d \quad /27/$$

nebo

$$c_{si} = y_i \cdot c_{sd}$$

/28/

tj. složení suchého plynu y_i je stejné v lahvi i ve stříkačce, koncentrace suchého plynu c_{sd} ve stříkačce je při nižší teplotě než v lahvi větší než koncentrace suchého plynu v lahvi.

Lze tedy po odběrech vzorků bilancovat množství vzniklého CH_4 a CO_2 mezi jednotlivými odběry, lze bilancovat i množství dusíku v systému a lze vypočítat tlak v systému nebo navrhnout velikost odebraného (dodaného) vzorku, aby tlak v systému byl roven atmosférickému. Snadný výpočet aktuálních parciálních tlaků složek umožňuje rozšířit bilanci o množství složek akumulovaných rozpuštěním v kapalně fázi; což může hrát významnou roli v bilanci CO_2 .

Protože vstupní data do bilancí uhlíku jsou často udávána v mg C nebo mg C/l je možné místo molární koncentrace např. 1 mol/m³ používat odpovídající formální ekvivalentní hmotnostní koncentraci uhlíku w_{ic} 12000 mg C/1000 l tj.: 12 mg C/l pro C_{CO_2} , CH_4 nebo C_c (byly –li 1 mol/m³), ale po přepočtu lze takto vyjádřit i c_{bv} a c_{sv} . Potom pro výpočet tlaku platí z rovnice /23/

$$p_i = \frac{w_{ic}}{12} \cdot R \cdot T$$

/29/

Oxid uhličitý je v kapalně fázi přítomen jako volný CO_2 nebo jako iont HCO_3^- pochopitelně s patřičným množstvím kationtů Na^+ , NH_4^+ nebo K^+ . Koncentrace HCO_3^- je dána především koncentrací těchto kationtů, které jsou schopny ho vázat a které (zejména NH_4^+) se v podstatné míře uvolňují až během biodegradace. Stanovení HCO_3^- by mohlo být nahrazeno odhadem změny koncentrace těchto kationtů určené z vodivostního měření nebo pomocí ISE elektrod. Jednodušší je případ rozpuštěného volného CO_2 . Rozpouštěcí rovnováha je popsána rozdělovacím koeficientem K_{lg} z rovnice /4/. Neuvažujeme-li koncentraci CO_2 ve formě HCO_3^- , které vyžaduje přímé měření nebo alespoň odhad koncentrace kationtů, které ho váží, je koncentrace volného CO_2 rozpuštěného v kapalně fázi dána vztahem

$$c_{l_{\text{CO}_2}} = c_{b_{\text{CO}_2}} \cdot K_{lg}$$

/30/

Množství CO₂ akumulované ve formě volného CO₂ v kapalně fázi v lahvi je potom

$$n_{l_{CO_2}} = V_l \cdot c_{b_{CO_2}} \cdot K_{lg} \quad /31/$$

Tj. zahrnutím akumulace v kapalně fázi se zvýší odhad jeho množství bilancovaného pouze v plynně fázi v poměru

$$\begin{aligned} \frac{n_{bg_{CO_2}} + n_{s_{CO_2}} + n_{l_{CO_2}}}{n_{bg_{CO_2}} + n_{s_{CO_2}}} &= \frac{V_{bg} \cdot c_{CO_2} + V_s \cdot c_{s_{CO_2}} + V_l \cdot c_{CO_2} \cdot K_{lg}}{V_{bg} \cdot c_{CO_2} + V_s \cdot c_{s_{CO_2}}} = 1 + \frac{V_l \cdot c_{CO_2} \cdot K_{lg}}{V_{bg} \cdot c_{CO_2} + V_s \cdot c_{s_{CO_2}}} \\ &= 1 + \frac{V_l \cdot K_{lg}}{V_{bg} + V_s} = 1 + \frac{V_l \cdot K_{lg}}{V_{bg}} \end{aligned} \quad /32/$$

Změna je významná pouze v případech když $\frac{V_l \cdot K_{lg}}{V_{bg}} > 0,05$ /33/

tj. považujeme-li za přípustnou systematickou chybu 5% (tu zanedbání změny HCO₃⁻ určitě překročí). Akumulace volného CO₂ v kapalně fázi je potlačena při nízkých hodnotách V_l·K_{lg}/V_{bg}, tj. především při nízkém poměru V_l/V_{bg}; K_{lg}=0,8 a s rostoucí teplotou poněkud klesá.

Výsledky sledování anaerobních rozkladů je vhodné vyjádřit jako výtěžky produktů rozkladu tj. CH₄, CO₂ vzhledem k očekávanému maximálnímu teoretickému množství. Pro výpočet tohoto očekávaného výtěžku je zapotřebí znát:

- a) navážku látky
- b) elementární složení (resp. vzorec látky).

Vyčíslením rovnice pro disproportionaci látky na CH₄ a CO₂ lze vypočítat tato teoreticky očekávaná maximální množství. Pokud jsou v látce obsaženy kationty Na⁺, NH₄⁺, K⁺, které by bez přítomnosti aniontů silné kyseliny vázaly CO₂ jako HCO₃⁻ (eventuálně ionty NH₄⁺ při rozkladu vznikají z organicky vázaného dusíku) lze vypočítat množství CO₂, které bude vázáno jako HCO₃⁻ a určit zbylé množství volného CO₂.

Lze očekávat, že problémy nebudou s bilancí CH₄ (vzhledem k jeho nízké rozpustnosti a nulové koncentraci na počátku. Pochopitelně při samozřejmých požadavcích naprosté hermetičnosti aparatury i vůči dlouhodobé difuzi O₂ do systému a CH₄ a CO₂ ze systému.

Pokud není známo elementární složení rozkládaných látek (nebo jejich vzorce) je nutno znát alespoň obsah uhlíku TC a CHSK (pro určení poměru vznikajícího CH₄ (CO₂) a obsah Na; K;..... N pro výpočet množství CO₂ vázaného do HCO₃⁻ [25].

Rozsah celkové biodegradace je dán:

$$D_t = \frac{m_t}{m_v} \cdot 100$$

D_t celková biodegradace vyjádřená [%]

m_t celkový metabolizovaný uhlík [mg] (bioplyn +IC v roztoku na výstupu)

m_v organický uhlík v testovaném vzorku na počátku pokusu [mg]

IV. VÝSLEDKY A DISKUSE

Tato část diplomové práce je soustředěny především na mé výsledky u jednotlivých pokusů. Je rozdělena do 3 části tak, jak pokusy následovaly za sebou.

V prvním pokusu byla testována nová metodika pro sledování anaerobního rozkladu organických látek na modelových sloučeninách. Cílem tohoto pokusu nebylo stanovení biorozložitelnosti. Šlo pouze o vychytávání chyb, stanovení správné kalibrace a sušiny kalu.

V druhém pokusu byla testována biologická stabilita DOP, DOA a jílů v anaerobním vodném prostředí.

Třetí pokus byl výhradně zaměřen na sledování anaerobního rozkladu DOP a různých typů fólií.

Výsledky jsou zpracovány tabelárně a graficky a jsou diskutovány u každého pokusu zvlášť.

I. POKUS

Tabulka II. Přehledný souhrn informací k I. POKUSU

cíl pokusu	test nové metodiky
nasazení pokusu	6.10.2005
inokulum	vyhnilý kal z čistírny odpadních vod Malenovice- 6 dní starý
	sušina neodstředěného anaerobního kalu: 17,73g/l
	sušina 10g odstředěného anaerobního kalu s 1l biomédia: 0,5-0,7g/l
substrát	kyselina šťavelová, kyselina octová, kyselina mravenčí, šťavelan sodný, šťavelan amonný, octan sodný, octan amonný
obsah lahve	105 ml kapalné fáze (100ml anaerobního kalu v biomédiu+cca 5ml substrátu) + 200ml plynné fáze-výsledná koncentrace cca 20mg TOC
analýza plynné fáze	plynový chromatograf CHROM 5
	kolona PORAPAK S
	injektor 100°C
	detektor 100°C (katarometr)
	termostat 50°C
délka pokusu	54 dní

Postup nasazení I.pokusu:

1. Příprava biomédia (složení viz. výše)
2. Kal byl odebrán ze spodní části kanystru a odstředil na odstředivce – 30 000 otáček/10 minut. Promyli jsme pitnou vodou, znovu odstředili.
3. Bylo naváženo 10 g kalu (odsředěného) do 1 litru biomédia.
Kal v biomédiu byl probubláván dusíkem asi 30 minut.
4. Prázdná láhev 250 ml byla naplněna dusíkem – asi 3 minuty každá láhev.
5. Do láhve bylo napipetováno 150 ml kalu v biomédiu – pod dusíkem (u všech vzorků).
6. Byly přidány vzorky do lahví – 5 ml (2,5 ml)
 - a) 2x slepý pokus

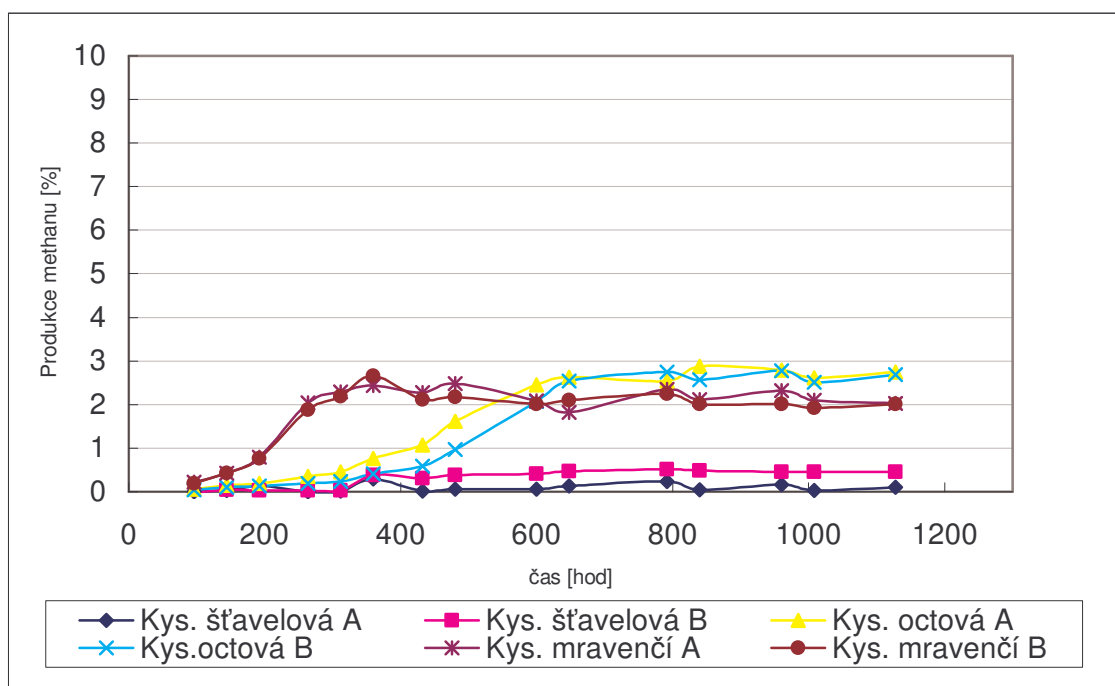
- b) 2x standard octan sodný o koncentraci TOC 2000 mg/l, tak aby výsledná koncentrace v baňce byla cca 20 mg v baňce.
- c) 2x octan amonný
- d) 2x šťavelan amonný
- e) 2x šťavelan sodný
- f) 2x kys. šťavelová
- g) 2x kys. octová
- h) 2x kys. mravenčí
7. Z pokusných baňek bylo odebráno 50 ml směsi na analýzu pH, sušiny, a uhlíku.
8. Byl odstraněn vzduch – probubláváno asi 20 minut, uzavřeno víčkem a dalších 10 minut probubláváno přes hadičku.
9. Všechny lahve byly umístěny do termostatu při 37°C.
10. 1x za dva dny bylo odebráno 0,2 plynné fáze na analýzu CO₂ a CH₄.

Tabulka III. Hodnoty TOC (ze Shimadzu a navážky), pH, sušina na vstupu

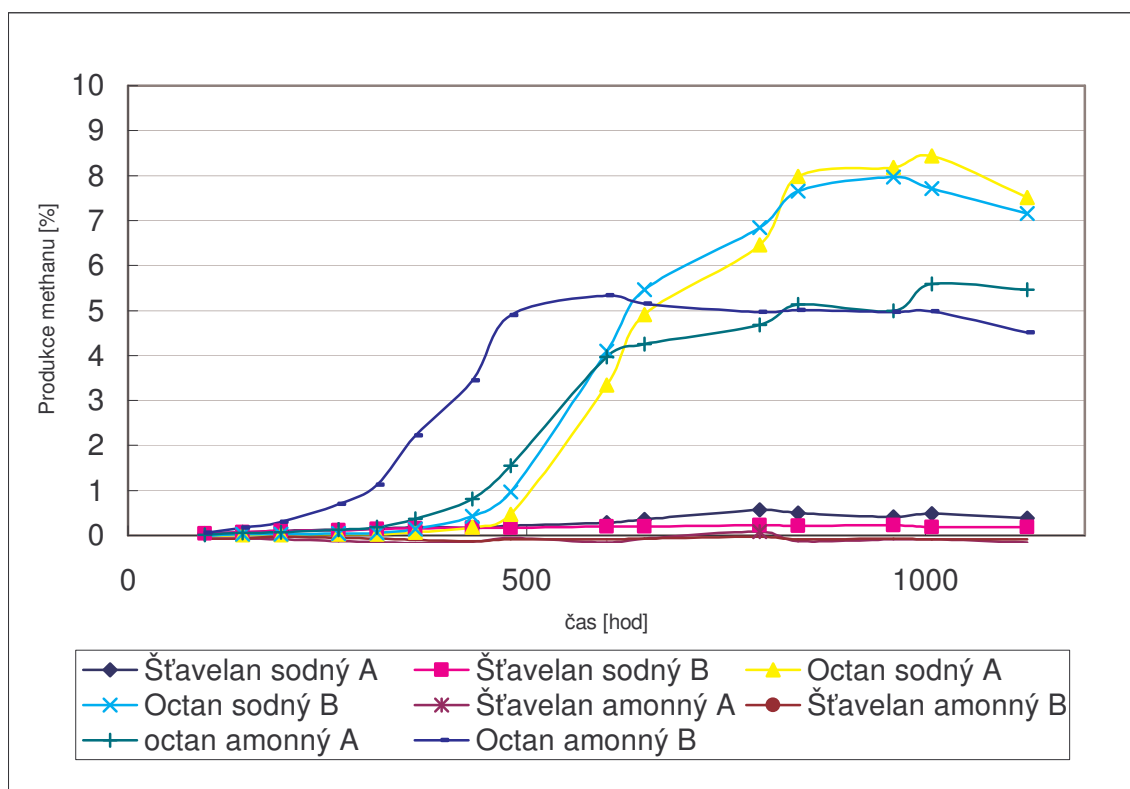
VZORKY :		TOC (Shimadzu)	TOC z navážky	pH	sušina
		[mg]	[mg]		[g/l]
1A	kyselina šťavelová	9,19	10,2	6,58	0,716
1B	kyselina šťavelová	5,68	10,2	6,60	0,859
2A	kyselina octová	7,03	10,7	7,03	0,956
2B	kyselina octová	7,53	10,7	7,03	1,085
3A	kyselina mravenčí	6,35	10,8	6,52	1,209
3B	kyselina mravenčí	10,40	10,8	6,48	0,794
4A	šťavelan sodný	7,57	20,3	7,56	0,856
4B	šťavelan sodný	13,83	20,3	7,59	0,836
5A	octan sodný	21,23	20,2	7,60	0,991
5B	octan sodný	21,02	20,2	7,49	0,892
6A	šťavelan amonný	16,11	20,4	7,48	0,889
6B	šťavelan amonný	17,33	20,4	7,46	1,069
7A	octan amonný	13,55	17,9	7,43	0,887
7B	octan amonný	11,84	17,9	7,44	0,597

Tabulka IV. Hodnoty TOC (ze Shimadzu a navážky), pH, sušina na výstupu

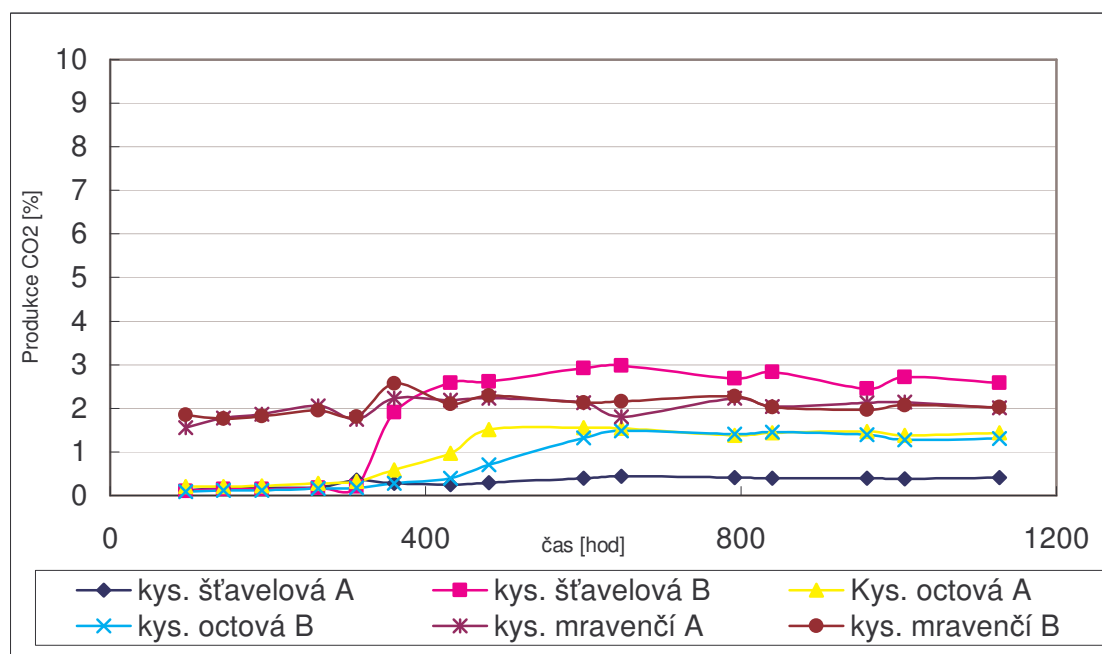
VZORKY :		TC (Shimadzu)	IC (Shimadzu)	TOC (Shimadzu)	pH	sušina
		[mg]	[mg]	[mg]		
1A	kyselina šťavelová	5,67	< 1	8,09	6,68	0,627
1B	kyselina šťavelová	< 1	< 1	< 1	7,22	0,648
2A	kyselina octová	< 1	2,08	< 1	7,47	0,718
2B	kyselina octová	< 1	< 1	< 1	7,47	0,684
3A	kyselina mravenčí	< 1	< 1	< 1	7,24	0,589
3B	kyselina mravenčí	< 1	< 1	< 1	7,25	0,759
4A	šťavelan sodný	9,56	< 1	11,25	7,66	0,674
4B	šťavelan sodný	10,82	< 1	12,46	7,68	0,619
5A	octan sodný	9,16	9,47	< 1	8,16	0,774
5B	octan sodný	9,23	9,28	< 1	8,16	0,795
6A	šťavelan amonný	6,15	< 1	8,55	6,52	0,609
6B	šťavelan amonný	15,76	12,80	3,07	7,97	0,632
7A	octan amonný	5,06	6,24	< 1	8,00	0,510
7B	octan amonný	4,76	5,75	< 1	7,96	0,671



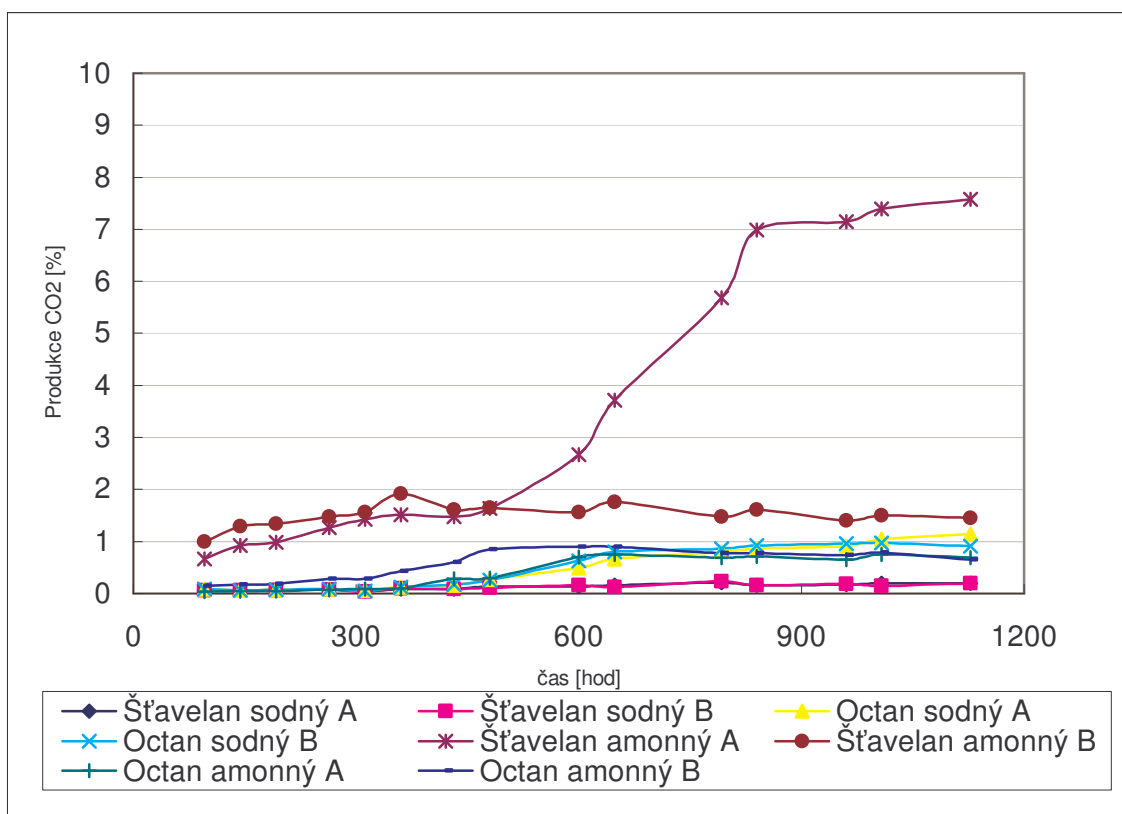
Obr. 9 Procentuální závislost produkce methanu na čase u kyseliny šťavelové, octové, mravenčí



Obr. 10 Procentuální závislost produkce methanu na čase u vzorků sodných a amonných solí kyselin



Obr. 11 Procentuální závislost produkce oxidu uhličitého na čase u kyselin



Obr. 12 Procentuální závislost produkce oxidu uhličitého na čase sodných a amonných solí kyselin

Cílem I. pokusu bylo testování nové metodiky. Pokus probíhal v anaerobním vodném prostředí. Tento pokus obecně sloužil k ověření kalibrace a stanovení ideální sušiny kalu. Sušina kalu byla cca 1 g/l, což pro můj pokus nebylo vhodné, a proto jsem koncentraci sušiny kalu v dalších dvou pokusech zvýšila.

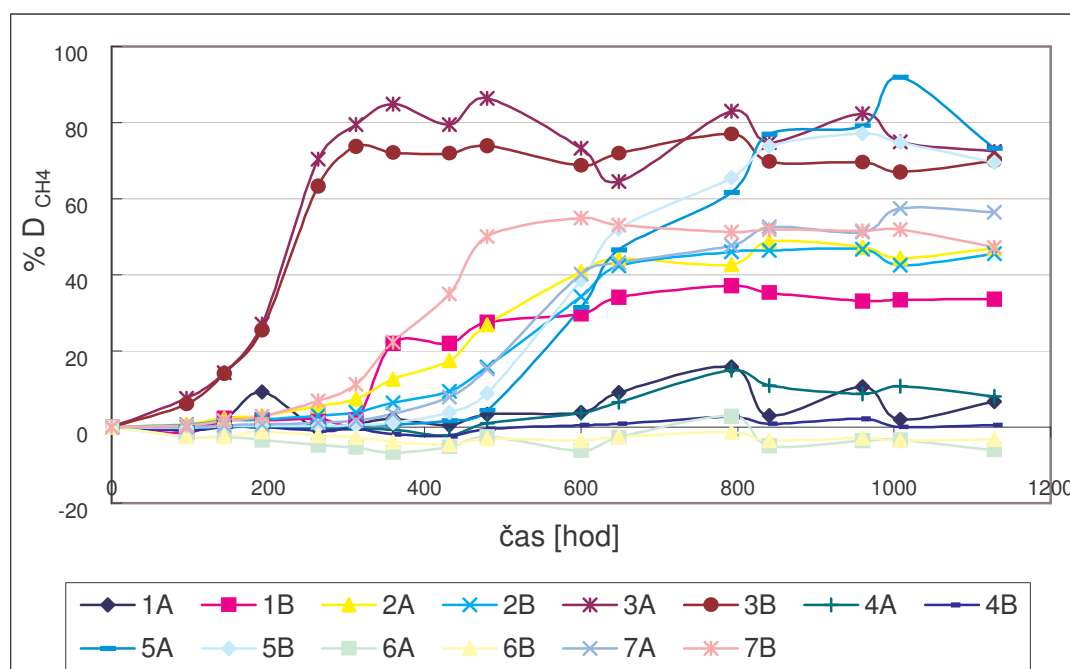
Obr. 9 znázorňuje závislost produkce methanu na čase u kyseliny šťavelové, octové a mravenčí. Nejvíce methanu bylo produkováno kyselinou octovou a kyselinou mravenčí – cca 2,8 %. Z obr. je také zřetelné, že kyselina šťavelová produkovala podle očekávání methanu nejméně – cca 0,5 %. Tato kyselina nerada vyrábí CH_4 .

Při pohledu na obr. 10, který znázorňuje závislost produkce methanu na čase u octanu sodného, šťavelanu sodného, octanu amonného a šťavelanu amonného vidíme, že nejvíce methanu bylo produkováno octanem sodným – cca 8-8,5 %, méně methanu bylo produkováno octanem

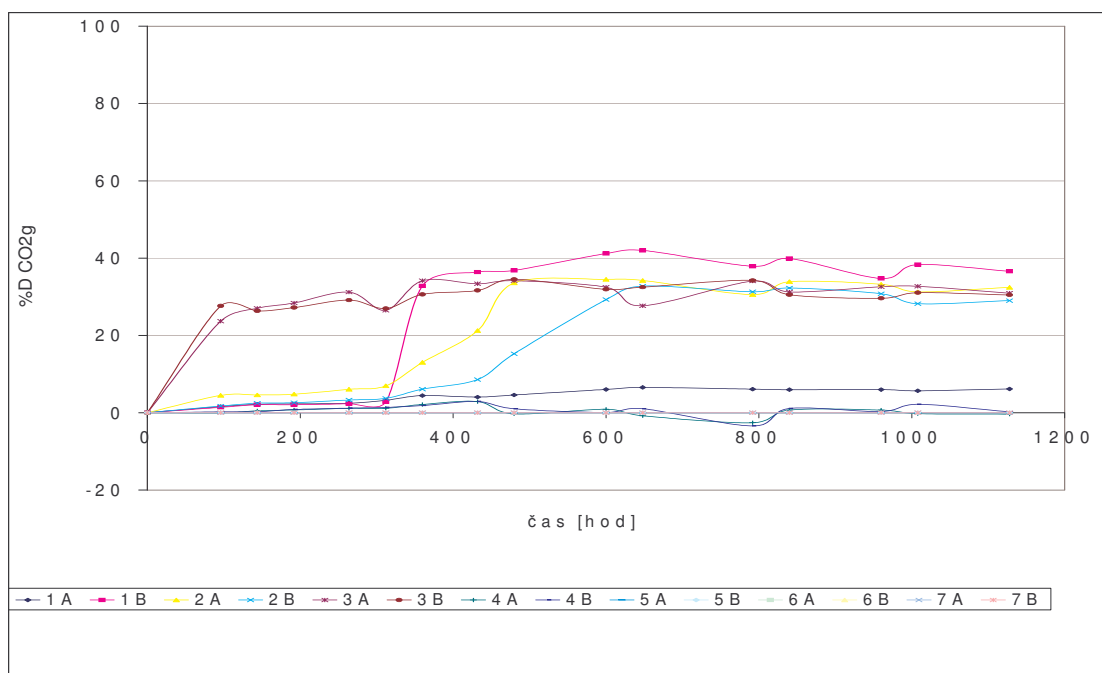
amonným – cca 5,5 %, šťavelan sodný produkoval cca 0,5% methanu a nejméně methanu bylo produkováno šťavelanem amonným – cca 0,2%.

Závislost produkce oxidu uhličitého na čase u vzorků kyseliny šťavelové, octové a mravenčí znázorňuje obr. 11. Kyselina mravenčí produkovala cca 2,2 % CO₂, kyselina octová produkovala cca 1,5% CO₂. Produkce CO₂ u dvou stejných vzorků kyseliny šťavelové A,B se neočekávaně lišila. Kyselina šťavelová B vyprodukovala cca 3% CO₂, zatímco vzorek kys. šťavelové A produkoval pouze cca 0,4% CO₂. Mohlo to být způsobeno špatnou těsností septa či přítomností kyslíku.

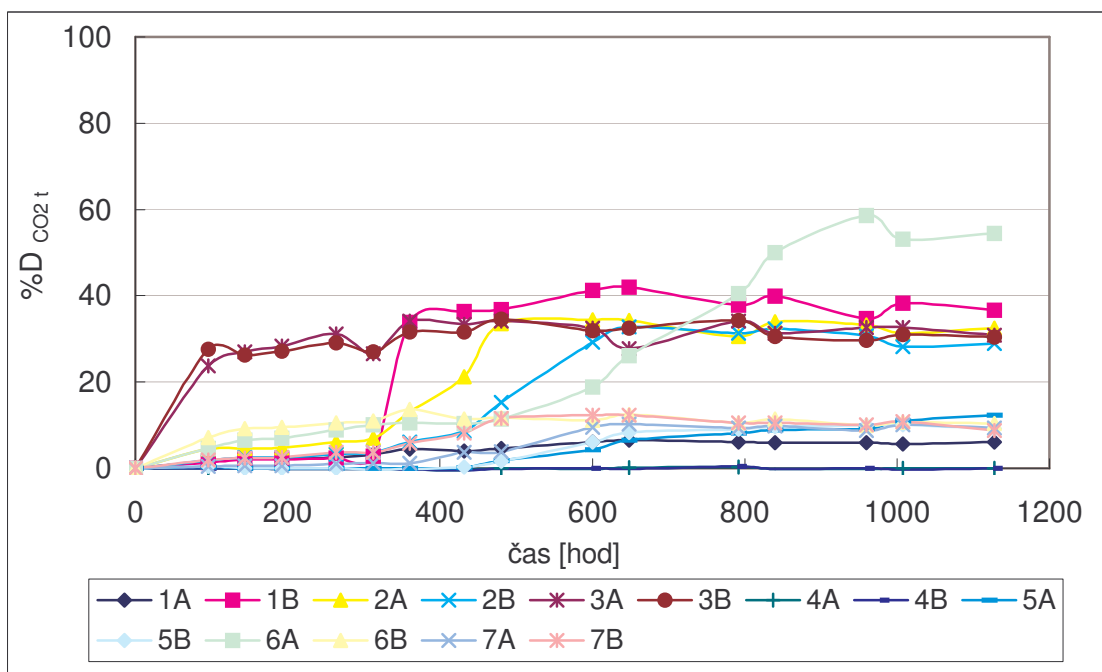
Obr. 12 znázorňuje závislost produkce oxidu uhličitého na čase u vzorků octanu sodného, šťavelanu sodného, octanu amonného a šťavelanu amonného. Z obrázku je patrné, že nejvíce CO₂ bylo produkováno šťavelanem amonným, i když se oba stejné vzorky A,B od sebe výrazně lišily. Šťavelan amonný A vyprodukoval cca 7,5%, zatímco vzorek B vyprodukoval jen cca 1,5% CO₂. Standard octan sodný produkoval cca 1% CO₂. Octan amonný produkoval cca 0,8% CO₂. Nejmenší produkce CO₂ bylo zaznamenána u šťavelanu sodného – cca 0,2% CO₂.



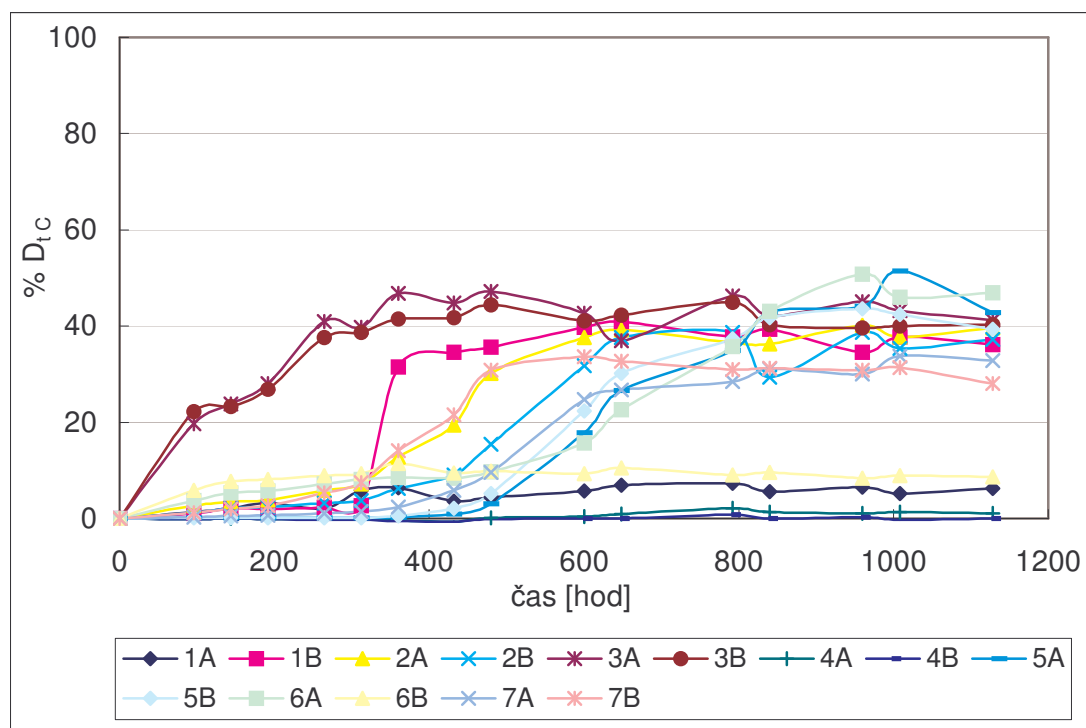
Obr. 13 Závislost % D_{CH₄} na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin



Obr. 14 Závislost % D_{CO_2g} na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin



Obr. 15 Závislost % D_{CO_2t} na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin



Obr. 16 Závislost % D_{tC} na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin

Pozn. Vysvětlivky pro obr. 13-16:

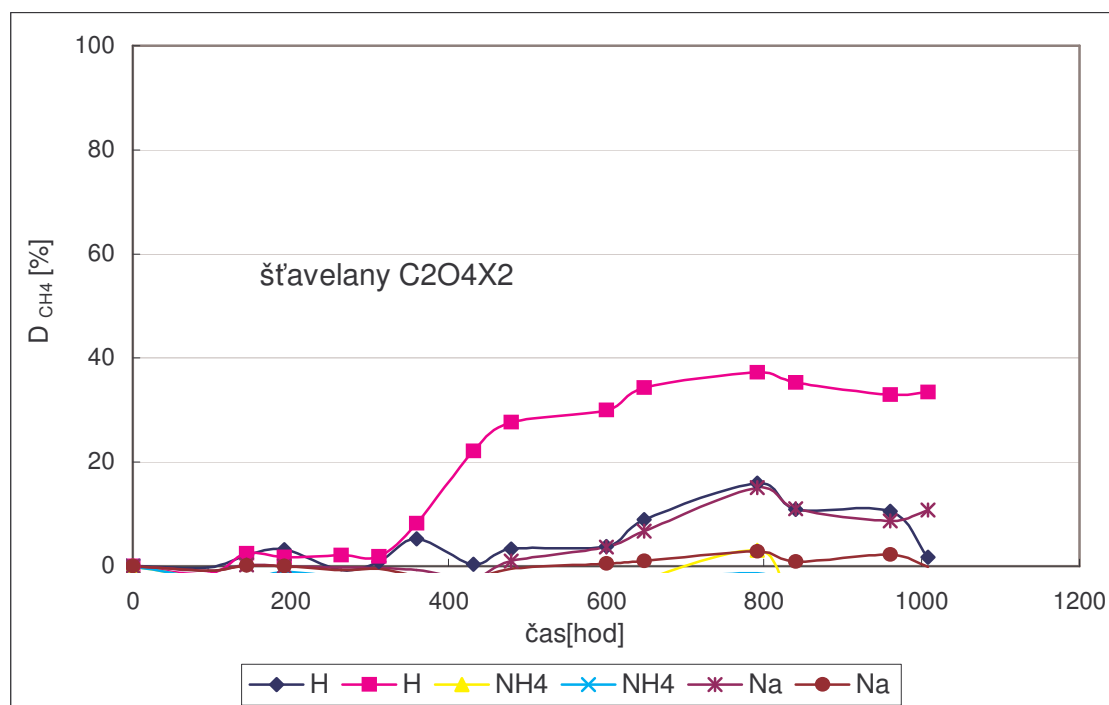
- 1A, 1B kyselina šťavelová
- 2A, 2B kyselina octová
- 3A, 3B kyselina mravenčí
- 4A, 4B šťavelan sodný
- 5A, 5B octan sodný
- 6A, 6B šťavelan amonný
- 7A, 7B octan amonný

Na obr.13 vidíme závislost % D_{CH₄} na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin. Největší množství methanu bylo rozloženo u kyseliny mravenčí cca 80%, u octanu sodného také cca 80%, u octanu amonného cca 50% a u kys. octové cca 50%. Naopak nejmenší množství methanu bylo rozloženo u kyseliny šťavelové cca 20-30%, u šťavelanu sodného cca 6-10% a šťavelanu amonného cca 0,1%.

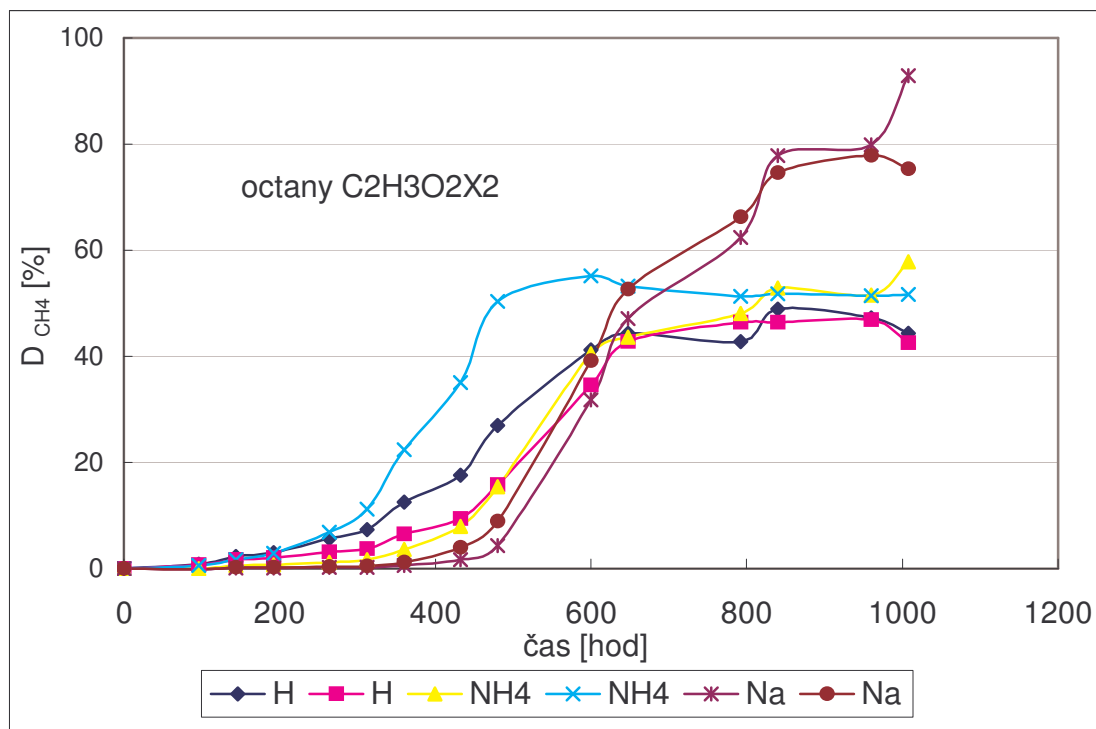
Závislost $\% D_{CO_2 g}$ na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin znázorňuje obr. 14. Nejvíce CO_2 v plynné fázi bylo vyprodukováno u kyseliny šťavelové cca 40%, u kyseliny octové a mravenčí 30%. Nejmenší množství CO_2 v plynné fázi bylo vyprodukováno u solí těchto kyselin 0,1%.

Ze závislosti na obr. 15 můžeme vyčíst $\% D_{CO_2 t}$ na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin. $\% D_{CO_2 t}$ zahrnuje celkové množství vyprodukovaného CO_2 jak v kapalně tak i v plynné fázi. U šťavelanu amonného bylo vyprodukováno cca 50% CO_2 , u kyseliny šťavelové cca 40%, u kyseliny octové a mravenčí cca 30%. Naopak nejméně u šťavelanu sodného, octanu sodného a octanu amonného cca 0-5%.

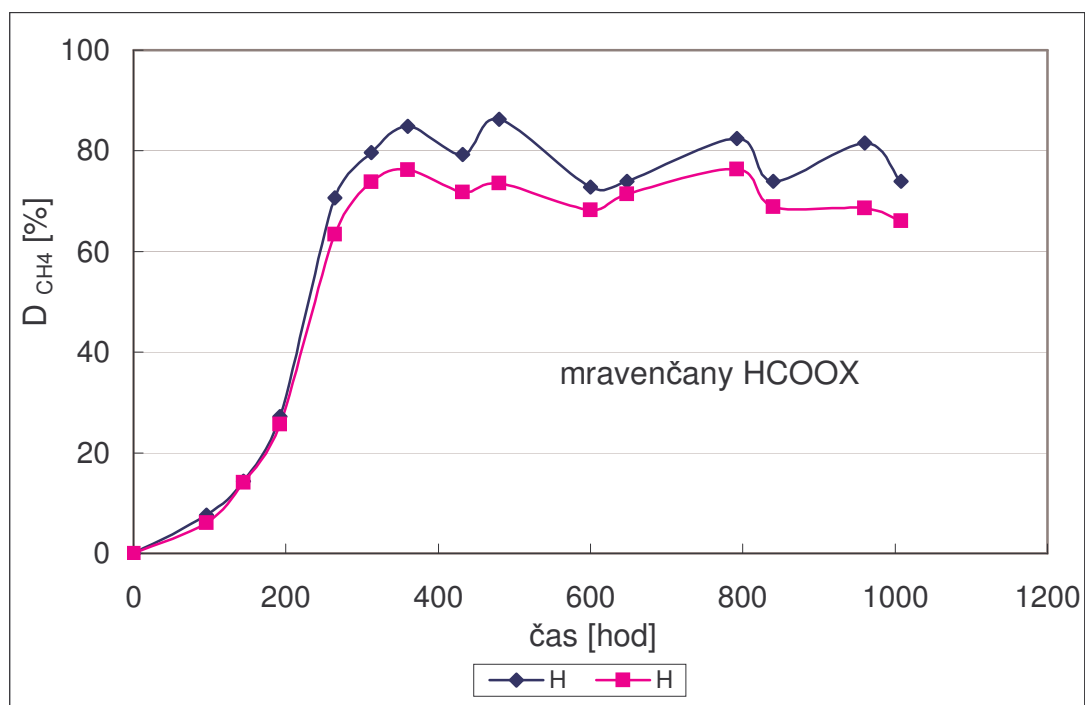
Naopak obr. 16 znázorňuje závislost $\% D_{t c}$ na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin. Je tím myšlen celkový rozklad substrátů, u kterých je zabilancovaná kapalná i plynná fáze. Největší $\%$ rozkladu lze pozorovat u kyseliny mravenčí, octové a šťavelové cca 40%. Nejméně byly rozloženy šťavelan sodný a amonný cca 1-5%.



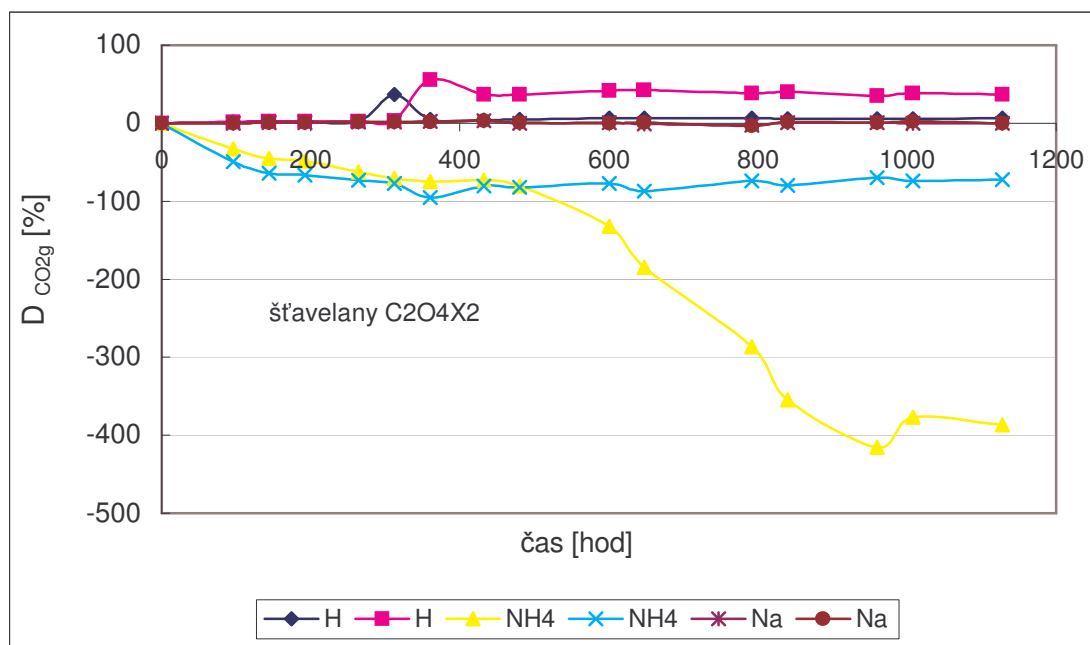
Obr. 17 Závislost %D_{CH₄} na čase u šřavelanů



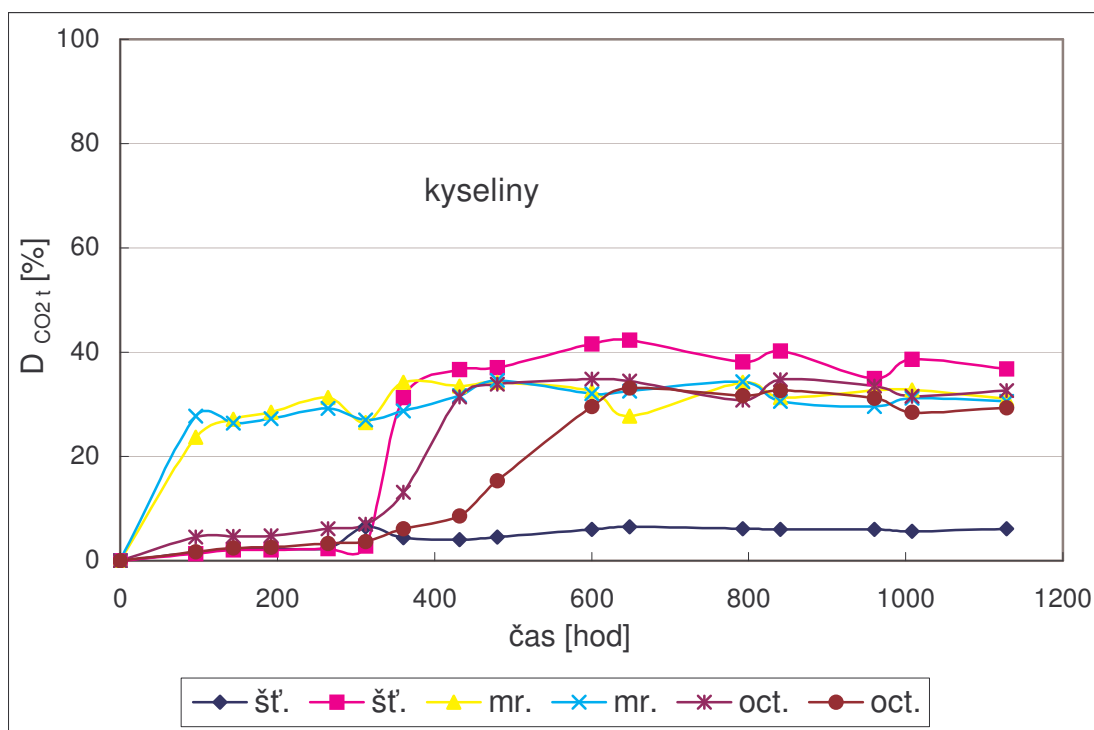
Obr.18 Závislost %D_{CH₄} na čase u octanů



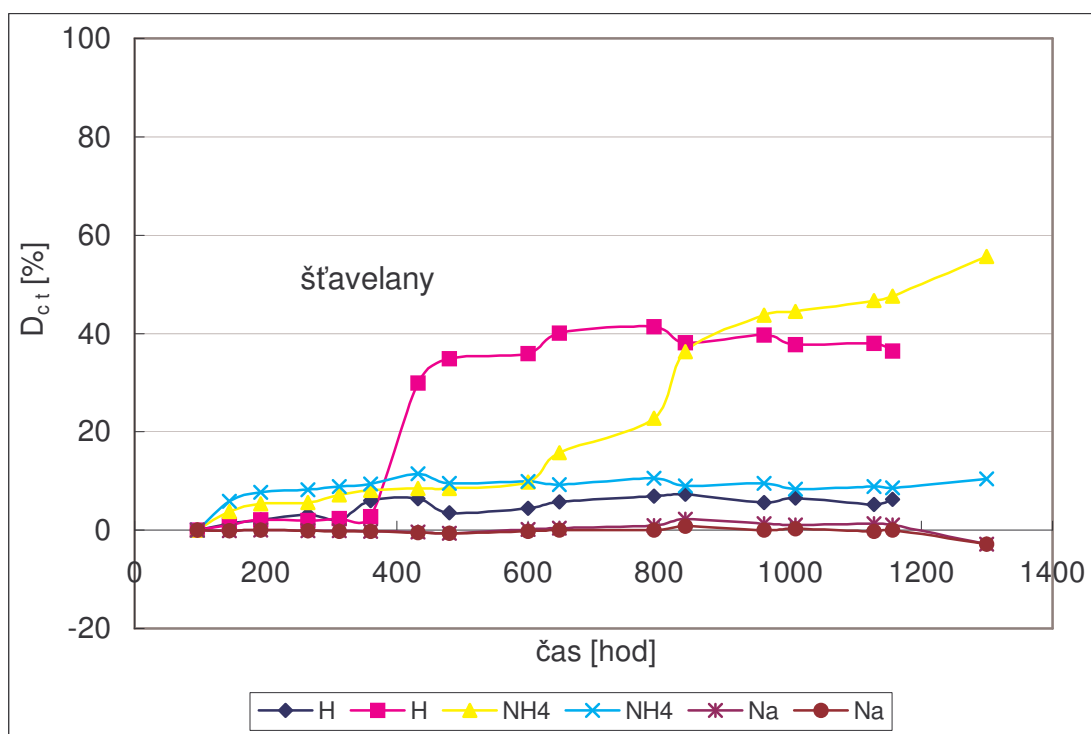
Obr. 19 Závislost %D_{CH₄} na čase u mravenčanů



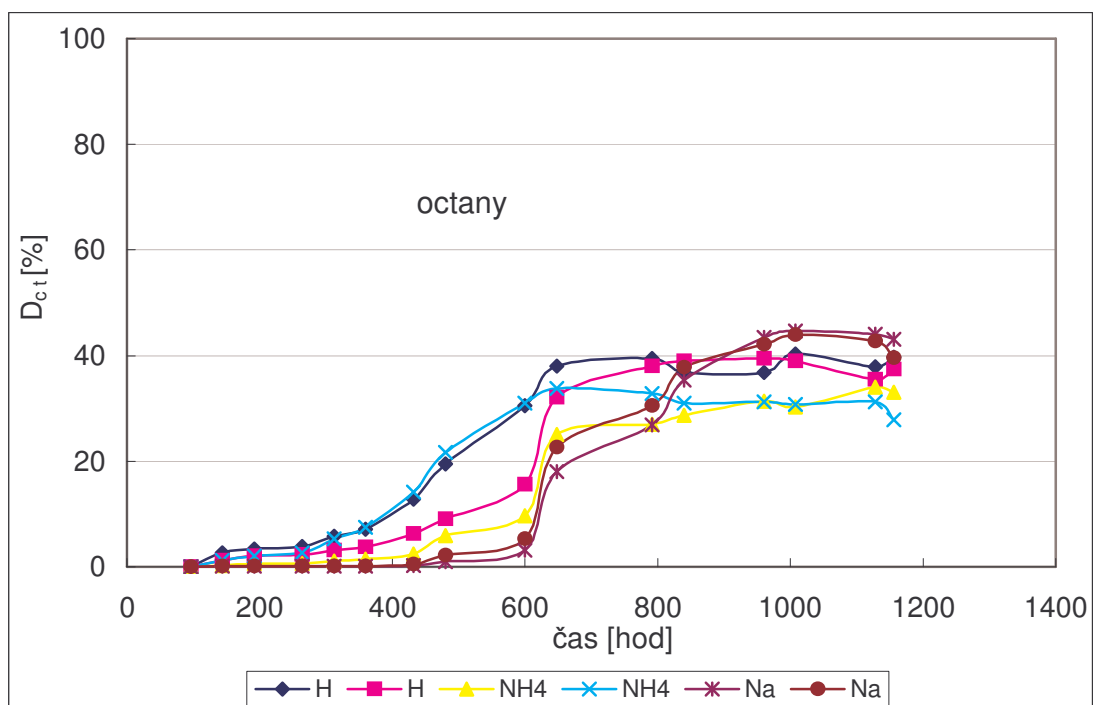
Obr. 20 Závislost %D_{CO_{2g}} na čase u šťavelanů



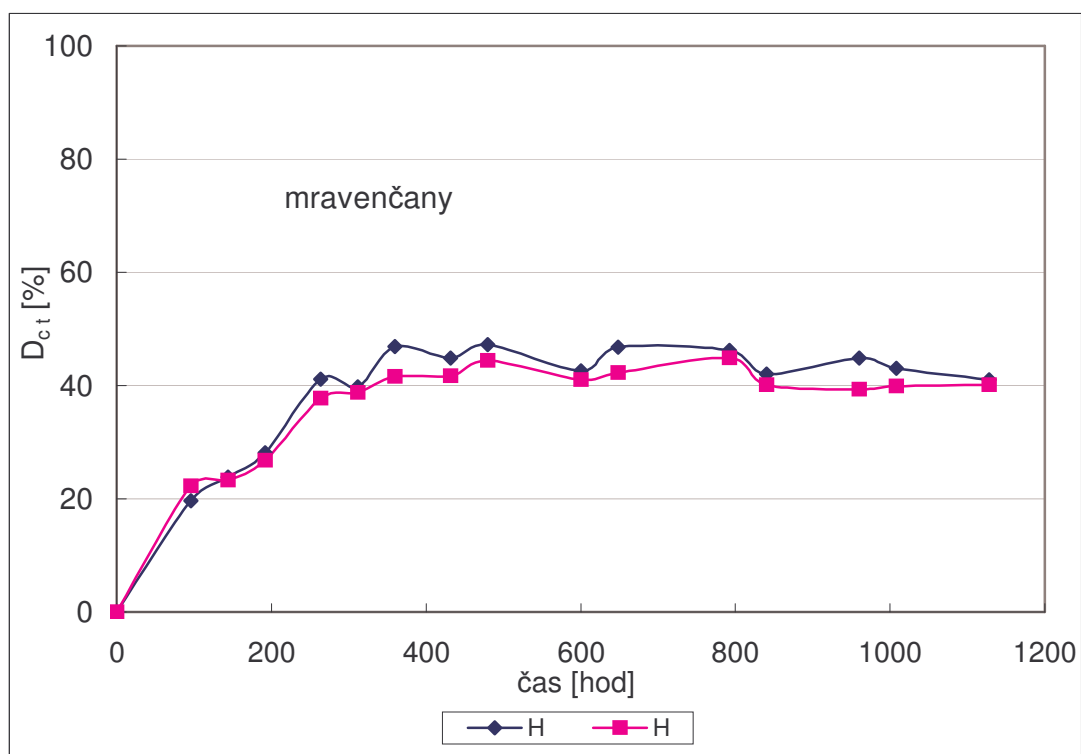
Obr. 21 Závislost $\%D_{CO_2t}$ na čase u vzorků kyselin



Obr.22 Závislost $\%D_{ct}$ na čase u šřavelanů



Obr. 23 Závislost %D_{ct} na čase u octanů



Obr. 24 Závislost %D_{ct} na čase u mravenčanů

Z obr. 17 – 19, která znázorňuje závislost $\%D_{CH_4}$ na čase u šťavelanů, octanů a mravenčanů můžeme snadno vyčíst, že největší produkce methanu byla u mravenčanů (kyseliny až 80%) a u octanů (kyseliny 80% a jejich sodné a amonné soli cca 50%). Naopak nejménší produkce byla zaznamenána u šťavelanů (kyseliny 15-30% a jejich sodné a amonné soli 0,1-10%).

Velmi zajímavý je obr. 20 znázorňující závislost $\%D_{CO_2g}$ na čase u šťavelanů. Konkrétně šťavelan amonný se pohybuje pod hodnotu 0%, což mohlo být zapříčiněno špatnou těsností sept, popř. nízkou sušinou kalu. Ostatní šťavelany vyprodukovaly velmi málo CO_2 do plynné fáze cca 0,5%.

Obr. 21 znázorňuje závislost $\%D_{CO_2t}$ na čase u vzorků kyselin. Z obr. 21 je patrné, že kyseliny vyprodukovaly cca 30-40% CO_2t (kapalná + plynná fáze).

Na obr. 22-24 je porovnán celkový rozklad šťavelanů, octanů a mravenčanů (či-li je to bilance kapalně fáze + plynná fáze). Obrázky znázorňují tedy závislost $\%D_{ct}$ na čase u substrátů. Zhruba ze 40% byly rozloženy mravenčany a octany. Šťavelany byly rozloženy nejméně (kyseliny 40-50% a jejich sodné a amonné soli pouze 0,1-10%).

II. POKUS

Tabulka V. Přehledný souhrn informací k II. POKUSU

cíl pokusu	sledování biostability jílu a změkčovadel
nasazení pokusu	28.11.2005
inokulum	vyhnilý kal z čistírny odpadních vod Malenovice- 8 dní starý
	sušina neodstředěného anaerobního kalu: 20,26 g/l
	sušina 20g odstředěného anaerob. kalu s 1l biomédia: 2,7-3g/l
substrát	octan sodný, dioktyladipát, dioktylfталát, jíl Cloisite 20A,30B a Na ⁺
obsah lahve	105 ml kapalné fáze (100ml anaerobního kalu v biomédiu+cca 5ml substrátu) + 200ml plynné fáze-výsledná koncentrace cca 20mg TOC
analýza plynné fáze	plynový chromatograf CHROM 5
	kolona PORAPAK S
	injektor 100 °C
	detektor 100 °C (katarometr)
	termostat 50 °C
délka pokusu	45 dní

Postup nasazení II.pokusu:

1. Bylo připraveno biomédium (složení viz. minerální médium)
2. Kal byl odebrán ze spodní části kanystru a odstředěn na odstředivce – 30 000 otáček/10 minut. Byl promyt pitnou vodou a znovu odstředěn.
3. Bylo naváženo 10 g kalu (odsředěného) do 1 litru biomedie.
Kal v biomedie byl probubláván dusíkem asi 30 minut.
4. Prázdná láhev 250 ml byla naplněna dusíkem – asi 3 minuty každá láhev.
5. Do láhve bylo napipetováno 100 ml kalu v biomedie – pod dusíkem (u všech vzorků).
6. Byly přidány vzorky do lahví
 - a) 3x slepý pokus
 - b) 2x standard octan sodný
 - c) 3x dioktylfталát
 - d) 3x dioktyladipát
 - e) 3x Cloisite 20A, 30B, Na⁺

7. Byl odstraněn vzduch – probubláván asi 20 minut, uzavřen víčkem a probubláván dalších 10 minut přes hadičku.
8. Všechny vzorky byly umístěny do vany za stálého míchání při 37°C.
9. 1x za dva dny bylo odebráno 0,2 plynné fáze na analýzu CO₂ a CH₄.

Tabulka VI. Hodnoty sledovaných parametrů (TOC ze Shimadzu a z navážky, skutečná navážka, pH, sušina) na vstupu

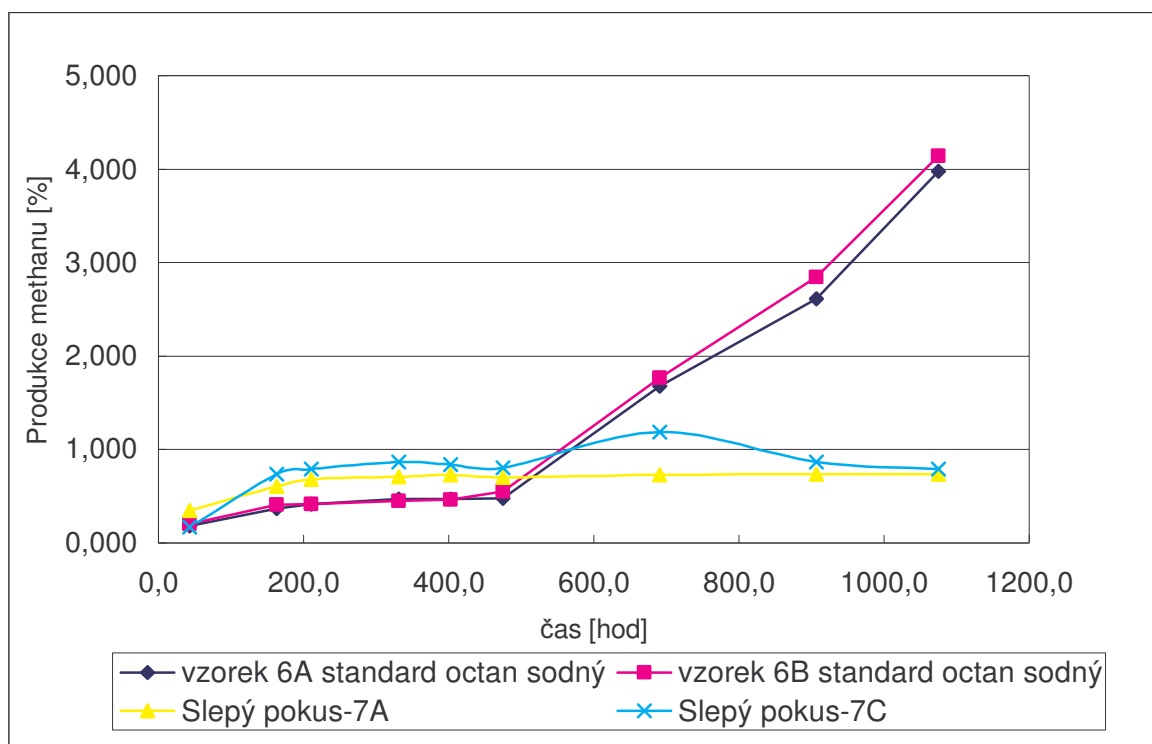
VZORKY :		TOC (Shimadzu)	TOC z navážky	skutečná navážka	pH	sušina
		[mg]	[mg]	[g]		[g/l]
1A	DOP	/	20,60	0,02729	7,42	/
1B	DOP	/	19,86	0,02690	7,39	/
1C	DOP	/	20,01	0,02709	7,34	/
2A	DOA	/	19,31	0,02706	7,35	/
2B	DOA	/	19,96	0,02798	7,41	/
2C	DOA	/	19,53	0,02736	7,40	/
3A	Cloisite 20A	/	*	1,00495	7,40	/
3B	Cloisite 20A	/	*	0,99903	7,41	/
3C	Cloisite 20A	/	*	1,00123	7,40	/
4A	Cloisite 30B	/	*	1,00512	7,49	/
4B	Cloisite 30B	/	*	1,00036	7,48	/
4C	Cloisite 30B	/	*	1,00005	7,46	/
5A	Cloisite Na+	/	*	1,00136	7,43	/
5B	Cloisite Na+	/	*	0,99999	7,44	/
5C	Cloisite Na+	/	*	1,00071	7,42	/
6A	octan sodný	265,35	19,86	0,56288	7,44	1,2030
6B	octan sodný	265,65	19,81	0,56177	7,44	1,1991

* TOC u jílu nebylo z navážky počítáno

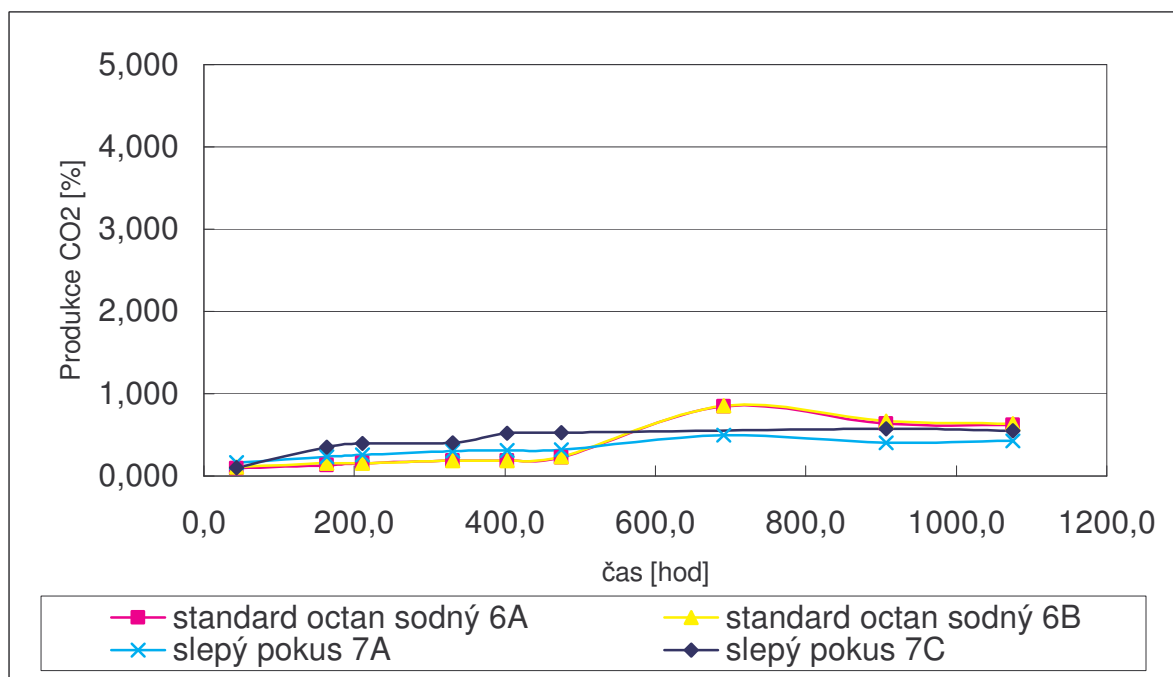
Pozn. Původní pH na vstupu bylo velmi vysoké (způsobeno špatnou přípravou fosfátového pufru, který se přidával do biomédia), proto byly roztoky okyseleny kys. HCl - do každé lahve bylo přidáno 1,5 ml kys. HCl, aby se pH snížilo cca na hodnotu 7,45.

Tabulka VII. Hodnoty sledovaných parametrů (TOC ze Shimadzu a z navážky, skutečná navážka, pH, sušina) na vstupu

VZORKY :		TC (Shimadzu)	IC (Shimadzu)	TOC (Shimadzu)	pH	sušina
		[mg]	[mg]	[mg]		[g/l]
1A	DOP	7,04	3,98	3,07	7,84	1,3960
1B	DOP	5,13	3,26	1,88	7,88	1,0575
1C	DOP	7,38	4,12	3,26	7,90	1,2155
2A	DOA	10,35	0,66	9,69	7,59	0,1530
2B	DOA	16,81	2,15	14,66	7,67	0,1010
2C	DOA	9,50	< 0,5	10,74	7,39	0,1510
3A	Cloisite 20A	< 0,5	0,23	< 0,5	7,29	2,3335
3B	Cloisite 20A	< 0,5	< 0,5	< 0,5	7,30	2,2725
3C	Cloisite 20A	< 0,5	0,22	< 0,5	7,28	1,8385
4A	Cloisite 30B	< 0,5	< 0,5	< 0,5	7,40	2,0800
4B	Cloisite 30B	< 0,5	< 0,5	< 0,5	7,34	2,0670
4C	Cloisite 30B	< 0,5	< 0,5	0,51	7,45	2,0555
5A	Cloisite Na+	< 0,5	< 0,5	< 0,5	7,66	7,4860
5B	Cloisite Na+	< 0,5	< 0,5	< 0,5	7,38	8,0070
5C	Cloisite Na+	< 0,5	< 0,5	< 0,5	7,47	7,9810
6A	octan sodný	13,39	15,51	< 0,5	8,35	0,9920
6B	octan sodný	13,66	15,44	< 0,5	8,34	0,9740



Obr. 25 Procentuální závislost produkce methanu na čase u standardu a slepého pokusu

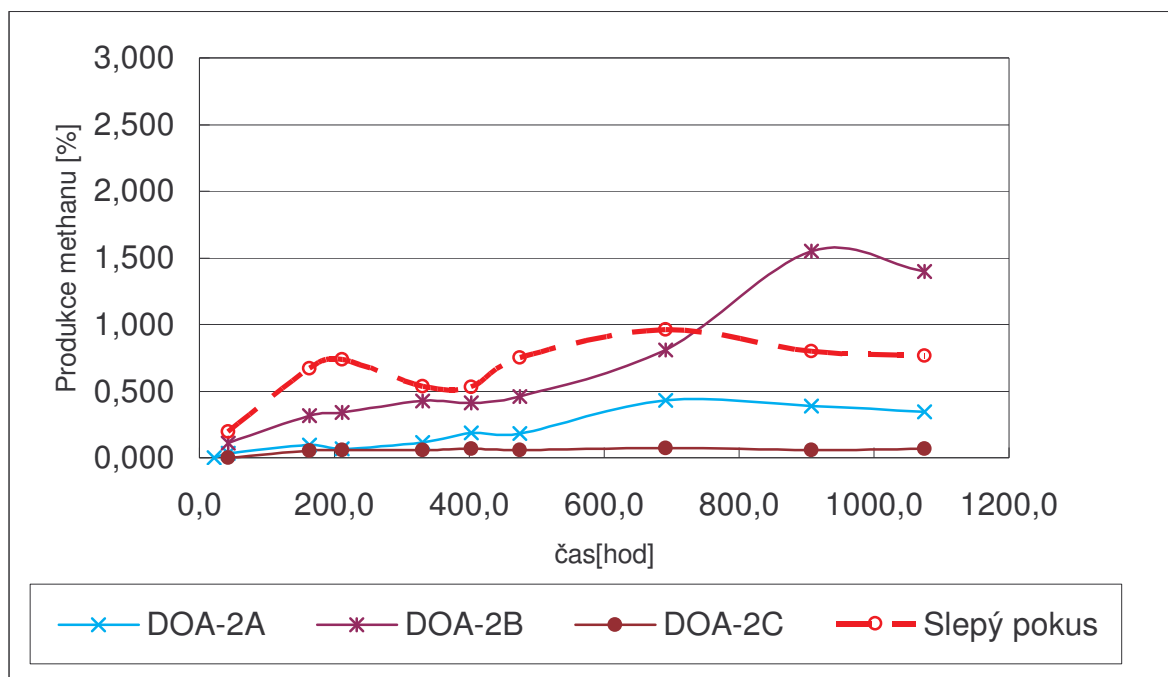


Obr. 26 Procentuální závislost produkce oxidu uhličitého na čase u standardu a slepého pokusu

Cílem II. Pokus bylo sledování biorozložitelnosti nanoplniv Cloisite 20A, Cloisite 30B, Cloisite Na⁺, dioktylfthalátu (dále jen DOP) a dioktyladipátu (dále jen DOA) ve vodném anaerobním prostředí.

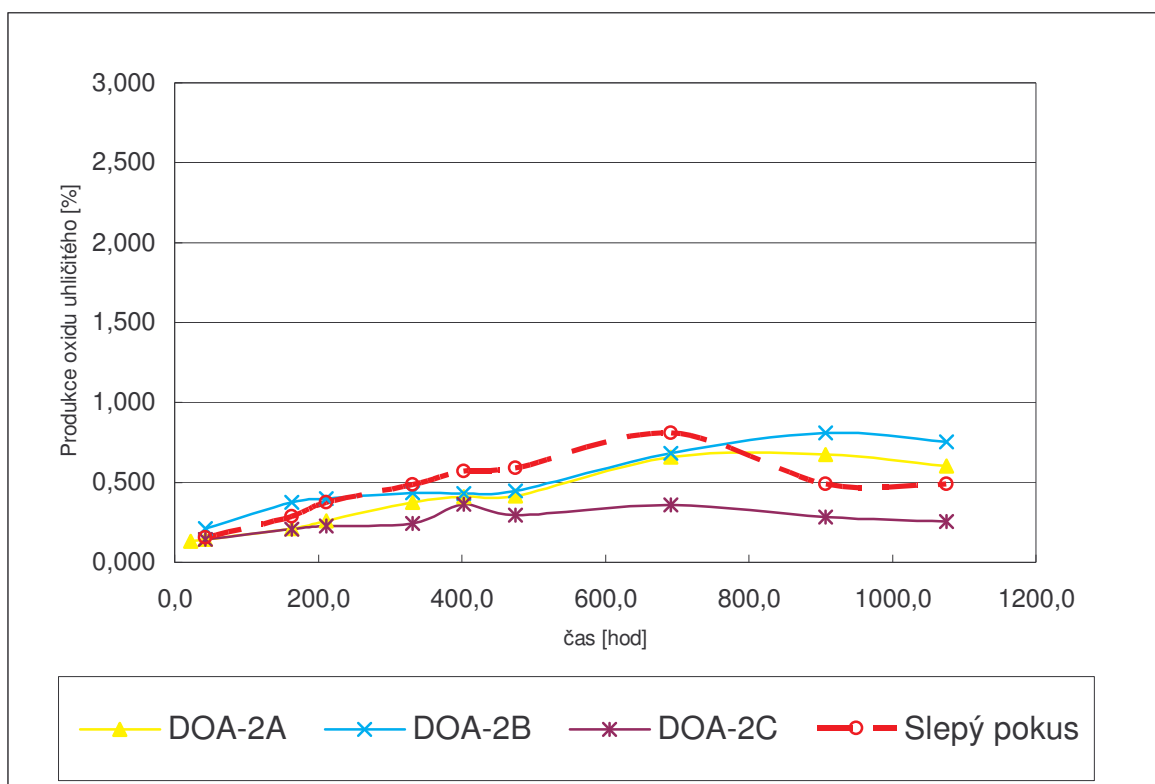
Již obr. 25 ukazující závislost produkce methanu na čase u standardu a slepého pokusu leccos naznačuje. U standardu je velmi neobvyklé, aby začal produkovat methan až po cca 400h, což se v tomto pokusu stalo. Běžně je uváděna hodnota v anaerobním prostředí zhruba do 100h. To způsobilo, že celý pokus byl zřejmě posunut na úkor malé sušiny. Standard vykazuje hodnoty produkce methanu cca 4% , ale až po téměř 1000h.

Obr. 26 znázorňuje závislost produkce oxidu uhličitého na čase u standardu a slepého pokusu. Hodnota produkce methanu u standardu byla cca 0,8% a u slepého pokusu 0,4-0,6%



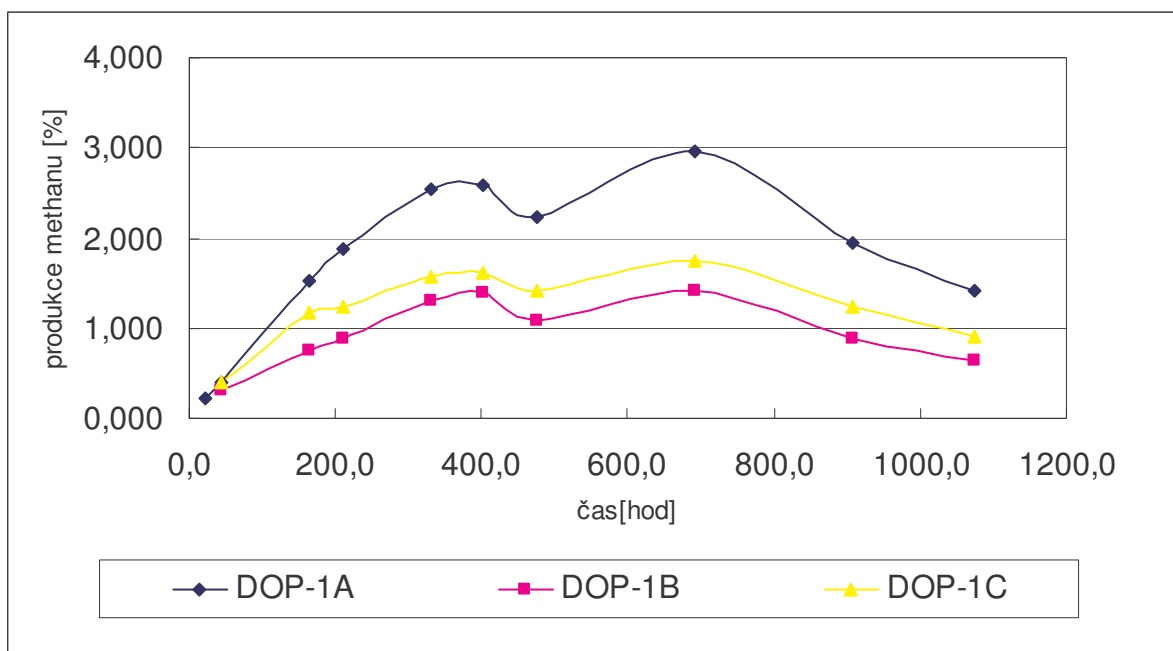
Obr. 27 Procentuální závislost produkce methanu na čase u dioktyladipátu

*bez odečtení slepého pokusu

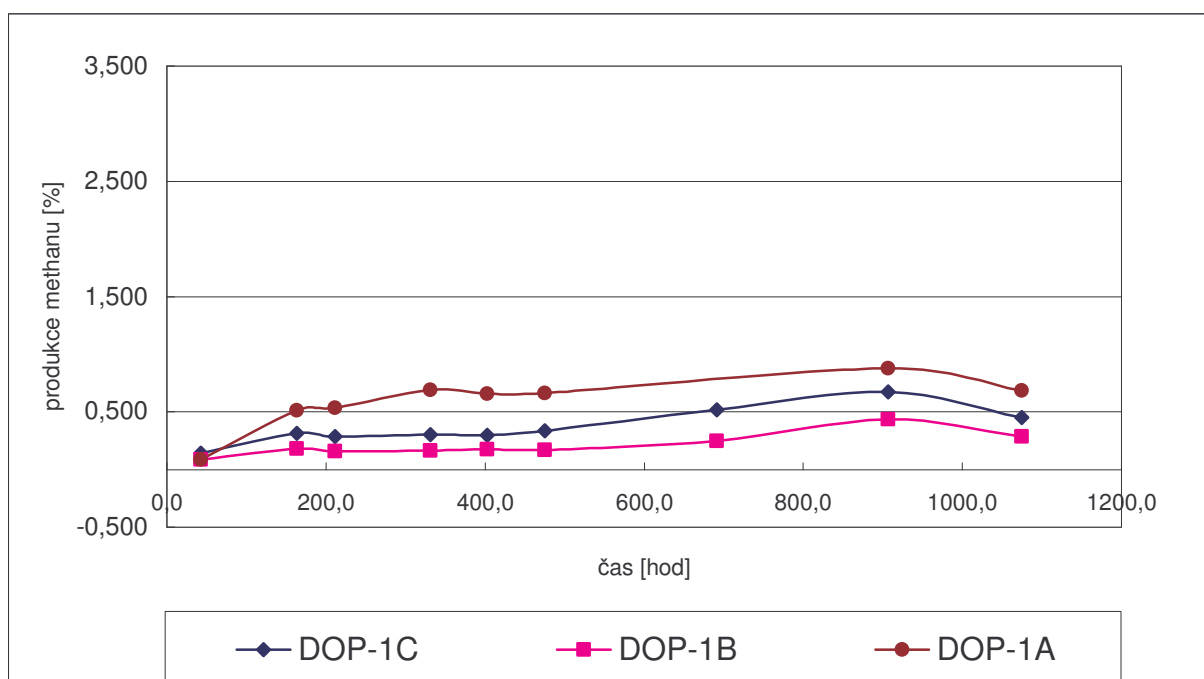


Obr. 28 Procentuální závislost produkce methanu na čase u dioktyladipátu
*bez odečtení slepého pokusu

Obr. 27 a obr. 28 mapují produkci methanu a oxidu uhličitého u změkčovadla dioktyladipátu. Ten nevykazoval za daných podmínek téměř žádnou produkci methanu ani oxidu uhličitého. Podle mého názoru to mohlo být způsobeno tím, že toto změkčovadlo je nerozpustná ve vodném prostředí, či-li je nutná sonifikace, což zřejmě v tomto případě neproběhlo dostatečně. Dalším faktorem může být nedostatečné vystripování dusíkem, netěsnost sept či malá sušina anaerobního kalu.

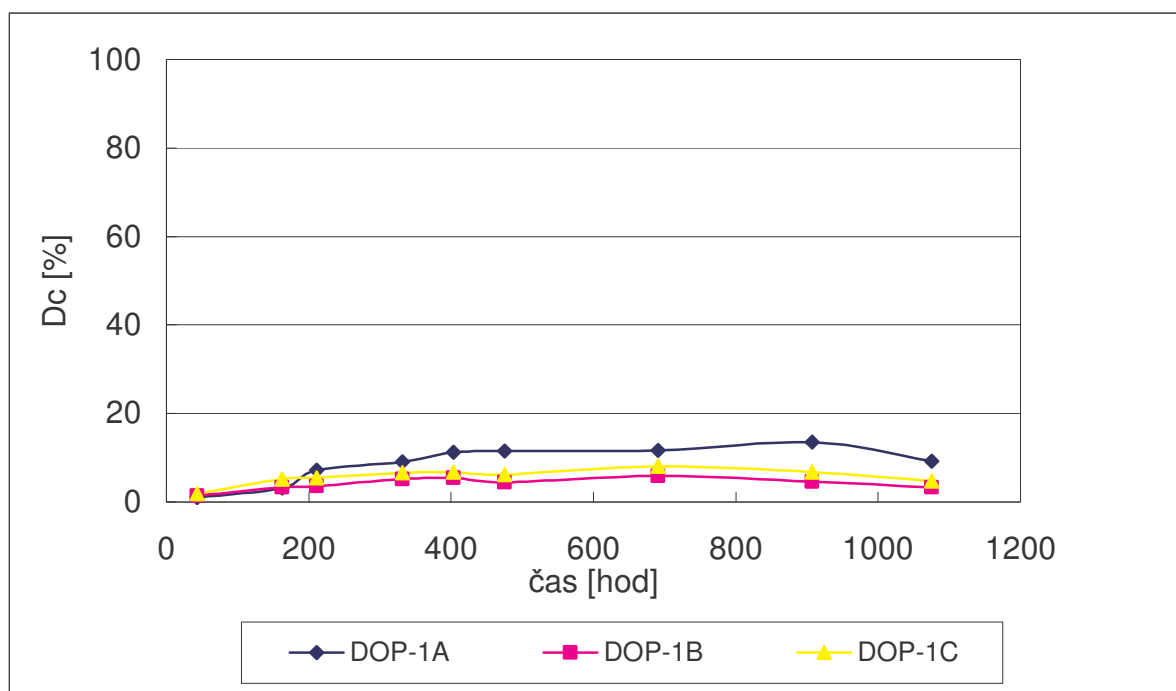


Obr. 29 Procentuální závislost produkce methanu na čase u dioktylfthalátu



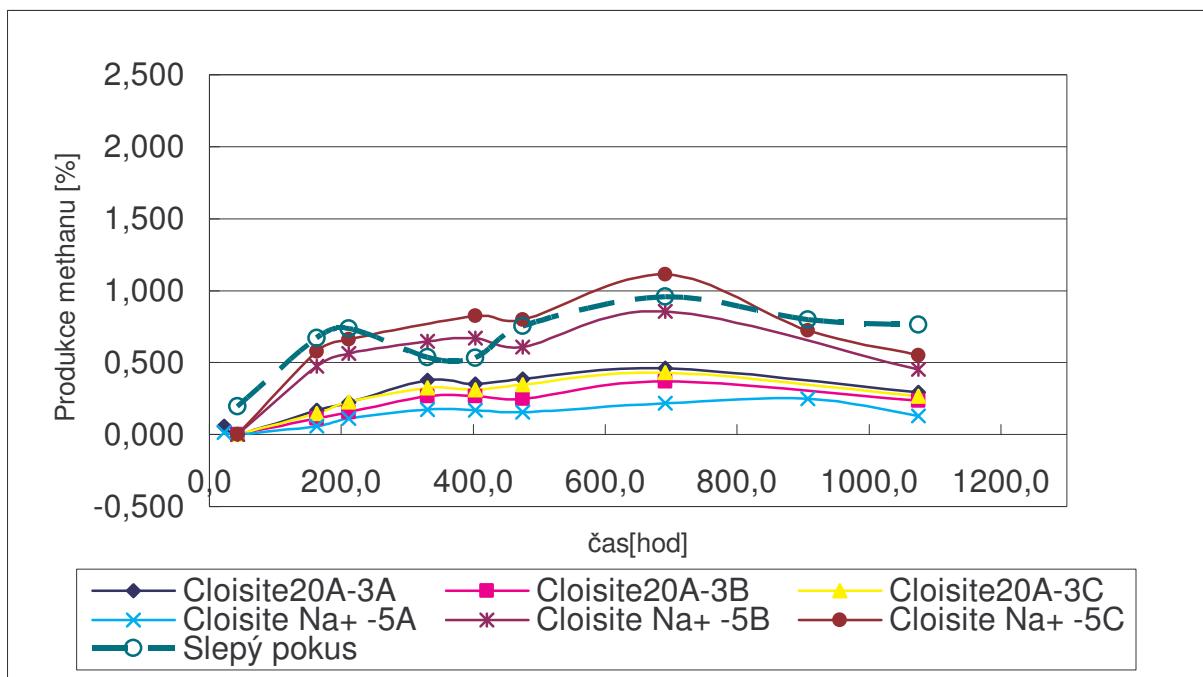
Obr. 30 Procentuální závislost produkce oxidu uhličitého na čase u dioktylfthalátu

Změkčovadlo dioktylfthalát vykazoval v tomto pokusu mírnou produkci methanu (viz obr. 29) i oxidu uhličitého (viz. obr. 30). Hodnota produkce CH_4 po odečtení slepého pokusu byla cca 1,5-3% a hodnota produkce CO_2 byla 0,4-1,1 %.

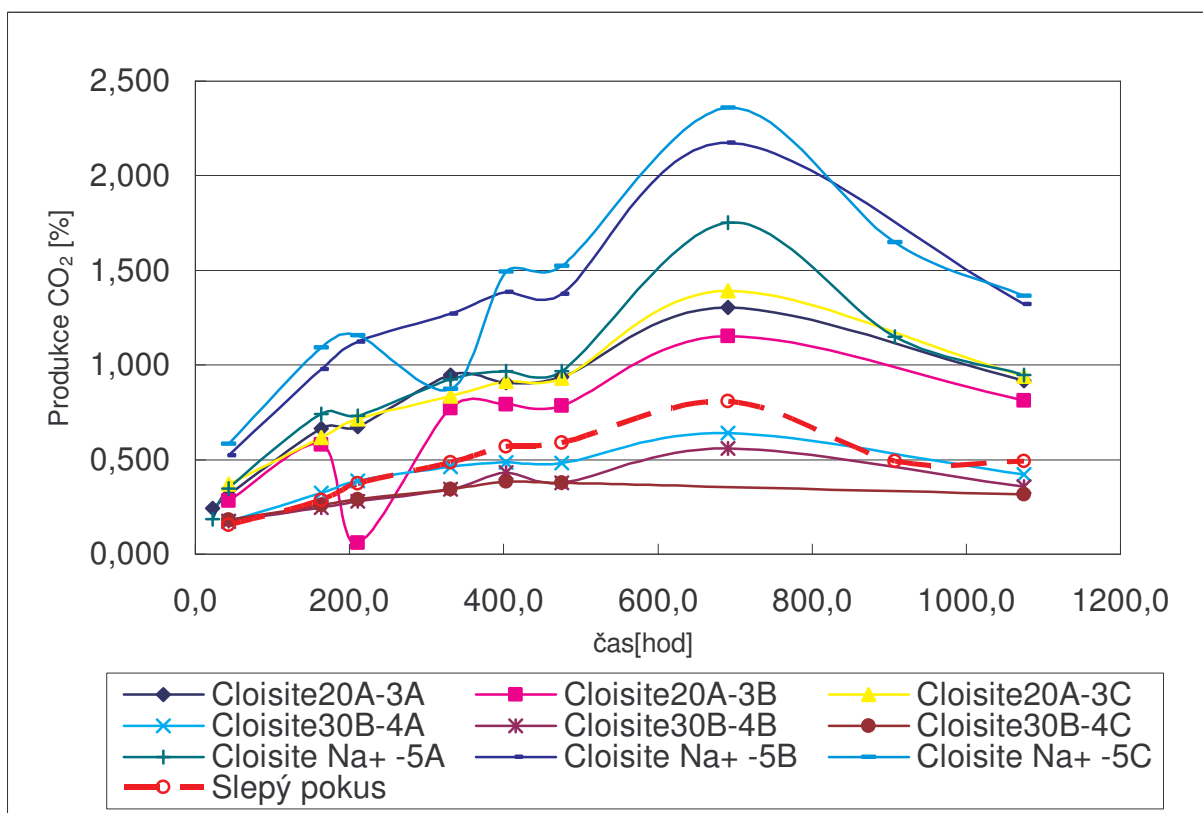


Obr. 31 Závislost $\%D_c$ na čase u dioktylfthalátu

Obr. 31 znázorňuje závislost $\%D_c$ na čase u změkčovadla dioktylfthalátu. Je to bilance uhlíku pouze v plynné fázi a ve výpočtu není zahrnut uhlík v kapalně fázi. Hodnoty $\%D_c$ se pohybovaly cca mezi 8-11,5%.



Obr. 32 Procentuální závislost produkce methanu na čase u jíků (*bez odečtení slepého)



Obr. 33 Procentuální závislost produkce methanu na čase u jíků
(*bez odečtení slepého pokusu)

Cloisite 30B je organicky modifikovaný jílu. Právě tento organický podíl způsobuje značnou hydrofóbnost jílu [26]. Cloisite 30B obsahuje 30 % modifikátoru metyl „tallow“ bis-2-hydroxyethyl kvarterní sůl amonium chlorid. Struktura je znázorněna na obr. 3. Z této skutečnosti usuzují, že dispergace jílu ve vodném prostředí je špatná [26]. Během 45 dní nedošlo k žádné produkci methanu a tudíž nebylo možno sestavit grafickou závislost produkce methanu na čase. Ze závislosti produkce oxidu uhličitého na čase na obr. 34 můžeme názorně vidět, že produkce CO₂ během 45 dní nebyla téměř žádná-pohybovala se těsně pod úrovní slepého pokusu.

U jílu Cloisite 20A vidíme na obr. 32 produkci methanu, která se pohybovala během 45 dní pod úrovní slepého pokusu. Naopak z obr. 33 lze vyčíst, že produkce CO₂ se pohybovala kolem 1,4 %.

U jílu Cloisite Na⁺ nebyla podle předpokladu pozorována žádná produkce methanu, vzhledem k tomu, že se jedná o jílu nemodifikovaný. Ze závislosti produkce CO₂ na čase na obr. 33 je možné, že pokus probíhal spíše aerobně, jelikož hodnoty produkce CO₂ se pohybují zhruba kolem 2,4%.

Pokud shrnu testování těchto jílu obecně, musím uvést tato fakta, která podle mě výrazně tento pokus ovlivnila:

- a) navážka 1g jílu snižovala produkci methanu (mohla být toxická)
- b) organické podíly jílu jsou za těchto podmínek buď špatně rozložitelné nebo nepodléhají anaerobnímu rozkladu vůbec
- c) anorganický jílu neovlivňuje produkci methanu

Závěrem k tomuto pokusu bych chtěla říci, že pro další anaerobní pokusy s jíly i změkčovadly je třeba nejprve zvážit řadu faktorů, které mohou nečekaně toto testování ovlivnit:

- a) navážky substrátů a inokula
- b) dostatečná sonifikace změkčovadel popř. použití rozpouštědel (methanol, ethanol..)
- c) dostatečné vystripování dusíkem (tzn. i kapalné fáze)
- d) ověření nepřítomnosti kyslíku

III. POKUS

Tabulka VIII. Přehledný souhrn informací k III. POKUSU

cíl pokusu	sledování biostability PVC fólií
nasazení pokusu	24.2.2006
inokulum	vyhnilý kal z čistírny odpadních vod Malenovice- 5 dní starý
	sušina neodstředěného kalu: 20 g/l
	sušina 40g odstředěného kalu s 1l biomédia: 3,5-4 g/l
substrát	octan sodný, dioktylfthalát, PVC folie
obsah lahve	100 ml kapalné fáze (100 ml anerobního kalu v biomédiu+substrát)+ 200ml plynné fáze-výsledná koncentrace cca 20mg TOC
analýza plynné fáze	plynový chromatograf CHROM 5
	kolona PORAPAK S
	injektor 100°C
	detektor 100°C (katarometr)
	termostat 50°C
délka pokusu	76 dní a pokus stále běží

Postup nasazení III.pokusu:

1. Příprava biomédia (složení viz. minerální médium)
2. Kal byl odebrán ze spodní části kanystru a odstředil na odstředivce – 30 000 otáček/10 minut. Byl promyt pitnou vodou a znovu odstředěn.
3. Bylo naváženo 30 g kalu (odsředěného) do 1 litru biomédia.
Kal v biomédiu byl probubláván dusíkem asi 30 minut.
4. Prázdná láhev 250 ml byla naplněna dusíkem – asi 3 minuty každá láhev.
5. Do láhve bylo napipetováno 100 ml kalu v biomédiu – pod dusíkem (u všech vzorků).
6. Byly přidány vzorky do lahví:
 - a) 2x slepý pokus
 - b) 2x standard octan sodný
 - c) 4x dioktylfthalát
 - d) 4x folie typ 38
 - e) 4x folie typ 39
 - f) 4x folie typ 45

7. Byl odstraněn vzduch – probubláváno asi 20 minut, uzavřeno víčkem a dalších 10 minut probubláváno přes hadičku.
8. Vzorky byly umístěny do vany za stálého míchání při 37 C.
9. 1x za dva dny bylo odebráno 0,2 plynné fáze na analýzu CO₂ a CH₄.

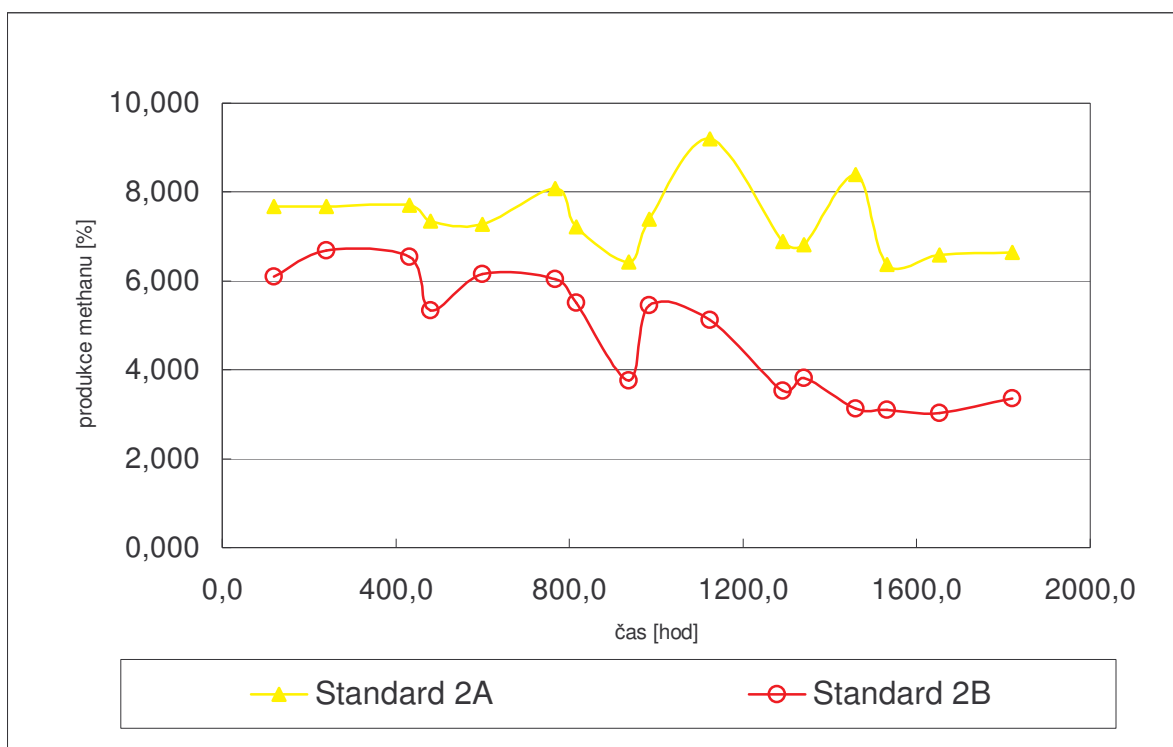
Tabulka IX. Hodnoty sledovaných parametrů (skutečná navážka, pH, sušina) na vstupu

VZORKY :		skutečná navážka	pH	sušina
		[g]		[g/l]
2A	Octan sodný	0,7363	7,68	2,7145
2B	Octan sodný	0,7345	7,67	2,7170
3A	DOP	0,0260	7,68	/
3B	DOP	0,0281	7,70	/
3C	DOP	0,0277	7,68	/
3D	DOP	0,0276	7,68	/

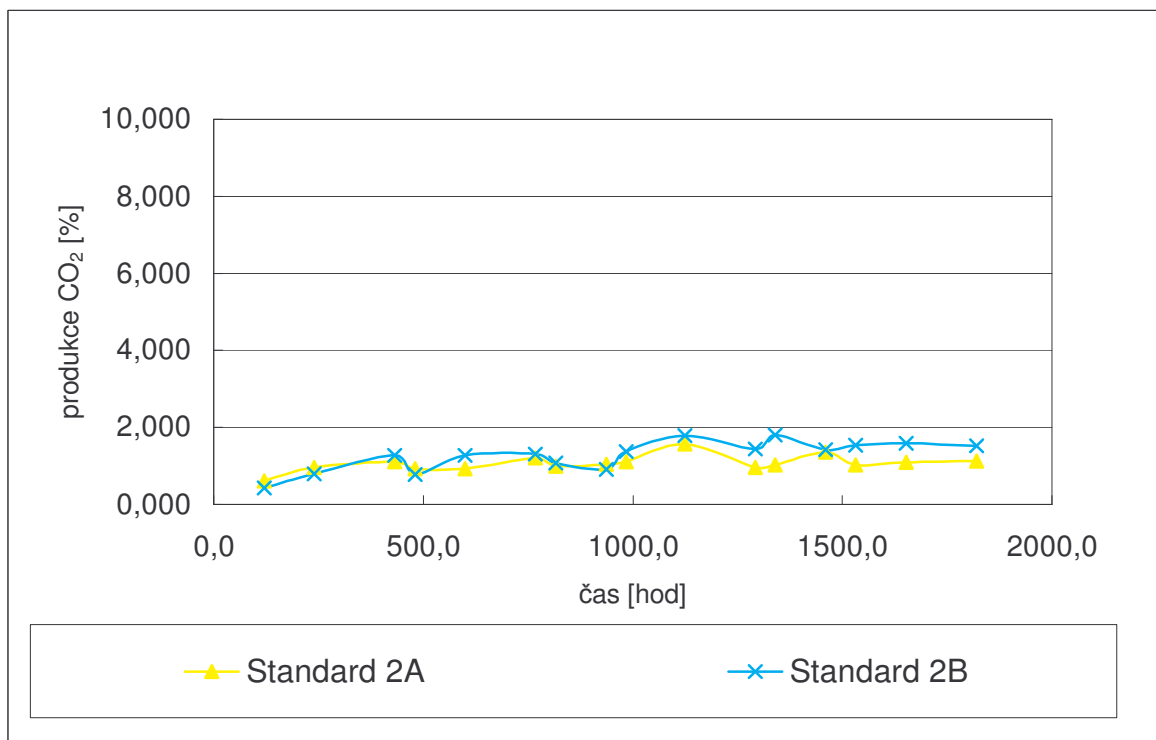
Tabulka X. Parametry testovaných folií

	Typ folie	Hmotnost [g]	PVC [%]	DOP [%]	jíl [%]	TC* [%]
4A	folie 45	0,2310	65,8	24,2	10	38,20
4B	folie 45	0,2256	65,8	24,2	10	38,20
4C	folie 45	0,2211	65,8	24,2	10	38,20
4D	folie 45	0,2285	65,8	24,2	10	38,20
5A	folie 39	0,3724	65,8	24,2	10	38,10
5B	folie 39	0,3603	65,8	24,2	10	38,10
5C	folie 39	0,3666	65,8	24,2	10	38,10
5D	folie 39	0,3667	65,8	24,2	10	38,10
6A	folie 38	0,3678	75,8	24,2	/	38,49
6B	folie 38	0,3626	75,8	24,2	/	38,49
6C	folie 38	0,3585	75,8	24,2	/	38,49
6D	folie 38	0,3747	75,8	24,2	/	38,49

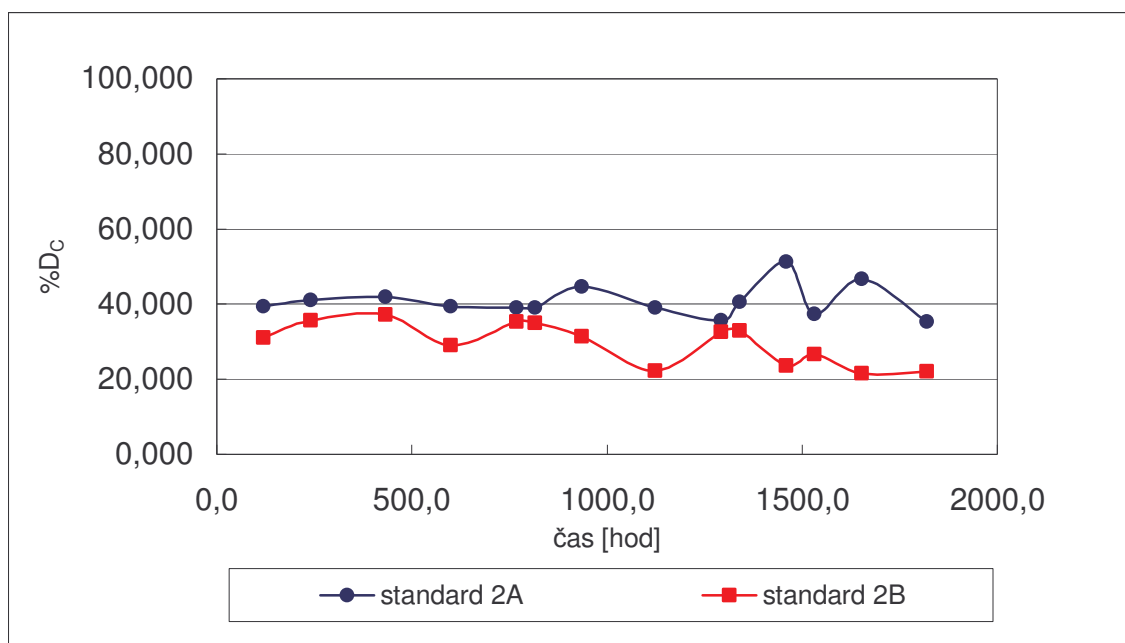
*stanoveno jako pevný vzorek na analyzátoru Shimadzu TC 5000A



Obr. 34 Zavislost produkce methanu na čase u octanu sodného



Obr. 35 Zavislost produkce oxidu uhličitého na čase u octanu sodného



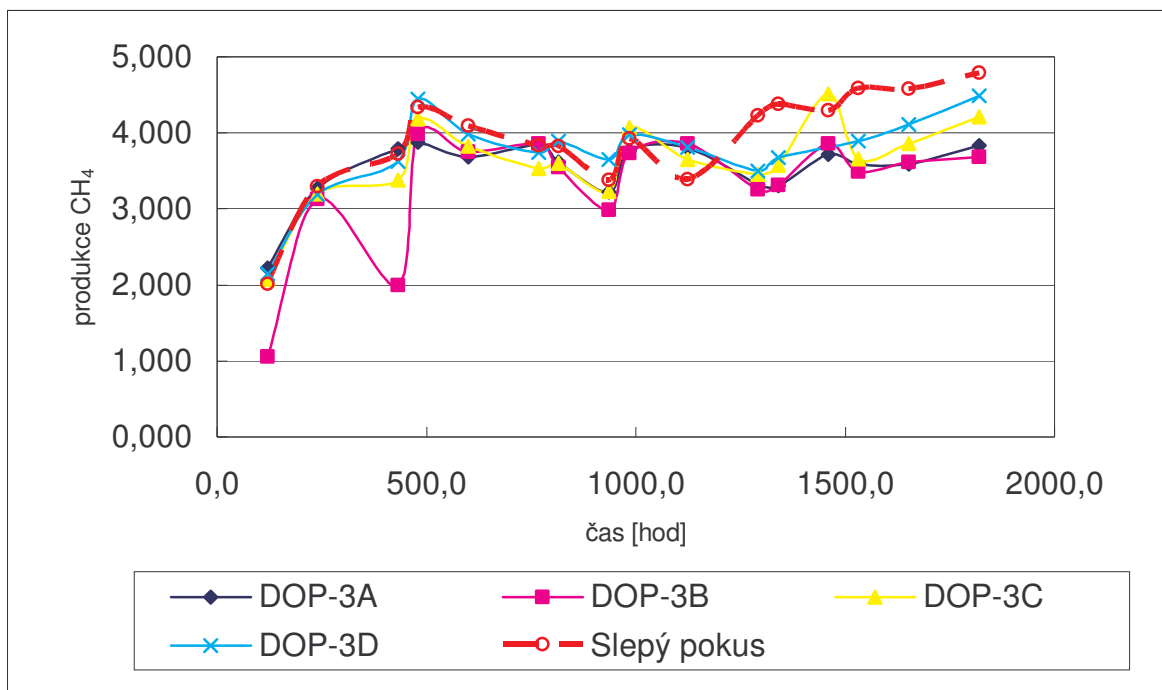
Obr. 36 Závislost %D_c na čase u standardu octanu sodného

Cílem III. pokusu bylo testování biostability u dioktylfthalátu a PVC fólií v anaerobním vodném prostředí.

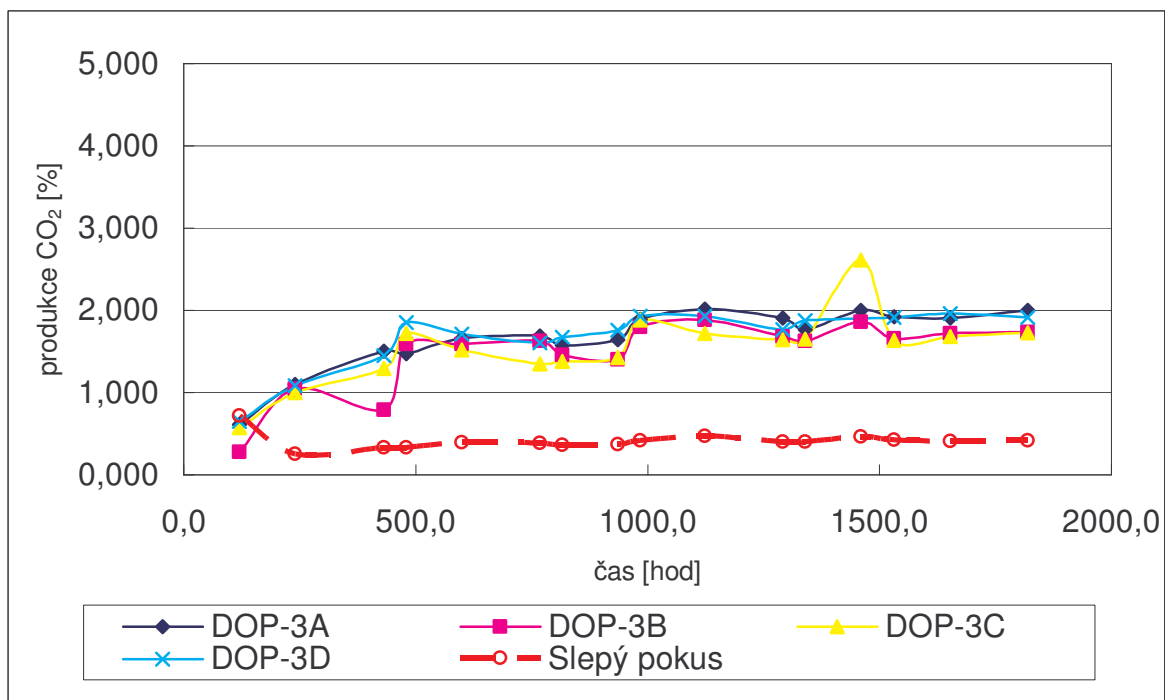
Obr. 34 znázorňuje produkce methanu i po odečtení slepého pokusu. Je zjevné, že ve srovnání s II. pokusem, se zde projevuje výrazně menší lagová fáze a produkce methanu započala ihned. V důsledku oprav na plynovém chromatografu měření započalo později a nebyl zachycen pozvolný růst produkce methanu. Navíc u standardu 2B lze vidět výrazně nižší produkci methanu než u standardu 2A. Mohlo to být způsobeno netěsností aparatury. Hodnota produkce methanu se pohybovala kolem 8%.

Podobně se chová tento standard i při produkci CO₂ (viz obr. 35). Křivky jsou plynulé bez větších výkyvů a hodnota této produkce se pohybuje kolem 1,5-1,8%.

Z Obr. 36 vyplývá závislost %D_c na čase u standardu octanu sodného. Jedná se o celkový rozklad, či-li je to bilance plynná fáze bez zabilancování fáze kapalné, jelikož pokus stále běží a nebyl doposud ukončen. Obrázek ukazuje, že standard byl rozložen z cca 50%.



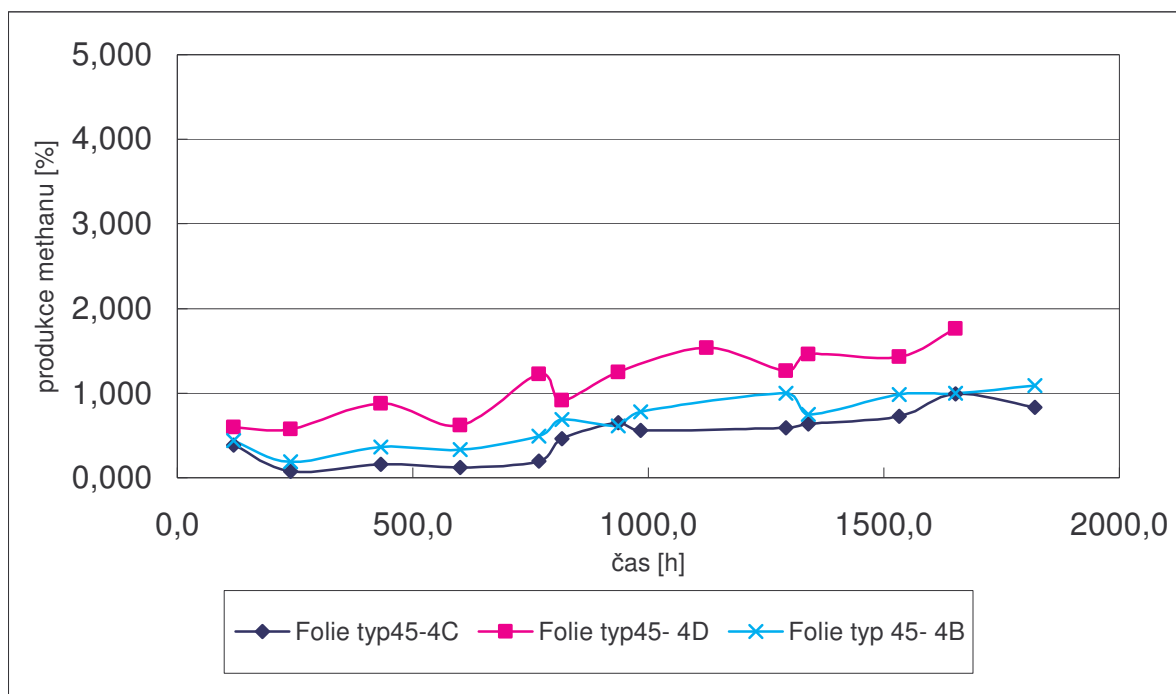
Obr. 37 Závislost produkce methanu na čase u dioktylfthalátu (*bez odečtení slepého pokusu)



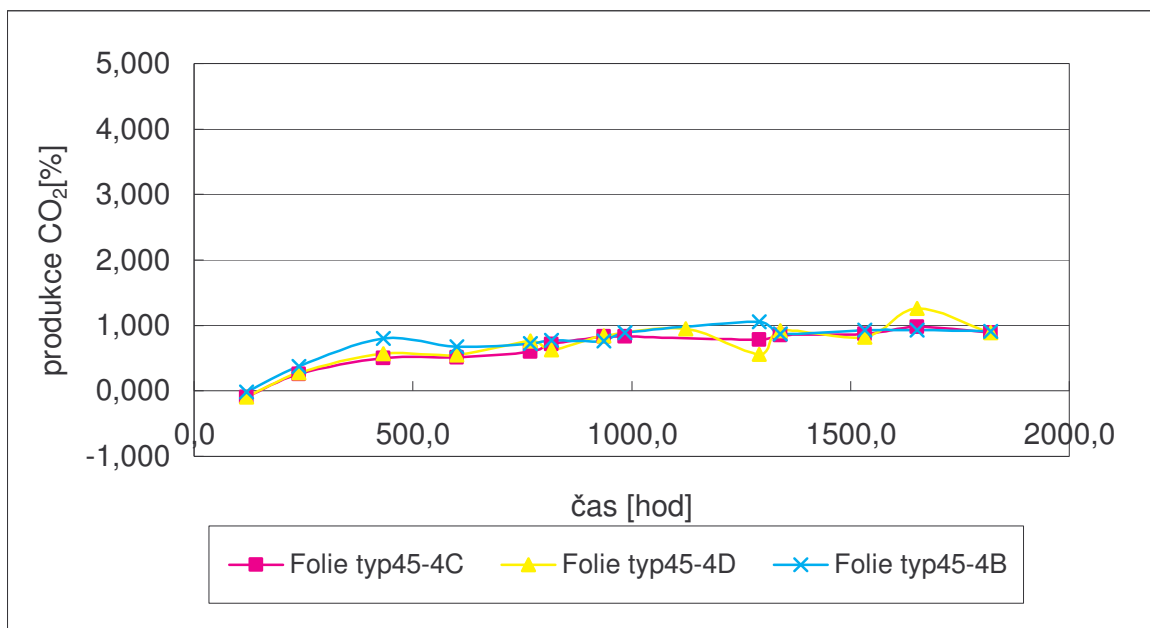
Obr. 38 Závislost produkce oxidu uhličitého na čase u dioktylfthalátu (*bez odečtení slepého pokusu)

Po 76 dnech je patrné, že produkce methanu u změkčovadla dioktylfthalátu se podle obr. 37 pohybuje těsně pod úrovní slepého pokusu. Vzhledem k tomu, že výsledky z II. pokusu byly o něco lepší, je třeba zamyslet se nad tím, zda nedošlo během nasazování pokusu k nějaké chybě, tím myslím nedostatečné vystripování dusíkem. Je také možné, že dioktylfthalát vykazuje v tomto případě dlouhou lagovou fází, což se může potvrdit či vyvrátit po ukončení tohoto pokusu, který bude „běžet“ ještě zhruba dva měsíce.

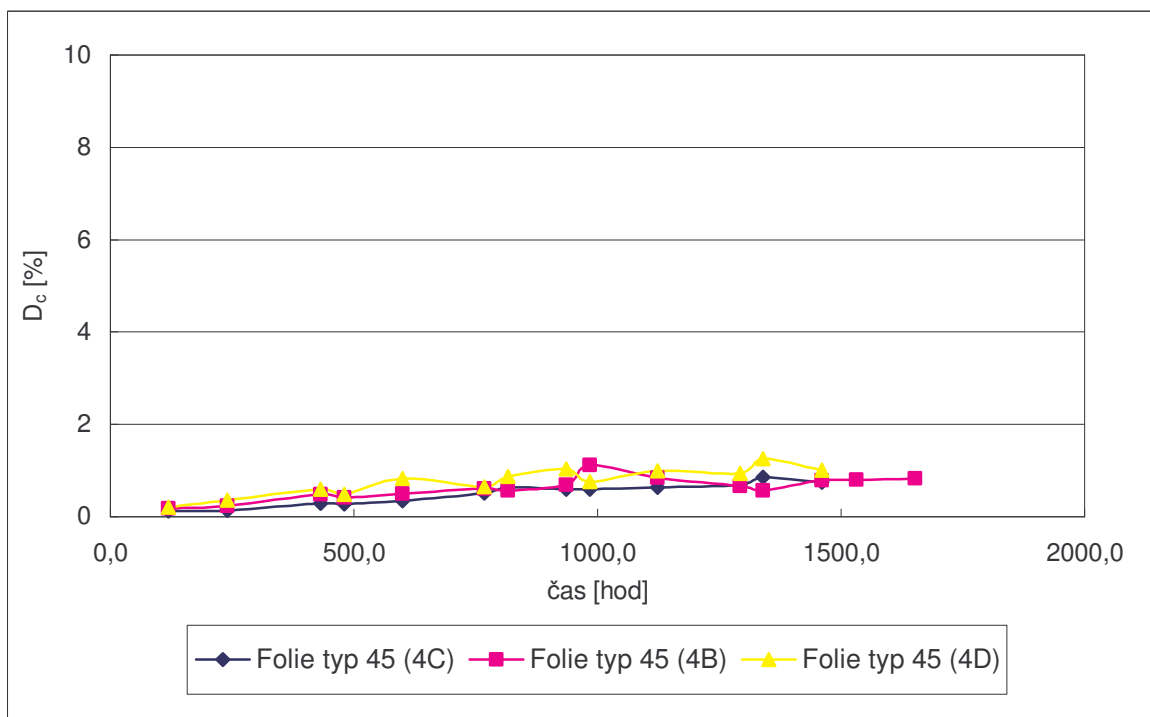
Domnívám se, že pokusy s dioktylfthalátem by vydaly na další samostatnou diplomovou práci. U tohoto typu změkčovadla je nutno otestovat spoustu věcí a zahrnout obrovské množství vedlejších faktorů, které nelze s jistotou správně určit během několika málo měsíců. Už jen rozhodnutí, zda použít na rozpuštění dioktylfthalátu rozpouštědlo či dioktylfthalát sonifikovat, je také námětem k další rozsáhlé diskuzi. Z produkce methanu se dá usuzovat, že dioktylfthalát během 76 dní nepodlehł rozkladu.. Při pohledu na obr. 38, který vykazuje produkci CO₂ by se možná dalo říct, že pokus jel spíše aerobně. Produkce CO₂ se zde pohybovala nad hranicí slepého pokusu – cca 2% (bez odečtení slepého pokusu)



Obr. 39 Závislost produkce methanu na čase u folie typu 45



Obr. 40 Závislost produkce oxidu uhličitého na čase u folie typu 45



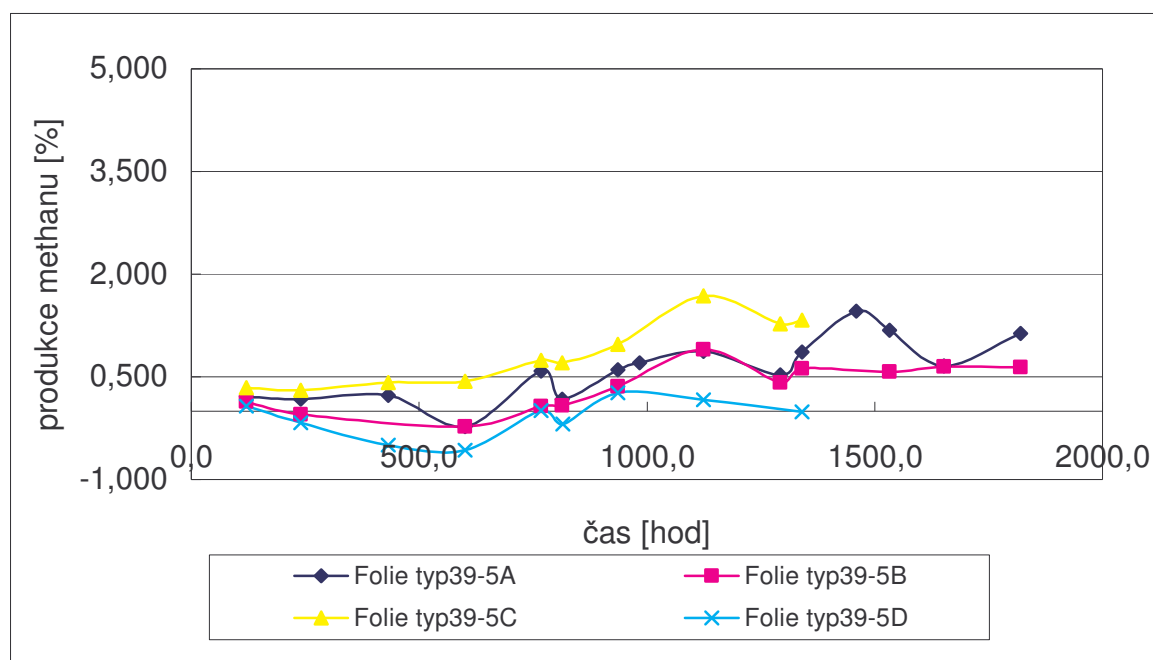
Obr. 41 Závislost % D_c na čase u folie typu 45

Folie typ 45 je směs PVC+10% anorganický jílu Na⁺ + DEHP (TOC=38,20% uhlíku), má hmotnost cca 220-230mg a průměr 5cm. Na obr. 39 je znázorněna závislost produkce methanu na čase u tohoto typu folie. Produkce methanu vykazuje hodnoty cca 1-1,8%.

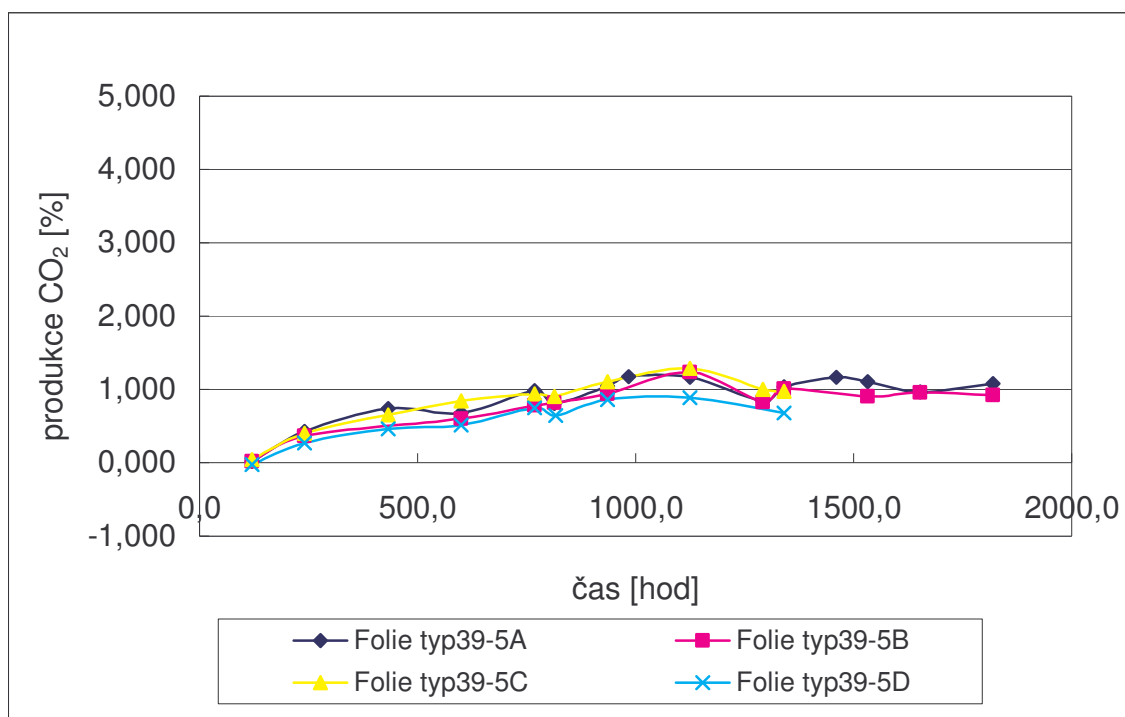
Z obr. 40 vyčteme závislost produkce CO₂ na čase. Křivky jsou plynulé a produkce CO₂ se pohybuje kolem 1%.

Závislost %D_c na čase u této folie je patrná z obr. 41. Je to % rozkladu folie bez zabilancování kapalné fáze. V tomto případě byla folie rozložena zhruba z 0,9-1,2%.

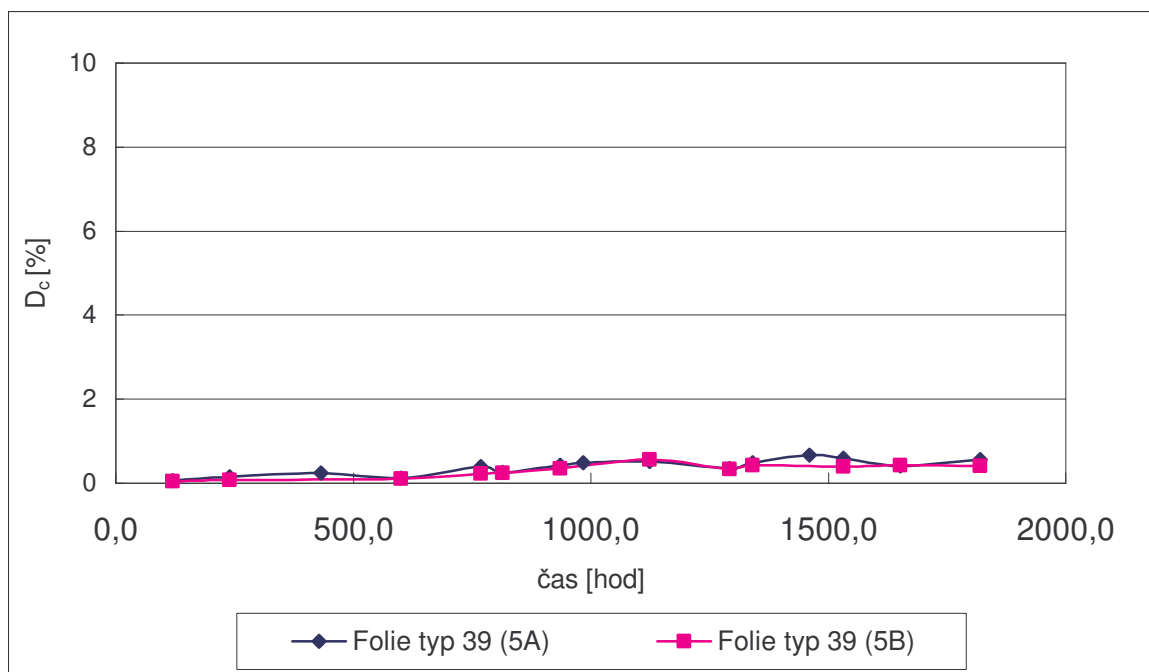
Po zhruba 76 dnech jsem pokus ukončila a provedla jsem s folií několik testů. Jedním z nich bylo i testování TC, IC, TOC na Shimadzu. K mému překvapení vykazovala tato folie vysokou hodnotu IC, proto bylo nutné ještě v poslední fázi diplomové práce tuto hodnotu započítat. Srovnávací hodnoty %D_c a %D_{tc} jsou uvedeny v tabulce XI.



Obr. 42 Závislost produkce methanu na čase u folie typu 39



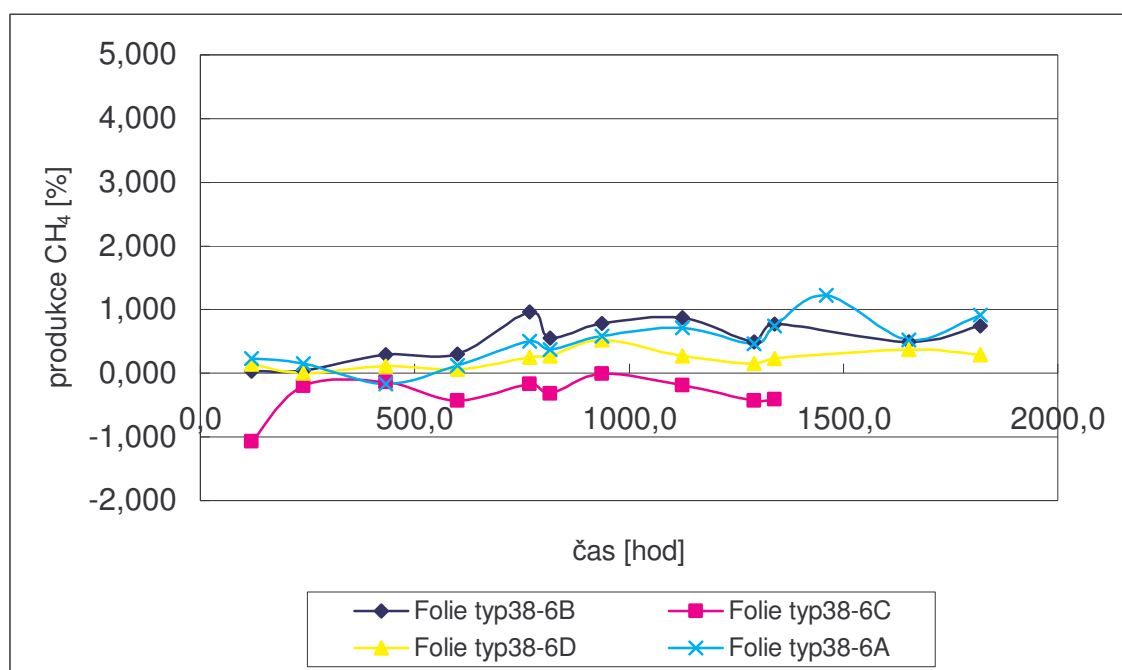
Obr. 43 Závislost produkce oxidu uhličitého na čase u folie typu 39



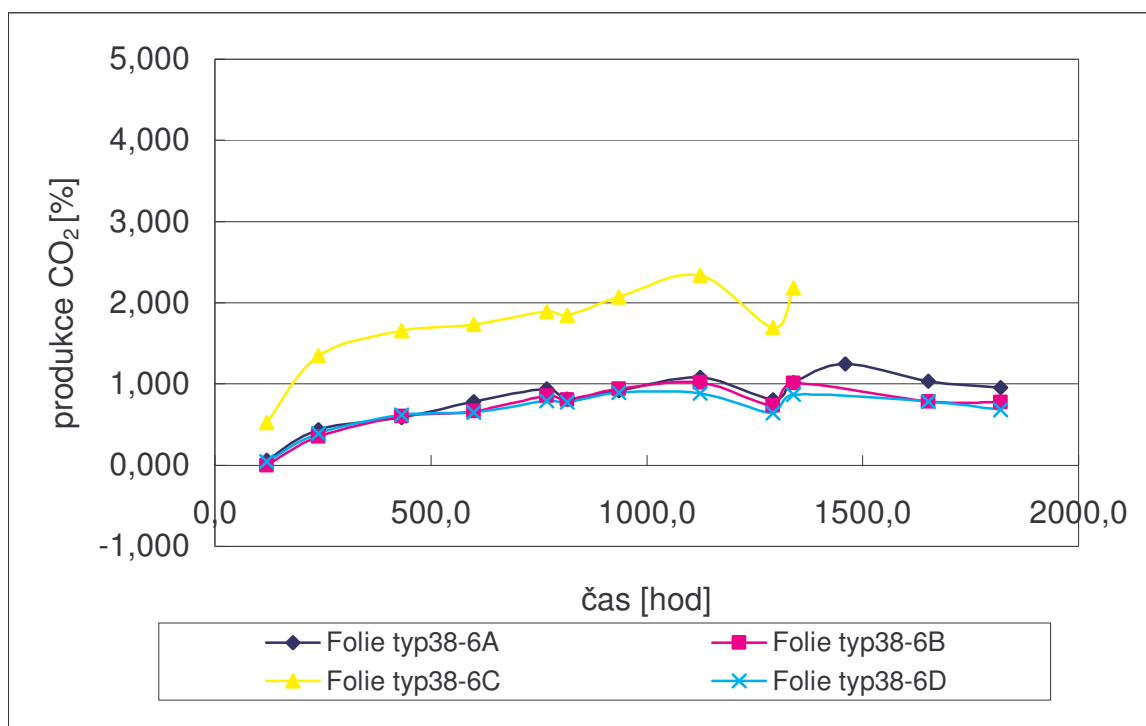
Obr. 44 Závislost % D_c na čase u folie typu 39

Folie typ 39 je směs PVC+10% organického jílu Cloisite 30B + DEHP (TOC=38,10% uhlíku), má hmotnost cca 360-370mg a průměr 5cm. Na obr. 42 je znázorněna závislost produkce methanu na čase u tohoto typu folie. Produkce methanu vykazuje hodnoty cca 0,5-1,5%. Z obr. 45 vyčteme závislost produkce CO₂ na čase. Křivky jsou plynulé a produkce CO₂ se pohybuje kolem 1,2%.

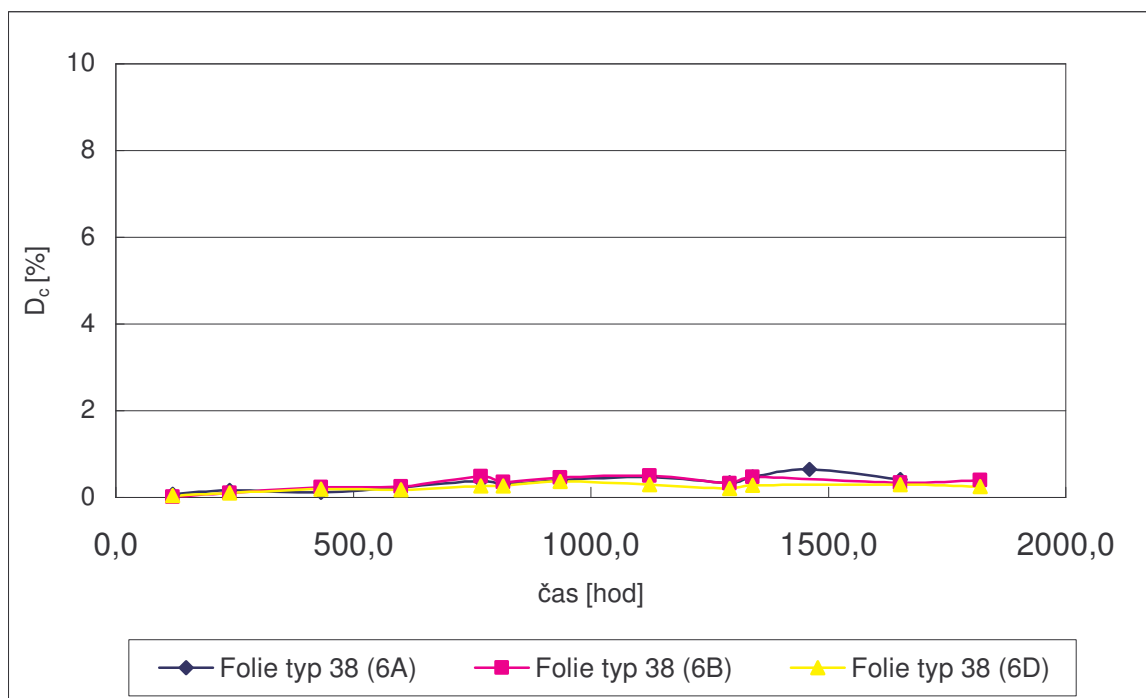
Závislost %D_c na čase u této folie je patrná z obr. 44. Je to % rozkladu substrátů vypočtený jen z uhlíku v plynné fázi bez zabilancování kapalně fáze. V tomto případě byla folie rozložena zhruba z cca 0,6-0,8 %. I zde jsem po zhruba 76 dnech pokus ukončila provedla s folií několik testů. I tato folie vykazovala tato folie vysokou hodnotu IC, proto byla také započítána (viz.tab.XI)



Obr. 45 Závislost produkce methanu na čase u folie typu 38



Obr. 46 Závislost produkce oxidu uhličitého na čase u folie typu 38



Obr. 47 Závislost % D_c na čase u folie typu 38

Folie typ 38 je směs měkčeného PVC (TOC=38,49% uhlíku), má hmotnost cca 360-370 mg a průměr 5 cm. Na obr. 45 je znázorněna závislost produkce methanu na čase u tohoto typu folie. Produkce methanu vykazuje hodnoty cca 0,5-1,0%. Z obr. 46 vyčteme závislost produkce CO₂ na čase. Tři křivky vykazují poměrně stejný a plynulý průběh a produkce CO₂ se pohybuje kolem 1%. Jedna křivka 6C z neznámých důvodů značně vyčnívá nad ostatními a vykazuje produkci CO₂ o více než 1,5%. Příčina nebyla během pokusu zjištěna.

Závislost %D_c na čase u této folie je patrná z obr. 47. Je to % rozkladu substrátů vypočtený jen z uhlíku v plynné fázi bez zabilancování kapalně fáze. V tomto případě byla folie rozložena zhruba z cca 0,7-1 %. I tato folie vykazovala vysokou hodnotu IC, proto byla také započítána.

Na závěr tohoto pokusu je třeba podotknout, že pokus neustále probíhá a proto nebyly u všech vzorků (kromě 3 folií) provedeny výstupní testy. Je zajímavé jak vysokou hodnotu IC vykazují folie po 76 dnech, proto bude velmi významné v tomto pokusu pokračovat a sledovat jak se budou dále tyto hodnoty vyvíjet.

Tabulka XI. Porovnání %D_c (rozklad substrátů vypočtený jen z uhlíku v plynné fázi) a %D_{t c} (celkový rozklad substrátů - spolu s plynnou fází zabilancovaná i konverze uhličitánu do kapalně fáze)

Substrát	D _c [%]	D _{t c} [%]	úbytek hmotnosti [%]
Folie typ 38	0,7-1,0	3-4	1,40
Folie typ 39	0,6-0,8	7	1,16
Folie typ 45	0,9-1,2	5	6,76

Sledování mechanických vlastností u folií

Tabulka XII. Hmotností úbytky a úbytky změkčovadla u PVC folií

	Typ folie	Původní hmotnost [g]	Hmotnost po vytažení [g]*	Úbytek hmotnosti [%]	Úbytek DEHP [%]
4A	folie 45	0,2310	0,22937	0,72	2,95
4D	folie 45	0,2285	0,21404	6,76	27,92
5C	folie 39	0,3666	0,36399	0,72	9,27
5B	folie 39	0,3603	0,35701	1,16	4,78
6C	folie 38	0,3585	0,35356	1,40	5,77
6A	folie 38	0,3678	0,36337	1,21	5,01

* Folie 4A, 5C, 6C byly z pokusných lahví vytaženy po 56 dnech. Zbývající folie 4D, 5B a 6A byly vytaženy o 20 dní později. Všechny folie byly omyty destilovanou, osušeny filtračním papírem, a vloženy do exikátoru cca na 3 dny. Po vytažení byly zváženy a předány na zjištění dynamických vlastností (DMA analýza)

Výsledky v tabulce XII. ukazují, že při porovnání 2 stejných folií 45 (směs PVC+10% anorganický jílu Na⁺ + DEHP), které byly vytaženy v různých časových intervalech, jsou úbytky hmotnosti u folie 45 po 76 dnech cca 15krát větší než-li u téže folie vytažené o 20 dní dříve. Naopak u folií 39 (směs PVC+10% organického jílu Cloisite 30B + DEHP) je zajímavé, že folie vytažená po 56 dnech vykazuje větší úbytek hmotnosti než-li folie vytažená o 20 dní později. Hodnoty se u těchto folií od sebe liší zhruba dvojnásobně. Folie 38 (směs měkčeného PVC bez přísady jílu) vykazovaly po 56 dnech a 76 dnech zhruba stejné hodnoty úbytku hmotnosti. Celý pokus ještě není vyhodnocen a z dosud naměřených hodnot se nepotvrzuje domněnka, že jíly zabraňují migraci dioktylfthalátu z PVC.

Po vytažení folií z pokusných lahví nebyla pozorována výrazná změna vlastností folie. Všechny folie vykazovaly dostatečnou pevnost a tažnost a co se týká zbarvení, byly o něco málo tmavší než na počátku pokusu. Ve spolupráci s Ústavem inženýrství polymerů byly zahájeny testy založené na tzv. metodě DMA. Bohužel výsledky nebyly před dokončením mé diplomové práce hotovy a proto zmiňuji tuto metodu jen obecně a hodnoty uvedené v tab. XII jsou spočítány jen matematicky.

Je to metoda dynamicko-mechanické analýzy je, kterou se zjišťují dynamické vlastnosti materiálu. Spočívá v mechanickém namáhání vzorku definovanou silou, resp. napětím, a měření jeho deformační odezvy za různých podmínek, např. s měnící se teplotou. Pokud má mechanické namáhání sinusový průběh, jedná se o klasickou dynamickou analýzu. Některé přístroje, nazývané obvykle dynamické termomechanické spektrometry, umožňují aplikovat i namáhání vzorku vhodným nesinusovým průběhem, který má široké spektrum harmonických frekvencí. Analýzou dat pak lze získat naráz výsledky pro celé spektrum frekvencí [27].



Obr. 48 Přístroj pro měření dynamicko-mechanické analýzy [27]

ZÁVĚR

Hlavním cílem mé diplomové práce bylo provést testy biologické rozložitelnosti změkčovadel dioktylfthalátu, dioktyladipátu, nanokompozitních jíílů a vzorků folií PVC plněnými nanokompozitními materiály v anaerobním vodním prostředí. Mým úkolem bylo hlavně zaměřit se na analýzu plyných produktů anaerobního rozkladu, tj. sledování produkce methanu a oxidu uhličitého plynovou chromatografií, popř. otestovat některou z mechanických vlastností uvedených fólií. Celkem byly provedeny 3 pokusy.

V první pokusu bylo hlavním úkolem otestovat novou aparaturu, tzn. ověřit kalibraci přístroje, zvolit vhodnou sušinu kalu a snažit se vyčistit chyby, které se během provádění pokusu objevily. Jako modelové sloučeniny byly použity kyselina šťavelová, octová, mravenčí, octan sodný, octanu amonný, šťavelanu sodný, šťavelanu amonný.

V další části mé diplomové práce byly testovány nanoplniva Cloisite 30B, Cloisite 20A, Cloisite Na⁺ a samotné změkčovadla dioktylfthalát a dioktyladipát. Jako standard byl použit octan sodný. Z výsledků vyplývá, že celý pokus byl zřejmě posunut na úkor nízké sušiny kalu, což dokládá produkce methanu u standardu, která se výrazně projevila až po cca 400 hodinách testu. U organicky modifikovaného jílu Cloisite 30B došlo během 45 dní k produkci methanu a CO₂, která se pohybovala těsně pod úrovní slepého pokusu. Podobně tomu bylo i u jílu Cloisite 20A kdy se opět produkce methanu během 45 dní pohybovala pod úrovní slepého pokusu a produkce CO₂ se vykazovala hodnotu 1,4 %. U anorganického jílu Cloisite Na⁺ nebyla podle předpokladu pozorována žádná produkce methanu, vzhledem k tomu, že se jedná o jíl nemodifikovaný.

Změkčovadlo dioktylfthalát byl po zhruba 1000 hodinách rozložen cca z 8-11%. Produkce methanu a CO₂ u dioktyladipátu se pohybovala těsně pod úrovní slepého pokusu.

V posledním třetím pokusu bylo hlavním úkolem testování biostability u dioktylfthalátu a PVC fólií v anaerobním vodním prostředí. V tomto pokusu byla zvýšena sušina kalu na cca 3-4g/l. Produkce methanu u standardu octanu sodného se ve srovnání s II. pokusem projevila ihned, hodnota se pohybovala cca kolem 6-8%. Produkci CO₂ se pohybovala kolem 1,5-1,8%. U standardu jsem také provedla výpočet %D_c. Standard byl rozložen cca z 50% (bez započtení konverze uhličitanu do kapalné fáze, jelikož pokus ještě nebyl ukončen)

U změkčovadla dioktylfthalátu se po 76 dnech produkce methanu pohybovala těsně pod úrovní slepého pokusu. Vzhledem k tomu, že výsledky z II. pokusu byly o něco lepší, je třeba zamyslet se nad tím, zda nedošlo během nasazování pokusu k nějaké chybě. Je možné, že dioktylfthalát vykazuje v tomto případě dlouhou lagovou fázi, což se může potvrdit či vyvrátit po ukončení tohoto pokusu, který bude probíhat ještě zhruba dva měsíce.

PVC folie typ 38 obsahující 24,2 % změkčovadla DOP se rozložily během 76 dní z 3-4%. PVC folie typ 39 obsahující 10% nanoplniva Cloisite 30B a 24,2 % DOP se rozložily cca ze 7% Fólie typ 45 obsahující 10% nanoplniva Cloisite Na⁺ a se rozložila cca z 5%.

Výsledky týkající se hmotnostních úbytků folií jsou velmi zajímavé. Při porovnání 2 stejných folií 45 (směs PVC+10% anorganický jílu Na⁺ + DEHP), které byly vytaženy v různých časových intervalech, jsou úbytky hmotnosti u folie 45 po 76 dnech cca 15 krát větší než-li u téže folie vytažené o 20 dní dříve. Naopak u folií 39 (směs PVC+10% organického jílu Cloisite 30B + DEHP) vykazuje folie vytažená po 56 dnech větší úbytek hmotnosti než-li folie vytažená o 20 dní později. Folie 38 (směs měkčeného PVC bez přídatku jílu) vykazovaly po 56 dnech a 76 dnech zhruba stejné hodnoty úbytku hmotnosti. Celý pokus ještě není vyhodnocen a z dosud naměřených hodnot se nepotvrzuje domněnka, že jíly zabraňují migraci dioktylfthalátu z PVC.

Na závěr je třeba podotknout, že tento pokus doposud nebyl ukončen, či-li vyslovování nějakých větších závěrů, je zatím předčasné. Z dosavadních výsledků vyplývá, že u dioktylfthalátu zřejmě probíhá dlouhá lagová fáze. PVC folie vykazují jen velmi malou biodegradační schopnost v anaerobním prostředí.

LITERATURA

- [1] Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P.: Anaerobní čistírenská technologie . Ministerstvo život.prostředí, Praha 1996, str.11
- [2] Krejčí J.: Vliv různého přídávku interkalovaného montmorillonitu na vlastnosti směsí Surlyn/MMT. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2005.
- [3] [online] URL: <<http://www.pi-voda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm>>
[cit 2005-12-06]
- [4] [online] URL:<<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=921>> [cit. 2004-05-07]
- [5] Mleziva J.: Polymery – Výroba, struktura, vlastnosti a použití. Sobotáles, Praha 1993.
- [6] Stoklasa K.: Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II, Zlín 2004.
- [7] [online] URL:
<<http://www.chemie.fu.berlin.de/fb/fachdid/kunststoffe/polyvinylchloride/htm>> [cit 2005-12-06]
- [8] Mersiowsky I., Weller M., Ejlertsson J.: Fate of plasticised PVC products under landfill conditions: a laboratory-scale landfill simulation reactor study. PubMed – indexed for Medline, PMID: 11487101, Sep. 2001
- [9] Yabannavar A., Bartha R.: Biodegradability of some food packaging materials in soil. Soil Biology and Biochemistry, Vol. 25, no. 11, pp. 1469-1475, 1993
- [10] Čapková P., Jíly nejen v optoelektronice a farmacii, Univerzita Karlova v Praze, Katedra chemické fyziky a optiky, Praha 2001

- [11] Duchek P. Nanostruktury na bázi vícevrstvých minerálů, Západočeská univerzita v Plzni, Ústav mezioborových studií, Plzeň 2002.
- [12] A. Kalendova, L. Kovarova, J. Malac, J. Simonik Advantages of nanocomposites based on PVC/Organoclay, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín 2002
- [13] [online]. URL: <<http://www.nanoclay.com/data/30B.htm>> [cit 2005-12-06]
- [14] [online]. URL: <<http://www.nanoclay.com/data/20A.htm>> [cit 2005-12-06]
- [15] Staples A., Peterson D.R., Parkerton T.F., Adams W.J.: The environmental fate of phthalate esters: A literature review, Chemosphere, 1997, s. 668-702
- [16] [online] URL: <http://www.irz.cz/?module=StaticContent&id=s_diflat> [cit 2005-12-06]
- [17] Wang, Jianlong; Chen, Lujun; Shi, Hanchang; Yi, Qian.: Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge. Chemosphere (2000), 41(8), 1245-1248
- [18] B.V.Chang, C.S. Liao, S.Y. Yuan: Anaerobic degradation of diethyl phthalate DEP, di-n-butyl phthalate (DBP) a di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from river sediment in Taiwan, Chemosphere, 2004
- [19] Hariklia N.Gavala, Felipe Alatrisme-Mondragon, Reza Iranpour, Brigitte K.Ahring: Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge, Chemosphere, Chemosphere (2003), 52(4), 673-682.
- [20] Alatrisme-Mondragon F; Iranpour R; Ahring B K Toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate on the anaerobic digestion of wastewater sludge. Water research (2003), 37(6), 1260-9.
- [21] Govind R, Flahertz PA, Dobbs RA. Fate and effects of semivolatile organic pollutants during anaerobic digestion of sludge. Water Res 1991; 25:547-56

- [22] Parker WJ, Monteith HD, Melcer H. Estimation of biodegradation rates for toxic organic compounds in municipal sludge digestion. *Water Res* 1994; 28:1779-89
- [23] IARC: Monographs on The Evaluation of The Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva: World Health Organization, Internation Agency for Research on Cancer, p.V29 259.
- [24] Felder, J. D.; Adams, W. J.; Saeger, V. W. Assessment of the safety of dioctyl adipate in freshwater environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* (1986), 5(8), 777-84.
- [25] Hrnčířík J.: Osobní sdělení, Zlín 2006
- [26] Kratina J.: Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2005.
- [27] Švejka R.: Manuál pro dynamický termomechanický analyzátor. R.M.I., 1991-7.

PŘEHLED POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DOP, DEHP	dioxyktylftalát, di-ethyl-hexyl ftalát	
DOA	dioktyladipát	
CLOISITE 20A	organicky modifikovaný jíł	
CLOISITE 30B	organicky modifikovaný jíł	
CLOISITE NA ⁺	anorganický jíł	
UV	ultrafialová spektroskopie	
VIS	spektroskopie ve viditelné oblasti	
IČ	infračervená spektroskopie	
NMR	nukleární magnetická rezonance	
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	
TOC	celkový organický uhlík [mg/l]	
ÚIŽPCH	Ústav inženýrství životního prostředí a chemie	
TCD	termal conductivity detektor (detektor měřící tepelnou vodivost)	
IC	anorganický uhlík [mg/l]	
TC	celkový uhlík (IC+TOC) [mg/l]	
D _c	rozklad (vypočtený jen z bilance uhlíku v plynné fázi)	[%]
D _{t c}	celkový rozklad (vedle plynné fáze je zabilancován i anorganický uhlík v kapalné fázi)	[%]
D _{CH₄}	rozklad látky na základě produkce methanu	[%]
D _{CO₂ g}	rozklad látky na základě produkce volného CO ₂	[%]
D _{CO₂ t}	rozklad látky na základě produkce veškerého CO ₂	[%]

SEZNAM OBRÁZKŮ :

Obr.1 Chemická struktura PVC.....	15
Obr.2 Struktura Cloisite® Na+	9
Obr. 3 Chemická struktura Cloisite 30B.....	20
Obr. 4 Struktura Cloisite® 30B a Cloisite® Na+	20
Obr. 5 Chemická struktura Cloisite 20A.....	20
Obr. 6 Biodegradace ftalátů	25
Obr. 7 Chemická struktura DOP.....	26
Obr. 8 Strukturální vzorec DOA.....	29
Obr. 9 Procentuální závislost produkce methanu na čase u kyseliny šťavelové, octové, mravenčí.	52
Obr. 10 Procentuální závislost produkce methanu na čase u vzorků sodných a amonných solí kyselin.....	53
Obr. 11 Procentuální závislost produkce oxidu uhličitého na čase u kyselin.....	53
Obr. 12 Procentuální závislost produkce oxidu uhličitého na čase sodných a amonných solí kyselin.....	54
Obr. 13 Závislost % D_{CH_4} na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin.....	55
Obr. 14 Závislost % $D_{CO_2 g}$ na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin.....	56
Obr. 15 Závislost % $D_{CO_2 t}$ na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin.....	56
Obr. 16 Závislost % D_{tC} na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin.....	57
Obr. 17 Závislost % D_{CH_4} na čase u šťavelanů.....	59
Obr. 18 Závislost % D_{CH_4} na čase u octanů.....	59
Obr. 19 Závislost % D_{CH_4} na čase u mravenčanů.....	60
Obr. 20 Závislost % $D_{CO_2 g}$ na čase u šťavelanů.....	60
Obr. 21 Závislost % $D_{CO_2 t}$ na čase u vzorků kyselin.....	61
Obr. 22 Závislost % $D_{c t}$ na čase u šťavelanů.....	61
Obr. 23 Závislost % $D_{c t}$ na čase u octanů.....	62
Obr. 24 Závislost % $D_{c t}$ na čase u mravenčanů.....	62
Obr. 25 Procentuální závislost produkce methanu na čase u standardu a slepého pokusu.....	67
Obr. 26 Procentuální závislost produkce oxidu uhličitého na čase u standardu a slepého pokusu.....	68

Obr. 27	Procentuální závislost produkce methanu na čase u dioktyladipátu.....	68
Obr. 28	Procentuální závislost produkce methanu na čase u dioktyladipátu.....	69
Obr. 29	Procentuální závislost produkce methanu na čase u dioktylfthalátu	70
Obr. 30	Procentuální závislost produkce oxidu uhličitého na čase u dioktylfthalátu	70
Obr. 31	Závislost %D _c na čase u dioktylfthalátu.....	71
Obr. 32	Procentuální závislost produkce methanu na čase u jílu.....	72
Obr. 33	Procentuální závislost produkce methanu na čase u jílu.....	72
Obr. 34	Závislost produkce methanu na čase u octanu sodného.....	76
Obr. 35	Závislost produkce oxidu uhličitého na čase u octanu sodného.....	76
Obr. 36	Závislost %D _c na čase u standardu octanu sodného.....	77
Obr. 37	Závislost produkce methanu na čase u dioktylfthalátu.....	78
Obr. 38	Závislost produkce oxidu uhličitého na čase u dioktylfthalátu.....	78
Obr. 39	Závislost produkce methanu na čase u folie typu 45.....	79
Obr. 40	Závislost produkce oxidu uhličitého na čase u folie typu 45.....	80
Obr. 41	Závislost % D _c na čase u folie typu 45.....	80
Obr. 42	Závislost produkce methanu na čase u folie typu 39.....	81
Obr. 43	Závislost produkce oxidu uhličitého na čase u folie typu 39.....	82
Obr. 44	Závislost % D _c na čase u folie typu 39.....	82
Obr. 45	Závislost produkce methanu na čase u folie typu 38.....	83
Obr. 46	Závislost produkce oxidu uhličitého na čase u folie typu 38.....	84
Obr. 47	Závislost % D _c na čase u folie typu 38.....	84
Obr. 48	Přístroj pro měření dynamicko-mechanické analýzy	87

SEZNAM TABULEK :

Tabulka I. Souhrnné informace z rešerží týkající se dioktylfthalátu (DOP=DEHP).....	29
Tabulka II. Přehledný souhrn informací k I. POKUSU.....	50
Tabulka III. Hodnoty TOC (ze Shimadzu a navážky), pH, sušina na vstupu.....	51
Tabulka IV. Hodnoty TOC (ze Shimadzu a navážky), pH, sušina na výstupu.....	52
Tabulka V. Přehledný souhrn informací k II. POKUSU.....	64
Tabulka VI. Hodnoty sledovaných parametrů (TOC ze Shimadzu a z navážky, skutečná navážka, pH, sušina) na vstupu.....	65
Tabulka VII. Hodnoty sledovaných parametrů (TOC ze Shimadzu a z navážky, skutečná navážka, pH, sušina) na vstupu.....	66
Tabulka VIII. Přehledný souhrn informací k III. POKUSU.....	74
Tabulka IX. Hodnoty sledovaných parametrů (skutečná navážka, pH, sušina) na vstupu.....	75
Tabulka X. Parametry testovaných folií.....	75
Tabulka XI. Porovnání %D _c (rozklad substrátů vypočtený jen z uhlíku v plynné fázi) a %D _{tc} (celkový rozklad substrátů - spolu s plynnou fází zabilancovaná i konverze uhličitanu do kapalné fáze).....	85
Tabulka XII. Hmotností úbytky a úbytky změkčovadla u PVC folií.....	86

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<i>Místo uložení práce:</i> Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
<i>Autor práce:</i> Bc. Lucie Čalová
<i>Název práce</i> česky: Chování nanokompozitních materiálů na bázi PVC/jíl v anaerobním prostředí anglicky: Biostability of PVC-Based nanocomposites under an anaerobic conditions
<i>Vedoucí práce:</i> Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.
<i>Vysoká škola (název a adresa):</i> Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Mostní 5139, 760 01 Zlín Fakulta technologická, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
<i>Rok obhájení práce:</i> 2006
<i>Počet stran, obrázků, tabulek:</i> stran 98, obrázků 48, tabulek XII
<i>Předmětová hesla:</i> česky: dioktylfthalát, dioktyladipát, Cloisite, nanokompozity anglicky: di-octyl-phtalate, di-octyl adipate, Cloisite, nanocomposites
<i>Souhrn:</i> česky: <p>Chování nanokompozitních materiálů na bázi měkčeného PVC bylo sledováno v anaerobním prostředí. Jako nanoplňiva byly použity jíly Cloisite 20A, Cloisite 30B, Cloisite Na⁺. Biostabilita byla sledována na základě produkce methanu a oxidu uhličitého metodou plynové chromatografie. Cílem mé diplomové práce bylo zkoumat biostabilitu fólií na bázi PVC/jíl a změkčovadel - dioktylfthalátu a dioktyladipátu. Výsledky ukázaly, že dioktylfthalát se rozkládá velmi málo a dioktyladipát se nerozkládá vůbec. PVC folie obsahující 24,2 % změkčovadla DOP se rozložily během 76 dní z 3-4%. PVC folie obsahující 10% nanoplňiva Cloisite 30B a 24,2 % DOP se rozložily cca ze 7% . PVC fólie obsahující 10% nanoplňiva Cloisite Na⁺ a se rozložila cca z 5%.</p>

anglicky:

Stability of the nanocomposite materials – foils PVC/clay was being studied in an anaerobic environment. As nanofillers were used clays Cloisite 20A, Cloisite 30B and Cloisite Na⁺. The biostability was aimed on determination of production methane and carbon dioxide by analysing with gas chromatography (Hewlett-Packard model 5890 II with TCD detector). The aim of my diploma was investigate biostability of foils PVC/clay, dioctylphtalate and dioctyladipate. The results showed that dioctylphtalate was small degradable and dioctyladipate was not degraded. PVC foils without clay were degraded with more than 3-4% removed in 76 days. PVC foils with 10% nanofiller Cloisite 30B were also degraded with 7% removed in 76 days. And finally PVC foils with 10% nanofiller Cloisite Na⁺ were also degraded with 5% removed in 76 days.