

Materiály na bázi syntetického polyesteru: hodnocení biodegradability

Bc. Tereza Camfrlová

Diplomová práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tereza Camfrlová**
Osobní číslo: **T17331**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Materiály na bázi syntetického polyesteru: hodnocení biodegradability**

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši na dané téma.
2. Zahajte biodegradční pokusy s určenými materiály.
3. Proveďte další měření se zadanými vzorky pro zjištění jejich vlastností a průběhu biodegradace.
4. Výsledky přehledně zpracujte do formy DP.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Lušovjanová Eva, Biodegradabilita materiálů na bázi přírodních, modifikovaných a syntetických polymerů. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, vedoucí Marek Koutný, 2016.
2. Krumpolc Jaromír, Faktory ovlivňující biodegradabilitu vybraných polyesterů Diplomová práce, UTB ve Zlíně, vedoucí Marek Koutný, 2012.
3. Šerá, J., Stloukal, P., Jančová, P., Verney, V., Pekařová, S., Koutný, M. Accelerated Biodegradation of Agriculture Film Based on Aromatic-Aliphatic Copolyester in Soil under Mesophilic Conditions (2016) Journal of Agricultural and Food Chemistry, 64 (28), pp. 5653-5661.
4. Články v odborných periodikách dostupných v databázích Web Of Science, Scopus, případně dalších.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

1. února 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 1. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 15. 5. 2019

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá hodnocením biodegradability vybraných polymerních materiálů v prostředí kompostu. Biodegradace byla stanovena na základě množství vyprodukovaného oxidu uhličitého. Tento plyn byl měřen pomocí hmotnostního analyzátoru plynů. Testované vzorky byly tvořeny směsí PBAT a TPS, přičemž TPS byl připraven pomocí dvou druhů plastifikátorů (močovina, glycerol). Průběh biodegradace byl sledován i optickou a skenovací elektronovou mikroskopií.

Výsledky ukázaly, že vzorky obsahující TPS biodegradovaly rychleji než samostatný PBAT, a to především v počáteční fázi biodegradačního pokusu. Pomocí optické mikroskopie bylo potvrzeno, že během biodegradace docházelo k výraznému úbytku škrobu ve vzorcích. Pravděpodobně byl mikroorganismy nejdříve rozkládán škrob a až poté zbylá polymerní matrice, což dokazují i průběhy biodegradačních křivek. SEM snímky potvrdily přítomnost mikroorganismů na povrchu vzorků, které byly podrobeny biologickému rozkladu. Z výsledných hodnot mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ bylo zjištěno, že větší vliv na biodegradaci testovaných vzorků měl druh použitého plastifikátoru než celkový obsah TPS.

Klíčová slova: biodegradace, kompostování, PBAT, termoplastifikovaný škrob, hmotnostní analyzátor plynů, mikroskopie

ABSTRACT

This diploma thesis deals with assessment of biodegradability of selected polymeric materials in compost. Biodegradation was determined based on amount of carbon dioxide produced. This gas was measured using mass gas analyser. Tested samples were composed of a mixture of PBAT and TPS, with the TPS prepared using two types of plasticizers (urea, glycerol). The course of biodegradation was monitored by optical and scanning electron microscopy.

The results showed that samples containing starch biodegraded faster than separate PBAT, especially in the initial phase of the biodegradation experiment. It was confirmed by optical microscopy that there was a significant loss of starch in the samples during biodegradation. Probably starch was first decomposed by microorganisms, and then the remaining polymer matrix was decomposed, as confirmed by the course of biodegradation curves. SEM images confirmed the presence of microorganisms on the surface of samples that had undergone biodegradation. From the resulting carbon mineralization values from the viewpoint of CO₂ production, it was found that the type of plasticizer used had a greater influence on the biodegradation of the test samples than the total TPS content.

Keywords: biodegradation, composting, PBAT, thermoplastic starch, mass gas analyzer, microscopy

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé diplomové práce prof. Mgr. Marku Koutnému, Ph.D. za odborné konzultace, cenné rady a ochotu. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Janu Salačovi a Ing. Janě Šeré, Ph.D. za pomoc a rady při zpracování experimentální části této práce. Děkuji také svým rodičům a nejbližším za velkou podporu a pochopení po celou dobu mého studia.

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

OBSAH

ÚVOD	12
I TEORETICKÁ ČÁST	13
1 PROBLEMATIKA PLASTOVÝCH ODPADŮ	14
1.1 SYSTÉM NAKLÁDÁNÍ S ODPADY.....	14
1.2 MOŽNOSTI SNIŽOVÁNÍ MNOŽSTVÍ PLASTOVÝCH ODPADŮ.....	15
1.2.1 Recyklace plastových odpadů.....	15
1.2.2 Použití biodegradabilních polymerů.....	15
1.3 VLIV PLASTŮ NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ.....	16
2 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY	18
2.1 ROZDĚLENÍ BIODEGRADABILNÍCH POLYMERŮ.....	18
2.1.1 Biodegradabilní polymery z biomasy.....	19
2.1.2 Biodegradabilní materiály produkované mikroorganismy.....	19
2.1.3 Biodegradabilní polymery syntetizované z přírodních monomerů.....	20
2.1.4 Syntetické biodegradabilní polymery.....	20
2.2 VÝHODY BIODEGRADABILNÍCH POLYMERŮ.....	20
2.3 NEVÝHODY BIODEGRADABILNÍCH POLYMERŮ.....	21
3 BIODEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	22
3.1 PRŮBĚH BIODEGRADACE.....	22
3.1.1 Abiotická degradace.....	23
3.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BIODEGRADACI.....	24
3.3 KOMPOSTOVÁNÍ.....	25
3.4 METODY TESTOVÁNÍ BIODEGRADABILITY.....	26
3.4.1 ČSN EN ISO 14855-1 Stanovení úplné aerobní biodegradability za řízených podmínek kompostování – Metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého.....	26
4 PBAT	28
4.1 VÝROBA A STRUKTURA PBAT.....	28
4.2 VLASTNOSTI PBAT.....	29
4.3 DEGRADACE PBAT.....	29
4.3.1 Enzymatická hydrolýza.....	30
4.3.2 Mikroorganismy degradující PBAT.....	31
4.3.3 Vliv UV záření.....	31
4.4 SMĚSI PBAT S JINÝMI POLYMERY.....	32
4.5 APLIKACE.....	33
5 ŠKROB	34

5.1	STRUKTURA A VLASTNOSTI ŠKROBU	34
5.2	TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB.....	35
5.3	DEGRADACE ŠKROBU	35
5.4	APLIKACE.....	36
6	SMĚS PBAT A TPS	37
6.1	KOMPATIBILIZACE SMĚSI PBAT/TPS	37
6.2	POSOUZENÍ ÚČINNOSTI KOMPATIBILIZÁTORŮ	38
6.3	DEGRADACE SMĚSI PBAT/TPS.....	39
6.4	VLASTNOSTI SMĚSI PBAT/TPS.....	39
7	VYUŽITÍ BIODEGRADABILNÍCH POLYMERŮ.....	40
7.1	OBALOVÉ MATERIÁLY	40
7.2	LÉKAŘSTVÍ.....	41
7.3	LESNICTVÍ.....	41
7.4	MULČOVACÍ FÓLIE	41
7.4.1	Dopad běžných mulčovacích fólií na životní prostředí.....	42
7.4.2	Použití biodegradabilních mulčovacích fólií	43
7.4.3	Nevýhody použití biodegradabilních mulčovacích fólií	43
7.4.4	Biodegradace mulčovacích fólií.....	44
7.4.5	Ekotoxicita mulčovacích fólií	45
II	PRAKTICKÁ ČÁST	47
8	CÍL PRÁCE	48
9	POUŽITÉ PŘÍSTROJE, POMŮCKY, CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY	49
9.1	PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	49
9.2	CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY	49
9.2.1	Testované polymerní materiály.....	50
10	AEROBNÍ BIODEGRADACE VZORKŮ V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU	52
10.1	PŘÍPRAVA KOMPOSTU.....	52
10.2	PŘÍPRAVA PERLITU	52
10.3	PŘÍPRAVA MINERÁLNÍHO MÉDIA	52
10.4	PŘÍPRAVA A PRŮBĚH BIODEGRADAČNÍHO POKUSU	54
10.5	HODNOCENÍ AEROBNÍ BIODEGRADACE.....	55
10.5.1	Měření vyprodukovaného CO ₂ v bioreaktorech.....	56
10.5.2	Kalibrace	57
10.5.3	Vyhodnocení naměřených dat.....	59
11	METODY PRO DALŠÍ TESTOVÁNÍ VZORKŮ	62

11.1	MIKROBIOLOGICKÝ ROZBOR	62
11.2	MECHANICKÉ TESTY	63
11.3	MIKROSKOPICKÉ METODY	63
11.3.1	Optická mikroskopie	63
11.3.2	Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie	64
12	VÝSLEDKY A DISKUZE	65
12.1	VÝSLEDKY ELEMENTÁRNÍ ANALÝZY VZORKŮ	65
12.2	VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ 1. SÉRIE VZORKŮ	66
12.3	VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ 2. SÉRIE VZORKŮ	70
12.4	VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ 3. SÉRIE VZORKŮ	74
12.5	SROVNÁNÍ BIODEGRADACE PBAT	79
12.6	VYHODNOCENÍ SKENOVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE	82
	ZÁVĚR	88
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	90
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	100
	SEZNAM OBRÁZKŮ	101
	SEZNAM TABULEK	103
	SEZNAM PŘÍLOH	104

ÚVOD

Běžně používané polymery jsou snadno zpracovatelné materiály s dobrými bariérovými vlastnostmi [1], které lze pro jejich všestrannost využít v různých aplikacích [2]. V důsledku technologického pokroku se plastové výrobky začaly komerčně využívat v polovině 20. století [3] a tím došlo k nahrazení dříve používaných materiálů jako jsou kovy, papír a sklo [4].

Vlastnosti polymerů byly postupně vyvíjeny tak, aby bylo dosaženo co nejlepšího výsledného charakteru. Nicméně všechny tyto kroky vedly k vytvoření polymerů, které jsou velice stabilní [4] a vysoce odolné vůči biologickým činitelům, což má za následek jejich hromadění v životním prostředí [1].

Veškeré uvedené vlastnosti činí velký problém i při následném odstraňování odpadů z polymerů, a to zejména v zemích s méně rozvinutým systémem nakládání s odpady [5]. Množství těchto odpadů stále roste, a proto je důležité, aby například obalové materiály [4], které mají poměrně krátký životní cyklus [5], splňovaly nároky jak na funkčnost, tak na biologickou rozložitelnost [4]. Znečištění životního prostředí vedlo vědce k vývoji a výzkumu biodegradabilních plastů, které by mohly nahradit běžné polymery, a to především v oblasti jednorázových výrobků a obalů [6]. Avšak pro jejich aplikaci je velmi důležité znát i jejich vlastnosti a osud v životním prostředí [7].

Biodegradabilní plasty jsou velmi perspektivní a mají schopnost biologického rozkladu na oxid uhličitý, vodu a zbytkovou biomasu [8]. Lze je zpracovávat stejnými technologiemi jako běžné polymery a některé surovinové zdroje pro výrobu těchto materiálů jsou hodnoceny jako obnovitelné. Biodegradabilní polymery se od komerčních liší hlavně chemickým složením a schopností biodegradace [4].

Zástupci biodegradabilních plastů na trhu jsou polymery na bázi škrobu a celulózy, bakteriální polyestery a řada syntetických polymerů [9]. Tyto materiály je možné využít jako pytle na odpadky, produkty využívané v zemědělství (mulčovací fólie, nádoby na rostliny), jednorázové nádoby, kompostovatelné láhve, povlaky papírových výrobků a další [4]. Zatím jsou však jejich aplikace omezené, a to v důsledku vyšší ceny s porovnáním s běžnými plasty [8]. Snížení nákladů i veřejné a politické přijetí je velmi důležitým faktorem pro zavedení biodegradabilních polymerů [10].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PROBLEMATIKA PLASTOVÝCH ODPADŮ

Polymerní materiály jsou nekovové sloučeniny s vysokou molekulovou hmotností, v jejichž struktuře se opakují molekuly, tzv. monomery [11]. Konvenční plasty syntetického nebo polosyntetického původu jsou vyráběny převážně z fosilních zdrojů (ropa, zemní plyn) [12].

Dle údajů společnosti PlasticsEurope a European Bioplastics bylo v roce 2017 celkově vyrobeno odhadem 340 milionů tun plastů, z toho 2,05 milionu tun jsou plasty z obnovitelných zdrojů z nichž je 880 000 tun biologicky rozložitelných [1]. Plastový odpad vznikající ve výrobě se většinou vrací zpět do technologického procesu nebo se recykluje. Jako problémový se jeví plastový odpad, který vzniká v domácnostech, ten je často složen z plastů jako jsou polyethylentereftalát (PET), polyethylen (PE) a polypropylen (PP) [7]. Plasty tvoří hlavní složku komunálního odpadu [12] a obrovské množství odpadů je každoročně ukládáno na skládky po celém světě [11]. Nebiodegradabilní polymery jsou produkovány z 76,9 %, biodegradabilní mají podíl 23,1 %. Nejvyšší podíl na celkové produkci polymerů mají nebiodegradabilní polyurethan (41,2 %) a PET (22,8 %), u biodegradabilních to je škrob a jeho směsi (10,3 %) a kyselina polyléččná (PLA) (5,1 %) [13].

1.1 Systém nakládání s odpady

V České republice (ČR) se systém nakládání s odpady řeší dlouhodobě [7]. Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů upravuje pravidla pro předcházení vzniku odpadů a pro nakládání s nimi při dodržování ochrany životního prostředí, ochrany lidského zdraví a trvale udržitelného rozvoje [14]. Zákon č. 477/2001 Sb., o obalech a o změně některých zákonů se vztahuje na nakládání se všemi obaly, které jsou v ČR uváděny na trh nebo do oběhu. Účelem tohoto zákona je chránit životní prostředí předcházením vzniku odpadů z obalů. Autorizovaná obalová společnost je právnická osoba založená jako akciová společnost, která má oprávnění zajišťovat sdružené plnění povinnosti zpětného odběru a využití odpadu z obalů [15]. Rozhodnutí o autorizaci k zajišťování sdruženého plnění pro spotřebitelské, skupinové a přepravní obaly vydalo Ministerstvo životního prostředí společnosti EKO-KOM, a.s. [16]. Autorizovaná obalová společnost má na základě tohoto rozhodnutí povinnost vést a předkládat evidenci z celkového množství obalů uvedených na trh nebo do oběhu osobami, které mají s autorizovanou společností uzavřenou smlouvu o sdruženém plnění. Autorizovaná společnost má určený požadovaný

podíl obalů, který se musí využít nebo recyklovat. Dále má povinnost vést a předkládat evidenci, uzavírat smlouvy o sdruženém plnění a jiné [15].

I přes podrobně vypracovaný plán odpadového hospodářství končí nezanedbatelná část plastových odpadů na skládkách, problematické také je, že není dostatečně technologicky zajištěno energetické využívání odpadů [7].

1.2 Možnosti snižování množství plastových odpadů

Problémy s narůstajícím množstvím odpadů je možné řešit různými způsoby. Hlavní by měla být snaha produkovat, co nejméně odpadů například používáním jen nezbytně nutného množství obalů. Dalším řešením by mohla být materiálová a také energetická recyklace, spalovny však mají v ČR malé kapacity. Plasty mají poměrně vysokou výhřevnost a spalování je považováno za šetrnější metodu likvidace odpadu než skládkování [5]. Jednou z metod snižování množství odpadů by mohla být cílená kultivace mikroorganismů, které specificky degradují syntetické polymery [11]. Další možnost, jak přispět k řešení tohoto problému je vývoj, výroba a používání biodegradabilních polymerů [5].

1.2.1 Recyklace plastových odpadů

Materiálová recyklace přispívá k omezení množství odpadů z plastů, avšak tato metoda bývá mnohdy neekonomická [5] a u některých polymerů problematická [17]. Recyklací plastů často vznikají materiály s nižší kvalitou a vyšší cenou [18]. V roce 2016 bylo v Evropské unii (EU) vyprodukováno 27,1 milionu tun plastového odpadu. Poprvé bylo recyklováno více plastových odpadů, než bylo uloženo na skládky, 31,1 % odpadů bylo recyklováno a 41,6 % bylo energeticky využito, zbytek byl uložen na skládky [19].

Velké množství plastů může být smíšeno s organickými odpady (potravin, kapaliny, půda), proces recyklace je poté složitější v důsledku čištění a dezinfekce [12]. Složitá je i recyklace materiálů s vícevrstevnými strukturami nebo materiálů, které obsahují lepidla a barviva [20].

1.2.2 Použití biodegradabilních polymerů

V posledních letech nabízejí biologicky rozložitelné polymery vědcům možnost řešení problémů s likvidací odpadů [10]. Použití těchto polymerů je vhodné tam, kde je materiál v kontaktu přímo s prostředím, jako jsou například mulčovací fólie, pytle na kompostova-

telný materiál, součásti fóliovníků a klipů na připevňování rostlin atd. Další možností jsou obaly, které jsou po použití znečištěné a nelze je jednoduše recyklovat [7]. Možný potenciál těchto materiálů jsou aplikace v medicíně jako biomedicínské prvky a implantáty. Lze je také použít jako kompozity, kde se jako výztuže využívají často rostlinná vlákna lnu, konopí, bambusu, juty a dalších [4].

Charakter výroby i zpracování biodegradabilních materiálů je šetrnější k životnímu prostředí. U většiny není potřeba používat organická rozpouštědla a proces je velmi často prováděn za nízké teploty a tlaku. Překážkou pro jejich běžné používání je afinita k vodě, která je dána chemickým složením. Aby tyto materiály byly odolné vůči vodě, podrobují se při výrobě síťování, přidávají se k nim přírodní aditiva (vosky, tuky) a jsou chemicky upravovány, tak aby nedošlo ke zhoršení schopnosti degradace. Materiály musí vykazovat i odpovídající mechanické parametry. Protože se v dnešní době využívají tyto polymery často jako obaly, je pro ně důležitá pevnost v tahu, čehož lze dosáhnout chemickými modifikacemi, přísadami vyztužujících přírodních rostlinných vláken, síťováním polymerů nebo jejich kombinacemi. [4]

Použití biodegradabilních plastů je vhodné pouze pro vybrané aplikace, nejsou tedy univerzálním řešením problematiky plastového odpadu [5].

1.3 Vliv plastů na životní prostředí

Nadměrné používání plastů, jejich nedostačující likvidace a perzistence způsobily kontaminaci prostředí [3]. Běžné plasty nejsou biologicky rozložitelné [21], například výrobky vytvořené z PE mohou degradovat přes 100 let [11]. Proto jsou tyto materiály považovány za hlavní znečišťující látky z pevného odpadu [9]. Je uváděno, že množství plastu v oceánech dosáhlo 20 milionů tun. Znečištění je způsobováno likvidací na pobřežích i skládkách a cestovním ruchem [3]. Za primární zdroj akumulace plastu v moři je považováno uvolnění plastových fragmentů z obdělávaných ploch [22]. Vláda v Číně a Německu podporuje rozšíření biodegradabilních obalových materiálů, aby se snížilo množství odpadů ukládaných na skládky [23]. Plasty v oceánech ovlivňují mořský život i rovnováhu ekosystémů [3]. Jejich negativní vliv by mohl snížit princip kruhové ekonomiky pro toky plastů [20] nebo omezení používání plastových sáčků [3].

Problém také je, že některé biodegradabilní materiály nebyly řádně testovány, aby se prověřila jejich degradace v mořském prostředí, ale i přesto jsou za biologicky rozložitelné

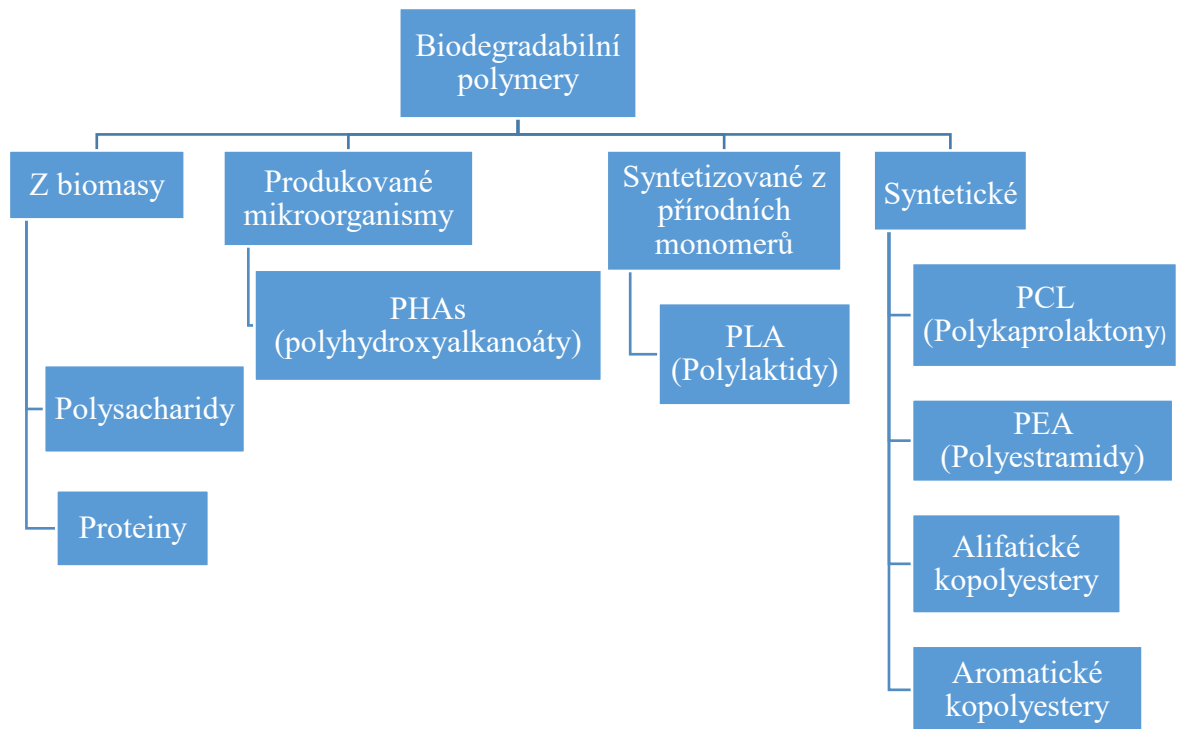
považovány. Brazilští vědci vypracovali studii, ve které hodnotili vybrané plastové výrobky uváděné na trh v Kanadě, Spojených státech amerických a Brazílii. Vzorčky pocházely z různých prodejen a byly označovány jako biologicky rozložitelné nebo 100% odbouratelné materiály. U některých vzorků nebylo známé složení, jiné byly z PE, PLA nebo jejich směsí. Degradací pokus byl proveden v mořské vodě po dobu 180 dní. Po rozboru vzorků bylo zjištěno, že některé obsahovaly titan, u jiných bylo dokázáno, že jsou složeny jen s PE nebo PP, tudíž degradaci nepodléhaly, i přesto výrobci uváděli, že se jedná o biodegradabilní materiál. Jediný vzorek byl téměř zcela degradován po 180 dnech, výrobce u něj neuvědl složení, ale rozbor dokázal, že se s největší pravděpodobností jednalo o směs polybutylen adipát tereftalátu (PBAT) a termoplastifikovaného škrobu (TPS). Tento materiál by tedy mohl být považován za potenciální náhradu běžně používaných plastů. [3]

2 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY

Americká společnost pro testování a materiály (ASTM) a Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) definují degradabilní plasty jako materiály, které podléhají významným změnám chemické struktury za specifických podmínek prostředí [24]. Biodegradabilní polymery jsou dle ASTM definovány jako materiály, které jsou zcela přeměněny mikroorganismy na oxid uhličitý (CO₂), vodu, minerální látky a zbytkovou biomasu bez vzniku škodlivých látek. Dle ISO se jedná o plasty, u kterých dochází k degradaci fragmentů s nízkou molekulovou hmotností. Tyto fragmenty vznikají působením přirozeně se vyskytujících mikroorganismů (bakterie, houby, řasy) [25]. Materiály musí tedy splňovat specifická kritéria stanovená normami ASTM a ISO, aby byly klasifikovány jako biologicky odbouratelné [24].

2.1 Rozdělení biodegradabilních polymerů

Biodegradabilní polymery mohou vzniknout chemickou úpravou struktury běžných polymerů nebo cílenou syntézou [5]. Suroviny pro výrobu těchto materiálů mohou být jak přírodního, tak syntetického původu [21]. Probíhá i vývoj polymerů z obnovitelných zdrojů [5] a to z důvodu úbytku surovin pro výrobu syntetických polymerů [4]. Vzniklé materiály však nutně nemusí být biodegradabilní [5]. Například v Brazílii je ethylen vyráběn z ethanolu pocházejícího z cukrové třtiny. Poté záleží, co je z těchto monomerů syntetizováno, např. PE by byl dále nerozložitelný, ale PLA by biologické degradaci podléhal [12]. Biologicky rozložitelné jsou i polymery vyrobené chemickou syntézou, pokud obsahují chemické vazby, které se vyskytují v přírodních sloučeninách [10]. Rozdělení biodegradabilních polymerů podle jejich syntézního procesu je uvedeno na obrázku Obr. 1. [26].



Obr. 1. Rozdělení biodegradabilních polymerů dle syntézního procesu. [26]

2.1.1 Biodegradabilní polymery z biomasy

Biodegradabilní materiály mohou být získávány přímo z přírodních zdrojů. Do této skupiny se řadí polysacharidy (např. škrob, celulóza, pektin) a proteiny (např. kasein, kolagen, gluten) [26]. Tyto přírodní polymery jsou tvořeny přirozeně během růstových cyklů organismů [24].

Škrob je dobře dostupný a zároveň také jeden z nejlevnějších biologicky rozložitelných polymerů [21]. Celulóza je velmi rozšířená v přírodě a stává se z ní v současnosti velice perspektivní vyztužující materiál [4]. V různých formách tak tvoří přibližně polovinu veškerých polymerů používaných v průmyslu po celém světě [10]. Produkce celulózy je tedy větší než u škrobu, ale je dražší, protože se její cena odvozuje od ceny dřeva [4].

2.1.2 Biodegradabilní materiály produkované mikroorganismy

Některé biopolymery jsou produkovány mikroorganismy na základě fermentačních procesů. Mikroorganismy jsou kultivovány na vhodných substrátech, které jsou pro ně zdrojem potravy, a vytváří zásobní látky v podobě biodegradabilních polymerů. Polyestery jsou produkovány mikroorganismy, pokud mají k dispozici nadbytek uhlíku. Komerčně jsou biopolymery extrahovány z buněk ve formě bílého prášku. Do této skupiny lze zařadit na-

příklad polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a kopolymer polyhydroxybutyrátu a hydroxyvalerátu (PHBV), který je využíván pro chirurgické šicí potřeby a implantáty. [4]

2.1.3 Biodegradabilní polymery syntetizované z přírodních monomerů

Polymeraci mohou být podrobeny i některé monomery, které se vyskytují běžně v přírodě. Nejsou sice produktem organismů, ale vykazují vlastnosti biopolymerů, protože jejich monomery mají původ v živých organismech. Z monomerních jednotek (kyselina mléčná, triglyceroly, aminokyseliny) vznikají chemickou syntézou materiály jako například PLA. [4]

2.1.4 Syntetické biodegradabilní polymery

Syntetické biodegradabilní polymery lze podle chemické struktury rozdělit na PCL, polyesteramidy, alifatické kopolyestery a aromatické kopolyestery. Velké množství biologicky rozložitelných polyesterů je vyrobeno z ropy. Jsou vyráběny chemickou syntézou ze syntetických monomerů. [26]

Polyestery jsou jednou z nejvíce studovanou skupinou biodegradabilních polymerů. Mohou být syntetizovány různými způsoby například přímou kondenzací alkoholů a kyselin, polymerací za otevření kruhu nebo polymerací katalyzovanou kovy [23]. Polyestery obsahují ve svém řetězci esterovou vazbu, která je hydrolyzovatelná [4]. Alifatické polyestery jsou považovány za potenciální materiály pro aplikaci v zemědělství, medicíně, farmacii i pro obalové materiály [1]. Jako zástupce alifatického kopolyesteru lze uvést polybutylen sukcinát adipát (PBSA) [26]. Aromatické polyestery se připravují polykondenzací alifatických diolů a aromatických dikarboxylových kyselin. Dobrou odolnost vůči hydrolýze a působení chemických sloučenin poskytuje aromatický kruh, u těchto sloučenin není biodegradace možná. Pokud se tyto polymery modifikují přísadami citlivých k hydrolýze biodegradace může proběhnout [4]. Hlavní zástupce aromatických kopolyesterů je PBAT [26].

2.2 Výhody biodegradabilních polymerů

Biodegradabilní plasty jsou velmi žádaným materiálem z důvodu zachování fosilních surovin, úplné biologické rozložitelnosti a také proto, že je lze kompostovat [10]. Komposto-

vání může být provedeno společně s organickými odpady a tím mohou posloužit k obohacení půdy [9], protože jsou pomocí mikroorganismů přeměněny na užitečné metabolity [23]. Použití těchto plastů může také zabránit akumulaci polymerních materiálů v prostředí, což snižuje výdaje na nakládání s odpady [23].

2.3 Nevýhody biodegradabilních polymerů

Obecně lze o biodegradabilních materiálech říct, že mají méně výhod než polymery syntetické [21]. Biodegradabilní plasty mají nedostatky v oblasti technologie i ekonomiky [23]. Z technologických parametrů lze uvést nízkou krystalizační teplotu, která způsobuje sníženou rychlost krystalizace [17], dále relativní tepelnou degradaci za podmínek zpracování [27] a také špatné bariérové vlastnosti [20]. Například filmy na bázi polysacharidů vykazují nízkou bariérovou schopnost vůči vodní páře, ale dobře brání průniku kyslíku a CO₂. PLA má čtyřikrát vyšší rychlost přenosu vodních par než běžné polymerní filmy [20]. Navrhnout vhodný biodegradabilní materiál s optimálními vlastnostmi bývá často problém [9]. Překážkou k zavedení těchto plastů je také strach z narušení již existujících recyklačních projektů [24].

Během minulých deseti let byly biodegradabilní polymery (např. PBAT) využívány v různých aplikacích, ale jejich vysoké cena brání dalšímu vývoji těchto materiálů [28]. Náklady na výrobu bioplastů jsou 1,3 až 4 eura za kilogram [24].

Ceny biodegradabilních polymerů lze snížit pouze v masové výrobě, přičemž poptávka v Evropě by měla být velká v důsledku evropských směrnic, které podporují používání biodegradabilních polymerů pro obaly [10]. Řešením by mohly být i směsi těchto materiálů s cenově dostupnější surovinou, nejčastěji škrobem [8].

3 BIODEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Biodegradační proces začíná, jakmile se biodegradabilní polymer dostane do kontaktu s prostředím bohatým na mikroorganismy (půda, kompost) [29]. Mikroorganismy obsahují enzymy, které urychlují chemické rozkladné reakce a zodpovídají za většinu přírodních degradačních procesů [4].

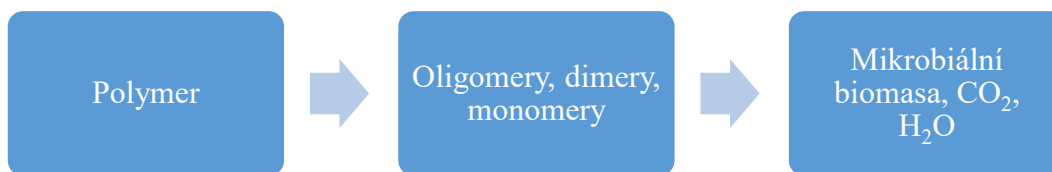
Úplná biodegradabilita je dle ČSN EN 13432 odbourání určité chemické sloučeniny působením mikroorganismů za přítomnosti kyslíku na CO_2 , vodu a minerální soli všech ostatních přítomných prvků (mineralizace) a novou biomasu, nebo za nepřítomnosti kyslíku na CO_2 , methan (CH_4), minerální soli a novou biomasu [30]. Biodegradace tedy uzavírá uhlíkový cyklus, uvolněné molekuly CO_2 jsou využívány v procesu fotosyntézy, a tak se stávají opět součástí biopolymerů [4].

Při biodegradaci je vyžadováno, aby mikroorganismy metabolizovaly všechny organické složky polymeru [31]. Za vhodných podmínek vlhkosti, teploty a dostupnosti kyslíku je biodegradace relativně rychlým procesem [32].

3.1 Průběh biodegradace

Proces biodegradace je složen z následujících fází [25]:

1. Biodeteriorace – v této fázi dochází ke snížení odolnosti a trvanlivosti materiálů. K tomu může dojít v důsledku působení mikroorganismů a/nebo abiotických faktorů. Výsledek je zvětšující se specifický povrch a lepší přístup k polymerním řetězcům pro depolymeraci.
2. Depolymerizace – neboli rozpad polymerních řetězců na nízkomolekulární látky (oligomery, dimery, monomery). Tento proces je vyvolán extracelulárními enzymy mikroorganismů a abiotickými faktory (teplo, světlo).
3. Asimilace – produkty depolymerizace rozpustné ve vodě pronikají do cytoplazmy mikroorganismů přes plazmatickou membránu. Zde jsou využity k výrobě energie, biomasy, primárních a sekundárních metabolitů.
4. Mineralizace – uvolnění konečných produktů (CO_2/CH_4 , H_2O) v důsledku metabolických procesů. Na obrázku Obr. 2. je znázorněno schéma biologického rozkladu polymeru za aerobních podmínek.



Obr. 2. Schéma biodegradace polymeru za aerobních podmínek. [9]

Fáze biodeteriorace a depolymerace probíhají současně [25]. Pro dobrý průběh biodegradace je důležitá i přilnavost mikroorganismů k materiálu a následná kolonizace povrchu [23]. Polymery degradují prostřednictvím depolymerasy [9].

Mikroorganismy získávají degradaci polymerů energii [5] a také mohou být zdrojem živin [17]. Oxidací polymeru jsou získávány elektrony, které jsou přeneseny na akceptor za současného uložení využitelné energie. Enzymy, které tento proces uskutečňují jsou přítomny uvnitř buněk mikroorganismů, proto je důležité, aby substrát v podobě polymeru mohl do buňky proniknout. V případě hydrofilních polymerů dochází k průniku do buňky prostřednictvím hydrofilních pórů v buněčné stěně. Nepolární polymery se pomocí extracelulárních enzymů a abiotické degradace rozloží vně buňky na menší fragmenty, které už jsou schopny do buňky proniknout [5]. Enzymy produkované mikroorganismy mohou mít aktivní místa s různou specifíčností jako jsou komplementární tvar, náboj a afinita k vodě. Některé enzymy mohou proto degradovat jen určité polymery [33].

Současně s biologickým rozkladem může probíhat i abiotická degradace, jako je fotodegradace, oxidace a hydrolýza. Uvedené děje způsobují změny polymeru před, během nebo místo biologické degradace [10]. Biodegradabilní polymery jsou rozkládány enzymatickou nebo neenzymatickou hydrolýzou [17].

V biodegradacním procesu jsou uplatňovány bakterie rodu *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Actinomycetes*, *Nocardia*, *Rhodococcus* a další. Houby aktivní v biodegradacním procesu jsou rodu *Penicillium*, *Sporotrichum*, *Talaromyces*, *Thermoascus* a jiné. [9]

3.1.1 Abiotická degradace

Faktory způsobující abiotickou degradaci jsou důležité v první fázi rozkladu, mohou zahájit štěpení polymerního řetězce nebo k biodegradaci přispět [25]. Polymery přirozeně podléhají degradaci vedoucí ke štěpení řetězců a změnám jejich vlastností. Abiotická degrada-

ce tedy může biodegradaci různě podmiňovat a doplňovat, jako například zvětšením aktivního povrchu nebo zvýšením hydrofilnosti povrchu účinkem abiotických faktorů [5].

Dělení abiotické degradace:

1. Mechanická degradace, která může být způsobena např. turbulencí vody a vzduchu a také působením půdních makroorganismů [25].
2. Fotodegradace je iniciována působením ultrafialového (UV) záření. Dochází ke štěpení hlavních polymerních řetězců nebo síťování uvnitř polymeru způsobené re-kombinací volných radikálů [25]. Štěpením řetězců se snižuje molekulová hmotnost polymeru, což zajišťuje větší dostupnost pro mikroorganismy a molekuly vody [29]. Následkem síťování se materiál stává křehkým v důsledku ztráty tažnosti. Síťování může také negativně ovlivnit biodegradaci, protože je snížena mobilita řetězců a vzniká gelovitá struktura, která je nerozpustná [25]. Polymery mohou obsahovat přísady, které fotochemický účinek zvyšují, jako například benzofenon [11] nebo karbonylová skupina v polyesterech [25].
3. Termální degradace je způsobena vysokou teplotou, která degradaci polymerů urychluje. Vyšších teplot je dosaženo například při kompostování, v tomto procesu je teplota důležitým faktorem degradace. [25]
4. Abiotická hydrolýza je často prvním degradačním krokem a může určovat rychlost degradace polymerů. V důsledku hydrolytické degradace molekulami vody se zpřístupňují specifická místa pro navázání enzymů. Rychlost hydrolýzy a tvorba degradačních produktů je ovlivněna teplotou. Hydrolýza je také ovlivněna krystalinitou, amorfni část polymerů hydrolyzuje lépe než krystalická, a velikostí specifického povrchu, čím je povrch větší, tím je degradace rychlejší. [25]

3.2 Faktory ovlivňující biodegradaci

Vlastnosti prostředí, v jakém biodegradace probíhá, koncentrace látek vstupujících do biodegradačního procesu i množství přítomných mikroorganismů ovlivňují biodegradaci. V každém prostředí probíhá jiný optimální degradační mechanismus. Důležité je i zda jsou v daném prostředí přítomny živiny či inhibitory. [4]

Faktory ovlivňující míru biologické degradace [33, 34]:

1. Podmínky expozice (vlhkost, pH, teplota, aerobní/anaerobní podmínky, přítomnost enzymů).
2. Polymerní charakteristiky (struktura, pružnost řetězce, přítomnost funkčních skupin, krystalinita, molekulová hmotnost, složení kopolymeru, tloušťka materiálu, velikost a tvar vzorku).

Nízké teploty biodegradaci téměř zastavují, vlhkost může podpořit hydrolyzu a oxidativní degradaci napomáhá provzdušnění [4]. Rozhodující pro enzymatický rozklad plastů a průnik malých molekul do materiálu je mobilita polymerních řetězců. Biodegradace materiálu je usnadněna, pokud probíhá nad teplotou skelného přechodu materiálu, což je parametr, který celkově charakterizuje mobilitu řetězců polymeru [5].

Degradaci polymeru ovlivňuje i charakter vazeb v základním makromolekulárním řetězci. Například jednoduché vazby mezi dvěma uhlíky přítomné v PE a PP jsou mikroorganismy obtížně rozložitelné. Pokud jsou však do řetězce pravidelně a střídavě připojeny hydroxylové skupiny, materiál se stane hydrofilním a biodegradabilním. Obtížně biodegradabilní jsou i rozvětvené řetězce, protože enzymy jsou prostorově podmíněny. [4]

Obecně se biologická rozložitelnost snižuje s rostoucí molekulovou hmotností [23]. Polymery s vysokou molekulovou hmotností se biologicky rozkládají velmi pomalu, nebo vůbec, ale například fotodegradace může molekulovou hmotnost snížit a tím umožnit následující biodegradaci [32]. Krystalické oblasti polymerů jsou vůči degradaci odolné, řetězce jsou zde těsně uspořádány a mají nízkou pohyblivost, což znesnadňuje přístup nízkomolekulárních látek do polymeru [5]. Degradace tedy probíhá především v amorfních částech [4], ve které jsou řetězce zabaleny volně [23]. Rychlost degradace polymerů je podmíněna rychlostí biodegradace. Závisí tedy na tom, jak jsou mikroorganismy schopny využít rozkládaný polymer jako substrát pro jejich enzymy [4].

3.3 Kompostování

Kompostování je aerobní [35] řízený biologický proces, při kterém je biologicky odbouratelný materiál transformován mikroorganismy na kompost, CO₂, vodu a minerální látky [33]. Kompost je organický prostředek na úpravu půdy získaný biodegradací převážně rostlinných zbytků [35].

Proces kompostování postupně prochází mezofilní, termofilní a dozrávací fází. V mezofilní (rozkladné) fázi dochází k degradaci snadno rozložitelných látek účinkem bakterií a plísní. K odbourání obtížně rozložitelných látek (např. celulóza, lignin) za vzniku humusu dochází ve fázi termofilní (přechodné). Tato fáze trvá obvykle 1 – 2 týdny a teplota uvnitř kompostu dosahuje přibližně 60 °C. Dozrávací (maturační) fáze probíhá několik měsíců, kompost se již nezahřívá. [36]

Dle normy ASTM D6400 musí kompostovatelný materiál snadno degradovat v prostředí kompostu, což je testováno pomocí normy ASTM D5338, konečné produkty rozkladu nesmí být toxické. Kompostovatelné materiály jsou například odpady z potravin a zahrad. Během prvních 10 dní by měl kompost vyprodukovat 50 – 150 mg CO₂ na 1 g pevné látky, poměr mezi uhlíkem a dusíkem by měl být 10 : 40. Přestože mají komposty pro testování tyto doporučené parametry podle norem ASTM a ISO, může docházet k odlišení výsledků v důsledku přítomnosti různých mikroorganismů. [33]

Kompostování biodegradabilních materiálů snižuje dopad na životní prostředí tím, že se látky přeměňují na CO₂, a ne na methan, jak k tomu dochází například na skládkách [12].

3.4 Metody testování biodegradability

Hodnocení biodegradability v přírodním prostředí je obtížné, proto vznikají metody, které jsou standardní a obecně používané. Cílem těchto metod je levně a rychle určit, zda je daný materiál potenciálně biodegradabilní za určitých podmínek [4]. Na vývoji definic a testů biodegradability se aktivně podílí mezinárodní organizace jako jsou ASTM, Evropský výbor pro normalizaci (CEN), ISO a další [10].

Metody jsou založeny na měření produkce CO₂, měření změny molekulární hmotnosti, rozsah fragmentace a jiné [4]. Uhlík z biodegradabilních polymerů a jeho přeměna na CO₂ a mikrobiální biomasu lze sledovat i pomocí specifických analytických metod, jako je hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) [31].

3.4.1 ČSN EN ISO 14855-1 Stanovení úplné aerobní biodegradability za řízených podmínek kompostování – Metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého

Touto metodou je určena konečná biologická rozložitelnost a stupeň rozkladu zkoušeného materiálu za podmínek simulující intenzivní aerobní kompostovací proces. Inokulum je

složeno ze stabilizovaného a vyzrálého kompostu pocházejícího z kompostování organického komunálního pevného odpadu. [35]

Testovaný materiál se smíchá s vyzrálým kompostem a směs se vloží do statické kompostovací nádoby, kde probíhá intenzivní kompostování za optimálních podmínek kyslíku, teploty a vlhkosti. Doba testování nemá být delší než 6 měsíců. CO₂ je jeden z konečných produktů biodegradace, jeho množství vznikající ve zkušebních nádobách i v nádobách se slepým pokusem je sledováno kontinuálně nebo v pravidelných intervalech jejichž součtem lze zjistit kumulativní produkci CO₂. Procento biodegradace poté vychází z porovnání množství CO₂ vzniklého z testovaného materiálu s maximálním množstvím CO₂, které by bylo možné z tohoto materiálu získat. [35]

Testování by mělo probíhat ve tmě a v prostoru, kde je udržována konstantní teplota 58 °C. Kompost musí být homogenní v rozmezí pH 7,0 – 9,0 a dobře provzdušněný. Zkušební materiál by měl být ve formě granulí, prášku nebo filmu, maximální plocha každého kusu by měla být přibližně 2 x 2 cm. Pro každý vzorek se připravují tři nádoby, stejně jako pro referenční vzorek (celulóza) a slepý pokus. [35]

4 PBAT

PBAT (polybutylen adipát-co-tereftalát) je lineární statistický alifaticko-aromatický kopolyester skládající se z monomerů 1,4-butandiolu, kyseliny tereftalové a kyseliny adipové [1]. Tento polymer byl poprvé syntetizován v roce 1995 s cílem spojit dobré mechanické a tepelné vlastnosti se schopností biodegradace [37].

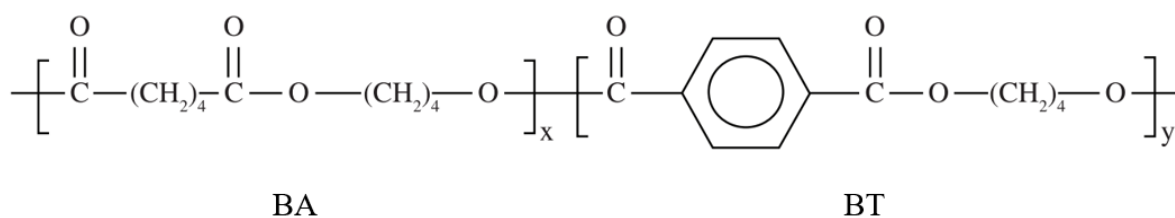
PBAT produkují mnozí výrobci pod různými názvy, jako příklad lze uvést německou firmu BASF, která tento materiál vyrábí pod obchodním názvem Ecoflex[®], italskou společnost Novamont, která svůj produkt pojmenovala Origo-Bi[™] nebo firmu Eastman Chemical Company z USA vyrábějící PBAT pod názvem Eastern Bio[®] [1, 21]. Výrobci v rámci svého obchodního tajemství většinou přesné složení produktů neuvádějí [7].

4.1 Výroba a struktura PBAT

Suroviny pro vznik PBAT pochází většinou z petrochemických zdrojů, ale některé ze surovin lze získat i ze zdrojů obnovitelných [5]. Podíl výroby PBAT z celkové produkce polymerních materiálů je 2,5 % [13].

PBAT se vyrábí polykondenzací mezi 1,4-butandiolem a směsí kyseliny adipové a kyseliny tereftalové [21]. Lze jej zpracovávat v běžných zařízeních pro zpracování polymerů (mísiče, extrudery, vstříkovací stroje) [27] a to metodou vytlačování a odlévání [4]. Jedná se o poměrně stabilní polymer za podmínek zpracování [27].

Na obrázku Obr. 3. je znázorněna struktura PBAT i dimery, ze kterých je tento polymer složen. Aromatická rigidní část je z butylentereftalátu (BT) a amorfní flexibilní část z butylenadipátu (BA). [25, 33]



Obr. 3. Chemická struktura PBAT. [33, 38]

PBAT je syntetický, semikrystalický, termoplastický kopolyester [27] s neuspořádanou strukturou (stupeň neuspořádanosti 0,97 – 1,02) [25]. Alifatické polyestery zvyšují celko-

vou biodegradabilitu materiálu, zatímco aromatické polyestery zlepšují mechanické a zpracovatelské vlastnosti, obsah aromatické složky v PBAT je okolo 23 % [5]. Pokud PBAT obsahuje více než 35 molárních % kyseliny tereftalové vykazuje materiál lepší mechanické, tepelné [1] i zpracovatelské vlastnosti [5], ale na druhou stranu se snižuje rychlost biodegradace [1]. Čím více obsahuje polymer aromatických jednotek, tím více je odolný vůči mikroorganismům [1].

PBAT má složitější mikrostrukturu právě v důsledku přítomnosti různých monomerů, které vytváří domény s odlišnými strukturálními vlastnostmi v jednom polymerním řetězci [2].

4.2 Vlastnosti PBAT

PBAT má potenciál pro komerční použití, je snadno zpracovatelný [33] a certifikovaný jako kompostovatelný polymer dle ASTM 6400 a ČSN EN 13432 [25]. Bylo zjištěno, že mechanické, tepelné [37] i zpracovatelské vlastnosti [28] PBAT jsou srovnatelné s nízkohustotním PE (LDPE) [37], má však nižší propustnost pro kyslík a mnohem vyšší propustnost pro vodní páru a je biodegradabilní [27]. Má funkční charakteristiky potřebné pro přilnavost fólií jako je flexibilita a průhlednost [23].

Teplota skleného přechodu PBAT je $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, bod tání je $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25], mez pevnosti v tahu je 34 – 40 MPa a prodloužení při lomu 500 – 800 % [4].

4.3 Degradace PBAT

Biodegradace PBAT je silně ovlivněna celkovou mikrobiální aktivitou v prostředí [33]. Doba degradace trvá přibližně 4 měsíce, což je zhruba stejně dlouho jako degradace PLA, ale například TPS degraduje rychleji [39]. Biologická degradace je usnadněna, pokud probíhá nad teplotou skelného přechodu daného materiálu. U PBAT dochází k biodegradaci v celém rozsahu teplot [5], protože jeho teplota skelného přechodu je $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4]. Při obsahu kyseliny tereftalové okolo 30 % klesá biodegradční rychlost o jeden řád v porovnání s čistým alifatickým polyesterem. Pokud je v PBAT přítomno více než 60 % kyseliny tereftalové je výsledný kopolymer klasifikován jako biologicky nerozložitelný [2]. Podstatný vliv na biodegradaci PBAT má i hydrolýza, protože je to jeden z počátečních procesů biodegradace. Hydrolytické štěpení řetězce probíhá na esterových vazbách a tak dochází ke snižování velikosti polyesterových řetězců na velikost, kterou mohou mikroorganismy asimilovat. [33] Hydrolýza PBAT může být jak enzymatická, tak neenzymatická [40].

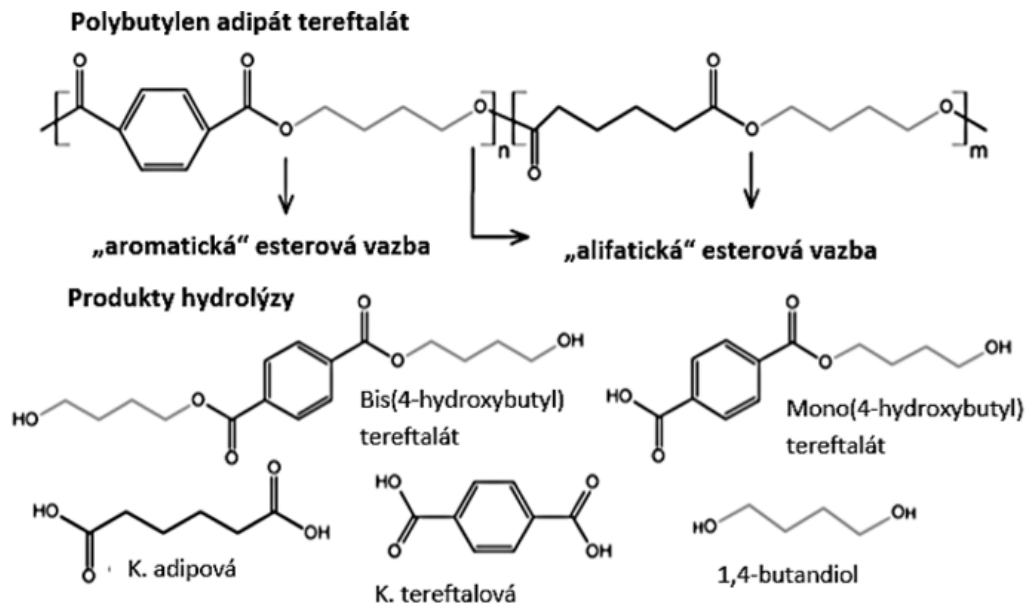
Abiotická hydrolýza esterových vazeb však probíhá rychlostí, která není příliš významná [5].

Použití značení izotopů uhlíku umožnilo vědcům rozlišit CO₂ odvozený od polymeru a CO₂ vytvořený mineralizací organické hmoty. Označeny byly všechny tři monomerní jednotky, podle toho bylo posouzeno, zda mikroorganismy využívají všechny monomery. Bylo zjištěno, že větší množství CO₂ vzniklo mineralizací adipátu. Výsledky této studie dokazují, že je PBAT biologicky rozložitelný, mikroorganismy využívaly uhlík ze všech monomerních jednotek, aby získali energii. [31]

4.3.1 Enzymatická hydrolýza

Enzymatická hydrolýza kopolymerů velmi závisí na chemickém složení [17]. U PBAT je hydrolyticky štěpena esterová vazba [25], kterou jsou vázány monomery [9], tím se zkrátí polymerní řetězce na velikost jednodušeji zpracovatelnou mikroorganismy [25]. Bylo zjištěno, že enzymy produkované mikroorganismy k degradaci polyesterů jsou lipázového typu. Proto musí být řetězce polymerů dostatečně mobilní, aby se mohly dostat k aktivnímu místu enzymu, které bývají velmi často umístěny hluboko ve struktuře proteinu [2]. To je důvod, proč jsou flexibilní alifatické polyestery odbouratelné a tuhé aromatické polyestery nejsou [32]. Také u PBAT platí, že amorfní oblasti jsou k degradaci náchylnější [33].

Při enzymatické degradaci polymerů dochází nejdříve k navázání enzymu na polymerní substrát a poté probíhá katalýza hydrolytického štěpení [25]. Biodegradace polyesterů je iniciována extracelulárními hydrolázami [2]. Možné produkty enzymatické hydrolýzy, kde je poměr kyseliny adipové a tereftalové 50 : 50 jsou zobrazeny na obrázku Obr. 4. Při studiu mechanismu biodegradace PBAT pomocí mezofilních bakterií bylo zjištěno, že hydrolýza probíhá tak, že dochází ke štěpení koncových částí řetězců polymeru [25].



Obr. 4. Možné produkty enzymatické hydrolýzy. [25]

4.3.2 Mikroorganismy degradující PBAT

V přítomnosti kyslíku dochází k biodegradaci pomocí aerobních mikroorganismů, zatímco bez jeho přítomnosti dochází k rozkladu pomocí fakultativních nebo striktních anaerobů. Při degradaci PBAT jsou účinnější bakteriální společenstva než izolované kultury. Termofilní aerobní aktinomyceta *Thermobifida fusca* je významným degradérem PBAT [25]. Metabolická aktivita těchto mikroorganismů se projevuje až za teploty nad 45 °C, proto je významná biodegradace PBAT pozorovatelná až v termofilní fázi kompostování [5]. PBAT podléhá biodegradaci v prostředí kompostu bez nežádoucího ekotoxikologického účinku [34]. Bylo zjištěno, že pro lipázu *T. fusca* je složitější štěpit esterovou vazbu v blízkosti kyseliny tereftalové než esterovou vazbu spojující alifatické části řetězce [25]. Byl nalezen i psychofilní mikroorganismus schopný depolymerace PBAT za laboratorní teploty [5]. Bylo zjištěno, že houba *Isaria fumosorosea* hraje důležitou roli při degradaci PBAT v půdě [40].

4.3.3 Vliv UV záření

Ve venkovním prostředí může vlivem ultrafialového záření doházet ke tvorbě radikálů a následným reakcím [5], které vedou ke štěpení hlavního řetězce nebo k síťování [29]. Fotoiniciované změny mohou omezit následnou biodegradaci těchto materiálů [41]. V některých vědeckých studiích bylo zjištěno, že ozářený PBAT biodegradoval stejnou rychlostí jako neozářený. Jiní vědci uvedli, že fólie zesítené působením UV záření podlé-

haly biodegradaci méně [42]. Ve vědecké studii, která se zabývala působením UV záření na zesíťování filmů PBAT, bylo zjištěno, že mineralizace vzorků se snižovala se zvyšujícím obsahem gelu vzniklým zesíťením. Pro vzorky s obsahem gelu 10; 20; 30 a 50 % byla zjištěna mineralizace 36; 43; 21 a 24 %. Zesíťené struktury činí vzorky méně flexibilní a mohou zabránit přístupu mikroorganismů k polymerním řetězcům [43]. To dokazuje složitost jevů biologické degradace, která nezávisí pouze na povaze a množství hlavních složek, ale také na mikrostruktuře fází, která ovlivňuje jejich fragmentaci a dostupnost vůči mikroorganismům [42]. Biodegradace může být také ovlivněna plnivými obsaženými ve studovaných materiálech, např. oxid titaničitý, saze a jiné [41]. Oxid titaničitý, který je využíván jako přísada k vytvoření bílé barvy filmů, může katalyzovat fotodegradaci. Na druhou stranu saze (vytvoření černé barvy) fotodegradaci stabilizují [34].

4.4 Směsi PBAT s jinými polymery

PBAT se často kombinuje s jinými biodegradabilními polymery jako jsou PLA, polypropylen karbonát (PPC), škrob a další [44]. K biodegradaci dochází nejdříve u těchto materiálů, a to vede ke zvětšení velikosti specifického povrchu PBAT, což poté usnadňuje jeho biologický rozklad [5].

Ve směsi PBAT a PLA bývá obsah PBAT obvykle v rozmezí 5 – 20 hmotnostních %. PBAT se do PLA přidává, aby se zlepšila houževnatost a zpracovatelnost polymerního filmu. Použití PLA by mohlo snížit spotřebu neobnovitelných zdrojů. Produkty hydrolytické degradace PLA mohou také katalyzovat degradaci PBAT, což napomáhá biologickému rozkladu materiálu [44]. PLA je snadno zpracovatelný materiál z obnovitelných zdrojů, který zvyšuje biologickou rozložitelnost v půdě a kompostu [42]. Směs PBAT a PPC by mohla být vhodná pro aplikaci v zemědělství, ale zatím nebyla pro tyto účely zkoumána [44]. PPC dobře degraduje v přítomnosti vody [42]. Velmi rozsáhlé studie byly provedeny u směsi PBAT a TPS. Škrob je biologicky dobře rozložitelný, také je hojně rozšířený a cenově dostupný [44].

PBAT se ve směsích využívá také k úpravě tepelných a mechanických vlastností a zvýšení zpracovatelnosti jiného polymeru jako například PLA a PHBV [37].

4.5 Aplikace

PBAT je biologicky rozložitelný, má dobré mechanické i tepelné vlastnosti, proto lze používat v různých aplikacích [40]. Využívá se například jako kompostovatelné pytle a fólie pro zemědělské účely [25], dále k výrobě tašek, květináčů i kuchyňského nádobí na jedno použití [4]. V důsledku zajímavých bariérových vlastností by PBAT mohl být používán pro výrobu fólií na balení potravin [27]. Výsledky studií prokázaly, že PBAT není toxický a je biokompatibilní s mnoha typy buněk, což by umožnilo jeho využití v oblasti inženýrství kostních tkání a v klinických aplikacích [37]. Tento kopolyester ale nedosáhl průmyslového úspěchu, protože je relativně nákladný a také vysoce citlivý na UV záření [44].

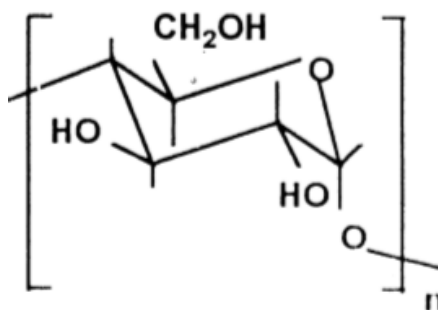
5 ŠKROB

Škrob je přírodní polysacharid, který je ukládán v zásobních orgánech rostlin ve formě škrobových granulí. Vzniká jako konečný produkt fotosyntézy [13] a je získáván extrakcí z brambor, kukuřice, rýže a pšenice. Škrobové granule jsou hydrofilní [21], jejich velikost se liší u různých druhů rostlin [32].

Škrob je zcela biologicky rozložitelný a ekologicky šetrný materiál, který je široce dostupný, obnovitelný, levný [21] a také snadno skladovatelný a přepravovatelný [45].

5.1 Struktura a vlastnosti škrobu

Škrob je tvořen glukosovými jednotkami [13], přičemž polymerními komponenty škrobu jsou amyulóza a amylopektin [4]. Obsah amyulózy je přibližně 20 – 30 % [10], přesný poměr je však dán druhem rostliny [4]. Škrob je semikrystalický polymer, jehož krystalinita je v rozsahu 20 – 45 %, lineární amyλόzové řetězce jsou amorfni, zatímco rozvětvený amylopektin vytváří částečně krystalickou strukturu [13]. Struktura škrobu je vyobrazena na obrázku Obr. 5.



Obr. 5. Struktura škrobu. [32]

Mezi molekulami amyulózy a amylopektinu jsou silné vodíkové vazby, které způsobují, že hodnota skelného přechodu je vyšší než teplota, při které dochází k degradaci molekul škrobu [8]. Škrob není standardní termoplastický polymer, ale smícháním s vhodnými nízkomolekulárními látkami, lze nativní práškový škrob plastifikovat [13]. Tímto procesem dojde k narušení vodíkových vazeb [8] a vznikne TPS, který má vlastnosti srovnatelné s termoplasty [13].

Stabilita škrobu při stresu není vysoká, při teplotách vyšších než 150 °C nastává rozštěpení glykosidické vazby [32]. Tento materiál je citlivý vůči vodě a má relativně nízké mechanické vlastnosti, pro úpravu těchto vlastností dochází často k míchání škrobu s jinými polymery [21] jako jsou PCL a PLA [13].

5.2 Termoplastifikovaný škrob

Škrob se běžně zpracovává plastifikátory s cílem zlepšit zpracovatelnost materiálu. Silné intermolekulární vodíkové vazby omezují pohyblivost polymerních řetězců, proto nelze škrob zpracovávat tradičními způsoby. Tyto interakce lze však snížit přidáním plastifikátorů [46], což jsou nízkomolekulární látky schopné vytvářet vodíkové můstky [13]. Jako příklad těchto plastifikátorů lze uvést vodu, glycerol, kyselinu citrónovou a močovinu. Plastifikace škrobu probíhá za teploty 60 – 120 °C. Touto metodou lze získat tzv. termoplastifikovaný škrob (thermoplasticized starch). Termoplastifikace škrobu je složitý proces, během kterého dochází ke změnám struktury i vlastností [13]. Důležitým parametrem je obsah plastifikátoru. Interakce mezi ním a škrobem jsou slabé, pokud je použité množství plastifikátoru nižší než 10 hmotnostních %, ale pokud je jeho obsah vyšší než 20 %, dojde ke zlepšení flexibility a elongačních vlastností [21].

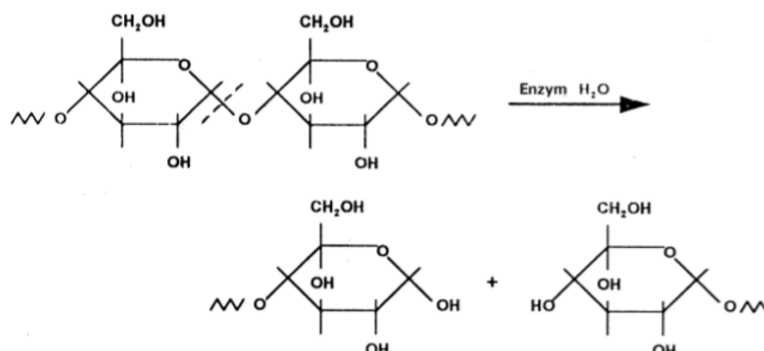
Aplikace TPS jsou omezené, protože má špatné mechanické vlastnosti, krátkou životnost a snadno podléhá hydrolýze, proto se často používá ve směsích [6]. Citlivost vůči vodě omezuje použití TPS v aplikacích, kde by mohlo dojít ke kontaktu materiálu s vodou [27], proto je snaha upravit škrobovou strukturu např. acetylací, kterou dojde ke snížení hydrofilního charakteru [9]. Zlepšit vlastnosti lze smícháním nejen s jinými polymery, ale i s přírodními částicemi, jako jsou celulózová vlákna nebo vrstevnaté silikáty [6]. K mísení TPS s jinými polymery dochází i z důvodu snížení nákladů výsledného materiálu [27]. Důležitá podmínka pro mísení s jinými polymery je homogenita TPS [13]. TPS lze zpracovávat tradičními metodami jako je vstřikování a vytlačování [6].

Škrob převedený na termoplastický materiál by mohl být alternativou pro syntetické polymery v aplikacích, kde není nutná dlouhá trvanlivost výrobku [10].

5.3 Degradace škrobu

Biodegradace škrobu je relativně rychlý proces [12], který je způsoben enzymatickou hydrolýzou [32]. Vazba α -1,4 v obou složkách škrobu je napadena amylasami a vazba α -1,6

v amylopektinu je napadána glukosidázami [32]. Tento děj je uveden na obrázku Obr. 6., produkty degradace nejsou toxické [21].



Obr. 6. Enzymatická hydrolýza škrobu. [32]

Polymer je postupně depolymerizován až na velikost, ve které fragmenty mohou projít přes buněčnou stěnu kde jsou mineralizovány pomocí metabolických drah [12].

5.4 Aplikace

Škrob nabízí zajímavou alternativu pro syntetické polymery, může být používán samostatně, v pryskyřicích, jako plnivo nebo ve směsích [21]. Často se používá i jako biodegradační přísada, komponenty škrobu jsou rychleji degradovány mikroorganismy než syntetické polymery ve směsích [9]. Škrob lze využít na výrobu pěnového materiálu, fólií a tašek [4]. Je také užitečný pro výrobu zemědělských mulčovacích filmů, protože se při kontaktu s půdními mikroorganismy degraduje za vzniku neškodných produktů [32]. Je nejběžněji používaným přírodním polymerem ve výrobě obalů [9]. Na bázi škrobu se vyrábí kompostovatelné materiály, které lze využít jako pěnové balení potravin. Dále je možné z něj vyrobit granule pro odlévání jednorázových předmětů [18].

Samotný TPS se používá například na výrobu kompostovatelných pěn, plniv, tvarovaných dílů a expandovaných vrstev jako náhrada za polystyren [10]. TPS lze využít také na výrobu mulčovacích fólií, obalů a pro medicínské aplikace [13].

6 SMĚS PBAT A TPS

PBAT je poměrně nákladný na výrobu, proto se nepoužívá ve větším množství [47]. Směsi PBAT s jinými biodegradabilními polymery jsou tedy vyráběny z důvodu snížení nákladů na konečný produkt a také k urychlení biodegradace a zvýšení konkurenceschopnosti [39]. Vysoký potenciál pro tyto účely má škrob [48], který sám vytváří křehké polymerní fólie, což lze zlepšit právě mísením s jinými polymery [45].

Smícháním PBAT a TPS vzniká materiál, který by mohl nahradit některé konvenční plasty v různých aplikacích [27]. Několik studií se například zaměřilo na vývoj udržitelných obalových materiálů ze škrobu a kopolyesterů [47]. Použití směsi PBAT a TPS je však omezeno z důvodu neslučitelnosti mezi oběma složkami, výsledné kompozity poté mají špatné mechanické vlastnosti, jako je pevnost v tahu a pružnost [48].

6.1 Kompatibilizace směsi PBAT/TPS

Škrob je hydrofilní materiál obsahující velké množství hydroxylových skupin, které jsou těžko kompatibilní s hydrofobním hlavním řetězcem PBAT [28]. Mezi složkami směsi zpravidla existuje velké mezifázové napětí, které způsobuje nedostatečně jemnou fázovou strukturu a také nedostačující adhezi mezi jednotlivými složkami. Tento problém lze vyřešit přidáním blokových nebo roubovaných kopolymerů s bloky mísitelnými, identickými nebo snášlivými se složkami směsi. Další možností je reaktivní kompatibilizace, při které vznikají popsané kopolymerem na fázovém rozhraní v důsledku reakcí složek směsi. Vzniklé kopolymerem se umísťují na fázové rozhraní, kde snižují mezifázové napětí. Přídavek malého množství kompatibilizátoru vede ke zjemnění fázové struktury a zvýšení mezifázové adheze polymerních směsí [49].

Pokud je materiál složen jen z PBAT a TPS bez kompatibilizátoru dohází obvykle k separacím fází a aglomeracím [28]. Typické kompatibilizátory pro směs PBAT a TPS jsou maleinovaný TPS, sójový olej, anhydrid kyseliny maleinové, kyselina citronová a adipová [48] a také nanočástice škrobu [27]. Kyseliny mají schopnost podporovat esterifikační nebo transesterifikační reakce v systému PBAT/TPS, které mohou zlepšit kompatibilitu mezi složkami směsi [48]. Karboxylové kyseliny (citronová, stearová) obsahují polární skupiny, které může reagovat s hydroxylovými skupinami škrobu prostřednictvím sekundárních vazebních sil, tak se sníží hydrofilnost škrobu a zvýší se kompatibilita s PBAT [39]. Použití kompatibilizátorů zejména při vysokém obsahu TPS je žádoucí, jestliže má

být dosaženo dobrých vlastností materiálu [27]. Jako kompatibilizátor pro směs PBAT a TPS lze využít i syntetizované polymery obsahující anhydridovou a epoxidovou skupinu a také modifikovaný PBAT, kterým se nahrazuje část PBAT ve směsi [48].

Další možností, jak zlepšit kompatibilitu mezi TPS a PBAT, je přidání nanoplňiv. Nejčastěji používané nanočástice jsou hydrofilní povahy (např. nanočástice škrobu), kde hydroxylové skupiny mohou tvořit vodíkové vazby se škrobem [39].

6.2 Posouzení účinnosti kompatibilizátorů

Ve studii zabývající se směsí PBAT a TPS vědci použili kompatibilizátory na bázi anhydridu a mastek (anorganické plnivo), aby došlo ke zlepšení kompatibility výsledného materiálu. Kompatibilizátory na bázi anhydridu byly poměrně účinné, došlo i ke zlepšení tepelné stability připravených filmů. Předpokládalo se, že zavedení anorganických plniv do směsi by mohlo snížit viskozitu základních polymerních řetězců a tím zlepšit kompatibilitu. Mastek je plnivo, které se využívá při výrobě polymerů, jeho výhodou je nízká cena [28], také ovlivňuje chování materiálu k vodě a může tak měnit průběh degradace [1]. Neupravený mastek však vytvořil velké shluky, které poškozovaly matici filmu. Důvodem negativního účinku mastku byla rozdílná polarita jeho nemodifikované vnější vrstvy [28]. Filmy tvořené směsí TPS a PBAT s přidavkem sójového oleje vykazují dobré mechanické vlastnosti. Infračervená spektra ukázala větší množství esterových skupin navázaných na PBAT a přítomnost skupin navázaných na škrob. To naznačuje přítomnost vazeb mezi TPS a sójovým olejem i mezi PBAT a sójovým olejem [50].

Přítomnost nanočástic škrobu ve směsi vede ke zvýšení želatinace škrobu a zlepšení kompatibility. Hydroxylové skupiny škrobových nanočástic interagovaly s amylózou škrobu pomocí vodíkových můstků. Obsah nanočástic také posílil efektivnost matrice PBT/TPS a byla zlepšena biologická degradace materiálu [39]. V jiné studii bylo zjištěno, že nanočástice škrobu jsou více tepelně nestabilní a mají nižší želatinační teplotu ve srovnání se škrobem. Nanočástice nezpůsobily žádnou změnu v teplotě skelného přechodu a teplotě tání filmů. Začlenění pouze 1 % nanočástic škrobu do matrice PBAT/TPS byly vyprodukované filmy s lepšími vlastnostmi, než mají filmy PBAT. Směs tvořená PBAT, TPS a škrobovými nanočásticemi je zajímavou volbou pro vývoj obalových materiálů šetrných k životnímu prostředí [47].

6.3 Degradace směsi PBAT/TPS

Směs škrobu a polyesteru je zcela biologicky odbouratelná, pokud jsou všechny složky biodegradabilní. Přídavek škrobového plniva zlepšuje rychlost degradace polyesterů [9]. Mikroorganismy rozkládající škrob za sebou zanechávají porézní strukturu a nízkou konstrukční pevnost. Po vyčerpání škrobu začne degradovat i zbylá polymerní matrice [11].

6.4 Vlastnosti směsi PBAT/TPS

Směsi alifatického polyesteru a škrobu poskytují výborné vlastnosti po přidání malého množství kompatibilizátorů. Pevnost v tahu je srovnatelná s pevností v tahu syntetického polyesteru dokonce i ve směsích obsahujících 70 % škrobu. Prodloužení se snižuje s narůstajícím množstvím škrobu. [9] Použití 30 % škrobu vede k lepší disperzi a menší velikosti částic TPS v matrici [39].

7 VYUŽITÍ BIODEGRADABILNÍCH POLYMERŮ

Vývoj biodegradabilních polymerů roste, proto je důležité najít pro ně vhodné aplikace. Využití materiálů a konečný způsob biodegradace závisí na použitém způsobu zpracování a také na složení [23]. Vědci hledají aplikace, které by spotřebovaly dostatečné množství těchto materiálů. U biodegradabilních plastů je důležité, aby vykazovaly strukturální a funkční stabilitu během skladování i používání, přesto musí být při likvidaci náchylné k mikrobiální degradaci bez negativního dopadu na životní prostředí [10].

Jako příklad oblastí, kde bylo použití biodegradabilních polymerů již zavedeno, lze uvést obalové aplikace, lékařství, zemědělství a automobilový průmysl [23]. Dále lze tyto materiály využít v rybářství (lana, sítě), jednorázové talíře, šálky, tašky, přístroje a toaletní potřeby [17]. V lesnictví a zemědělství mohou být využity jako mulčovací fólie, dodávací systém pro hnojiva a pesticidy [17], květináče pro mladé rostliny, které umožňují vysazování bez poškození kořenů [12] a také fólie na ochranu před mrazem [11]. Biodegradabilní polymery lze použít i pro výrobu geotextilií s kratší životností, které jsou vhodné například k ochraně půdy před erozí do doby, než ochrannou funkci převezme vegetace [46].

7.1 Obalové materiály

Biologicky rozložitelné plastové obaly mohou být vyráběny v podobě filmů, tuhých past a pěnových materiálů. Obalové materiály pro potraviny by měly splňovat zásadní požadavky, plastové obalové fólie v EU musí splňovat Nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 1935/2004, o materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami. Možné nedostatky biodegradabilních polymerů jako jsou horší mechanické a bariérové vlastnosti lze zlepšit použitím laminátů, povlaků a přísad. Nicméně ne všechny přísady je možné použít na obaly pro potraviny a také mohou mít negativní vliv na biologickou degradaci nebo být ekotoxické. Jako zástupce biodegradabilních plastů pro balení potravin lze uvést PLA a její směsi, směsi škrobu a PHAs. Vědci z Řecka zjistili, že funkce biofilmů jsou uspokojivé. Biodegradabilní materiály by mohly být využívány pro balení čerstvých potravin, a to v důsledku jejich vysoké propustnosti vodní páry s kombinací jejich dobrých bariérových vlastností vůči kyslíku a CO₂ [20]. Obaly vyráběné z biologicky rozložitelných materiálů by měly mít speciální značení, aby mohly být odděleny od komunálního odpadu a bylo je možno organicky recyklovat. Tyto odpady by poté mohly být shromažďovány společně s organickým odpadem [1]. Avšak vždy by měla být kontrola nad produkty, které jsou

označovány jako biologicky rozložitelné, aby nedocházelo k nesprávné likvidaci těchto materiálů [3].

7.2 Lékařství

Pro aplikaci biodegradabilních polymerů v lékařství je nutné, aby byly materiály kompatibilní s tkáněmi. Vědci se pokouší vyvinout orgány z polymerních materiálů, které by byly vhodné pro transplantace [11]. Další důležitou a významnou aplikací pro biopolymery je dodávka léku s řízeným uvolňováním [24].

Syntetické polymery jsou materiály, které lze využívat v medicíně jako tkáňové nosiče, a to v důsledku jejich dobré zpracovatelnosti do různých strukturních forem a dobrých mechanických vlastností. Také při jejich použití nehrozí riziko přenosu patogenů. Zatím jsou prakticky využívány alifatické polyestery (PLA a kyselina polyglykolová), ty ale nemají dostatečné tepelné a mechanické vlastnosti. Aromatické polyestery takovéto vlastnosti poskytují, ale na druhou stranu jsou odolné vůči biologické degradaci. Řešením by mohlo být požívání kopolyesterů, které by měly vysokou mechanickou pevnost a byly schopné biodegradace. [37]

7.3 Lesnictví

V lesních školkách se také používá velké množství plastů, například nádoby pro mladé stromky jsou běžně vyráběny z PP, který v prostředí degraduje velmi pomalu. Zde by bylo použití biodegradabilních polymerů výhodné, protože mohou být umístěny přímo do půdy, kde dojde k jejich degradaci. Výsadba rostlin i s květináči zabrání porušení kořenů a tím se zlepší i následný růst. Ve studii zabývající se vývojem biodegradabilních polymerů pro aplikaci v lesním průmyslu bylo zjištěno, že vhodným materiálem by mohla být směs složená ze 42 % PLA, 28 % PBAT, 30 % TPS. Tato polymerní směs vykazovala nejvyšší míru biologické degradace, měla dobrou mechanickou i tepelnou stabilitu a neměla fyto-toxický účinek na klíčení semen borovice montereyské (*Pinus radiata*). [51]

7.4 Mulčovací fólie

Mulčování je zemědělský postup, který se v rostlinné výrobě používá od poloviny padesátých let [44]. Metoda mulčování je aplikována při pěstování různých druhů rostlin jako jsou cukrová řepa, kukuřice, melouny, rajčata a další [22]. Zavedení mulčovacích fólií ved-

lo k výraznému zlepšení rostlinné produkce a zároveň také ke snížení nároků na klimatické podmínky a vodní zdroje. V důsledku toho se spotřeba mulčovacích fólií výrazně zvýšila, velká poptávka je zejména v oblasti Asie [42]. Je předpokládáno, že v roce 2019 se bude využívat 7,4 milionu tun plastových mulčovacích fólií [22].

Plastové mulčovací fólie se v zemědělství využívají z následujících důvodů:

- 1) Fólie absorbují infračervené záření [42] a tím se zvyšuje teplota půdy [44].
- 2) Udržují vlhkost půdy [44] a tím snižují spotřebu vody [31].
- 3) Kladně ovlivňují dostupnost živin i jejich příjem rostlinami [42], což urychluje klíčení, růst i výnos plodin [44].
- 4) Rostlinná produkce může probíhat i mimo sezónu [43].
- 5) Zabraňují růstu plevelů [40] a tím dochází ke snížení spotřeby herbicidů [31].
- 6) Snižují spotřebu hnojiv [31].
- 7) Snižují množství škůdců [42].
- 8) Minimalizují erozi půdy [31].
- 9) Zabraňují znečištění plodin půdou [52].

Je potřebné vyvinout biodegradabilní mulčovací fólie, které mohou být bezpečně a účinně zneškodněny v půdě nebo v kompostu, ale zároveň budou dostatečně splňovat svou funkci [48]. Použití biologicky rozložitelných polymerů v zemědělství slibuje snížení akumulace plastů v prostředí [31].

7.4.1 Dopad běžných mulčovacích fólií na životní prostředí

Mulčovací fólie jsou běžně vyráběny z PE, který není v prostředí v důsledku své stability degradovatelný [40]. PE fólie bývají ponechávány v půdě z důvodu obtížného odstranění po skončení aplikace [45]. Tento polymer se následkem stárnutí na poli rozpadá na dále nerozložitelné fragmenty [42], které přetrvávají v půdě a zhoršují její fyzikální vlastnosti [53], např. propustnost [45], a také snižují její kvalitu. Může docházet i k uvolňování toxických látek [53]. Zbytkové fragmenty v půdě zabraňují kořenům rostlin absorbovat vodu a živiny, a tak je zhoršována zemědělská produkce [22]. Mulčovací fólie z PE nevratně kontaminují životní prostředí. Proto je vždy potřeba vyvážit agronomické přínosy a dopad polymerních filmů na životní prostředí [44].

7.4.2 Použití biodegradabilních mulčovacích fólií

V posledních letech dochází k extrémnímu používání mulčovacích fólií, proto se zvýšil zájem o vývoj fólií z biodegradabilních materiálů [45]. Jako vhodný zástupce se jeví PBAT, lze ho likvidovat přímo na místě [40]. PBAT je však znám zesíťovacími jevy, které mohou za křehkost materiálu, což není vhodné pro využití k mulčování. Z tohoto důvodu se doporučuje pouze pro krátkodobé plodiny. Možnost, jak tyto komplikace vyřešit je kombinace PBAT s jinými biodegradabilními polymery [44]. Zajímavé je využití fólií vyrobených z TPS plastifikovaného močovinou, která může sloužit v průběhu degradace jako hnojivo [13]. Aby se mohly materiály stát ekologickými a účinnými alternativami k PE pro mulčovací aplikace měly by splňovat následující požadavky: filmy by měly vykazovat dostatečné meze pevnosti, funkční vlastnosti by měly být zachovány během jejich celé životnosti, filmy by měly biodegradovat na konci cyklu rostlin na povrchu půdy a výtěžnost by měla být při použití těchto materiálů stejná jako u dosavadně používaného PE [44].

Snaha vyřešit problémy znečištění půdy PE fragmenty vedla skupinu vědců z Francie a Španělska k vytvoření pokusu, který vyhodnocoval, zda jsou biodegradabilní materiály na bázi PBAT vhodné jako alternativa k PE pro mulčovací fólie na vinicích. U fólií stárnoucích na poli byly studovány vlastnosti jako je propustnost vodních par, biologická degradace a zemědělský výnos. Bylo zjištěno, že z hlediska propustnosti vodní páry jsou na tom biodegradabilní fólie hůře než PE, a to v důsledku svých hydrofilních vlastností a také rozpadu a přítomností trhlin, jejich propustnost je až šestkrát větší. Přesto, že u zkoumaných materiálů došlo často k narušení celistvosti už pět měsíců po výsadbě révy, tak všechny splňovaly požadované funkční vlastnosti a vedly k agronomickému výkonu vysokému jako u PE. U všech testovaných materiálů bylo prokázáno, že by mohly být vhodnou náhradou k PE. [44]

7.4.3 Nevýhody použití biodegradabilních mulčovacích fólií

Velkou nevýhodou u biodegradabilních plastů je jejich předčasný rozpad vlivem působení slunečního záření, které způsobí snížení mechanických vlastností fólií. Nevýhoda spočívá v průchodu viditelného světla, které umožní růst plevele, také poté dochází ke ztrátě půdní vlhkosti a ke snížení půdního ohřevu. [43]

Použití biodegradabilních materiálů jako mulčovací fólie pro dlouhodobé plodiny by mohlo být problematické v důsledku jejich ne příliš dlouhé životnosti, například vinná réva je

plodina žijící až 50 let [44]. Ze studií však vyplývá, že i přes časnou degradaci biodegradabilních fólií jsou agronomické výsledky velmi podobné výsledkům při použití PE fólií, které zůstávají neporušené mnohem delší dobu. Biologicky rozložitelné fólie mají také horší funkční vlastnosti jako je propustnost vodních par, mechanické vlastnosti a jiné [42].

Další nevýhoda je jejich omezené použití ve velkém měřítku v důsledku vysokých nákladů na jejich výrobu. Jako řešení by mohlo být kombinování s jinými biologicky rozložitelnými materiály, které jsou nízkonákladové. [52]

7.4.4 Biodegradace mulčovacích fólií

Rychlost degradace materiálu mulčovacích fólií musí odpovídat potřebám pěstovaných plodin. Hlavní faktory poškození polymerních filmů jsou teplota, světlo a voda. Často bývá také uváděn jako velmi nepříznivý vliv UV záření. Dále se na degradaci podílí i hlodavci, žížaly a ptáci. U většiny zahradnických plodin jsou fólie orbou zapracovány do půdy, kde dochází k biodegradaci. U dlouhodobých plodin se půda neorá, proto by měly být fólie rozložitelné i na povrchu půdy. Terénní výzkum dokázal, že u fólií došlo v důsledku zvětrávání během dvou let ke zvětšení specifického povrchu, což následně přispělo k degradaci. [42]

Obecně lze použité biodegradabilní mulčovací fólie likvidovat zaoráním do pole, odstranit a následně kompostovat nebo skládkovat [34]. Biodegradace polymerů je během kompostování rychlejší než v půdním prostředí. Při kompostování je nutné nejdříve materiál sbírat a poté až zpracovat. Degradace přímo v půdě je pro plasty použité v zemědělství praktičtější, materiál stačí pouze zaorat se zbytky rostlin. Degradace PBAT v půdě je však za mezofilních podmínek pomalý proces trvající několik měsíců [25].

Vědci z Francie testovali černé fólie vyrobené ze směsi PBAT s PLA, PPC nebo škrobem. Tyto fólie byly testovány v reálných podmínkách na vinicích. Cílem bylo porozumět mechanismům, které se podílejí na stárnutí biologicky odbouratelných mulčovacích fólií a také jak k tomu přispívají UV záření a mikroorganismy. Z experimentu plyne, že aby proběhla biodegradace není nutné fólie vkládat do půdy, protože degradace probíhala stejně i na povrchu. Ztráta integrity fólií byla přičítána UV záření, následné chemické reakce vedly ke štěpení hlavního řetězce a zesíťování. Na základě studie stárnutí mulčovacích fólií bylo zjištěno, že otvory ve foliích, kde byl použit škrob, mohou vznikat zmizením některých

škrobových zrn, které spotřebovaly mikroorganismy. Bylo zjištěno, že na mechanismus stárnutí nemá významný vliv povaha druhého polymeru, který s PBAT vytvářel film. [42]

Byl zkoumán účinek biodegradabilních fólií na teplotu a vlhkost půdy, následný vliv na index plochy listů, obsah chlorofylu, rychlost fotosyntézy a výtěžek pěstované plodiny (podzemnice olejná). Testované fólie byly vyrobeny z PBAT a ze směsi PBAT a škrobu, který byl zastoupen z 10, 15 a 20 %. Bylo zjištěno, že jako nejvhodnější byla fólie s 15 % škrobu. Teplota půdy pod ní byla podobná jako u PE fólií do 60 dne od aplikace, poté došlo ke snížení teploty o 0,4 – 1,4 °C, což je vhodné pro plodiny, kde není potřeba oteplování půdy. Podzemnice olejná měla větší index plochy listů, větší obsah chlorofylu i fotosyntetickou rychlost, pokud bylo ošetření provedeno touto biodegradabilní fólií. Obsah půdní vlhkosti byl zpočátku stejný jako u fólií z PE, avšak v důsledku degradace biologicky rozložitelných fólií se později vlhkost snižovala. Ve výnosu plodin nebyl významný rozdíl mezi PE fólií a fólií ze směsi PBAT a 15 % škrobu. [45]

V jiné studii bylo zjištěno, že růst a výtěžek bavlníku chlupatého nebyl nijak změněn, pokud se byla PE fólie nahrazena biodegradabilní. Proto byly biologicky rozložitelné materiály doporučeny jako alternativa k běžným plastovým fóliím ke kapkovému zavlažování na vyprahlých oblastech. [22]

7.4.5 Ekotoxicita mulčovacích fólií

Biodegradabilní materiály jsou většinou rychle přeměněny na CO₂ a biomasu pomocí mikroorganismů. Avšak s rostoucím používáním plastových mulčovacích fólií může docházet k jejich přetrvání v půdě na delší dobu, a tak přímo či nepřímo ovlivnit růst a vývoj rostlin. Může také docházet k migraci sloučenin z nepoužitých materiálů, čemuž se zatím moc nevěnuje pozornost. Látky uvolněné z fólií mohou mít vliv i na pH, které ovlivňuje růst rostlin i složení půdních mikroorganismů. Biodegradabilní polymery by měly být podrobeny testům ekotoxicity, aby mohly plnohodnotně nahradit PE materiály. Tyto materiály by neměly mít škodlivé účinky, jsou pro ně stanoveny mezní hodnoty pro těžké kovy a potenciální toxické látky. Ekotoxicita je posuzována po biodegradaci, nové materiály jsou považovány za inertní. Po biodegradaci mohou v půdě zůstat meziprodukty, které by mohly být ekotoxické [53]. Pokud však vedlejší produkty biodegradace plastů nemají negativní účinky na zvířata a rostliny lze je považovat za šetrné k životnímu prostředí [17]. Studie a porovnání ekotoxicity v půdě u těchto materiálů je poměrně složitá. Na testování byl navržen *in vitro* test ekotoxicity rostlin [53].

PBAT je rozkládáno některými plísněmi a bakteriemi, které polymer využívají jako zdroj uhlíku. Bylo však zjištěno, že přidáním dalšího zdroje uhlíku do půdního prostředí by mohlo dojít ke změnám v půdní mikroflóře. Vědci z Japonska zkoumali vliv degradace PBAT na půdní mikroflóru a růst rostlin, konkrétně na čínské zelí (*Brassica rapa* var. *Chinensis*). Bylo zjištěno, že v okolí fólií i na jejich povrchu se zvýšilo množství bakterií i plísní. Byla objevena patogenní houba *Setophoma terrestris*, která je například patogenní pro cibuli, zatímco patogenita pro brukvovité rostliny (čínské zelí) ještě nebyla prokázána. Bylo však zjištěno, že produkty degradace PBAT, které jsou uvolněny do půdního prostředí, nebyly škodlivé pro ředkvičky a řeřichu. Z výsledků lze říct, že materiály z PBAT používané v zemědělství mohou být vhodné pro pěstování plodin. [40]

Španělští vědci testovali ekotoxicitu materiálů na bázi PBAT u semen salátu hlávkového (*Lactuca sativa*) a rajčete tyčkového (*Lycopersicon esculentum*). Extrakty z některých testovaných materiálů měly negativní vliv na klíčení, salát byl negativně ovlivněn materiálem složeným z PBAT a bramborového škrobu. Touto směsí a také směsí z PBAT, PLA a bramborového TPS byla ovlivněna i klíčivost rajčat. Rostliny pěstované s extraktem z polymerní směsi PBAT/obilná mouka měly výrazně červenou barvu stonků, což značí akumulaci anthokyaninu. To je látka, kterou rajčata syntetizují, když jsou vystaveny environmentálnímu stresu. Prolin, což je také látka spojená se stresovými podmínkami rostlin, vznikala u salátu, když byl vystaven některým extraktům (PBAT/obilná mouka, PBAT/bramborový TPS, PBAT/PLA/bramborový TPS). Rajčata byla obecně více citlivá na některé extrakty z biodegradabilních plastů než rostliny salátu. [53]

Materiál z PBAT nevykazoval akutní toxicitu vůči hroznatce velké (*Daphnia magna*) a také neměl žádný toxický účinek na klíčivost řeřichy seté (*Lepidium sativum*). [51]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 CÍL PRÁCE

Cílem praktické části této diplomové práce bylo hodnotit biodegradabilitu materiálů na bázi syntetického polyesteru v prostředí kompostu. Testované vzorky byly tvořeny směsí PBAT a TPS v různých poměrech, přičemž pro výrobu TPS byly použity dva druhy plastifikátorů (glycerol, močovina).

Míra biodegradace byla stanovena z hodnot mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂, jehož množství bylo měřeno pomocí hmotnostního analyzátoru plynů. Cílem také bylo ověřit průběh biodegradace, což bylo provedeno prostřednictvím optické a skenovací elektronové mikroskopie.

Všechny výsledky byly společně vyhodnoceny. Cílem bylo porovnat průběhy biodegradací u jednotlivých vzorků a posoudit tak, jaký vliv mělo jejich složení na biologický rozklad. V první řadě bylo nutné zjistit, zda se liší biodegradace vzorku PBAT od ostatních. Dále byl zkoumán vliv TPS na biodegradaci a také bylo zjišťováno, jak se liší průběh rozkladu vzorků v závislosti na použitém plastifikátoru.

9 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, POMŮCKY, CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY

9.1 Přístroje a pomůcky

- Váhy, Kern EW 1500-2M
- Analytické váhy Kern ABJ 220-4NM
- Univerzální plynový analyzátor UGA-300, Stanford research systems
- Autokláv, Adolf Wolf SANOclav, Robert Bosch
- Vakuová sušárna Memmert UFP800
- Mikroskop Olympus BX53
- Mikroskopická digitální kamera Olympus DP73
- Stolní rastrovací elektronový mikroskop Phenom ProX
- Elementární analyzátor Flash 2000 CHNS/O
- Trouba Mora 524
- Vzduchovací motorek Champion, JK Animals
- Pipety s nastavitelným objemem, Eppendorf

Dále bylo používáno běžné laboratorní sklo a pomůcky.

9.2 Chemikálie a materiály

- Destilovaná voda, H_2O , připravena v laboratoři UTB ve Zlíně
- Dihydrogenfosforečnan draselný, KH_2PO_4
- Hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- Síran hořečnatý heptahydrát, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- Síran železnato-amonný hexahydrát, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- Chlorid vápenatý dihydrát, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- Chlorid amonný, NH_4Cl
- Chlorid sodný, NaCl
- Síran manganatý pentahydrát, $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- Kyselina boritá, H_3BO_3
- Síran zinečnatý heptahydrát, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- Molybdenan amonný tetrahydrát, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

- Dusičnan kobaltnatý hexahydrát, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- Síran měďnatý pentahydrát, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- Hydrogenuhličitan draselný, KHCO_3
- Kyselina chlorovodíková, HCl , 35%
- Lugolův roztok
- Safranin
- Perlit, velikost frakce 2 – 4 mm, Rosteto
- Kompost, Kompostárna Zlín – Suchý důl

Všechny použité chemikálie byly v čistotě p. a., tedy určené pro analytické účely.

9.2.1 Testované polymerní materiály

Vzorky biodegradabilních polymerů byly připraveny na Ústavu polymerů Slovenské akademie věd. V tabulce Tab. 1. je zapsáno označení vzorků a jejich složení.

Tab. 1. Označení a popis vzorků.

Vzorek	PBAT [%]	Škrob [%]	TPS [%]	Plastifikátor	Poměr škrobu a plastifikátoru
PBAT	100	—	—	—	—
PBAT/Š (70/30)	70	30	—	—	—
PBAT/TPSm (90/10)	90	—	10	močovina	1 : 0,6
PBAT/TPSm (80/20)	80	—	20	močovina	1 : 0,6
PBAT/TPSm (70/30)	70	—	30	močovina	1 : 0,6
PBAT/TPSm (70/30)N	70	—	30	močovina	1 : 0,7
PBAT/TPSm (60/40)	60	—	40	močovina	1 : 0,6
PBAT/TPSg (90/10)	90	—	10	glycerol	1 : 0,6
PBAT/TPSg (80/20)	80	—	20	glycerol	1 : 0,6
PBAT/TPSg (70/30)	70	—	30	glycerol	1 : 0,6
PBAT/TPSg (70/30)N	70	—	30	glycerol	1 : 0,7
PBAT/TPSg (60/40)	60	—	40	glycerol	1 : 0,6

Fólie PBAT byla připravena vylisováním granulátu při teplotě 130 °C. Nejdříve byl materiál nahříván po dobu 2 minut v lisu bez působení síly, poté docházelo k lisování materiálu

silou 100 kN po dobu 1 minuty. Vzorek PBAT/Š (70/30) by připraven smícháním PBAT a práškového škrobu při teplotě 130 °C, míchání probíhalo 10 minut. Lisování těchto fólií bylo provedeno stejným způsobem jako u fólie PBAT. TPS byl připraven z 1 dílu sušeného škrobu; 2,3 dílu destilované vody a 0,6 nebo 0,7 dílu plastifikátoru (močovina/glycerol). Tato směs byla za současného míchání zahřívána až do teploty želatinace škrobu. Takto vytvořený materiál byl sušen při teplotě 100 °C po dobu 5 hodin a při teplotě 60 °C do následujícího dne. Míchání TPS s PBAT a následné lisování fólií probíhalo stejně jako u vzorku PBAT/Š (70/30). Vylisované fólie měly tloušťku 0,1 – 0,5 mm. Fólie PBAT byla nejvíce průhledná, všechny ostatní vzorky byly mléčně zakalené, některé obsahovaly více trhlinek (např. PBAT/TPSg (90/10)), jiné obsahovaly malá místa s odlišnou strukturou i barvou, např. PBAT/TPSg (70/30)N, PBAT/TPSm (70/30)N, pravděpodobně se jednalo o shluky TPS.

10 AEROBNÍ BIODEGRADACE VZORKŮ V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU

Stanovení aerobní biodegradace bylo provedeno na základě normy ČSN EN ISO 14855-1, avšak norma byla částečně upravena tak, aby bylo možné pokus uskutečnit v podmínkách laboratoře Fakulty technologické UTB ve Zlíně. Míra biodegradace u vzorků byla hodnocena pomocí procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂.

10.1 Příprava kompostu

Pro biodegradční pokusy byl použit kompost, který pocházel z Kompostárny Zlín – Suchý důl. Kompost zrál po dobu jednoho týdne v sušárně při teplotě 58 °C za pravidelného zvlhčování a provzdušňování, což bylo provedeno pomocí čerpadla, které vhánělo vzduch do nádoby s kompostem přes promývací láhev naplněnou destilovanou vodou. Tím byly zajištěny aerobní podmínky i optimální vlhkost. Po ukončení zrání byl kompost přesíván přes síto z důvodu odstranění velkých nečistot a také za účelem homogenizace.

10.2 Příprava perlitu

Perlit o velikosti frakce 2 – 4 mm od firmy Rosteto byl nejdříve promyt vodou, aby byl zbaven nečistot a nadbytečného prachu. Následně byl promytý perlit vysušen v sušárně při teplotě 100 °C. Takto připravený perlit byl používán do pokusů.

10.3 Příprava minerálního média

Nejdříve byly připraveny zásobní roztoky, ze kterých bylo následně připraveno minerální médium.

Zásobní roztoky:

- Roztok KH₂PO₄

Pro přípravu 1 l roztoku bylo naváženo 9,07g KH₂PO₄. Navážka byla poté kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněna destilovanou vodou po rysku.

- Roztok $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Pro přípravu 1 l roztoku bylo naváženo 23,90 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Navážka byla poté kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněna destilovanou vodou po rysku.
- Roztok $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Pro přípravu 1 l roztoku bylo naváženo 10 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Navážka byla poté kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněna destilovanou vodou po rysku.
- Roztok $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Pro přípravu 1 l roztoku bylo naváženo 3 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Navážka byla poté kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněna destilovanou vodou po rysku.
- Roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Pro přípravu 1 l roztoku bylo naváženo 1 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Navážka byla poté kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněna destilovanou vodou po rysku.
- Roztok NH_4Cl
Pro přípravu 1 l roztoku bylo naváženo 30 g NH_4Cl . Navážka byla poté kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněna destilovanou vodou po rysku.
- Roztok NaCl
Pro přípravu 1 l roztoku bylo naváženo 50 g NaCl . Navážka byla poté kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněna destilovanou vodou po rysku.
- Roztok stopových prvků
Pro přípravu 1 l roztoku bylo naváženo 0,043 g $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; 0,057 g H_3BO_3 ; 0,043 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; 0,037 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; 0,025 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a 0,040 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Navážky byly kvantitativně převedeny do odměrné baňky a doplněny destilovanou vodou po rysku.

Na přípravu 100 ml minerálního média byly do odměrné baňky odpipetovány potřebné objemy zásobních roztoků, které jsou uvedeny v tabulce Tab. 2., a doplněny destilovanou vodou po rysku. Takto připravené minerální médium bylo následně sterilizováno v autoklávu při teplotě 120 °C po dobu 20 minut.

Tab. 2. Objemy zásobních roztoků potřebné pro přípravu 100 ml minerálního média.

Zásobní roztok	V [ml]
KH_2PO_4	2
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	8
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1
NH_4Cl	1
NaCl	1
Stopové prvky	0,2

10.4 Příprava a průběh biodegradačního pokusu

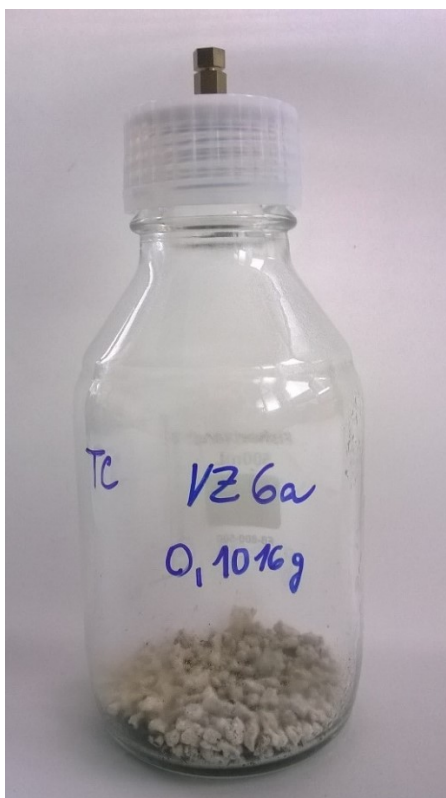
Biodegradační pokusy probíhaly v prostředí kompostu. Vzorky fólií byly před testováním nastříhány na kousky o velikosti přibližně 5 x 5 mm. Testování probíhalo postupně ve třech sériích, do kterých byly vzorky rozděleny. Jako bioreaktory byly použity skleněné láhve o plynném objemu 580 ml, do kterých byly postupně nadávkovány jednotlivé komponenty v následujícím množství:

- 2,5 g perlitu
- 3,5 g kompostu
- přibližně 100 mg vzorku
- 3 ml minerálního média

Přesné hmotnosti vzorků byly u jednotlivých láhví zapsány a použity do výpočtů. Pro jeden vzorek byly vždy připraveny tři paralelní láhve. Pro slepý pokus byly připraveny čtyři láhve, které obsahovaly 2,5 g perlitu, 3,5 g kompostu a 3 ml minerálního média. Po napl-

nění byly láhve uzavřeny vršky se septy vyrobenými ze silikonového kaučuku. Na obrázku Obr. 7. lze vidět jedna z připravených testovacích láhví.

Takto připravené bioreaktory byly vloženy do vakuové sušárny, kde probíhala inkubace při teplotě 58 °C. Délka inkubace byla odvozena od rychlosti biodegradací, proto se u jednotlivých sérií vzorků liší.



Obr. 7. Připravená testovací láhev.

10.5 Hodnocení aerobní biodegradace

Měření vyprodukovaného CO₂ bylo provedeno pomocí hmotnostního analyzátoru plynů UGA 300. Metodika pro měření s tímto přístrojem a také následné vyhodnocení dat je podrobně popsáno v diplomové práci Ing. Martiny Omelkové [54].

Parametry hmotnostního analyzátoru plynů UGA 300:

- Inlet: kapilára (nerezová ocel, PEEK, sklo lemované plastem), průtok 1 – 10 ml za minutu při atmosférickém tlaku
- Typ ionizace: elektronová
- Typ analyzátoru: kvadrupólový
- Detektory: Faradayova klec/elektronový násobič

- Hmotnostní rozsah: 1 – 300 atomových hmotnostních jednotek (amu)
- Detekční limity: < 10 ppm pro Faradayovu klec, < 1 ppm pro elektronový násobič
- Provozní tlak: 10^{-4} mbar pro Faradayovu klec, 10^{-6} mbar pro elektronový násobič

10.5.1 Měření vyprodukovaného CO₂ v bioreaktorech

Přístroj byl nastaven na režim, kdy je měřen signál pouze nastavených plynů, lze tak zjistit aktuální odezvu přístroje na konkrétní plyn. V průběhu měření je zobrazován graf závislosti odezvy přístroje (tlaku) na čase. Tento režim umožňuje sledovat, jak dochází k ustálení signálu, a tak lze lépe vybrat okamžik pro odečet odezvy. Před každým měřením je nutné nastavit plyny, které mají být sledovány. Zároveň je také možné vybrat detektor, který bude přístroj využívat, pro naše účely byl jako detektor zvolen elektronový násobič.

Hmotnostní analyzátor plynů je potřeba zapnout a uvést do chodu alespoň hodinu před vlastním měřením, a to z důvodu ustálení signálu. Množství vyprodukovaného CO₂ v bioreaktorech mohlo být změřeno až po jejich vychladnutí na pokojovou teplotu. Pokud by se měřily láhve vytemperované na teplotu vyšší, docházelo by ke kolísání signálu v důsledku rychlého ochlazování.

Vždy po analýze byly bioreaktory provzdušněny vzduchem, který byl vháněn pomocí čerpadla a procházel přes promývací láhev s destilovanou vodou. Takto byl zajištěn dostatečný přísun kyslíku pro obnovení aerobního prostředí a současně docházelo k odstranění CO₂ vyprodukovaného mikroorganismy v bioreaktorech. Provzdušňování vzorků bylo prováděno po dobu 3 až 5 minut. Vháněný vzduch byl zvlhčený, což částečně zajistilo i zvlhčení prostředí uvnitř bioreaktorů. Aby však byla vlhkost dostačující, docházelo i k doplňování vody o objemu 2 ml každé 2 – 3 týdny.

Vždy po několika měřeních bylo také nutné vyměnit septa ve vršcích za nové, aby nemohlo docházet k úniku plynu skrz poškozené septum. Bioreaktory byly po měření opět vráceny do vakuové sušárny, kde pokračovala inkubace.

10.5.2 Kalibrace

Bylo potřeba vytvořit kalibrační křivku CO₂, který byl v průběhu pokusu sledován. Pro kalibraci bylo potřeba připravit následující roztoky:

- Příprava roztoku 1M HCl
Roztok 1M kyseliny chlorovodíkové byl připraven v odměrné baňce o objemu 1 l. Do odměrné baňky bylo postupně nadávkováno přibližně 400 ml destilované vody a 88,7 ml 35% HCl. Obsah v baňce byl promíchán a následně doplněn destilovanou vodou po rysku.
- Příprava roztoku KHCO₃ o koncentraci 11 g/l
Pro přípravu 100 ml roztoku bylo naváženo 1,1 g KHCO₃. Navážka byla poté kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněna destilovanou vodou po rysku.

Kalibrační standardy byly připraveny tak, aby výsledná koncentrace CO₂ byla 0; 0,2; 0,45; 1; 1,5; 2; 3 a 8 objemových %. Toho bylo docíleno reakcí 10 ml 1M HCl s potřebným objemem roztoku KHCO₃ o koncentraci 11 g/l. Jednotlivé objemy roztoku KHCO₃ pro teplotu 25 °C a tlak 100 kPa jsou uvedeny v tabulce Tab. 3.

Tab. 3. Objemy roztoku KHCO₃ potřebné pro přípravu kalibračních standardů o dané koncentraci CO₂.

φ_{CO_2} [%]	0	0,2	0,45	1	1,5	2	3	8
V_{KHCO_3} [ml]	0	0,43	0,96	2,13	3,19	4,26	6,39	17,04

Tyto objemy byly přepočítávány při každém měření dle aktuálního tlaku, teploty a navážky KHCO₃ a až poté byly nadávkovány do láhví o plynném objemu 580 ml. Výpočty vycházely z následující rovnice:

$$V_{KHCO_3} = \frac{\left(\frac{\varphi_{CO_2}}{100}\right) * V_{láhve} * p}{R * T * c_{KHCO_3}} \quad (1)$$

Kde:

V_{KHCO_3} – objem zásobního roztoku KHCO₃ [ml]

φ_{CO_2} – objemová koncentrace CO₂ v kalibračním plynu [%]

$V_{láhve}$ – plynný objem láhve [l]

p – atmosférický tlak [Pa]

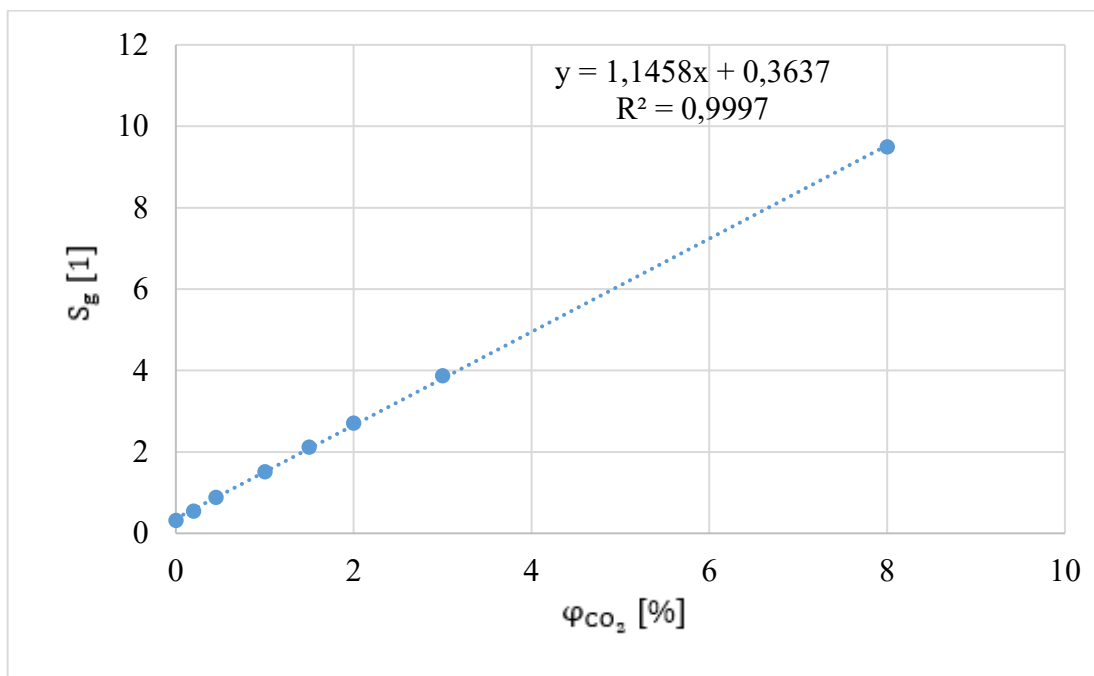
R – molární plynová konstanta [8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹]

T – teplota [K]

c_{KHCO_3} – koncentrace zásobního roztoku KHCO₃ [mol.l⁻¹]

Do zkumavek bylo nadávkováno 10 ml 1M HCl. Zkumavky byly následně opatrně vloženy do láhví. Po uzavření láhví pomocí vršků opatřenými septy byla vylita kyselina ze zkumavek do roztoku KHCO₃. Obsah v láhvích bylo nutné důkladně promíchat. U takto připravených standardů se nejdříve nechala ustálit koncentrace CO₂, měřeny byly až zhruba hodinu od jejich přípravy.

Kalibrační křivka byla vytvořena jako závislost odezvy detektoru pro CO₂ na obsahu CO₂ v kalibračních láhvích. Jedna z kalibračních křivek je zobrazena na obrázku Obr. 8. Kalibrační přímka byla vyhodnocena metodou lineární regrese, absolutní člen a směrnice přímky byly potřebné pro další výpočty. Kalibraci s čerstvě připravenými standardy bylo nutné provést při každém měření.



Obr. 8. Kalibrační křivka – závislost odezvy detektoru pro CO₂ na obsahu CO₂ v kalibrační láhvi.

10.5.3 Vyhodnocení naměřených dat

Hodnoty procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ u vzorků byly vypočítány z odezvy detektoru pomocí následujících vzorců:

- Vzorec pro výpočet denní produkce uhlíku vyjádřené ve formě CO₂:

$$m_{(d)c} = \frac{p * (S_g - q) * V_{láhve} * M_c}{k * R * T * 100} \quad (2)$$

Kde:

$m_{(d)c}$ – množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CO₂ [mg]

p – atmosférický tlak v době měření [kPa]

S_g – odezva detektoru pro CO₂ [1]

q – absolutní člen získaný z lineární regrese pro kalibraci [1]

$V_{láhve}$ – plynný objem láhve (bioreaktoru) [ml]

M_c – atomární hmotnost uhlíku [g.mol⁻¹]

k – směrnice přímky získaná z lineární regrese pro kalibraci [1]

R – molární plynová konstanta [J.mol⁻¹.K⁻¹]

T – teplota v době měření [K]

- Vzorec pro výpočet kumulativní produkce uhlíku vyjádřené ve formě CO₂:

$$m_{(k)c}(2) = m_{(k)c}(1) + m_{(d)c}(2) \quad (3)$$

Kde:

$m_{(k)c}(2)$ – kumulativní produkce uhlíku ve formě CO₂ z aktuálního měření [mg]

$m_{(k)c}(1)$ – kumulativní produkce uhlíku ve formě CO₂ z předchozího měření [mg]

$m_{(d)c}(2)$ – denní produkce uhlíku ve formě CO₂ z aktuálního měření [mg]

Podle vzorců (2) a (3) byla vyhodnocena naměřená data u slepých pokusů i u vzorků. Následné výpočty byly provedeny dle níže uvedených vzorců.

- Vzorec pro výpočet substrátové produkce uhlíku ve formě CO₂:

$$n_{(s)c} = m_{(k)c} - m_{(k)c,SL} \quad (4)$$

Kde:

$n_{(s)c}$ – substrátová produkce uhlíku ve formě CO₂ [mg]

$m_{(k)c}$ – kumulativní produkce uhlíku ve formě CO₂ [mg]

$m_{(k)c,SL}$ – aritmetický průměr kumulativní produkce uhlíku ve formě CO₂ u slepých pokusů vypočítaný dle vzorce (6) [mg]

- Procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂:

$$D_c = \frac{n_{(s)c}}{m_c * TC} \quad (5)$$

Kde:

D_c – procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ [%]

$n_{(s)c}$ – substrátová produkce uhlíku ve formě CO₂ [mg]

m_c – hmotnost testovaného vzorku [mg]

TC – obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu [%]

Pro jeden vzorek byly stanoveny vždy tři výsledné hodnoty D_c , ze kterých byl vypočítán aritmetický průměr a výběrová směrodatná odchylka pomocí následujících vzorců:

- Aritmetický průměr:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (6)$$

Kde:

\bar{x} – aritmetický průměr měřené veličiny ($m_{(k)c,SL}$; D_c)

x_i – hodnoty D_c nebo $m_{(k)c,SL}$ z jednotlivých paralelních stanovení

n – počet měření

- Výběrová směrodatná odchylka

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (7)$$

Kde:

s – výběrová směrodatná odchylka

Hodnoty aritmetického průměru D_c vypočítané pomocí vzorce (6) byly dále použity pro sestavení grafů závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO_2 na čase pro jednotlivé vzorky. V grafech byly vyobrazeny také chybové úsečky, jejichž velikost odpovídá hodnotám výběrových směrodatných odchylek. V diskuzní a výsledkové části této diplomové práce bude pro lepší přehlednost označován zkratkou D_c aritmetický průměr mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO_2 .

11 METODY PRO DALŠÍ TESTOVÁNÍ VZORKŮ

Dalšímu testování byly vzorky podrobeny pro zjištění vlastností materiálů a také pro posouzení průběhu biodegradací. Před tímto testováním bylo nutné provést tzv. zahrábávací pokus, který byl uskutečněn z důvodu získání vzorků s různě dlouhou dobou biodegradace tak, aby bylo možné pozorovat změny materiálu během biologického rozkladu.

Pro zahrábávací pokus byla připravena směs kompostu a perlitu v poměru 18:1. Použitý perlit byl promytý a následně vysušený, kompost byl zbaven velkých částic a případných nečistot, v tomto případě nebylo nutné nechat kompost vyzrát. Poté byly do plastových nádob postupně vrstveny vzorky a směs kompostu s perlitem. Vzorky byly umístěny vždy tak, aby se vzájemně nedotýkaly. Od každého testovaného materiálu bylo vloženo do nádoby 12 kusů vzorků fólií o velikosti 10 x 1,5 cm. Zahrábávací pokus byl proveden s následujícími materiály:

- PBAT/Š (70/30),
- PBAT/TPSm (70/30)N,
- PBAT/TPSg (70/30)N,
- PBAT.

Tloušťka fólií prvních třech uvedených materiálů se pohybovala v rozmezí 0,1 – 0,15 mm, tloušťka fólie z PBAT byla 0,3 mm. Nádoby byly po naplnění pečlivě uzavřeny víky s těsněním a vloženy do vakuové sušárny, kde probíhala inkubace při teplotě 58 °C. Z nádob se po uplynutí potřebné doby inkubace postupně odebíraly vzorky. Délka inkubace byla 0; 3; 6; 9; 12; 15; 21 a 48 dní.

Vzorky z tohoto pokusu byly následně vyhodnoceny pomocí mikroskopie, mechanických testů a mikrobiologického rozboru.

11.1 Mikrobiologický rozbor

Pro mikrobiologický rozbor byly připraveny výše uvedené vzorky s délkou inkubace 15 a 48 dní. Tento rozbor slouží ke zjištění druhů přítomných bakterií podílejících se na biodegradaci. Je to časově náročný proces a z tohoto důvodu v této práci nebudou uvedeny výsledky mikrobiologického rozboru. Avšak zjištěné výsledky budou užitečné při dalším testování těchto vzorků a mohou doplnit informace k vědeckým studiím, které se touto problematikou zabývají.

11.2 Mechanické testy

Vzorky uvedené v kapitole 11 byly pro mechanické testy připraveny pomocí zahrabávacího pokusu. Takto bylo zajištěno, že se mechanické vlastnosti jednoho materiálu posoudí v různých délkách biodegradace. Délka inkubace zvolená pro tyto testy byla 0; 3; 6; 9; 12; 15 a 21 dní.

Připravené vzorky byly odeslány na Ústav polymerů Slovenské akademie věd, kde budou testovány pomocí metody DMA (Dynamic mechanical analysis) a DSC (Differential scanning calorimetry). Výsledky z tohoto testování nebudou v diplomové práci uvedeny, ale budou velmi důležité pro zjištění vlastností těchto materiálů.

11.3 Mikroskopické metody

Mikroskopie byla provedena se vzorky připravenými pomocí zahrabávacího pokusu a také se vzorky, které byly vyjmuty z bioreaktorů po skončení biodegradačních pokusů. Délka biodegradace byla rozdílná u jednotlivých sérií vzorků, jednalo se o 49 a 101 dní. U třetí série byla biodegradace měřena co nejdéle, proto byly v tomto případě mikroskopovány vzorky s délkou inkubace 6; 15; 21 a 48 dní, které byly připraveny pomocí zahrabávacího pokusu. Mikroskopovány byly i všechny vzorky před biodegradací.

11.3.1 Optická mikroskopie

Pomocí optické mikroskopie byl ve vzorcích sledován úbytek škrobu. Jako barvivo byl použit Lugolův roztok, který zbarvil škrob na tmavě modrou či fialovou barvu v důsledku interakce trijodidu se šroubovicovou strukturou škrobu [25]. Lugolův roztok byl aplikován na vzorek pomocí kapátka a nechal se po dobu 1 minuty působit. Následně byl roztok vysušen gázou a obarvený vzorek promyt v destilované vodě. Takto připravený vzorek byl vložen na podložní sklíčko, zde na něj byla kapátkem nanесena destilovaná voda a přiloženo krycí sklíčko. Mikroskopování bylo provedeno pomocí optického mikroskopu Olympus BX53.

U vzorků byly pozorovány také trhliny a otvory v materiálu a zbytky bakteriálních filament. Pro tyto účely byly vzorky barveny pomocí safraninu. Safranin barví především kyselé látky jako jsou nukleové kyseliny a polysacharidy [25]. Vzorky byly připraveny a mikroskopovány shodně jako vzorky obarvené pomocí Lugolova roztoku. Bylo předpokládáno, že safranin obarví bakterie, které budou pozorovatelné pod optickým mikroskopem,

což se však ukázalo jako nevhodná metoda pro tento účel. Proto byly u těchto vzorků pozorovány alespoň změny na povrchu materiálů.

11.3.2 Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie byla zvolena pro pozorování změn na povrchu filmů během biodegradace a také pro sledování přítomných mikroorganismů. Touto metodou byly mikroskopovány všechny vzorky ze zahrabávacích testů ve vybraných časech inkubace, konkrétně 0; 9 a 21 dní. Měření bylo provedeno ve spolupráci s Ústavem fyziky a materiálového inženýrství FT UTB.

Mikroskopované vzorky jejichž maximální rozměr mohl být 2 x 2 cm, byly potaženy tenkou vrstvou zlata. Následně byly vzorky důkladně připraveny pomocí elektricky vodivé oboustranné pásky k terčíku. Mikroskopovaný materiál se totiž na terčíku nesmí pohybovat, jinak by došlo k rozmazání pořízených SEM snímků. Dále bylo nutné vzorky očistit od prachových částic, což bylo provedeno pomocí stlačeného suchého vzduchu. Takto připravený vzorek byl i s terčíkem připraven do držáku a ten byl následně vložen do mikroskopu. Po zavření dvířek došlo k přesunu vzorku k optickému mikroskopu a po spuštění SEM režimu pokračoval do vakuové komory, kde docházelo k vlastnímu měření.

12 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem této diplomové práce bylo provést biodegradační pokusy v prostředí kompostu s vybranými vzorky jejichž seznam je uveden v tabulce Tab. 1. Vzorky byly rozděleny pro větší přehlednost a snadnější provedení biodegradačních pokusů do tří sérií. PBAT byl zařazen do všech třech sérií, kde sloužil jako kontrola průběhu biodegradace, protože jako jediný vzorek neobsahoval škrob.

Průběhy biodegradací jednotlivých vzorků a také výsledné hodnoty procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ byly zhodnoceny a porovnány mezi sebou, ale i s výsledky z jiných studií a závěrečných prací.

12.1 Výsledky elementární analýzy vzorků

U všech vzorků bylo zjištěno přesné množství uhlíku, vodíku a dusíku pomocí elementárního analyzátoru Flash 2000 CHNS/O, výsledky z opakovaných měření byly zprůměrovány a tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce Tab. 4. Elementární analýza byla provedena na Ústavu chemie FT UTB ve spolupráci s Ing. Lenkou Trhlíkovou. Obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu byl potřebný pro výpočet procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ dle vzorce (5).

Tab. 4. Výsledky elementární analýzy.

Vzorek	Obsah C [%]	Obsah H [%]	Obsah N [%]
PBAT	62,36	7,85	0
PBAT/Š (70/30)	57,01	7,86	0,11
PBAT/TPSm (90/10)	59,51	7,68	1,82
PBAT/TPSm (80/20)	54,69	7,51	4,00
PBAT/TPSm (70/30)	53,88	7,59	5,07
PBAT/TPSm (70/30)N	55,00	7,89	4,70
PBAT/TPSm (60/40)	50,20	7,43	6,74
PBAT/TPSg (90/10)	59,83	7,78	0
PBAT/TPSg (80/20)	57,96	7,61	0
PBAT/TPSg (70/30)	55,21	7,87	0
PBAT/TPSg (70/30)N	56,60	8,10	0
PBAT/TPSg (60/40)	52,79	7,71	0

12.2 Výsledky a vyhodnocení 1. série vzorků

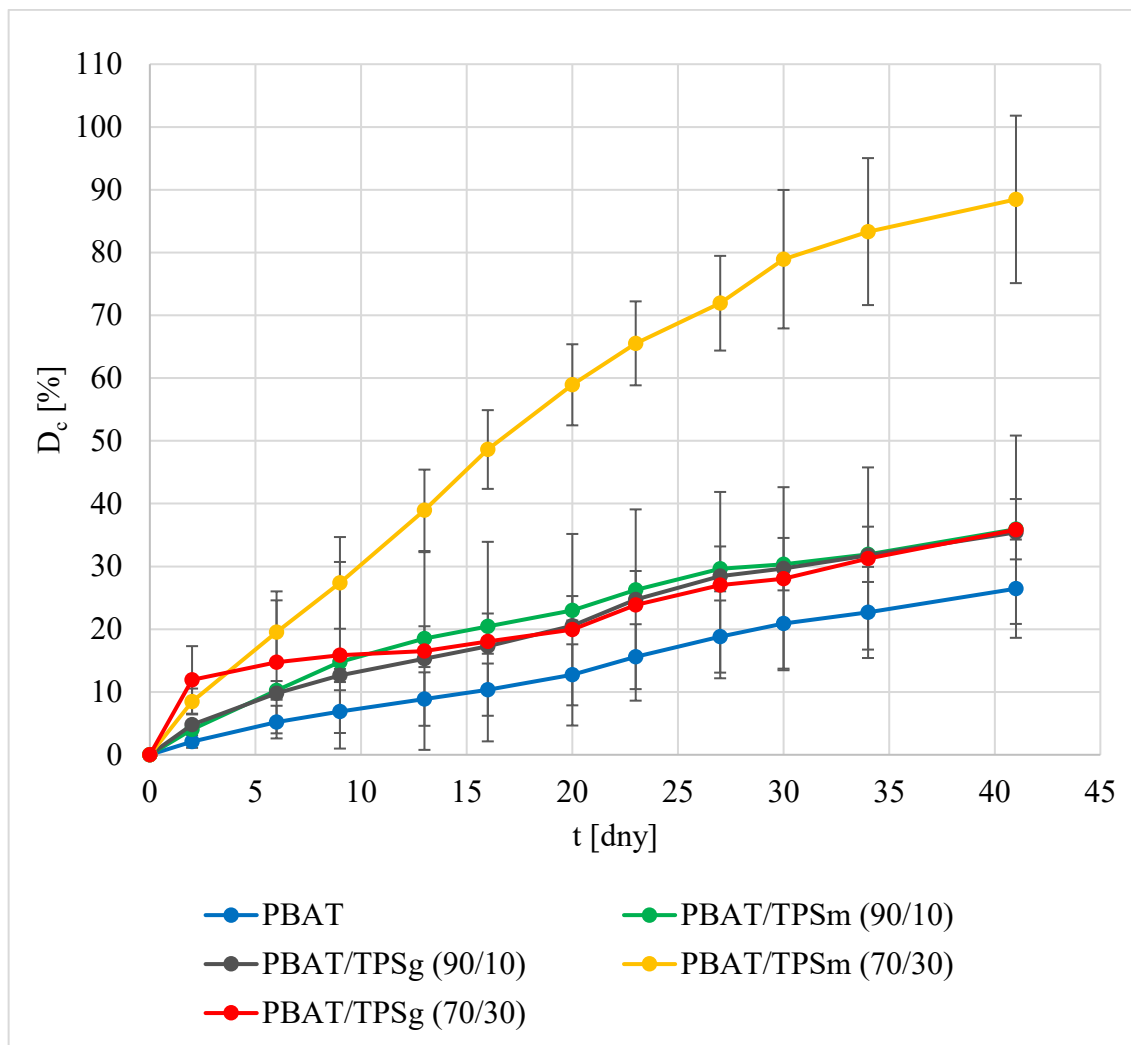
Na začátku experimentu bylo předpokládáno, že vzorky obsahující větší množství škrobu budou biodegradovány rychleji. Naopak u PBAT byl na základě výsledků z jiných studií očekáván pomalejší průběh biodegradace. Úkolem bylo zjistit, jak probíhá biodegradace předložených vzorků a případně jaký vliv má na tento proces jejich složení.

Do 1. série byly vybrány následující vzorky:

- PBAT,
- PBAT/TPSm (90/10),
- PBAT/TPSg (90/10),
- PBAT/TPSm (70/30),
- PBAT/TPSg (70/30).

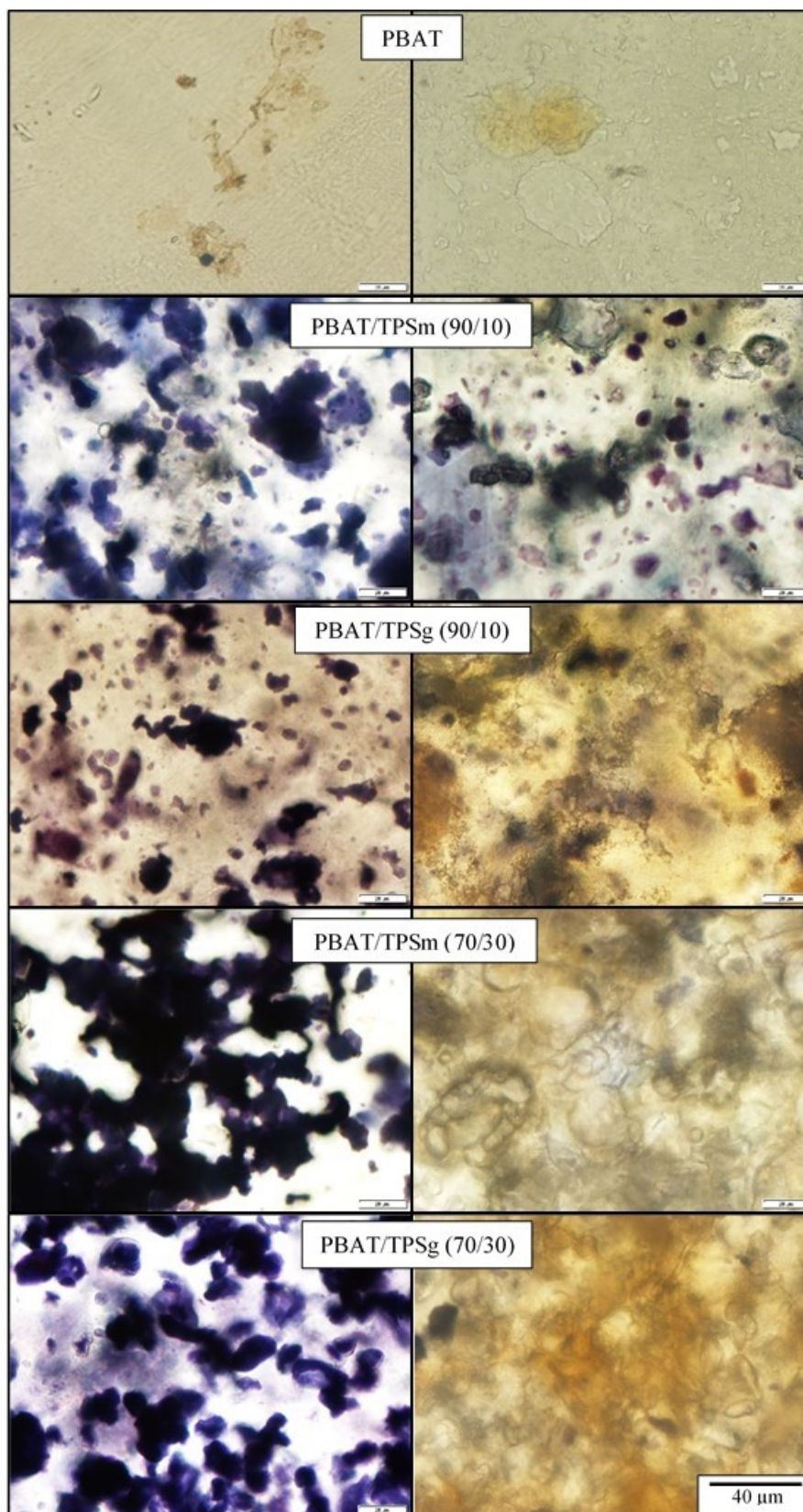
Inkubace u tohoto biodegradačního pokusu trvala 41 dní. Průběh biodegradace vzorků je zobrazen na obrázku Obr. 9. jako graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ na čase. Veškeré naměřené a vypočítané hodnoty z biodegradačního pokusu pro první sérii jsou uvedeny v příloze P I.

Doba inkubace u této série byla poměrně krátká. Pokus byl ukončen z důvodu rychlé mineralizace vzorku PBAT/TPSm (70/30), hodnota D_c zde byla po 41 dnech inkubace 88 %. Z grafu lze vidět podstatný rozdíl v biodegradaci tohoto materiálu oproti vzorku PBAT/TPSg (70/30), který podlehl degradaci jen ze 36 %. Takto velký rozdíl mezi dvěma vzorky, které obsahovaly stejné množství TPS nebyl předpokládán. Různý průběh biodegradace mohl být způsoben v důsledku použití odlišného plastifikátoru při výrobě TPS. Avšak u vzorků obsahujících 90 % PBAT a 10 % TPS byl naopak průběh biodegradace téměř shodný. Vzorek, kde byla použita jako plastifikátor močovina, měl hodnotu mineralizace 36 % a vzorek obsahující glycerol 35 %. Z tohoto důvodu se nechaly připravit nové vzorky (u popisu vzorků značené písmenem N na konci kódu), které měly stejný poměr PBAT a TPS, tedy 70 : 30. Rozdíl byl pouze v poměru použitého škrobu a plastifikátoru při přípravě TPS, který byl u nových vzorků 1 : 0,7. Byl připraven i vzorek PBAT/Š (70/30), aby se mohlo posoudit jaký vliv na biodegradaci mají plastifikátory. Biodegradace těchto nových vzorků byla provedena společně se vzorky PBAT/TPSm (70/30) a PBAT/TPSg (70/30) ve 3. sérii.



Obr. 9. Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO_2 na čase – 1. série vzorků.

Z grafu lze také vidět, že u vzorku PBAT/TPSm (70/30) a PBAT/TPSg (70/30) jsou větší chybové úsečky, které jsou rovny výběrovým směrodatným odchylkám jednotlivých měření. V obou případech byly během měření zaznamenány rozdíly průběhu biodegradací v paralelních láhvích, a to zejména u vzorku PBAT/TPSg (70/30). Tato skutečnost mohla být způsobena například netěsnícím vrškem, poškozením septa, ale i podmínkami uvnitř bioreaktorů (vlhkost, prostředí kompostu, přítomnost kyslíku). Mohlo také dojít ke slepení více kousků vzorku, následkem čehož by se snížil specifický povrch materiálu a snížila rychlost biodegradace. Rozdíly mezi jednotlivými láhvemi mohly být způsobeny i nevhodným výběrem testovaných kousků vzorku, mohlo se stát, že byly do jedné láhve vloženy kousky obsahující shluky škrobu ve větším množství. V takovém případě by byl předpoklad rychlejší biodegradace. Příprava, měření, provzdušňování i inkubace probíhala pro všechny vzorky v sérii jednotně.



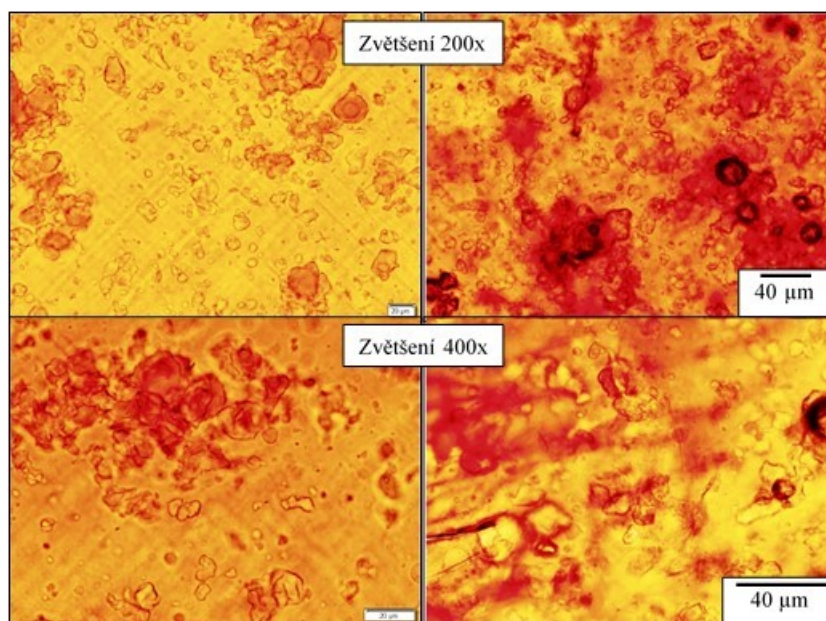
Obr. 10. Fotografie 1. série vzorků před (vlevo) a po biodegradaci – 49. den (vpravo), barveno Lugolovým roztokem. Zvětšeno 400x.

Po ukončení pokusu byly vzorky vizuálně zhodnoceny, jejich vlastnosti i vzhled odpovídaly výsledkům z biodegradačního pokusu. Jen vzorek PBAT/TPSg (70/30) vypadal, že podlehli biodegradaci ve větším rozsahu než z 36 %. Vzorek PBAT/TPSm (70/30) byl rozložen tak, že bylo obtížné najít alespoň nějaký zbytek materiálu pro mikroskopii. Vzorky byly z biodegradačních láhví odebrány 49 den inkubace, avšak v tento den již neproběhlo měření produkce CO₂. Z tohoto důvodu se liší konec biodegradace s dobou mikroskopování vzorků.

Změny během biodegradace všech vzorků byly pozorovány pomocí optické mikroskopie. Na obrázku Obr. 10. jsou fotografie filmů, které byly barveny Lugolovým roztokem, v důsledku čehož došlo k obarvení škrobu na tmavě modrou/fialovou barvu. Lze pozorovat rozdíl mezi vzorky před biodegradací a po 49 dnech biodegradace. Je možné názorně vidět, že u materiálu obsahujícího 30 % TPS je mnohem větší výskyt obarvených škrobových zrn než u vzorků s 10 % TPS. PBAT byl touto metodou mikroskopován, aby bylo možné vidět rozdíl, když ve filmu není škrob vůbec obsažen. Na fotografiích vzorků po biodegradaci lze vidět, že ve všech případech došlo k úbytku škrobu. Větší rozdíl byl pozorován u vzorků s 30 % TPS, což by také odpovídalo s průběhem jejich biodegradace. Z těchto důvodů je možné předpokládat, že nejdříve došlo k biologickému rozkladu škrobu a až poté byl rozkládán PBAT. Tato skutečnost je viditelná také na biodegradačních křivkách pro vzorky obsahující 10 % TPS, které jsou uvedeny na obrázku Obr. 9. Zpočátku jsou obě křivky strmější (do 9 dne inkubace), což znamená že biodegradace zde probíhala rychleji. Poté už byl růst produkce CO₂ pozvolnější. Proto je možné předpokládat, že TPS byl degradován jako první a až poté byl pomaleji degradován PBAT. Potvrzuje to i průběh biodegradační křivky PBAT, u které lze vidět, že biodegradace je pomalá po celou dobu a sklon této křivky je shodný se sklonem křivek vzorků s 10 % TPS po 9 dnech inkubace. Je možné, že v důsledku biodegradace škrobu došlo ke zvětšení specifického povrchu, což mohlo způsobit následnou větší mikrobiální aktivitu [25].

Vzorky z této série byly barveny i pomocí safraninu a následně opět mikroskopovány. Od této metody bylo předpokládáno, že zobrazí přítomné mikroorganismy na povrchu polymerních filmů. Avšak ukázalo se, že to pro tento typ vzorků nebyla vhodná metoda. Vzorky byly po biodegradaci velmi křehké a znečištěné, proto nebylo možné je dostatečně prosvítit. Fotografie vzorku PBAT/TPSm (90/10) obarveným safraninem jsou uvedeny na obrázku Obr. 11. Na fotografiích po biodegradaci lze vidět vyšší výskyt červeného zbarvení. Předpokládám, že je tento jev způsoben zvýšeným narušením povrchu, jeho drsností a

nerovnostmi po biodegradaci. Na fotografii po biodegradaci se zvětšením 400x je možné vidět i narušení materiálu v podobě prasklin a trhlin.



Obr. 11. Fotografie vzorku PBAT/TPSm (90/10) před (vlevo) a po biodegradaci – 49. den (vpravo), barveno safraninem.

12.3 Výsledky a vyhodnocení 2. série vzorků

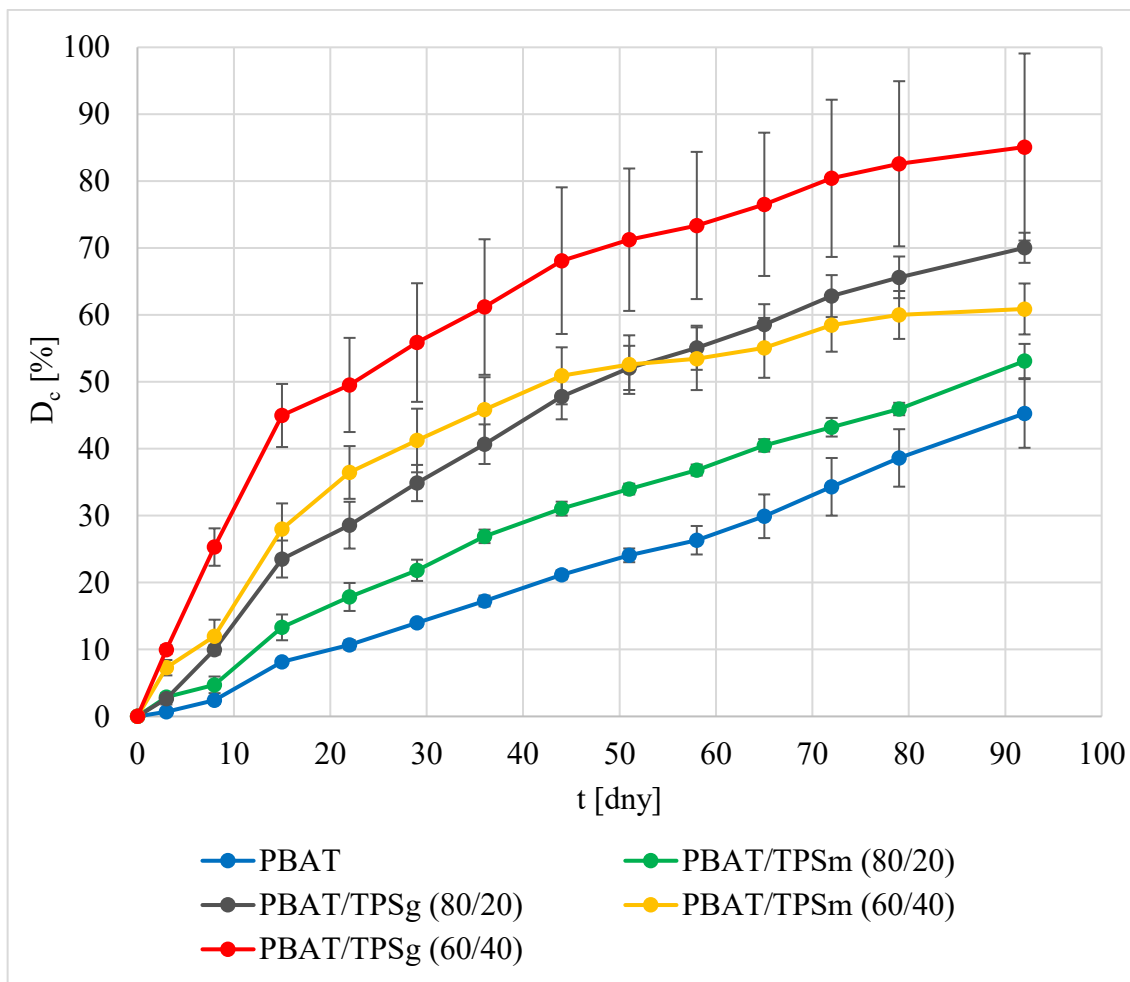
Průběh tohoto biodegradčního pokusu byl shodný s testováním 1. série vzorků. Rozdíl byl v délce inkubace, která zde byla 92 dní.

Do 2. série byly vybrány následující vzorky:

- PBAT,
- PBAT/TPSm (80/20),
- PBAT/TPSg (80/20),
- PBAT/TPSm (60/40),
- PBAT/TPSg (60/40).

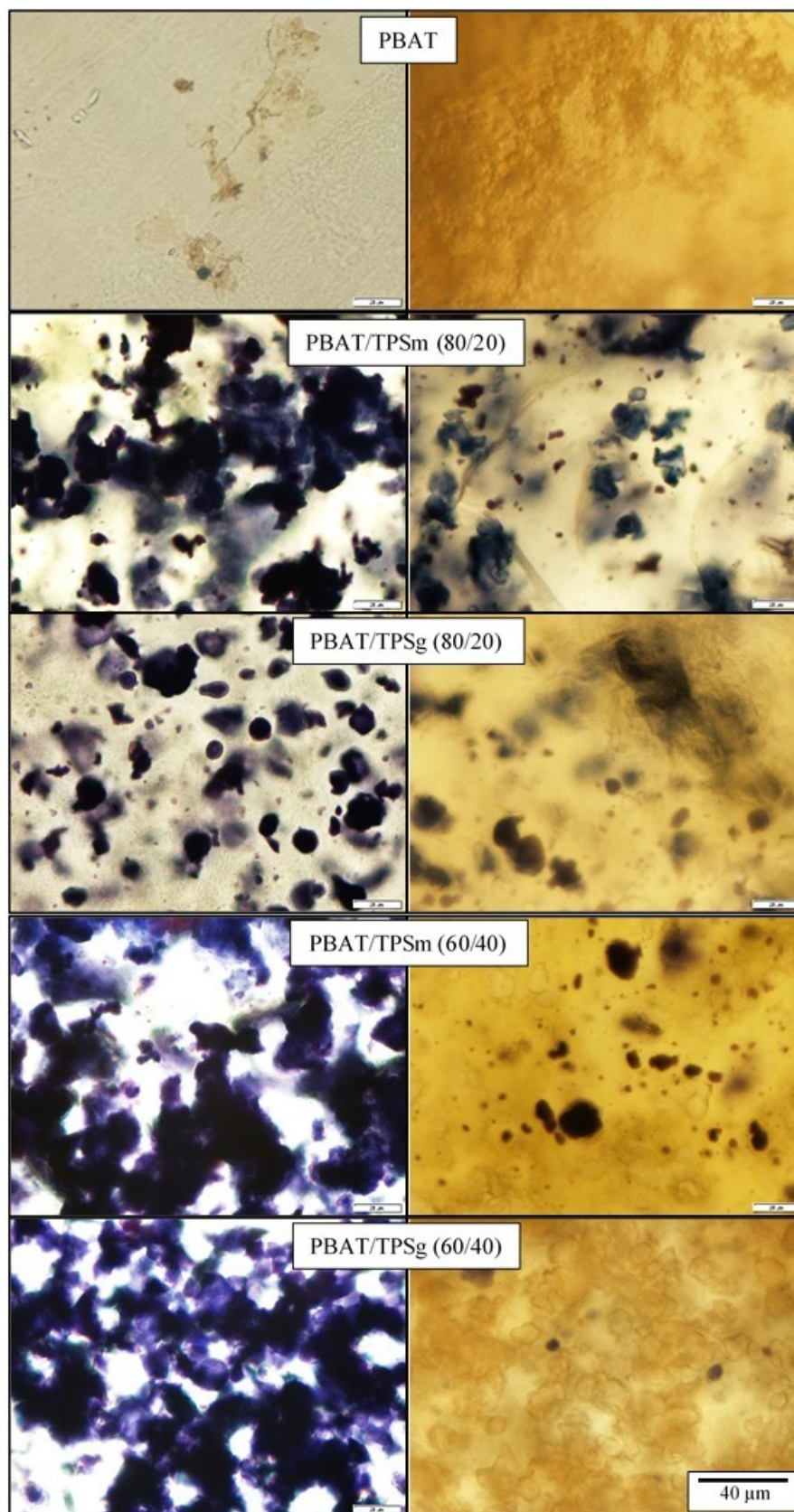
Veškeré naměřené a vypočítané hodnoty z biodegradčního pokusu pro tyto vzorky jsou uvedeny v příloze P II. Biodegradční křivky lze vidět na obrázku Obr. 12. Podle předpokladů nejpomaleji degradoval vzorek PBAT. Intenzivní průběh biodegradace již od začátku pokusu proběhl u vzorků, kde byl použit glycerol jako plastifikátor při výrobě TPS. Naopak tam, kde byla použita močovina, byl nástup biodegradace pomalejší. Zajímavé také je, že u obou vzorků s močovinou byla výsledná hodnota D_c nižší. Materiál

PBAT/TPSm (80/20) byl po 92 dnech rozložen z 53 % a PBAT/TPSm (60/40) z 61 %. Nejlépe proběhla biodegradace u vzorku PBAT/TPSg (60/40), kde byla hodnota D_c rovna 85 %. U měření tohoto materiálu byly zjištěny větší výběrové směrodatné odchylky. Možné důvody vzniku těchto odchylek jsou popsány v kapitole 12.2. Mineralizace materiálu PBAT/TPSg (80/20) z hlediska produkce CO_2 byla 70 %.



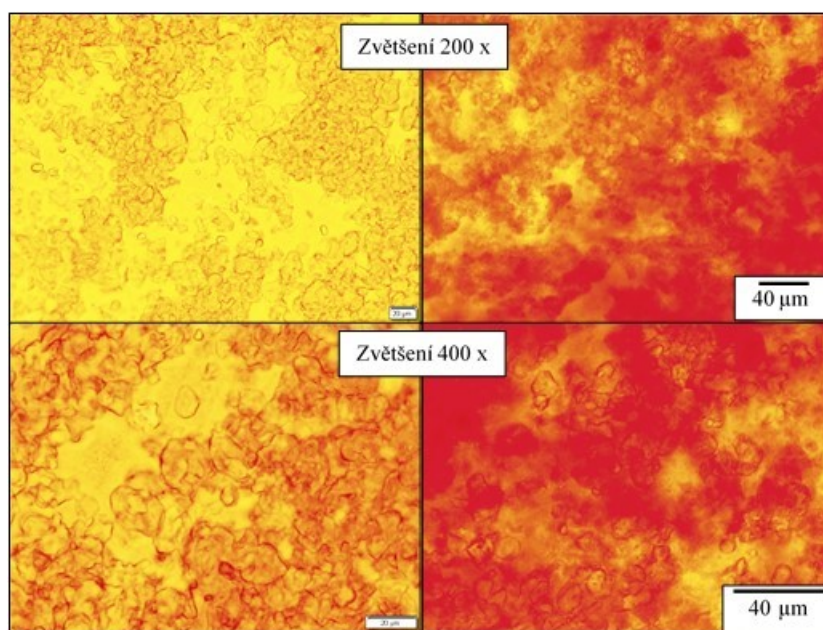
Obr. 12. Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO_2 na čase – 2. série vzorků.

Biodegradační pokus byl ukončen po 101 dnech inkubace, v tento den však už neproběhlo měření biodegradace, jen se odebraly vzorky potřebné pro mikroskopii. Vzorky byly také posouzeny vizuálně a lze konstatovat, že jejich vzhled byl shodný s průběhem biodegradace. Zbytky vzorků PBAT/TPSg (60/40) a PBAT/TPSg (80/20) byly tmavě hnědé a při manipulaci se rozpadaly na prach. Naopak vzorek PBAT měl téměř stejné zbarvení jako před biodegradací a zůstal mu i charakter fólie.



Obr. 13. Fotografie 2. série vzorků před (vlevo) a po biodegradaci – 101. den (vpravo), barveno Lugolovým roztokem. Zvětšeno 400x.

Optická mikroskopie byla provedena se všemi vzorky před a po biodegradaci, aby bylo možné posoudit rozdíl. Fotografie vzorků obarvených Lugolovým roztokem jsou uvedeny na obrázku Obr. 13. Vlevo, na fotografiích pořízených před biodegradací, lze vidět tmavě modře/fialově obarvený TPS, jehož množství odpovídá procentuálnímu zastoupení ve směsi. Ve studii zabývající se polymerními filmy připravenými ze směsi PBAT a TPS bylo pomocí SEM snímků zjištěno, že velikost částic TPS ve směsi tvořené 80 % PBAT a 20 % TPS byla větší než u směsi obsahující 40 % TPS. Což by znamenalo, že menší množství TPS má tendenci vytvářet aglomerace [28]. Vpravo jsou uvedeny fotografie vzorků po biodegradaci trvající 101 dní. Úbytek škrobu lze pozorovat u všech vzorků, přičemž nejvyšší úbytek byl u vzorku PBAT/TPSm (80/20) a největší úbytek byl u PBAT/TPSg (60/40). Ze společného vyhodnocení této mikroskopie a průběhu biodegradčních křivek pro tuto sérii by bylo možné říct, že se biodegradace mění v závislosti na použitém plastifikátoru při výrobě TPS. Při použití močoviny probíhá počáteční biodegradace pomaleji. Ze tvaru křivek lze opět předpokládat, že nejdříve došlo k intenzivnímu rozkladu škrobu a až poté se pomaleji rozkládal PBAT.



Obr. 14. Fotografie vzorku PBAT/TPSg (60/40) před (vlevo) a po biodegradaci – 101. den (vpravo), barveno safraninem.

Vzorky byly také obarveny safraninem a mikroskopovány, ale i v tomto případě bylo velmi obtížné vzorky po obarvení prosvítit. Na obrázku Obr. 14. jsou znázorněny fotografie vzorku PBAT/TPSg (60/40) barvený safraninem před a po biodegradaci. Na snímcích

vpravo jsou vzorky po biodegradaci, kde lze vidět větší množství červeně obarvených míst. Předpokládám, že došlo k obarvení povrchu, který byl narušen po mikrobiálním rozkladu.

12.4 Výsledky a vyhodnocení 3. série vzorků

Při tomto biodegradačním pokusu byly opětovně testovány vzorky, které obsahovaly 30 % TPS. Další testování s těmito materiály bylo provedeno z důvodu ověření průběhu jejich biodegradace, protože výsledky z prvního měření byly neuspokojivé. Dále byly v této sérii testovány vzorky nové, které byly vyrobeny přímo pro účel srovnání se vzorky původními. Souhrn vzorků vložených do tohoto pokusu je následovný:

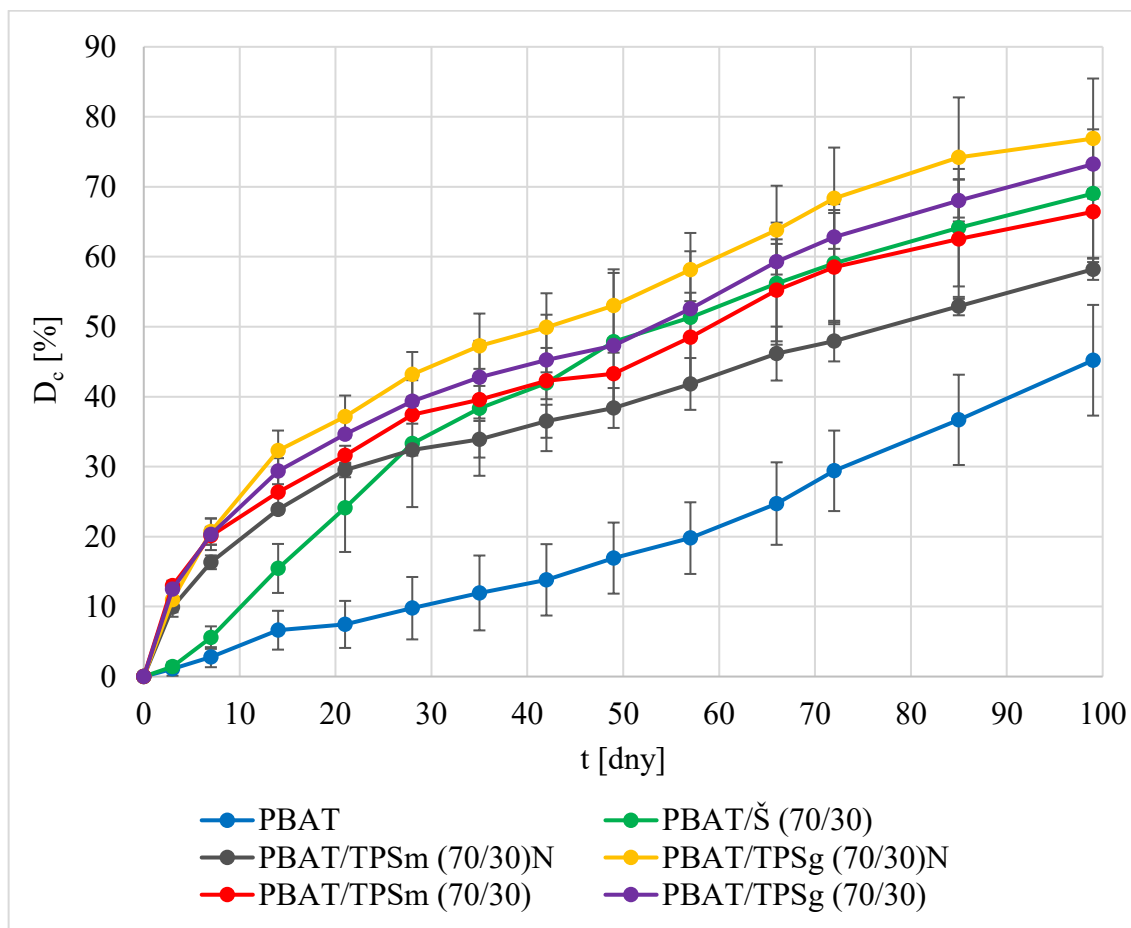
- PBAT,
- PBAT/Š (70/30),
- PBAT/TPSm (70/30)N,
- PBAT/TPSg (70/30)N,
- PBAT/TPSm (70/30)
- PBAT/TPSg (70/30).

Veškerá naměřená a vyhodnocená data z toho měření jsou uvedena v příloze P III. Pro účely této diplomové práce byly poslední hodnoty zahrnuté do výsledků změřeny 99 den inkubace. Nicméně monitorování rozkladu vzorků pokračovalo dál tak, aby byl zjištěn celý průběh biodegradace.

Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ na čase 3. série vzorků je uveden na obrázku Obr. 15. Průběh biodegradace PBAT byl pozvolný a nejpomalejší, ostatní vzorky podlely biodegradaci ve větším rozsahu. Materiál obsahující 30 % škrobu degradoval zpočátku pomalu, ale už od 7 dne inkubace se intenzita biodegradace zvýšila. Poměrně rychlý rozklad probíhal do přibližně 33 % mineralizace, poté byl biologický rozklad pomalejší. Výsledná hodnota D_c v 99 den inkubace byla pro tento vzorek 69 %.

Biodegradační křivky vzorků obsahujících TPS byly ze začátku pokusu velmi podobné, jen vzorek PBAT/TPSm (70/30)N byl degradován o něco pomaleji. Od 7 dne měl už každý vzorek odlišný průběh biodegradace. Nejvyšší míra mineralizace (D_c = 77 %) byla stanovena u vzorku PBAT/TPSg (70/30)N. Pro vzorek PBAT/TPSg (70/30) byla zjištěna hodnota D_c 73 %. Nižší míra biologického rozkladu byla zjištěna u materiálů, které obsahovaly močovinu. Vzorek PBAT/TPSm (70/30)N byl mineralizován z 58 % a vzorek PBAT/TPSm (70/30) z 66 %. Tímto by se dalo ověřit tvrzení, zjištěné u 2. série vzorků, že

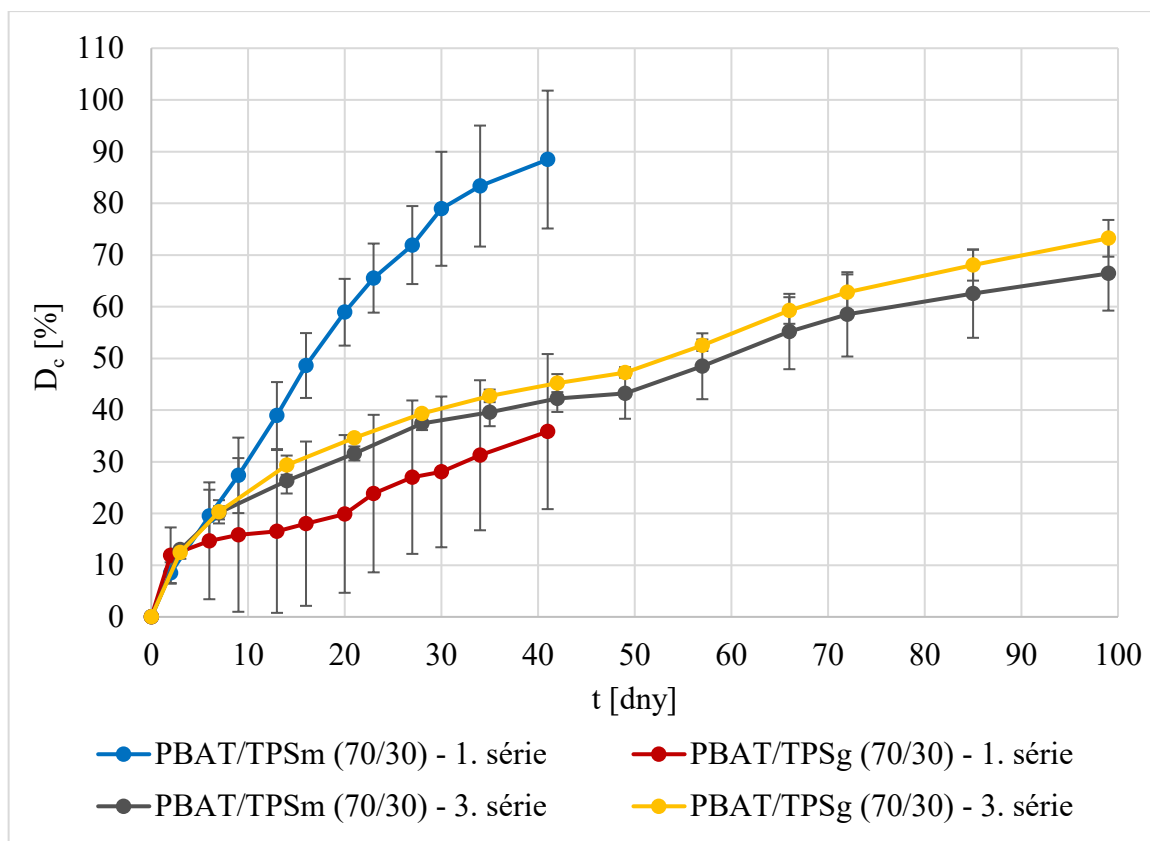
druh zvoleného plastifikátoru má vliv na průběh biodegradace. Všechny vzorky obsahující škrob degradovaly zpočátku poměrně intenzivně a po dosažení přibližně 30 % mineralizace došlo ke zpomalení, což by mohlo opět potvrdit, že byl škrob rozkládán jako první.



Obr. 15. Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO_2 na čase – 3. série vzorků.

V grafu na obrázku Obr. 16. jsou pro srovnání vyneseny biodegradační křivky PBAT/TPSm (70/30) a PBAT/TPSg (70/30) zjištěné při testování 1. a 3. série. Průběhy biodegradací vzorku PBAT/TPSg (70/30) se u jednotlivých sérií liší. Při měření v 1. sérii byly zjištěny poměrně velké výběrové směrodatné odchylky, nicméně v rozmezí těchto odchylek se nachází i biodegradační křivka z 2. série. Z tohoto důvodu by se dalo předpokládat, že lze tyto dvě biodegradace srovnávat. Důvod vzniku větších odchylek při měření je popsán v kapitole 12.2. Mnohem větší rozdíl lze vidět mezi křivkami vzorku obsahující močovinu. Zde byl průběh biodegradace v 1. sérii podstatně rychlejší, což mohlo být způ-

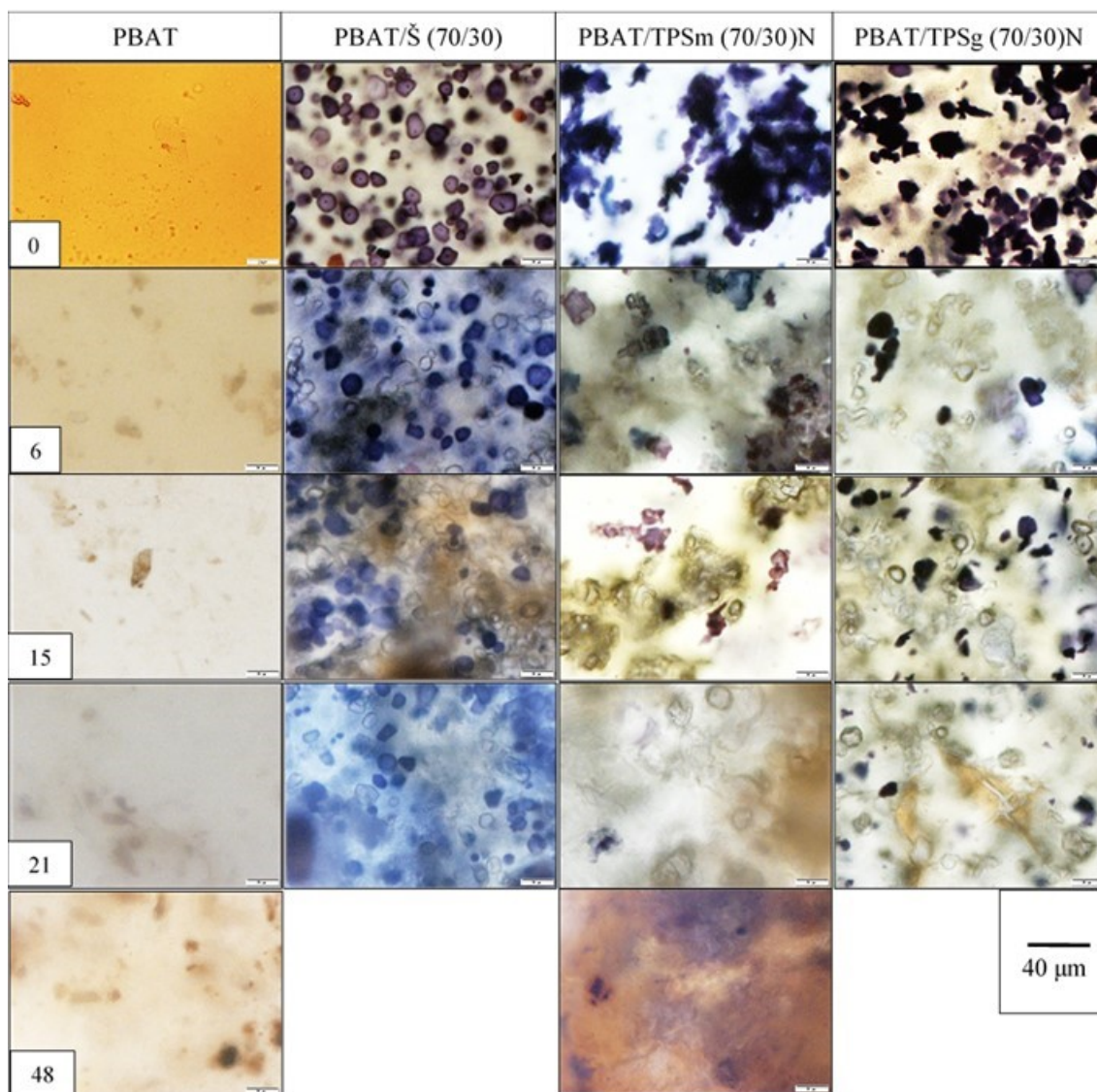
sobeno například ne zcela vhodným výběrem kousků materiálů pro testování. Kousky fólií mohly totiž obsahovat shluky TPS ve větším množství, nebo se mohla nepatrně měnit jejich tloušťka či rozměr. Na druhou stranu byl postup přípravy i měření zcela shodný z ostatními vzorky, proto není důvod takto rychlého rozkladu přesně známý. Průběh biodegradace se jako jediný liší od ostatních, neshoduje se ani s možností, že by vzorky obsahující močovinu degradovaly pomaleji.



Obr. 16. Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO_2 na čase – srovnání biodegradace vzorků PBAT/TPSg (70/30) a PBAT/TPSm (70/30).

Biodegradace materiálu obsahující 70 % PBAT a 30 % TPS byla provedena také v jiné studii, kde byla zjištěna mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO_2 přibližně 37 %. Testování bylo provedeno v prostředí kompostu při teplotě 58 °C a doba inkubace byla 115 dní. Tento výsledek se velmi liší od výsledků uvedených v mé diplomové práci. Rozdíl mohl být způsoben například nižší mikrobiální aktivitou v kompostu použitém ve studii, což by potvrzoval také fakt, že zde autoři uváděli až mizivou degradaci PBAT [55]. V závěrečné práci Ing. Jarmily Novákové byla v kompostu testována biodegradace vzorku, který byl složený z 70,8 % PBAT; 19,15 % škrobu; 4,35 % glycerolu a 5,7 % PLA. Po 99

dnech inkubace byla hodnota D_c rovna 55 % [56]. V tomto případě mohl být rozdíl mezi tímto výsledkem a výsledky zjištěnými v mé práci způsoben odlišným složením vzorku nebo například jiným poměrem mezi alifatickou a aromatickou složkou v PBAT.



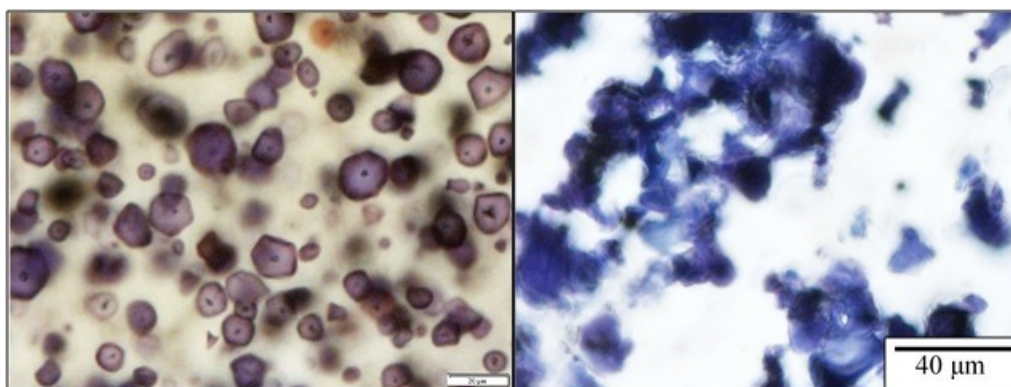
Obr. 17. Fotografie 3. série vzorků v časech inkubace 0; 6; 15; 21 a 48 dní, barveno Lugolovým roztokem. Zvětšeno 400x.

Také v této sérii byl průběh biodegradace vzorků sledován pomocí mikroskopických metod. Vzorky byly postupně odebírány ze zahrabávacího pokusu, proto bylo možné pozorovat změny v různých časech inkubace. Již během 9. dne inkubace byly všechny vzorky, kromě PBAT, velmi křehké a trhaly se na menší kousky, bylo tedy poměrně obtížné je z kompostu vyjmout bez porušení. Na vzorcích bylo také možné vidět otvory a dírký vytvořené nejspíše rozkladem škrobu. Po 48 dnech inkubace byly získány jen vzorky PBAT a

PBAT/TPSm (70/30)N. Zbylé dva materiály polehly rozkladu v takovém rozsahu, že je nebylo možné odebrat. Mikroskopie vzorků PBAT/TPSg (70/30) a PBAT/TPSm (70/30) je uvedena v kapitole 12.2.

Fotografie polymerních filmů obarvených Lugolovým roztokem jsou uvedeny na obrázku Obr. 17. Opět byl pozorován úbytek škrobu ve vzorcích. Největší změny lze vidět u vzorků obsahujících TPS, u vzorku PBAT/Š (70/30) byl rozklad škrobu pozvolnější, což se shoduje i s průběhem biodegradčních křivek. Na fotografii vzorku PBAT/TPSg (70/30)N po 21 dnech inkubace lze také vidět trhliny v materiálu, které vznikly v důsledku biodegradace.

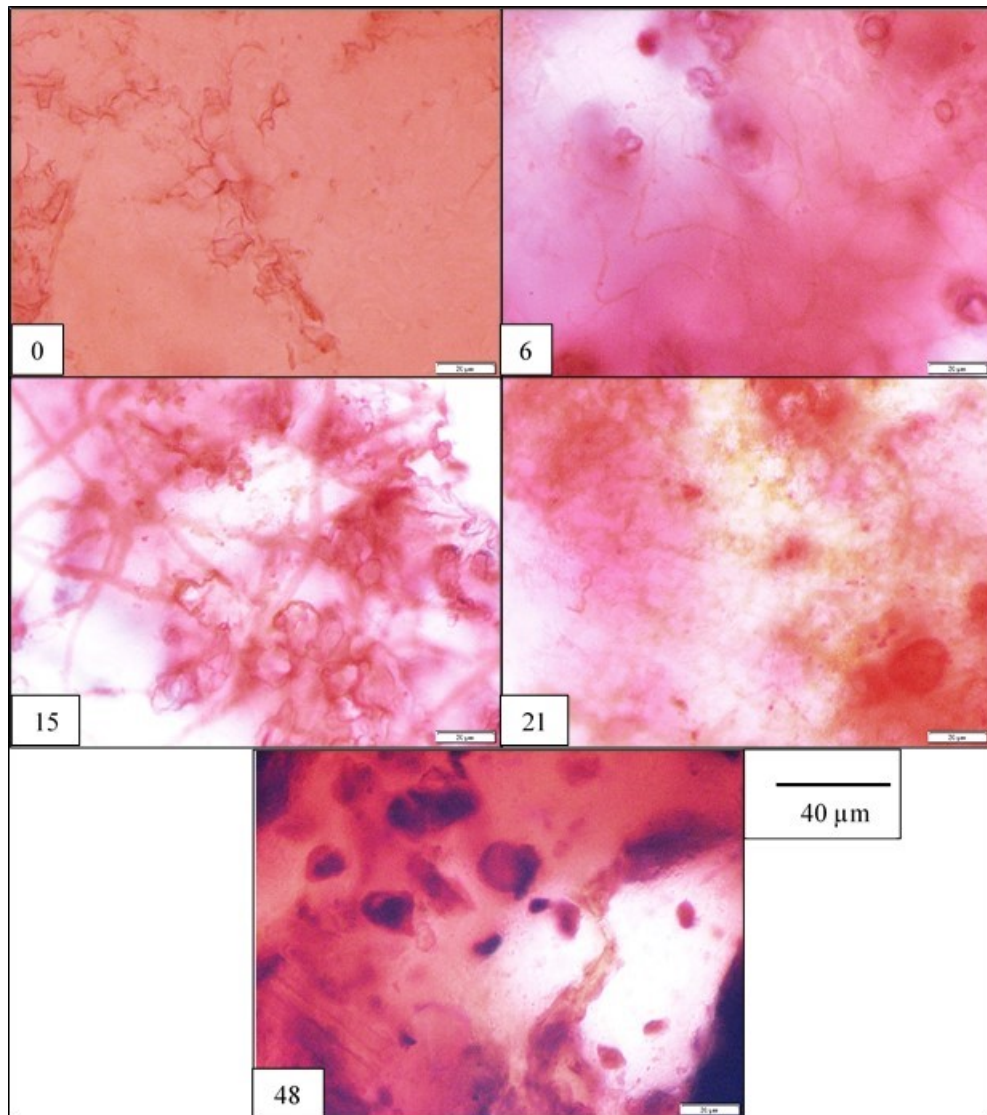
Na snímcích vzorků před biodegradací je možné pozorovat i rozdíl ve formě použitého škrobu. Největší shluky byly tvořeny, když byla jako plastifikátor použita močovina, Pokud byl použit glycerol docházelo k větší disperzi částic. Rozdíl mezi škrobem a TPS je detailněji uveden na obrázku Obr. 18., kde jsou zobrazeny vzorky PBAT/Š (70/30) a PBAT/TPSm (70/30)N před biodegradací. U materiálu, kde byl použit práškový škrob jsou zřetelně vidět dispergovaná škrobová zrna.



Obr. 18. Fotografie vzorku PBAT/Š (70/30) – vlevo a PBAT/TPSm (70/30)N – vpravo, před biodegradací, barveno Lugolovým roztokem. Zvětšeno 400x.

Vzorek PBAT/TPSm (70/30)N byl mikroskopován také po obarvení safraninem. Tyto fotografie jsou uvedeny na obrázku Obr. 19. V tomto případě se podařilo vzorky zmikroskopovat lépe než v předchozích sériích. To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že se tyto vzorky o větším rozměru daly pečlivěji očistit od kompostu a nemohlo zde dojít ke slepení více kousků vzorků. Na fotografiích v časech inkubace 6 a 15 dní je možné vidět růst mikrobiálních vláken. Pravděpodobně to jsou mikroskopické houby, ale také by se mohlo jednat o aktinomycety. Pro přesné posouzení by bylo nutné větší zvětšení a mikrobiologic-

ká analýza. Po 21 dnech inkubace lze vidět intenzivněji obarvené části vzorku, což by mohly být místa, kde došlo ke změnám povrchu materiálu.

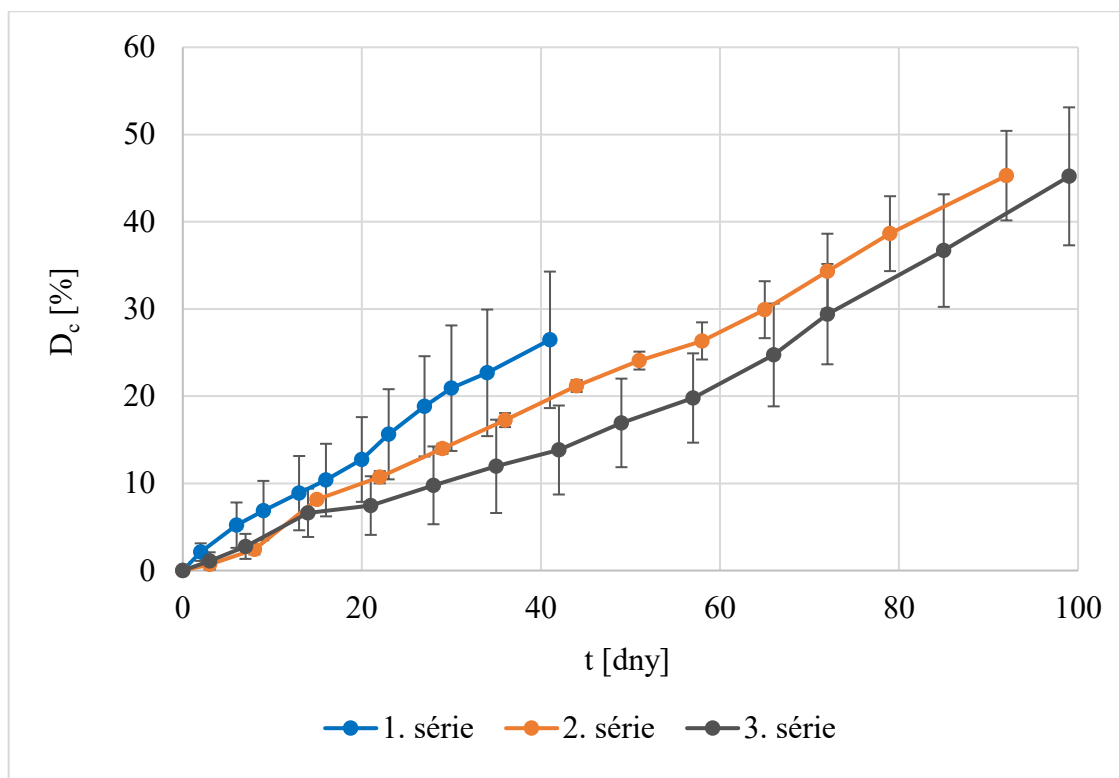


Obr. 19. Fotografie vzorku PBAT/TPSm (70/30)N v časech inkubace 0; 6; 15; 21 a 48 dní. Barveno safraninem, zvětšeno 400x.

12.5 Srovnání biodegradace PBAT

Materiál PBAT byl v rámci této diplomové práce testován v každé sérii, a to z důvodu kontroly průběhu biodegradace. Aby bylo možné srovnat biodegradace vzorků ze všech sérií, bylo nejdříve nutné porovnat i jednotlivé průběhy biodegradací PBAT.

Všechny tři biodegradační křivky pro materiál PBAT jsou vyneseny v grafu závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ na čase uvedeném na obrázku Obr. 20.



Obr. 20. Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ na čase – srovnání biodegradace PBAT.

Po 41 dnech inkubace byla v 1. sérii hodnota D_c rovna 26 %. V dalších sériích byla výsledná mineralizace 45 %, ale lišila se doba inkubace, která byla u 2. série 92 dní a ve 3. sérii 99 dní. Z grafu lze vidět, že průběh biodegradace se u jednotlivých sérií liší, ale tyto rozdíly nejsou příliš velké. Průnik směrodatných výběrových odchylek měření v první a ve třetí sérii se téměř shoduje s průběhem křivky z 2. série, která má hodnoty odchylek nejnižší. Ze sklonu biodegradačních křivek lze usoudit, že rychlost biodegradace byla u všech pokusů prakticky stejná. Na základě těchto poznatků lze předpokládat, že je možné výsledky ze všech sérií porovnávat i mezi sebou, protože výsledky biodegradace PBAT se nijak zásadně neliší.

PBAT byl testován z hlediska biologické rozložitelnosti v poměrně velkém množství studií a závěrečných prací, proto je také možné posoudit výsledky získané v této diplomové práci se závěry jiných autorů.

Ve vědecké studii zabývající se hodnocením biodegradabilních mulčovacích fólií bylo zjištěno, že mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ byla pro vzorek PBAT 60 %. Biodegradace byla provedena v prostředí kompostu za teploty 58 °C a inkubace trvala 45 dní. V tomto pokusu bylo však testování urychleno použitím kompostu s vyšší mikrobiální aktivitou [43]. Autoři této vědecké studie dále testovali biologický rozklad PBAT za stejných podmínek jako u předchozího pokusu. V další práci uvedli výsledky vlivu rozdílného kompostu na biodegradaci PBAT. Zjistili, že tento materiál nejlépe degradoval v kompostu pocházejícím z hnoje ($D_c = 67\%$), dále kompost z potravin ($D_c = 45\%$) a nejhůře biodegradace probíhala v kompostu vytvořeném z odpadu ze zahrad ($D_c = 34\%$). Délka inkubace byla u těchto vzorků také 45 dní [33]. Tyto výsledky mohou ukazovat na skutečnost, že rychlost biodegradace je závislá i na počtu mikroorganismů přítomných v kompostu, ve kterém testování probíhá [43].

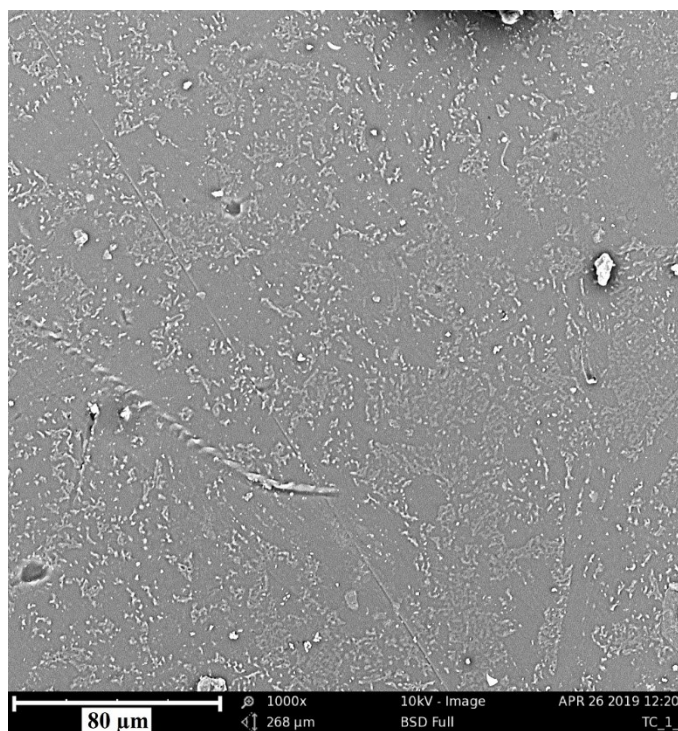
Další výsledky byly zjištěny v experimentálních částech závěrečných prací na Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí FT UTB. Biodegradace byly provedeny v prostředí kompostu při teplotě 58 °C. Například v práci Ing. Vladimíra Piše byl testován vzorek Ecoflexu ve formě 0,1 mm fólií, který byl během 98 dní inkubace mineralizován přibližně z 22 %. Velmi podobná míra biodegradace byla zjištěna v diplomové práci Ing. Kateřiny Foltýnové. Výsledná hodnota D_c po 89 dnech inkubace byla pro vzorek fólie Ecoflexu, který měl tloušťku 0,15 – 0,3 mm, 19,9 %. Také v diplomové práci Ing. Jarmily Novákové byl biodegradaci podroben vzorek Ecoflexu v podobě fólie o tloušťce 70 µm. V tomto případě byla mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ po 99 dnech inkubace 16 %. [56, 57, 58]

Výsledky mineralizace fólií PBAT, které byly zjištěny v ostatních závěrečných pracích, se od výsledků v této diplomové práci podstatně liší. Rozdíl mohl být způsoben odlišnou mikrobiologickou aktivitou kompostu nebo také ve složení samotného vzorku, konkrétně se mohl lišit poměr mezi alifatickou a aromatickou složkou.

12.6 Vyhodnocení skenovací elektronové mikroskopie

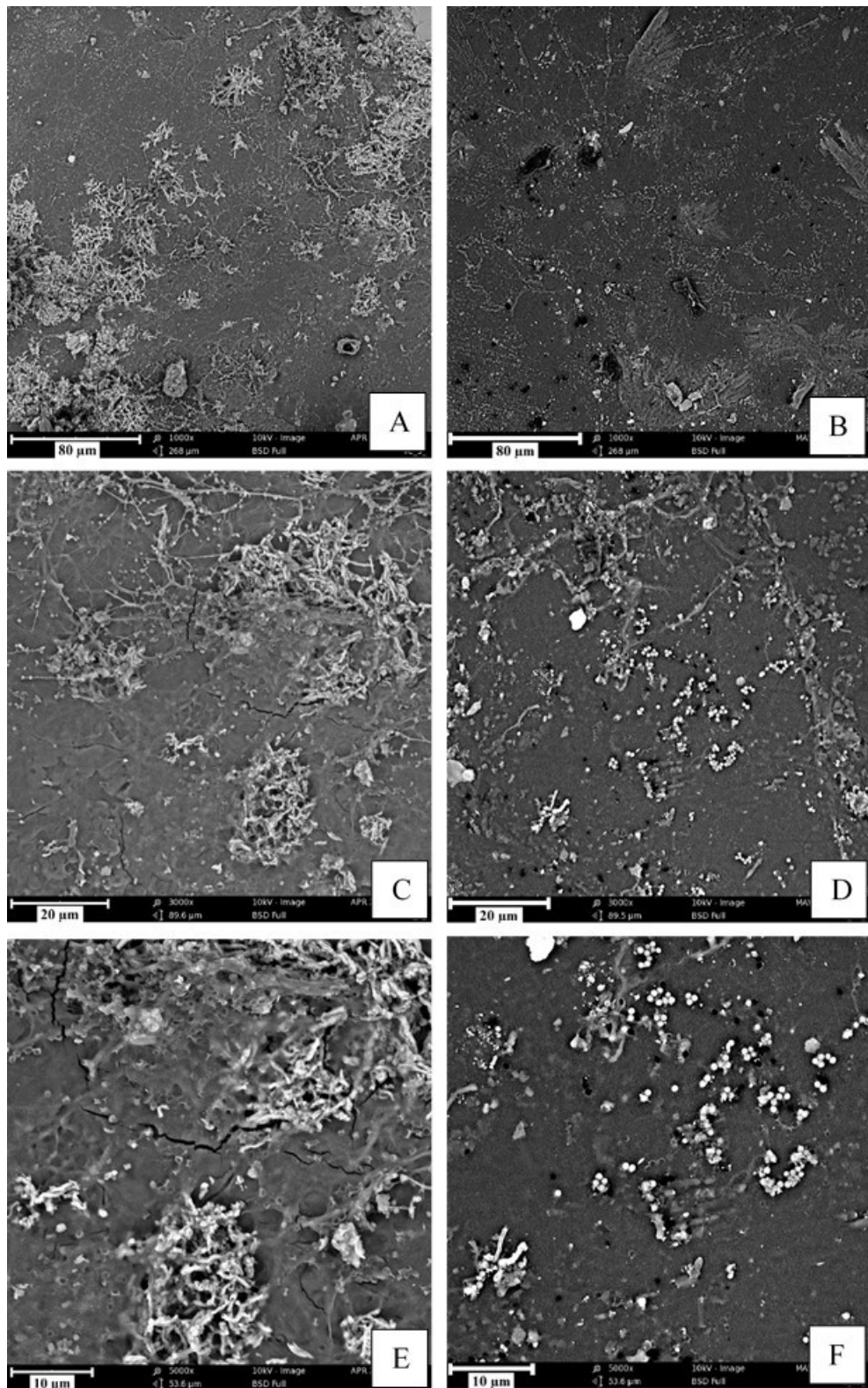
Vzorky připravené pomocí zahrabávacího pokusu byly podrobeny také skenovací elektronové mikroskopii. Tato metoda byla použita, aby bylo možné pozorovat změny na povrchu fólií během biodegradace a také pro ověření přítomnosti mikroorganismů.

SEM snímek vzorku PBAT před biodegradací je zobrazen na obrázku Obr. 21. Lze vidět, že povrch fólie je hladký a neporušený.

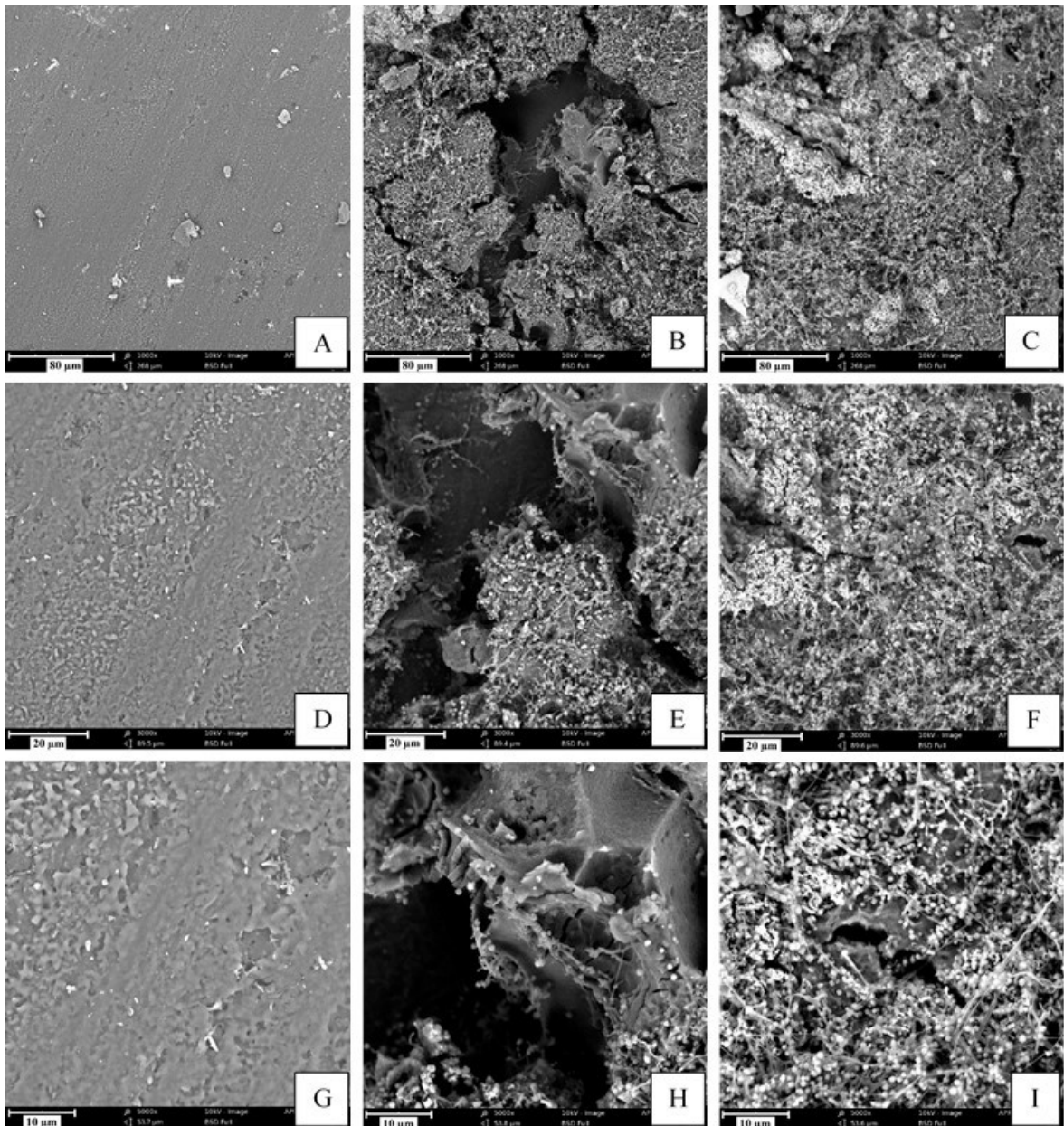


Obr. 21. SEM snímek vzorku PBAT, zvětšeno 1000x.

Vzorek PBAT byl mikroskopován i po 9 a 21 dnech biodegradace, SEM snímky se zvětšením 1000x, 3000x a 5000x jsou uvedeny na obrázku Obr. 22. V tomto případě je vidět mírné porušení materiálu v podobě trhlin. Na povrchu fólií jsou přítomny mikroorganismy, ale jejich množství je nižší než u dalších vzorků. Lze vidět vláknité mikroorganismy, pravděpodobně se jedná o plísně a aktinomycety. Dále jsou na snímcích pozorovatelné i bakterie kulovitého tvaru (koky). Rozdíl v rozsahu biodegradace a v přítomnosti mikroorganismů mezi snímky, které byly pořízeny po 9 a 21 dnech inkubace, není příliš velký. To odpovídá i průběhu biodegradací křivky PBAT.



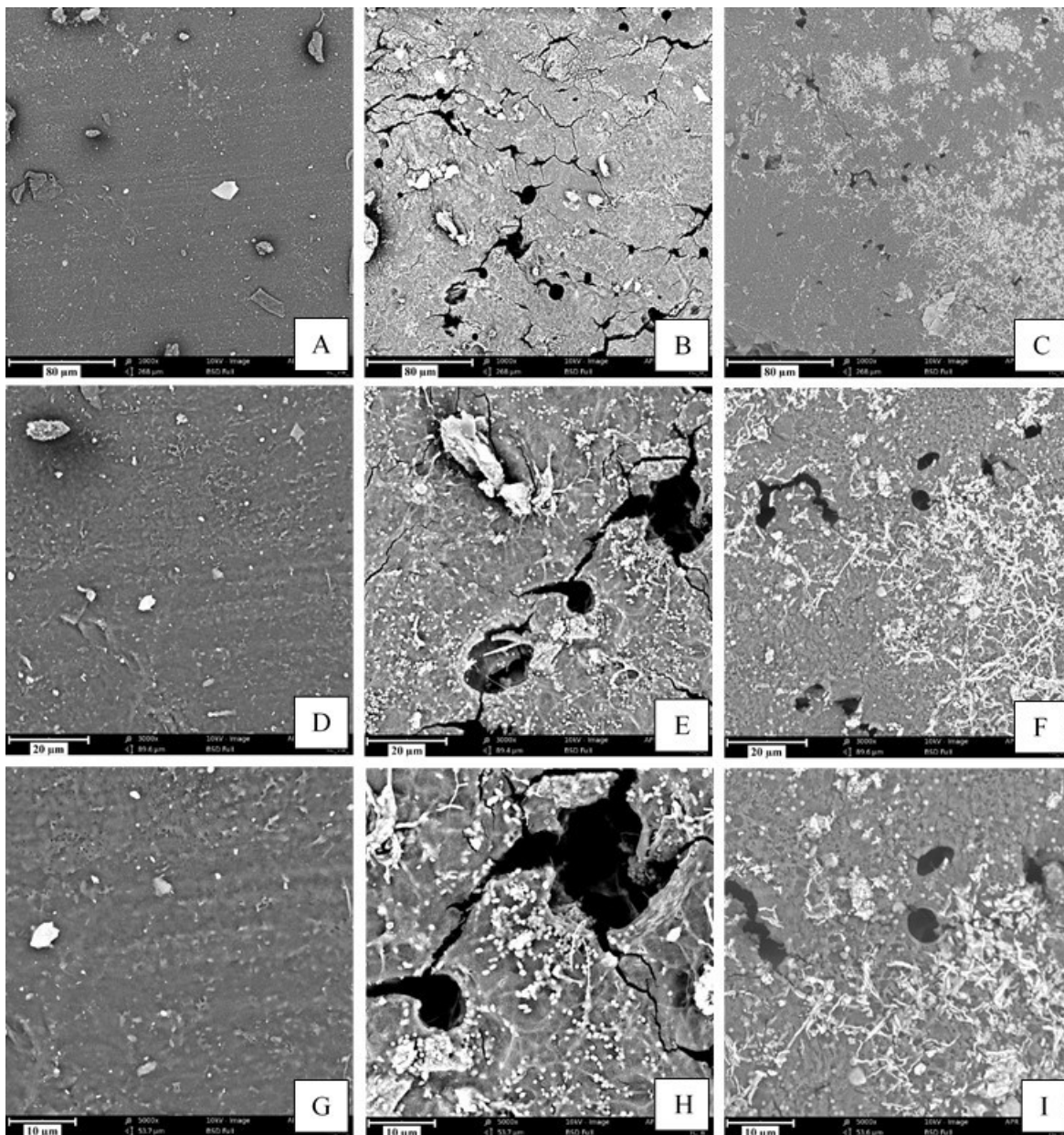
Obr. 22. SEM snímky vzorku PBAT po 9 (A, C, E) a 21 dnech biodegradace (B, D, F). Zvětšeno 1000x (A, B), 3000x (C, D) a 5000x (E, F).



Obr. 23. SEM snímky vzorku PBAT/Š (70/30) před (A, D, G) a po biodegradaci - 9 (B, E, H) a 12 dní (C, F, I). Zvětšeno 1000x (A, B, C), 3000x (D, E, F) a 5000x (G, H, I).

Na obrázku Obr. 23. jsou uvedeny SEM snímky materiálu PBAT/Š (70/30) před a také po biodegradaci (9 a 21 dní). Povrch fólie před biodegradací je hladký bez známek porušení, na detailním snímku lze vidět i povrchovou strukturu materiálu. Na snímcích je možné pozorovat, že již 9. den od začátku biodegradace došlo k rozsáhlému narušení materiálu vlivem mikroorganismů. Na povrchu fólie je četné množství trhlin, jsou zde přítomné i díry po spotřebování polymeru. Lze také vidět, že se na vzorku vyskytují mikroorganismy, jejichž četnost se během průběhu inkubace zvýšila. Na snímcích pořízených po 21 dnech

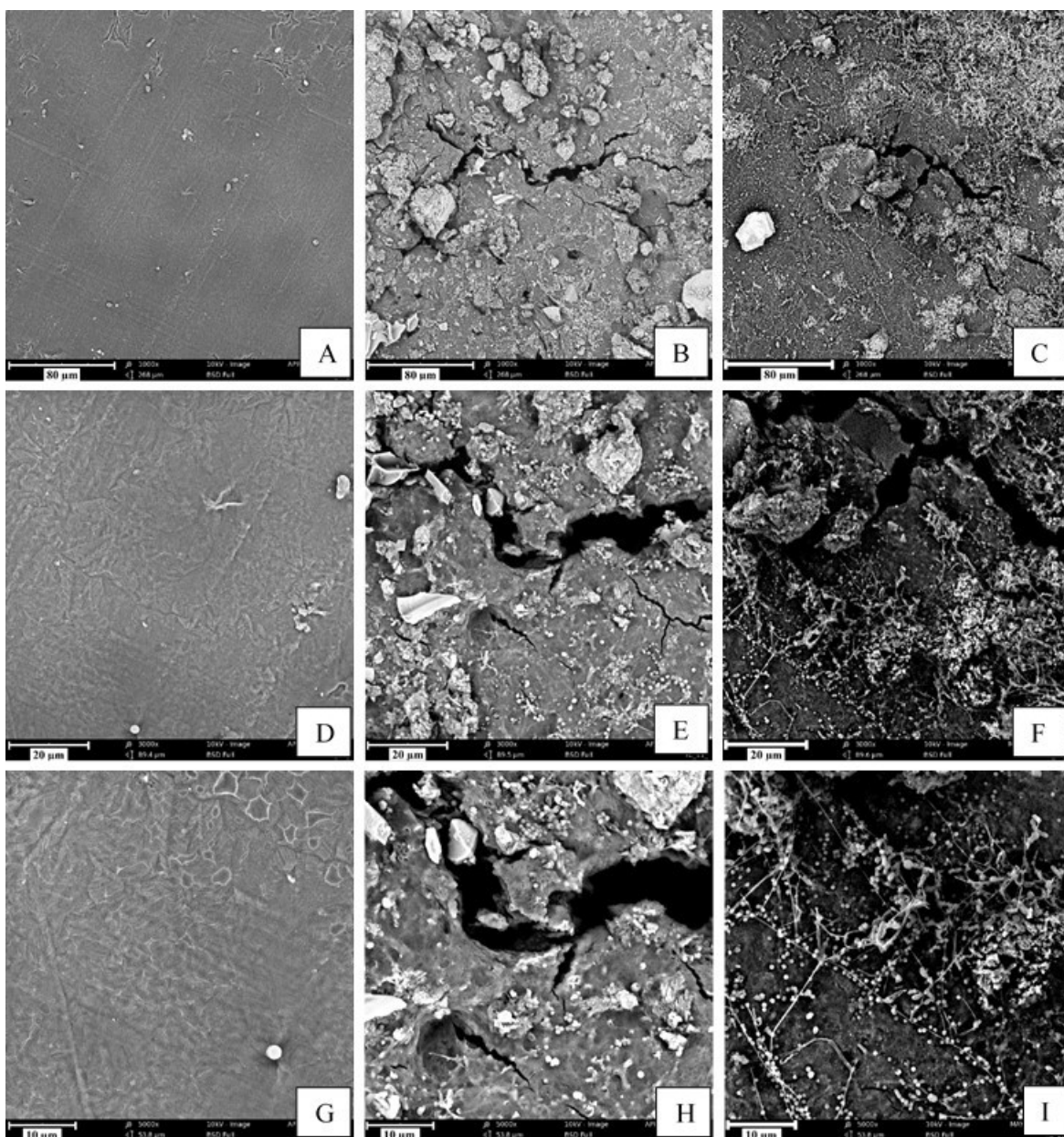
inkubace je viditelný rozsáhlý mikrobiální biofilm. Po větším přiblížení snímků je možné detailněji pozorovat přítomné mikroorganismy, pravděpodobně se jedná o vláknité houby, aktinomycety a jejich spory. Pro přesné vyhodnocení by byl nutný mikrobiologický rozbor. Tyto SEM snímky dokazují, že materiál PBAT/Š (70/30) byl biologicky degradován.



Obr. 24. SEM snímky vzorku PBAT/TPSg (70/30)N před (A, D, G) a po biodegradaci - 9 (B, E, H) a 21 dní (C, F, I). Zvětšeno 1000x (A, B, C), 3000x (D, E, F) a 5000x (G, H, I).

SEM snímky vzorku PBAT/TPSg (70/30)N jsou uvedeny na obrázku Obr. 24. I v tomto případě je povrch fólie před biodegradací hladký a bez známek rozkladu. Po 9 dnech inku-

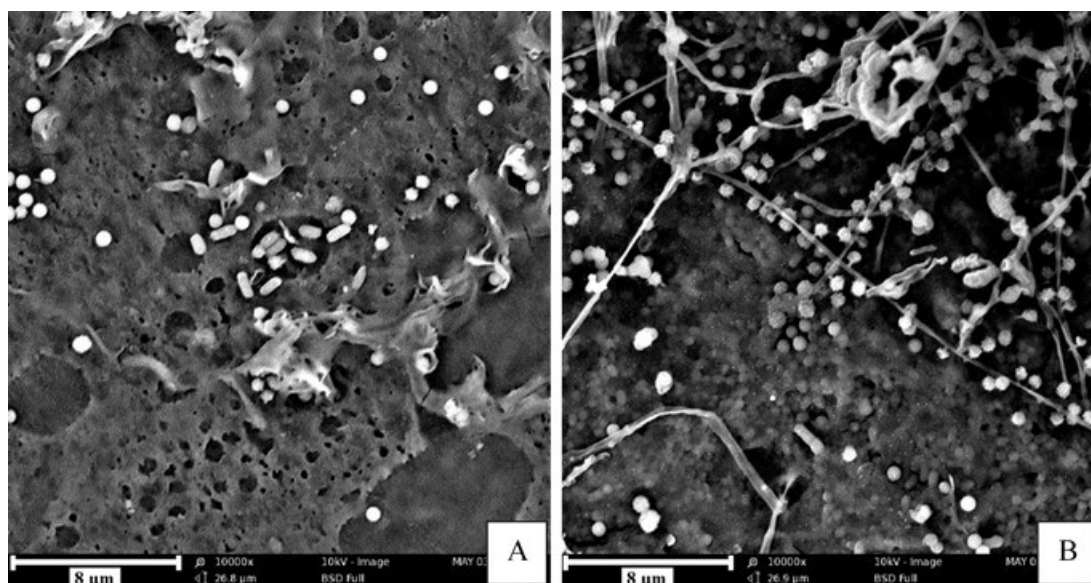
bace jsou u tohoto materiálu viditelné známky po probíhající biodegradaci v podobě trhlin, otvorů a také jsou zde přítomny mikroorganismy. Opět jsou viditelná mikrobiální vlákna, ale jejich množství je nižší než u předchozího materiálu. Pravděpodobně to bylo způsobeno nanesením větší vrstvy zlata při přípravě vzorků na mikroskopii, která mohla překrýt i část mikrobiálních filament. Po 9 dnech inkubace byly na povrchu vzorku přítomny větší trhliny, které nejspíše vznikly mechanickým namáháním. Zatímco po biodegradaci trvajícím 21 dní byl povrch vzorku více narušen v podobě drobných prohlubní a trhlinek, které mohly vzniknout působením mikroorganismů.



Obr. 25. SEM snímky vzorku PBAT/TPSm (70/30)N před (A, D, G) a po biodegradaci - 9 (B, E, H) a 21 dní (C, F, I). Zvětšeno 1000x (A, B, C), 3000x (D, E, F) a 5000x (G, H, I).

Na obrázku Obr. 25. jsou uvedeny SEM snímky vzorku PBAT/TPSm (70/30)N. Před biodegradací byl povrch hladký a bez přítomnosti mikroorganismů. V průběhu biodegradace došlo k narušení povrchu fólie, na snímcích je možné vidět trhliny. Dále jsou viditelné i přítomné mikroorganismy, kterých bylo více u vzorků po 21 dnech inkubace, což se shoduje s průběhem biodegradací křivky tohoto materiálu. Pravděpodobně se jedná o vláknité houby, aktinomycety a jejich spory a také bakterie kulovitého tvaru. Zvýšený výskyt mikroorganismů byl pozorován uvnitř a v okolí trhlin.

Detailní snímky materiálů PBAT/TPSg (70/30)N a PBAT/TPSm (70/30)N po 21 dnech biodegradace jsou uvedeny na obrázku Obr. 26. Na snímku vzorku obsahující glycerol je možné vidět bakterie kulovitého i tyčinkovitého tvaru buněk. Pozorovatelné je také narušení povrchu materiálu v podobě prohlubní a pórů. Na snímku materiálu PBAT/TPSm (70/30)N jsou pravděpodobně viditelná vlákna aktinomycet a jejich spory. Jsou zde přítomny i vlákna s větší tloušťkou, nejspíše se jedná o vláknité mikroskopické houby.



Obr. 26. SEM snímky vzorku PBAT/TPSg (70/30)N (A) a PBAT/TPSm (70/30)N (B), po 21 dnech biodegradace. Zvětšeno 10 000x.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo posoudit průběh a rozsah biodegradace u předložených polymerů na bázi syntetického polyesteru. Vzorky byly podrobeny biodegradačnímu pokusu, jehož průběh byl sledován i pomocí mikroskopických metod.

Tab. 5. Výsledné hodnoty D_c pro jednotlivé vzorky.

Vzorek	D_c [%]	t [dny]	Vzorek	D_c [%]	t [dny]
PBAT/TPSg (60/40)	85	92	PBAT/TPSm (80/20)	53	92
PBAT/TPSg (70/30)N	77	99	PBAT	45	99
PBAT/TPSg (70/30)	73	99	PBAT	45	92
PBAT/TPSg (80/20)	70	92	PBAT/TPSm (70/30)	88	41
PBAT/Š (70/30)	69	99	PBAT/TPSg (70/30)	36	41
PBAT/TPSm (70/30)	66	99	PBAT/TPSm (90/10)	36	41
PBAT/TPSm (60/40)	61	92	PBAT/TPSg (90/10)	35	41
PBAT/TPSm (70/30)N	58	99	PBAT	26	41

Souhrn všech výsledných hodnot mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO_2 je uveden v tabulce Tab. 5. Hodnoty z 2. série (doba inkubace 92 dní) a 3. série (doba inkubace 99 dní) byly porovnány mezi sebou a jsou v tabulce seřazeny z hlediska míry biodegradace. Zajímavé je, že největší mineralizace byla zjištěna u vzorků obsahujících TPS plastifikovaný glycerolem, poté u vzorku obsahující práškový škrob. Nižší biodegradaci podlely vzorky obsahující TPS plastifikovaný močovinou a nejméně byly biologicky rozloženy vzorky PBAT. Výsledky tedy dokazují, že materiály tvořené směsí PBAT a TPS podléhají biologické degradaci ve větším rozsahu než samostatný PBAT. Největší rozdíl byl zaznamenán v první fázi biodegradačního pokusu.

Do tohoto srovnání nebyly zařazeny vzorky z 1. série, a to především z důvodu podstatně kratší doby biodegradace. Dalším důvodem byla i skutečnost, že není zcela objasněn odlišný průběh biodegradace vzorku PBAT/TPSm (70/30) v 1. sérii. Na základě těchto výsledků bych doporučila znovu ověřit biodegradaci vzorků z 1. série měření, což z nedostatku času nebylo možné v rámci této diplomové práce provést.

Vliv použitého plastifikátoru na fyzikální vlastnosti polymerních směsí s různým podílem PBAT a TPS zkoumali vědci z Ústavu polymerů Slovenské akademie věd, odkud vzorky

testované v této diplomové práci pocházely. Bylo zjištěno, že s narůstajícím množstvím TPS plastifikovaného glycerolem docházelo k poklesu meze pevnosti. Zatímco s narůstajícím množstvím TPS plastifikovaného močovinou docházelo ke zvyšování meze pevnosti. Bylo také dokázáno, že velikost interakcí mezi PBAT a TPS značně závisí na použitém plastifikátoru. Výsledky ukazují, že v případě močoviny byly interakce silnější. Původ těchto interakcí není zatím zcela jasný, ale je zřejmé, že způsobují výrazné ztuhnutí materiálu [8]. Mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ mohla být u vzorků obsahujících glycerol vyšší právě z důvodu nižší pevnosti materiálu, proto mohl být pro mikroorganismy rozklad snadnější. Pro podrobnější posouzení této teorie budou také důležité výsledky z mechanických testů a mikrobiologické analýzy.

Rozdíl mezi mineralizací vzorků obsahujících 10 % TPS je zanedbatelný. Avšak s narůstajícím obsahem TPS v materiálu dochází ke zvětšení rozdílu mezi biodegradací vzorků s močovinou a glycerolem. Největší rozdíl byl zjištěn u vzorků obsahujících 40 % TPS. Z hodnot uvedených v tabulce Tab. 5. se lze domnívat, že větší vliv na biodegradaci testovaných vzorků měl druh použitého plastifikátoru než celkový obsah TPS.

Z průběhu biodegradčních křivek a mikroskopie lze předpokládat, že u vzorků docházelo nejdříve k biodegradaci škrobu. Z fotografií vzorků, které byly obarveny Lugolovým roztokem, lze zřetelně vidět ubytek škrobu v průběhu biodegradace. K rozkladu zbylé polymerní matrice mohlo docházet až po vyčerpání škrobové složky, ale také dříve. Mikroorganismy mohly začít rozkládat škrob a po jejich kultivaci dále degradovat obě složky materiálu zároveň. Přítomnost mikroorganismů na povrchu fólií byla potvrzena na SEM snímcích. Materiály měly po biologickém rozkladu porézní strukturu s různě velkými trhlinami. Takto zvětšený specifický povrch vzorku mohl následnou degradaci urychlit. K rozkladu vzorků mohla přispět také hydrolýza.

Studium biodegradabilních polymerů je velmi důležité z hlediska možného použití těchto materiálů v praxi. Výsledky zjištěné v praktické části diplomové práce mohou být přínosem například při vývoji a následném použití biodegradabilních mulčovacích fólií. Tato práce může být také přínosem pro vědu, a to z důvodu použité metody pro měření produkce CO₂. Během práce v laboratoři se upravovaly drobné nedostatky a postup měření s hmotnostním analyzátozem plynů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MUSIOŁ, Marta, Wanda SIKORSKA, Henryk JANECZEK, Wojciech WAŁACH, Anna HERCOG, Brian JOHNSTON a Joanna RYDZ. (Bio)degradable polymeric materials for a sustainable future – part 1. Organic recycling of PLA/PBAT blends in the form of prototype packages with long shelf-life. *Waste Management* [online]. 2018, **77**, 447-454 [cit. 2018-10-30]. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.04.030. ISSN 0956053X. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0956053X18302538>
- [2] MARTEN, Elke, Rolf-Joachim MÜLLER a Wolf-Dieter DECKWER. Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic-aromatic copolyesters. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, **88**(3), 371-381 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.001. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0141391004003970>
- [3] NAZARETH, Monick, Mônica R.C. MARQUES, Marcia C.A. LEITE a Ítalo Braga CASTRO. Commercial plastics claiming biodegradable status: Is this also accurate for marine environments?. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2019, **366**, 714-722 [cit. 2019-01-31]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.052. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0304389418311920>
- [4] KROISOVÁ, Dora. Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [5] KOUTNÝ, Marek. Biodegradace polymerů a polymerních materiálů: teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Chemie a technologie životního prostředí. Brno: VUTIUM, 2014. ISBN 978-80-214-5085-1.
- [6] LENDVAI, László, Anton APOSTOLOV a József KARGER-KOCSIS. Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers* [online]. 2017, **173**, 566-572 [cit. 2019-01-16]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.05.100. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0144861717306252>

- [7] KOUTNÝ, Marek, Jana ŠERÁ a Jan SALAČ. Biodegradabilní polymerní materiály: vlastnosti, aplikace. TVIP 2018: Týden vědy a inovací pro praxi a životní prostředí, [online]. ISBN: 978-80-85990-30-0. [cit. 2018-10-29]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2018/prispevky/101.pdf>
- [8] IVANIČ, František a Ivan CHODÁK. Vplyv zloženia a koncentrácie termoplastického škrobu na fyzikálne vlastnosti zmesí s polybutylén-adipát-tereftalátom. PLASTKO 2018, Sborník příspěvků z konference [online]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2018 [cit. 2018-11-27]. ISBN: 978-80-7454-727-0. Dostupné z: http://cps.utb.cz/images/aktuality/Sborn%C3%ADk_PLASTKO_2018.pdf
- [9] LEJA, Katarzyna a Grażyna LEWANDOWICZ. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a Review. Polish Journal of Environmental Studies [online]. 2010, **19**(2), 255-266 [cit. 2019-02-10]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.474.2451&rep=rep1&type=pdf>
- [10] MOHANTY, A. K., M. MISRA a G. HINRICHSEN. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. Macromolecular Materials and Engineering. 2000, 276/277, 1-24 [cit. 2019-01-17]. DOI: 10.1002 / (SICI) 1439-2054 (20000301) 276: 1 <1 :: AID-MAME1> 3.0.CO; 2-W.
- [11] KUMAR, A. Ashwin, K. KARTHICK a K. P. ARUMUGAM. Biodegradable Polymers and Its Applications. International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics [online]. 2011, **1**(3), 173-176 [cit. 2019-01-09]. DOI: 10.7763/IJBBB.2011.V1.32. ISSN 20103638. Dostupné z: <http://www.ijbbb.org/papers/32-B004.pdf>
- [12] GÓMEZ, Eddie F. a Frederick C. MICHEL. Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. Polymer Degradation and Stability [online]. 2013, **98**(12), 2583-2591 [cit. 2019-02-09]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.018. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0141391013003066>
- [13] KREJČÍKOVÁ, Sabina, Aleksandra OSTAFINSKA a Miroslav ŠLOUF. Termoplastifikovaný škrob a jeho aplikace. Chemické listy [online]. 2018, **112**(8), 531-

537. [cit. 2018-11-08]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3153/3137>
- [14] Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů [online]. [cit. 2018-10-29]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-185>
- [15] Zákon č. 477/2001 Sb., o obalech a o změně některých zákonů [online]. [cit. 2018-10-29]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-477>
- [16] Rozhodnutí, č. j. 90010/ENV/13 6180/720/13. Ministerstvo životního prostředí. [online]. [cit-2018-10-29]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/autorizace_k_zajistovani/\\$FILE/OO-DP-Rozhodnuti_o_zmene_autorizace_2014-20140414.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/autorizace_k_zajistovani/$FILE/OO-DP-Rozhodnuti_o_zmene_autorizace_2014-20140414.pdf)
- [17] IKADA, Yoshito a Hideto TSUJI. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular rapid communications*. 2000, **21**(3), 117-132 [cit. 2019-02-07]. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3927(20000201)21:3<117::AID-MARC117>3.3.CO;2-O.
- [18] FOMIN, V. A. a V. V. GUZEEV. Biodegradable polymers, their present state and future prospects. *Progress In Rubber and Plastics Technology* [online]. 2001, **17**(3): 186-204, [cit. 2019-02-07]. Dostupné z: <http://www.polymerjournals.com/pdfdownload/843923.pdf>
- [19] PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2018, An analysis of European plastics production, demand and waste data*. 2018 [cit. 2019-02-15]. Dostupné z: https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf
- [20] BRIASSOULIS, D. a A. GIANNOULIS. Evaluation of the functionality of bio-based food packaging films. *Polymer Testing* [online]. 2018, **69**, 39-51 [cit. 2019-01-10]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.05.003. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0142941818304938>
- [21] VROMAN, Isabelle a Lan TIGHZERT. Biodegradable Polymers. *Materials* [online]. 2009, **2**(2), 307-344 [cit. 2019-02-01]. DOI: 10.3390/ma2020307. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1944/2/2/307/htm>

- [22] WANG, Zhenhua, Qiang WU, Bihang FAN, Xurong ZHENG, Jinzhu ZHANG, Wenhao LI a Li GUO. Effects of mulching biodegradable films under drip irrigation on soil hydrothermal conditions and cotton (*Gossypium hirsutum* L.) yield. *Agricultural Water Management* [online]. 2019, **213**, 477-485 [cit. 2019-01-31]. DOI: 10.1016/j.agwat.2018.10.036. ISSN 03783774. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0378377418316706>
- [23] SAINI, Rummi Devi. Biodegradable Polymers. *International Journal of Applied Chemistry* [online]. 2017, **13**(2), 179-196 [cit. 2019-02-01]. ISSN 0973-1792. Dostupné z: https://www.ripublication.com/ijac17/ijacv13n2_02.pdf
- [24] SHIVAM, Panchal. Recent Developments on biodegradable polymers and their future trends. *Journal of Science & Engineering* [online]. 2016 **4**(1), 17-26 [cit. 2019-02-09]. ISSN: 2322-0015. Dostupné z: <http://oaji.net/articles/2016/731-1462882726.pdf>
- [25] ŠERÁ, Jana. Studium biotické a abiotické degradace polyesterů s využitím molekulárně biologických metod. Zlín, 2018. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [26] AVÉROUS, Luc a Eric POLLET. Biodegradable Polymers. AVÉROUS, Luc a Eric POLLET, ed. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* [online]. London: Springer London, 2012, 2012-5-24, s. 13-39 [cit. 2018-11-26]. Green Energy and Technology. DOI: 10.1007/978-1-4471-4108-2_2. ISBN 978-1-4471-4101-3. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4471-4108-2_2
- [27] MARINHO, Vithória A.D., Camila A.B. PEREIRA, Maria B.C. VITORINO, Aline S. SILVA, Laura H. CARVALHO a Eduardo L. CANEDO. Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends. *Polymer Testing* [online]. 2017, **58**, 166-172 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.12.028. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0142941816312703>
- [28] PAN, Y., H. WANG a H. XIAO. Eco-friendly and cost-effective biodegradable films prepared via compounding polyester with thermoplastic starch. *Material Science and Engineering* [online]. 2016, 431-434 [cit. 2019-01-14]. DOI:

- 10.1201/b21118-92. ISBN 978-1-138-02936-1. Dostupné z: <http://www.crcnetbase.com/doi/10.1201/b21118-92>
- [29] KIJCHAVENGKUL, Thitisilp, Rafael AURAS, Maria RUBINO, Edgar ALVARADO, José Roberto CAMACHO MONTERO a Jorge Mario ROSALES. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2010, **95**(2), 99-107 [cit. 2019-02-12]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.048. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S014139100900411X>
- [30] ČSN EN 13432. Obaly – Požadavky na obaly využitelné ke kompostování a biodegradaci – Zkušební schéma a kritéria hodnocení pro konečné přijetí obalu. Český normalizační institut, 2001.
- [31] ZUMSTEIN, Michael Thomas, Arno SCHINTLMEISTER, Taylor Frederick NELSON, et al. Biodegradation of synthetic polymers in soils: Tracking carbon into CO₂ and microbial biomass. *Science Advances* [online]. 2018, **4**(7) [cit. 2019-01-30]. DOI: 10.1126/sciadv.aas9024. ISSN 2375-2548. Dostupné z: <http://advances.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/sciadv.aas9024>
- [32] CHANDRA, R. a R. Rustgi. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science* [online]. 1998, **23**(7), 1273-1335 [cit. 2019-02-10]. DOI: 10.1016/S0079-6700(97)00039-7. S0079-6700(97)00039-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670097000397>
- [33] KIJCHAVENGKUL, Thitisilp, Rafael AURAS, Maria RUBINO, Susan SELKE, Mathieu NGOUAJIO a R. Thomas FERNANDEZ. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2010, **95**(12), 2641-2647 [cit. 2019-02-08]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.018. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0141391010003125>
- [34] KIJCHAVENGKUL, Thitisilp, Rafael AURAS, Maria RUBINO, Mathieu NGOUAJIO a R. Thomas FERNANDEZ. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study. *Chemosphere* [online]. 2008, **71**(5), 942-953 [cit. 2019-02-09]. DOI:

- 10.1016/j.chemosphere.2007.10.074. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0045653507015287>
- [35] ČSN EN ISO 14855-1. Stanovení úplné aerobní biodegradability za řízených podmínek kompostování – Metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého – Část 1: Obecná metoda. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- [36] HORÁK, Petr. Mechanismy biodegradací kontaminantů a bioasanační techniky. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2006.
- [37] ARSLAN, Aysu, Soner ÇAKMAK, Alper CENGİZ a Menemşe GÜMÜŞDERELIOĞLU. Poly(butylene adipate-co-terephthalate) scaffolds: processing, structural characteristics and cellular responses. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* [online]. 2016, **27**(18), 1841-1859 [cit. 2018-11-01]. DOI: 10.1080/09205063.2016.1239945. ISSN 0920-5063. Dostupné z: <http://web.a.ebscohost.com.proxy.k.utb.cz/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=0&sid=fc55406e-6d0b-4d9f-8554-44aa0cc5f792%40sessionmgr4009>
- [38] NOBREGA, Marcelo M., Juliana B. OLIVATO, Carmen M. O. MÜLLER a Fabio YAMASHITA. Biodegradable starch-based films containing saturated fatty acids: Thermal, infrared and raman spectroscopic characterization. *Polímeros* [online]. 2012, **22**(5), 475-480 [cit. 2018-11-27]. Dostupné z: http://www.scielo.br/pdf/po/v22n5/aop_1017.pdf
- [39] GONZÁLEZ SELIGRA, Paula, Lídia ELOY MOURA, Lucia FAMÁ, Janice Izabel DRUZIAN a Silvia GOYANES. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. *Polymer International* [online]. 2016, **65**(8), 938-945 [cit. 2019-01-31]. DOI: 10.1002/pi.5127. ISSN 09598103. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pi.5127>
- [40] MUROI, Fumihito, Yuya TACHIBANA, Yukiko KOBAYASHI, Takanori SAKURAI a Ken-ichi KASUYA. Influences of poly(butylene adipate-co-terephthalate) on soil microbiota and plant growth. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2016, **129**, 338-346 [cit. 2018-11-06]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.018. ISSN

01413910. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0141391016301483>
- [41] STLOUKAL, Petr, Vincent VERNEY, Sophie COMMEREUC, Josef RYCHLY, Lyda MATISOVA-RYCHLÁ, Vladimír PIS a Marek KOUTNY. Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering. *Chemosphere* [online]. 2012, **88**(10), 1214-1219 [cit. 2019-02-12]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.072. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0045653512004407>
- [42] TOUCHALEAUME, François, Hélène ANGELLIER-COUSSY, Guy CÉSAR, Grégory RAFFARD, Nathalie GONTARD a Emmanuelle GASTALDI. How Performance and Fate of Biodegradable Mulch Films are Impacted by Field Ageing. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2018, **26**(6), 2588-2600 [cit. 2018-11-09]. DOI: 10.1007/s10924-017-1154-7. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <https://link-springer-com.proxy.k.utb.cz/article/10.1007%2Fs10924-017-1154-7>
- [43] KIJCHAVENGKUL, Thitisilp, Rafael AURAS, Maria RUBINO, Mathieu NGOUAJIO a R. Thomas FERNANDEZ. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. *Chemosphere* [online]. 2008, **71**(9), 1607-1616 [cit. 2019-02-08]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.01.037. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0045653508000933>
- [44] TOUCHALEAUME, François, Lluís MARTIN-CLOSAS, Hélène ANGELLIER-COUSSY, Anne CHEVILLARD, Guy CESAR, Nathalie GONTARD a Emmanuelle GASTALDI. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films. *Chemosphere* [online]. 2016, **144**, 433-439 [cit. 2018-11-01]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.006. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0045653515300941>
- [45] SUN, Tao, Geng LI, Tang-Yuan NING, Zhi-Meng ZHANG, Qing-Hua MI a Rattan LAL. Suitability of mulching with biodegradable film to moderate soil temperature and moisture and to increase photosynthesis and yield in pea-

- nut. Agricultural Water Management[online]. 2018, **208**, 214-223 [cit. 2019-01-11]. DOI: 10.1016/j.agwat.2018.06.027. ISSN 03783774. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378377418308643>
- [46] PRAMBAUER, M., C. WENDELER, J. WEITZENBÖCK a C. BURGSTALLER. Biodegradable geotextiles – An overview of existing and potential materials. Geotextiles and Geomembranes [online]. 2019, **47**(1), 48-59 [cit. 2019-01-30]. DOI: 10.1016/j.geotexmem.2018.09.006. ISSN 02661144. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0266114418300979>
- [47] DA SILVA, Normane Mirele Chaves, Paulo Romano Cruz CORREIA, Janice Izabel DRUZIAN, Farayde Matta FAKHOURI, Rosana Lopes Lima FIALHO a Elaine Christine Magalhães Cabral DE ALBUQUERQUE. PBAT/TPS Composite Films Reinforced with Starch Nanoparticles Produced by Ultrasound. International Journal of Polymer Science[online]. 2017, 1-10 [cit. 2019-01-17]. DOI: 10.1155/2017/4308261. ISSN 1687-9422. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/ijps/2017/4308261/>
- [48] WEI, Dafu, Hao WANG, Huining XIAO, Anna ZHENG a Yang YANG. Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate-co-terephthalate). Carbohydrate Polymers [online]. 2015, **123**, 275-282 [cit. 2019-01-17]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.058. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0144861715000892>
- [49] FORTELNÝ, Ivan. Řízení fázové struktury polymerních směsí: možnosti a problémy. Chemické listy. 2013, **107**(10), 791-797 [online]. [cit. 2018-11-07]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013_10_791-797.pdf
- [50] BRANDELERO, Renata P. Herrera, Maria Victória GROSSMANN a Fabio YAMASHITA. Films of starch and poly(butylene adipate co-terephthalate) added of soybean oil (SO) and Tween 80. Carbohydrate Polymers [online]. 2012, **90**(4), 1452-1460 [cit. 2018-11-07]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.07.015. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0144861712006716>

- [51] CASTILLO, Catalina, Aleksandra NESIC, Nestor URRA a Alvaro MALDONADO. Influence of thermoplasticized starch on physical-chemical properties of new biodegradable carriers intended for forest industry. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2019, **122**, 924-929 [cit. 2019-01-31]. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.026. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0141813018321949>
- [52] ROCHA, Daniel Belchior, Jéssika SOUZA DE CARVALHO, Sueli Aparecida DE OLIVEIRA a Derval DOS SANTOS ROSA. A new approach for flexible PBAT/PLA/CaCO₃ films into agriculture. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2018, **135**(35) [cit. 2019-01-08]. DOI: 10.1002/app.46660. ISSN 00218995. Dostupné z: <https://onlinelibrary-wiley-com.proxy.k.utb.cz/doi/full/10.1002/app.46660>
- [53] SERRANO-RUIZ, H., L. MARTÍN-CLOSAS a A.M. PELACHO. Application of an in vitro plant ecotoxicity test to unused biodegradable mulches. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2018, **158**, 102-110 [cit. 2019-01-30]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.016. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S014139101830329X>
- [54] OMELKOVÁ, Martina. Charakterizace materiálů na bázi směsí přírodních a syntetických polymerů. Diplomová práce, 2017. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [55] NUNES, Mário A. B. S., Edgar CASTRO-AGUIRRE, Rafael A. AURAS, Marcelo A. G. BARDI a Laura H. CARVALHO. Effect of Babassu Mesocarp Incorporation on the Biodegradation of a PBAT/TPS Blend. *Macromolecular Symposia* [online]. 2019, **383**(1) [cit. 2019-04-26]. DOI: 10.1002/masy.201800043. ISSN 10221360. Dostupné z: <https://onlinelibrary-wiley-com.proxy.k.utb.cz/doi/full/10.1002/masy.201800043>
- [56] NOVÁKOVÁ, Jarmila. Biodegradace polyesterů a kopolyesterů s biodegradabilními plnivými. Diplomová práce, 2013. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.

- [57] PIŠ, Vladimír. Biodegradace nových syntetických materiálů. Diplomová práce, 2011. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [58] FOLTÝNOVÁ, Kateřina. Studium biodegradace aromaticko-alifatického kopolyesteru v kompostu. Diplomová práce, 2010. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
BA	Butylentereftalát
BT	Butylenadipát
ČR	Česká republika
ČSN	Česká technická norma
D _c	Procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO ₂
EU	Evropská unie
FT UTB	Fakulta technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
PBAT	Polybutylen adipát tereftalát
PCL	Polykaprolakton
PE	Polyethylen
PET	Polyethylentereftalát
PHAs	Polyhydroxyalkanoáty
PHBV	Kopolymer polyhydroxybutyrátu a hydroxyvalerátu
PLA	Kyselina polyléčná
PP	Polypropylen
PPC	Polypropylen karbonát
TPS	Termoplastifikovaný škrob
UV	Ultrafialové záření

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Rozdělení biodegradabilních polymerů dle syntézního procesu. [26]</i>	19
<i>Obr. 2. Schéma biodegradace polymeru za aerobních podmínek. [9]</i>	23
<i>Obr. 3. Chemická struktura PBAT. [33, 38]</i>	28
<i>Obr. 4. Možné produkty enzymatické hydrolyzy. [25]</i>	31
<i>Obr. 5. Struktura škrobu. [32]</i>	34
<i>Obr. 6. Enzymatická hydrolyza škrobu. [32]</i>	36
<i>Obr. 7. Připravená testovací láhev.</i>	55
<i>Obr. 8. Kalibrační křivka – závislost odezvy detektoru pro CO₂ na obsahu CO₂ v kalibrační láhvi.</i>	58
<i>Obr. 9. Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ na čase – 1. série vzorků.</i>	67
<i>Obr. 10. Fotografie 1. série vzorků před (vlevo) a po biodegradaci – 49. den (vpravo), barveno Lugolovým roztokem. Zvětšeno 400x.</i>	68
<i>Obr. 11. Fotografie vzorku PBAT/TPSm (90/10) před (vlevo) a po biodegradaci – 49. den (vpravo), barveno safraninem.</i>	70
<i>Obr. 12. Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ na čase – 2. série vzorků.</i>	71
<i>Obr. 13. Fotografie 2. série vzorků před (vlevo) a po biodegradaci – 101. den (vpravo), barveno Lugolovým roztokem. Zvětšeno 400x.</i>	72
<i>Obr. 14. Fotografie vzorku PBAT/TPSg (60/40) před (vlevo) a po biodegradaci – 101. den (vpravo), barveno safraninem.</i>	73
<i>Obr. 15. Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ na čase – 3. série vzorků.</i>	75
<i>Obr. 16. Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ na čase – srovnání biodegradace vzorků PBAT/TPSg (70/30) a PBAT/TPSm (70/30).</i>	76
<i>Obr. 17. Fotografie 3. série vzorků v časech inkubace 0; 6; 15; 21 a 48 dní, barveno Lugolovým roztokem. Zvětšeno 400x.</i>	77
<i>Obr. 18. Fotografie vzorku PBAT/Š (70/30) – vlevo a PBAT/TPSm (70/30)N – vpravo, před biodegradací, barveno Lugolovým roztokem. Zvětšeno 400x.</i>	78
<i>Obr. 19. Fotografie vzorku PBAT/TPSm (70/30)N v časech inkubace 0; 6; 15; 21 a 48 dní. Barveno safraninem, zvětšeno 400x.</i>	79

<i>Obr. 20. Graf závislosti mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ na čase – srovnání biodegradace PBAT.</i>	<i>80</i>
<i>Obr. 21. SEM snímek vzorku PBAT, zvětšeno 1000x.</i>	<i>82</i>
<i>Obr. 22. SEM snímky vzorku PBAT po 9 (A, C, E) a 21 dnech biodegradace (B, D, F). Zvětšeno 1000x (A, B), 3000x (C, D) a 5000x (E, F).</i>	<i>83</i>
<i>Obr. 23. SEM snímky vzorku PBAT/Š (70/30) před (A, D, G) a po biodegradaci - 9 (B, E, H) a 12 dní (C, F, I). Zvětšeno 1000x (A, B, C), 3000x (D, E, F) a 5000x (G, H, I).</i>	<i>84</i>
<i>Obr. 24. SEM snímky vzorku PBAT/TPSg (70/30)N před (A, D, G) a po biodegradaci - 9 (B, E, H) a 21 dní (C, F, I). Zvětšeno 1000x (A, B, C), 3000x (D, E, F) a 5000x (G, H, I).</i>	<i>85</i>
<i>Obr. 25. SEM snímky vzorku PBAT/TPSm (70/30)N před (A, D, G) a po biodegradaci - 9 (B, E, H) a 21 dní (C, F, I). Zvětšeno 1000x (A, B, C), 3000x (D, E, F) a 5000x (G, H, I).</i>	<i>86</i>
<i>Obr. 26. SEM snímky vzorku PBAT/TPSg (70/30)N (A) a PBAT/TPSm (70/30)N (B), po 21 dnech biodegradace. Zvětšeno 10 000x.</i>	<i>87</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Označení a popis vzorků.</i>	<i>50</i>
<i>Tab. 2. Objemy zásobních roztoků potřebné pro přípravu 100 ml minerálního média.</i>	<i>54</i>
<i>Tab. 3. Objemy roztoku $KHCO_3$ potřebné pro přípravu kalibračních standardů o dané koncentraci CO_2.</i>	<i>57</i>
<i>Tab. 4. Výsledky elementární analýzy.</i>	<i>65</i>
<i>Tab. 5. Výsledné hodnoty D_c pro jednotlivé vzorky.</i>	<i>88</i>

SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha I Biodegradace 1. série vzorků – naměřené a vypočítané hodnoty
- Příloha II Biodegradace 2. série vzorků – naměřené a vypočítané hodnoty
- Příloha III Biodegradace 3. série vzorků – naměřené a vypočítané hodnoty

Přílohy jsou uvedené na CD vloženém v diplomové práci.