

Diplomová práce

Biodegradace PLA biokompozitů obsahující biouhel

Studijní program:

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

Autor práce:

Bc. Tereza Hujerová

Vedoucí práce:

Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Liberec 2024



Zadání diplomové práce

Biodegradace PLA biokompozitů obsahující biouhel

Jméno a příjmení:

Bc. Tereza Hujerová

Osobní číslo:

S21000258

Studijní program:

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

Zadávací katedra:

Katedra strojírenské technologie

Akademický rok:

2022/2023

Zásady pro vypracování:

1. Rešerše problematiky biodegradace, kompostovatelnosti PLA a PLA biokompozitů.
2. Rozbor problematiky aplikovatelnosti biouhlu jako přísady do PLA.
3. Návrh experimentálního měření biodegradace PLA biokompozitů obsahující biouhel.
4. Výroba PLA biokompozitů a realizace experimentálního měření.
5. Vyhodnocení vlivu biouhlu na biodegradaci PLA.
6. Závěr.

Rozsah grafických prací: tabulky, grafy
Rozsah pracovní zprávy: cca 50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: čeština

Seznam odborné literatury:

- [1] HIELLINI, E.; SOLARO, R. (ed.). *Biodegradable polymers and plastics*. Springer Science & Business Media, 2012
- [2] THAKUR, V.K.; M.K.; KESSELER, M.R. *Handbook of Composites from Renewable Materials, Structure and Chemistry*; John Wiley & Sons, 2016; Vol. 1; ISBN 1-119-22423-3.
- [3] EBNESAJJAD, Sina (ed.). *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. William Andrew, 2012.
- [4] SMITH, R. *Biodegradable polymers for industrial applications*. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 1-85573-934-8.
- [5] GRIFFIN, G. J. L. *Chemistry and technology of biodegradable polymers*. London: Chapman & Hall, 1994.
- [6] KAPOOR, R, T. ; SHAH, M.P. *BioChar: Applications for Bioremediation of Contaminated Systems*. B.m.: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2022. ISBN 3-11-073400-1.
- [7] OK, Y. S; UCHIMIYA, S.M. (ed). *Biochar: Production, characterization, and applications*. B.m.: CRC press, 2015. ISBN 1-4822-4230-3.
- [8] SINGH, J.S.; SINGH, CH. *Biochar applications in agriculture and environment management*. B.m.: Springer, 2020. ISBN 3-030-40997-X.
- [9] SINGH, B; CAMPS-ARBESTAIN, M. (ed). *Biochar: a guide to analytical methods*. B.m.: Csiro Publishing, 2017. ISBN 1-4863-0510-5.

Vedoucí práce: Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce: 30. listopadu 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 30. května 2024

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
garant studijního programu

V Liberci dne 30. listopadu 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědoma toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

Biodegradace PLA biokompozitů obsahující biouhel

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá vlivem částicového plniva přidaného do biopolymerní matrice na biodegradaci biopolymerního materiálu. Práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. Teoretická část je zaměřena na popis průběhu biodegradace a vlivy ovlivňující její průběh, včetně biodegradability plastů. Dále popisuje biopolymerní matrici PLA a přidané částicové plnivo biouhel, které byly použity pro experimentální měření v druhé části práce. Biouhel byl vyráběn při dvou různých výrobních teplotách a pro přípravu biopolymerního kompozitu byly použity různé koncentrace biouhlu. Čistý biopolymer PLA i biokompozit PLA s biouhlem byly vystaveny řízené biodegradaci v prostředí termofilního kompostu. Výsledky biodegradace byly hodnoceny pomocí respirometru a dále pomocí termických analýz DSC a TGA.

Klíčová slova: biopolymery, kyselina polymléčná, biouhel, částicové plnivo, biodegradace, termofilní kompost, respirometr, termická analýza

Biodegradation of PLA biocomposites containing Biochar

Annotation

This diploma thesis deals with the effect of particulate filler added into the biopolymer matrix on the biodegradation of biopolymer material. The thesis is divided into theoretical and experimental part. Theoretical part is focused on the description of process of biodegradation and factors affecting its process, including the biodegradable plastic materials. It also contains a description of biopolymer matrix PLA and added particular filler biochar, which were used for experimental measurements in the second part of the thesis. Biochar was produced at two different production temperatures and different concentrations of biochar were used to prepare the biopolymer composite. Both pure biopolymer PLA and biocomposite PLA filled with biochar were subjected to controlled biodegradation in a thermophilic compost environment. The results of biodegradation were evaluated using a respirometer and also DSC and TGA thermal analyses were done.

Key words: biopolymers, polylactic acid, biochar, particulate filler, biodegradation, thermophilic compost environment, respirometer, thermal analysis

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
1 Úvod.....	11
2 Teoretická část.....	12
2.1 Biodegradace polymerů a biopolymerů.....	12
2.1.1 Faktory ovlivňující proces biodegradace.....	13
2.1.2 Biodegradovatelné plasty	15
2.1.3 Průběh biodegradace.....	16
2.2 Kyselina polymléčná PLA.....	19
2.2.1 Výroba a struktura PLA.....	19
2.2.2 Vlastnosti PLA	21
2.2.3 Využití PLA.....	23
2.3 Biouhel jako částicové plnivo	25
2.3.1 Výroba biouhlu.....	25
2.3.2 Vlastnosti biouhlu.....	25
2.3.3 Struktura biouhlu	27
2.3.4 Použití biouhlu.....	29
2.3.5 Použití biouhlu při výrobě kompozitů	30
3 Experimentální část.....	32
3.1 Příprava vzorků	32
3.1.1 Výroba biouhlu.....	32
3.1.2 Použité materiály	37
3.1.3 Výroba vzorků	38
3.2 Měření biodegradace	39
3.2.1 Použité zařízení.....	39
3.2.2 Příprava a průběh experimentu.....	41

3.2.3	Experiment pro hodnocení počáteční fáze biodegradace	43
3.2.4	DSC analýza	44
3.2.5	TG analýza.....	48
4	Vyhodnocení výsledků a diskuze	52
4.1	DSC	52
4.2	TGA	55
4.3	Hodnocení degradace	58
5	Závěr.....	61
	Použitá literatura:.....	62

Seznam použitých zkratk a symbolů

E	modul pružnosti	[GPa]
T _{5%}	teplota při úbytku hmotnosti o 5%	[°C]
T _{50%}	teplota při úbytku hmotnosti o 50%	[°C]
T _g	teplota skelného přechodu	[°C]
T _m	teplota tání	[°C]
x	podíl přísad ve vzorku	[-]
X	krystalinita	[%]
ΔH	změna entalpie	[J/g]
ΔH _{cc}	změna entalpie sekundární krystalizace	[J/g]
ΔH _{celk}	změna celkové entalpie	[J/g]
ΔH _m	změna měrné entalpie tání	[J/g]
ΔH _{m100}	měrná entalpie ideálně krystalického polymeru	[J/g]
ΔH _{pc}	změna entalpie sekundární krystalizace před roztavením	[J/g]
ε	poměrné prodloužení	[%]
ρ	hustota	[g/cm ³]
σ	pevnost v tahu	[MPa]
BET analýza	Brunauer–Emmett–Tellerova analýza	
C	uhlík	
Ca	vápník	
CH ₃		
CH ₄	metan	
CO ₂	oxid uhličitý	
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
DTG	derivační termogravimetrie	
FS	fakulta strojní	
H	vodík	
HDPE	vysokohustotní polyetylen	
Hg	rtuť	
H ₂ O	voda	
Li-S	lithium–sírové	

K	draslík
KSP	katedra strojírenské technologie
LLDPE	lineární nízkohustotní polyetylen
Mg	hořčík
N	dusík
Na	sodík
O	kyslík
OH	hydroxyl
P	fosfor
PBS	polybutylensukcinát
PCL	polykaprolakton
PE	polyetylen
PET	polyethylentereftalát
pH	potential of hydrogen
PHA	polyhydroxyalkanoát
PHB	polyhydroxybutyrát
PDLA	kyselina poly D mléčná
PDLLA	kyselina poly DL mléčná
PLA	kyselina polymléčná (polylactic acid)
PLLA	kyselina poly L mléčná
POE	polyethersulfon
PP	polypropylen
ppm	parts per million
PS	polystyren
S	síra
SEM	skenovací elektronový mikroskop
TGA	termogravimetrická analýza
TUL	Technická univerzita v Liberci

1 Úvod

V posledních letech se plasty staly jedním z nejvíce rozšířených materiálů. Jsou součástí každodenního života populace, ale i vhodným konstrukčním materiálem v mnoha průmyslových odvětvích. Úspěch jim přináší především kombinace jejich výhodných vlastností, jako jsou nízká hmotnost, nenáročná zpracovatelnost, poměrně dobré mechanické vlastnosti, a především nízká cena výrobků. Problémem obrovského rozvoje a výroby plastů je jejich dopad na životní prostředí. Doba použitelnosti výrobků ze syntetických plastů je na rozdíl od jiných materiálů velmi nízká. Naopak materiál sám o sobě není biologicky rozložitelný a hromadí se na skládkách a v oceánech. Recyklace a další zpracování již použitých plastů zatím tvoří pouze malé procento celkové produkce plastových výrobků. Dalším neméně závažným problémem je množství celosvětových zdrojů fosilních surovin, ze kterých se většina plastů vyrábí. Proto je snahou dnešní doby vytvořit alespoň částečně rozložitelné biopolymery a zároveň snížit spotřebu všudypřítomné ropy.

Některé biopolymery mohou být za určitých podmínek v přírodě zcela rozložitelné. Rychlost degradace mimo jiné ovlivňuje množství a typ obsažené biosložky. Cílem je vytvořit materiál tak, aby splňoval požadované mechanické vlastnosti vzhledem k jeho využití a zároveň aby nedocházelo k jeho degradaci ještě během životnosti výrobku. Jednou z možností, jak vytvořit nový materiál je přidání různých plniv, která upraví vlastnosti čistého polymeru a v některých případech mohou i výrazně snížit jeho cenu.

Cílem této diplomové práce je porovnat schopnost biodegradace čistého polymeru PLA a polymeru PLA s přidáním částicového plniva biouhlu o dvou různých koncentracích a dvou různých teplotách výroby. Schopnost biodegradace byla testována v prostředí termofilního kompostu.

2 Teoretická část

Pod pojmem biopolymer nebo bioplast může být označováno mnoho různorodých materiálů. Předpona „bio“ má značit vztah materiálu k přírodě. Tyto materiály mohou být čistě přírodního původu (vyrobené z celulózy, škrobu atd.), ale může se jednat i o materiály vyrobené částečně z fosilních paliv. Pojem biopolymer nebo bioplast ovšem nezaručuje, že bude materiál v přírodě rozložitelný, tedy schopen biodegradace. [1]

Pojem biodegradace označuje proces, kdy dochází k rozkladu polymeru pomocí mikroorganismů. Průběh biodegradace ovlivňují vlastnosti polymeru, typ mikroorganismu a podmínky prostředí kompostování (pH, teplota, vlhkost, přítomnost živin). [2]

Vzhledem ke globálnímu znečištění planety nachází plasty se schopností biodegradace stále větší uplatnění. Využívají se v oblastech lékařství, potravinářství, zemědělství nebo pro výrobu netkaných textilií. V lékařství se vyrábí například kostní šrouby nebo nanočástice pro kontrolované uvolňování léčiv. V potravinářství je jejich význam ještě viditelnější. Nahrazují se běžné plasty pro výrobu jednorázových výrobků jako jsou tácky, kelímky, přístroje. Další oblastí jsou obalové materiály. V zemědělství to jsou kompostovací pytle nebo mulčovací folie. Limitujícím faktorem pro větší rozvoj bioplastů je především jejich cena, která je zatím stále vyšší než u běžných plastů. [2]

Nejznámějším zástupcem bioplastů je bezesporu PLA (kyselina polylactonová). [2] Existuje však mnoho dalších typů bioplastů. Patří mezi ně různé biodegradabilní škrobové směsi, PHA (polyhydroxyalkanoát), PHB (polyhydroxybutyrát), bio-polyetylentereftalát (PET) a mnoho dalších. [2], [3]

2.1 Biodegradace polymerů a biopolymerů

Biologická degradace obecně znamená biologické odbourávání organických látek. Je to proces, při kterém dochází k rozkladu materiálu pomocí působení organismů a dalších biologických činitelů. [4] Za mikroorganismy a biologické činitele považujeme bakterie, houby, řasy, různé plísně, ale také hlodavce a hmyz. [5] Tyto organismy jsou schopny zpracovat organické sloučeniny jako zdroj uhlíku a energie pro svůj růst. Biodegradace se týká nejenom přírodních látek, ale i těch vytvořených lidskou činností. Schopnost mikroorganismů degradovat uhlovodíky je známa od roku 1895. Postupně bylo dokázáno, že umí rozložit prakticky všechny složky surové ropy a mnoho dalších uhlovodíků. [4] Problémem stále

zůstává doba, za kterou jsou mikroorganismy schopny tyto látky rozložit. U běžně používaných plastů to může trvat i několik stovek let. [6] Za biologicky rozložitelné polymery jsou považovány materiály, u kterých dojde k významné změně chemické struktury v krátkém čase. Biologická rozložitelnost je v některých případech chybně považována za synonymum kompostovatelnosti. Ve skutečnosti je kompostování pouze jednou z možností biodegradace. [5] Aby mohl být polymer považován za kompostovatelný, musí být kompatibilní s kompostovacím procesem a k jeho biodegradaci musí docházet za podmínek kompostování. Samotný proces biodegradace tedy nezávisí pouze na typu materiálu a jeho biodegradovatelnosti, ale i na dalších faktorech kterými jsou typ mikroorganismů a podmínky prostředí. [2] Vzhledem k zaměření diplomové práce bude v následujících kapitolách popisována především biodegradace PLA.

2.1.1 Faktory ovlivňující proces biodegradace

Hlavním faktorem ovlivňujícím proces biodegradace je schopnost rozložitelnosti materiálu. Obecně lze říct, že schopnost degradace nejvíce závisí na chemickém složení materiálu. V případě PLA dochází k degradaci z chemického hlediska hydrolytickým štěpením řetězců polymeru. [5] K tomuto štěpení může docházet na konci nebo uprostřed řetězce. Při štěpení na konci řetězce vznikají oligomery nebo monomery. [7] Tyto kratší jednotky jsou dostatečně malé na to, aby prošli buněčnými stěnami mikroorganismů a mohly být použity pro jejich biochemické procesy. [5] Naopak při štěpení uprostřed řetězce dochází zejména k redukci molekulové hmotnosti polymeru a pro jejich vstřebání buňkami je nutný další degradační krok. Vyšší molekulová hmotnost polymeru způsobuje horší schopnost degradace. [7] Z tohoto důvodu záleží na struktuře a zastoupení hlavních a postranních řetězců, zesíťování makromolekul a dále zastoupení a rozložení aromatických a alifatických řetězců. [2], [5] Schopnost degradace ovlivňuje i povrch polymeru, který určuje, jestli bude mikroorganismus schopný k povrchu přilnout. [7]

V některých případech rozklad materiálu podporují aditiva přidaná do polymeru. Patří mezi ně především změkčovadla, barviva, maziva a přísady přírodního charakteru. [8] Jednou z možností urychlení degradace je přidávání aditiva ve formě prooxidantů, které způsobí rozpad polymeru na menší fragmenty. [2] Další možností zlepšení biodegradace je podpoření přilnutí mikroorganismů k povrchu materiálu přidáním látek s hydrofilními skupinami nebo oxidačními reakcemi. [7]

Rychlost biodegradace dále ovlivňuje pohyblivost polymerních řetězců a krystalinita polymerů. Pohyblivostí se myslí schopnost řetězce dočasně unikat ze začleněného krystalu na určitou vzdálenost. V krystalických částech polymeru je schopnost pohybu oproti amorfním částem značně omezená. [2] Amorfní oblasti jsou mnohem náchylnější k hydrolyze, naopak v krystalických oblastech hydrolyza probíhá mnohem pomaleji a jsou odolnější vůči degradaci. Biologickou rozložitelnost ovlivňují i další faktory jako je teplota skelného přechodu T_g a teplota tání T_m . [5]

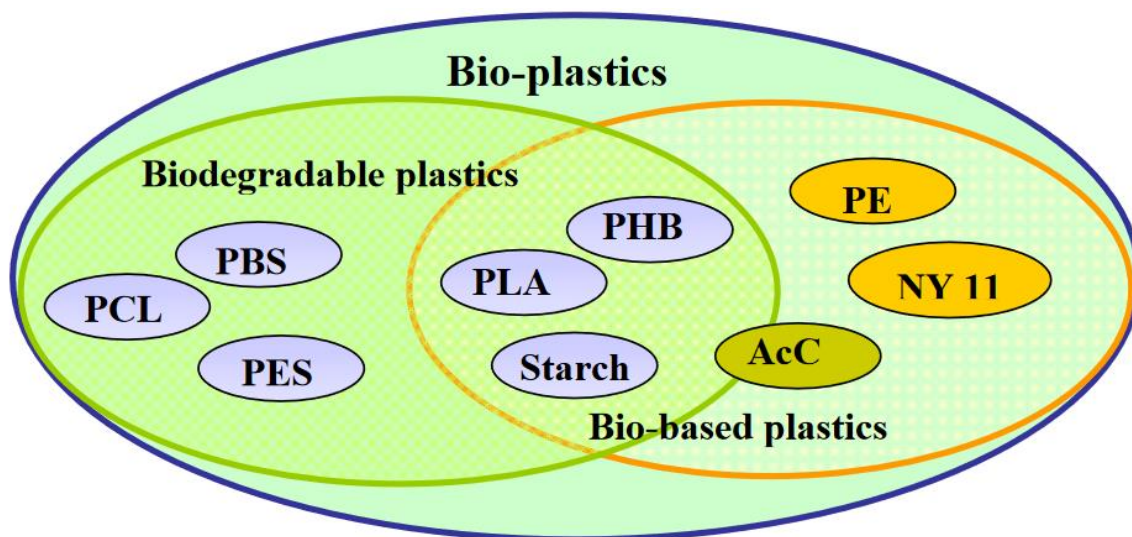
Důležitým faktem je, že biologická rozložitelnost materiálu sama o sobě nezajistí biodegradaci. Není-li okolní prostředí příznivé pro biodegradaci, materiál se v krátké době nedokáže rozložit ani za přítomnosti enzymů, které mají urychlit rozpad chemické vazby. Z tohoto důvodu je nutné specifikovat konkrétní prostředí, ve kterém může biodegradace proběhnout. [5] Sledovanými podmínkami jsou především pH prostředí, teplota, vlhkost a přítomnost živin. [2] Pro maximální urychlení procesu biodegradace je nutné dosáhnout optimálních hodnot všech ovlivňujících podmínek. Obecně platí, že rychlost biodegradace roste s teplotou. Optimálním rozmezím hodnot pH je 6,5 až 8,5. V případě kompostování, tj. biodegradace v půdním prostředí, je důležitý také typ půdy a obsah její organické hmoty, které ovlivňují schopnost absorpce a adsorpce organických sloučenin. Tyto procesy mohou snížit dostupnost znečišťujících látek pro mikroorganismy a tím zpomalit degradaci. Změna porozity a propustnosti půd může ovlivnit schopnost propouštět plyny jako je kyslík a oxid uhličitý, které mají vliv na rychlost rozkladu. [9]

Proces a rychlost degradace ovlivňují i samotné mikroorganismy. Jejich metabolická kapacita hraje při degradaci organických sloučenin zásadní roli. Každý mikroorganismus má své specifické enzymy a metabolické cesty, díky kterým dokáže degradovat jen určité látky. To znamená, že na procesu biodegradace se podílí mikrobiální společenství. Účinnost biodegradace zcela závisí na přítomnosti a aktivitě enzymů. Kvalita degradace může být ovlivněna i bojem mikroorganismů o omezené zdroje kyslíku nebo interakcemi mezi mikroorganismy. Může totiž docházet například k predátorství mezi jednotlivými druhy mikroorganismů. [9]

2.1.2 Biodegradovatelné plasty

Biodegradovatelné plasty se dělí na dvě základní skupiny – vyráběné z fosilních surovin jako je ropa a vyráběné z obnovitelných zdrojů nebo biomasy. Toto rozdělení je vidět na obrázku 2.1, ten zároveň ukazuje, že ne všechny plasty vyrobené z obnovitelných zdrojů jsou zároveň i biodegradovatelné. Mezi ropné biodegradovatelné plasty patří například polybutylensukcinát (PBS), polykaprolakton (PCL) nebo polyethersulfon (POE). Zástupci z kategorie obnovitelných zdrojů jsou například kyselina polymléčná (PLA), polyhydroxybutyrát (PHB) nebo termoplastický škrob. [10]

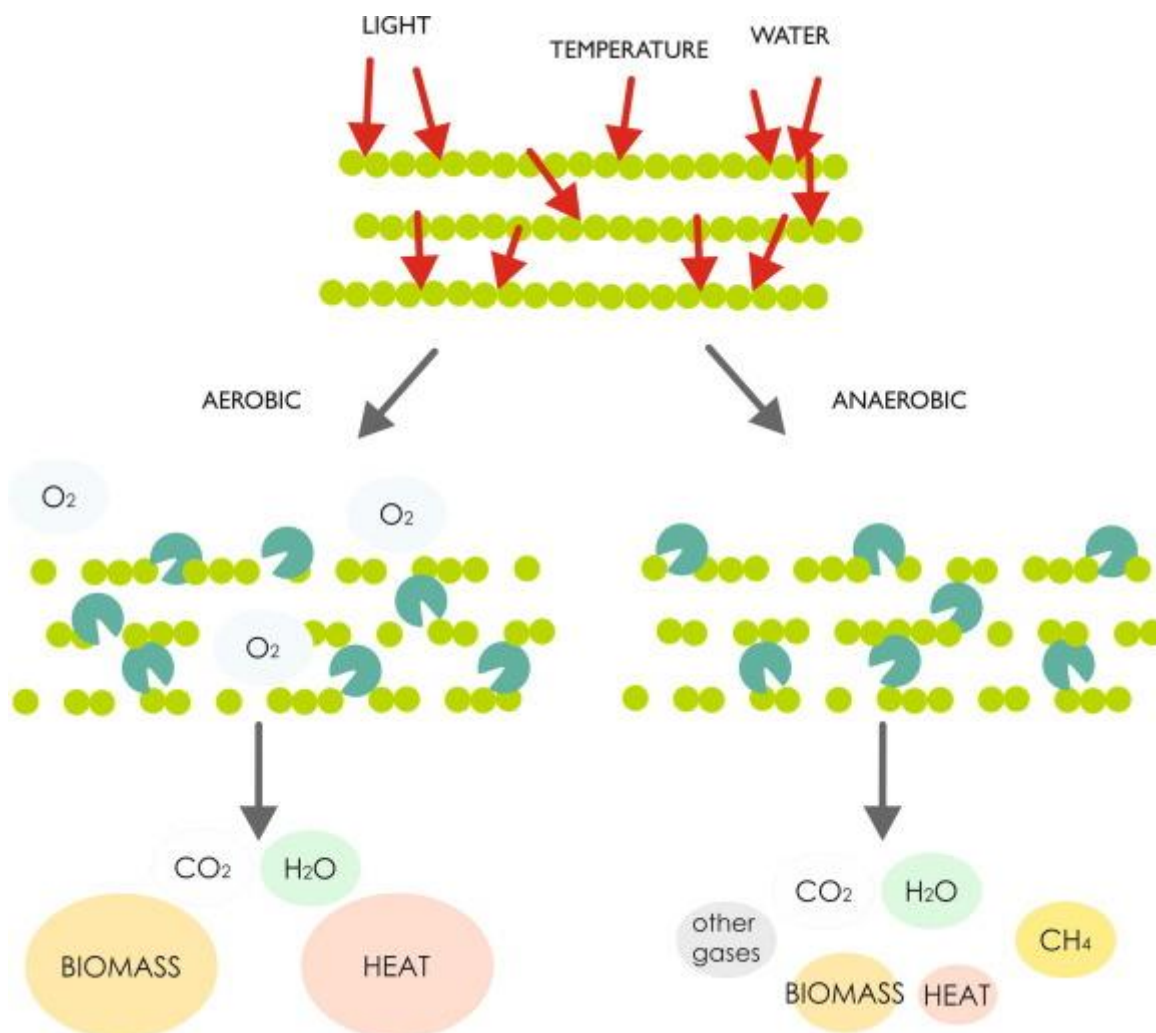
Biologicky rozložitelné plasty nabízejí mnoho výhod, jako je potenciální zvýšená úrodnost půdy, nižší akumulace objemných ropných plastových materiálů v přírodě a celkové snížení nákladů na nakládání s těmito odpady. [10]



Obr. 2.1 - Rozdělení bioplastů [10]

2.1.3 Průběh biodegradace

Proces degradace může být aerobní nebo anaerobní, rozdíl je (jak ukazuje obrázek 2.2) v přístupu kyslíku a finálních produktech. [11]



Obr. 2.2 - Schéma aerobní a anaerobní biodegradace [11]

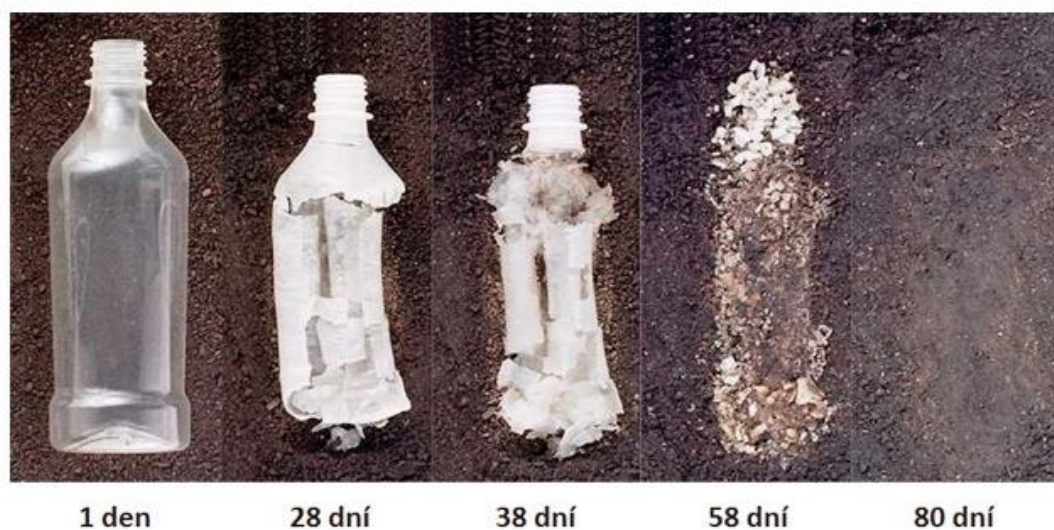
Pod pojmem aerobní biodegradace se často označuje kompostování, ale obecně se jedná o biodegradaci probíhající za přítomnosti kyslíku a kompostování je pouze jednou z více možností. Studie často hovoří o průmyslovém kompostování, protože podmínky domácího a průmyslového kompostování jsou velmi odlišné. [5] V prostředí s vysokým obsahem kyslíku (ne méně než 6%) mikroorganismy využívají polymer jako zdroj uhlíku a energie. Jako hlavní vedlejší produkt produkují oxid uhličitý a vodu. Průmyslové kompostování se provádí v teplém (60-70°C) a vlhkém (cca 60%) prostředí za kontrolovaných podmínek při pH~8,5. [11]

Anaerobní biodegradace obvykle znamená vyluhování v bezkyslíkatých podmínkách v mezofilních (teplota 37°C) nebo termofilních (55°C) bioplynových stanicích. V nepřítomnosti kyslíku se organická hmota přeměňuje na plynný methan, oxid uhličitý, vodu, sirovodík, amoniak a vodík, což má za následek sled metabolických interakcí různých skupin mikroorganismů. [11] Většinou se jedná o mikroorganismy, které se podílejí na biodegradaci vysoce chlorovaných sloučenin. Mezi anaerobní bakterie patří například rody Desulfomonile, Clostridium nebo Desulfitobacterum. [4]

Během aerobní degradace se energie uložená v organické hmotě uvolňuje ve formě tepla a vyžaduje neustálé otáčení biomasy, aby se část tepla uvolnila pro zdravou mikrobiální komunitu. Naopak při anaerobní degradaci se energie uložená v organické hmotě uvolňuje především ve formě methanu a díky nedostatku kyslíku v procesu vzniká méně tepla a mikrobiální biomasy.

Aerobní biodegradace začíná sekvenčním mechanismem jednoduchou chemickou hydrolyzou probíhající v přítomnosti vody se zvýšenou teplotou, aby se dosáhlo snížení molekulové hmotnosti polymeru. V případě PLA (která bude zkoumána v dalších částech této práce) následuje biotická degradace, při které mikroorganismy využívají oligomery kyseliny mléčné jako zdroj energie a produkují oxid uhličitý, vodu a biomasu. [5] Mezi aerobní bakterie patří například rody Pseudomonas, Acinetobacter, Rhodococcus a další. Plísně a kvasinky se na biodegradaci podílejí méně. Mezi nejznámější zástupce patří například rody Candida, Trichoderma, Penicillium a další. [4]

V. Bátorí a kolegové ve své studii [11] ukázali, že v podmínkách domácího kompostování dochází během 11 měsíců k velmi pomalé biodegradaci PLA. Naopak v podmínkách průmyslového kompostování při 50-60°C byl polymer PLA degradován mikroorganismy v kompostu už po 45-60 dnech. [5] Průběh degradace PLA je vidět na obrázku 2.3.



Obr. 2.3 - Průběh biodegradace PLA speciálním způsobem kompostování při zvýšené teplotě a vlhkosti prostředí [8]

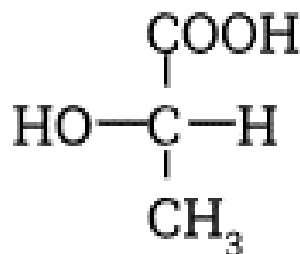
Jeffrey J. Kolstad, Erwin T.H. Vink a kolegové [12] provedli testy zrychleného skládkování amorfního a semikrystalického PLA za optimálních anaerobních podmínek. Experiment byl prováděn po dobu 170 dnů při teplotě 35°C. Vzorke semikrystalického polylaktidu neprodukovaly statisticky významné množství bioplynu, zatímco amorfni PLA vytvářela malé množství metanu při 35°C, ale žádné při běžné okolní teplotě (20°C). Na základě těchto testů výše zmínění vědci odhadli, že za běžných podmínek skládkování by k biodegradaci PLA došlo v časovém horizontu 100 let. Dále dospěli k závěru, že jakákoli degradace semikrystalické PLA by vyžadovala krok chemické hydrolýzy před biologickým rozkladem podobně jako u aerobního kompostování.

2.2 Kyselina polymléčná PLA

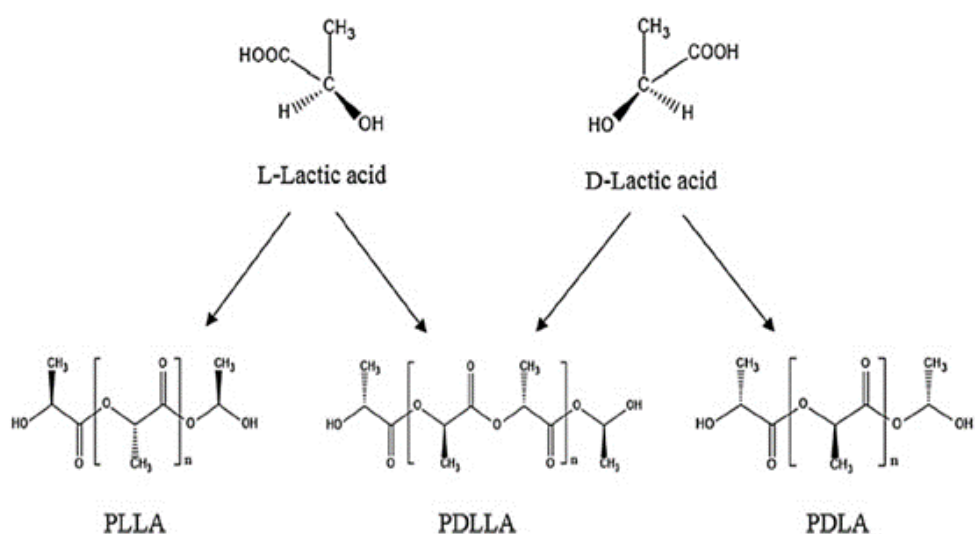
Kyselina polymléčná nebo také polyaktid (PLA) je biologicky odbouratelný a bioaktivní polyester vyrobený ze stavebních bloků kyseliny mléčné. Poprvé byla objevena v roce 1932 Wallacem Carothersem, když zahříval kyselinu mléčnou ve vakuu, aby odstranil kondenzovanou vodu. Nejdříve se vyráběla pouze PLA s nízkou hustotou a až později použitím laktidu jako suroviny a procesem polymerace byla vyvinuta PLA s vysokou hustotou. Časné aplikace vysokohustotní PLA byly většinou omezeny pouze v biomedicínské oblasti díky její schopnosti se bezpečně biologicky absorbovat. V posledních desetiletích s rostoucím zájmem o ekologii dochází k širokému využití PLA i pro spotřební zboží – například na obalové materiály. [13]

2.2.1 Výroba a struktura PLA

Při výrobě PLA je výchozí surovinou cukr nebo škrob, který je v prvotní fázi fermentován na izomery kyseliny mléčné, které se následně chemicky polymerují na makromolekuly. Vzorec molekuly kyseliny mléčné je zobrazen na obrázku 2.4. [3] Každá jednotka kyseliny mléčné obsahuje přesně tři molekuly uhlíku, tři molekuly kyslíku a šest molekul vodíku. [14] Vlastní polymerací vzniknou dva zrcadlové typy (izomery) PLLA a PDLA – viz obrázek 2.5. [3]



Obr. 2.4 - Vzorec makromolekuly PLA [15]



Obr. 2.5: Strukturální jednotka PLLA (vlevo dole), PDLLA (uprostřed dole) a PDLA (vpravo dole) [5]

Izomery PLLA a PDLA mají stejný chemický vzorec a liší se pouze rozdílným uspořádáním molekul CH₃ a OH v prostoru. Označení L (levotočivé) a D (pravotočivé) označuje směr, ve kterém polarizují světlo. Kombinací těchto dvou izomerů vzniká racemická směs PDLLA (poly DL-lactic acid). Jednotlivé izomery mají kromě struktury i odlišné chemické a fyzikální vlastnosti. [14]

PLLA i PDLA lze vyrobit kondenzační reakcí buď z čisté směsi kyseliny L-mléčné nebo kyseliny D-mléčné za vzniku dlouhých polymerních řetězců. Oba izomery jsou přirozeně krystalické a uspořádané do pravidelných struktur. PDLLA vzniká polymerací kyseliny L-mléčné a kyseliny D-mléčné. Používají se různé poměry obou izomerů PLLA a PDLA, pomocí kterých lze upravit stupeň krystalinity konečného polymeru. Obecně lze však říct, že PDLLA obsahuje méně krystalické a více amorfni fáze než PLLA a PDLA. [14]

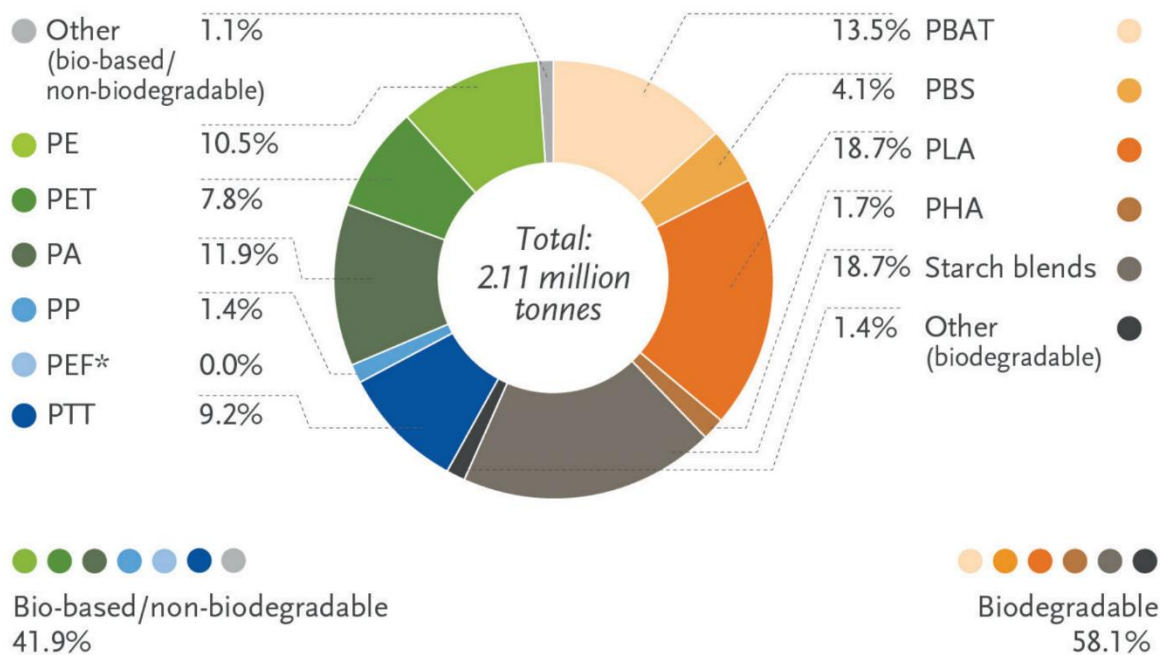
Konečná krystalinita a délka řetězců polymerů značně ovlivňuje schopnost a rychlost biodegradace [2]. Molekuly v amorfni oblasti jsou volně zabaleny a jsou náchylnější k degradaci. Krystalická část je mnohem odolnější než amorfni oblast. Rychlost degradace PLA tedy klesá s rostoucí krystalinitou polymeru. [10]

Při kombinaci 1:1 se výsledná PDLLA stává amorfni materiálem s teplotou skelného přechodu 50°C–60°C. Nedostatek krystalické struktury způsobuje, že je PDLLA chemicky reaktivnější a náchylnější k biologickému rozkladu.

2.2.2 Vlastnosti PLA

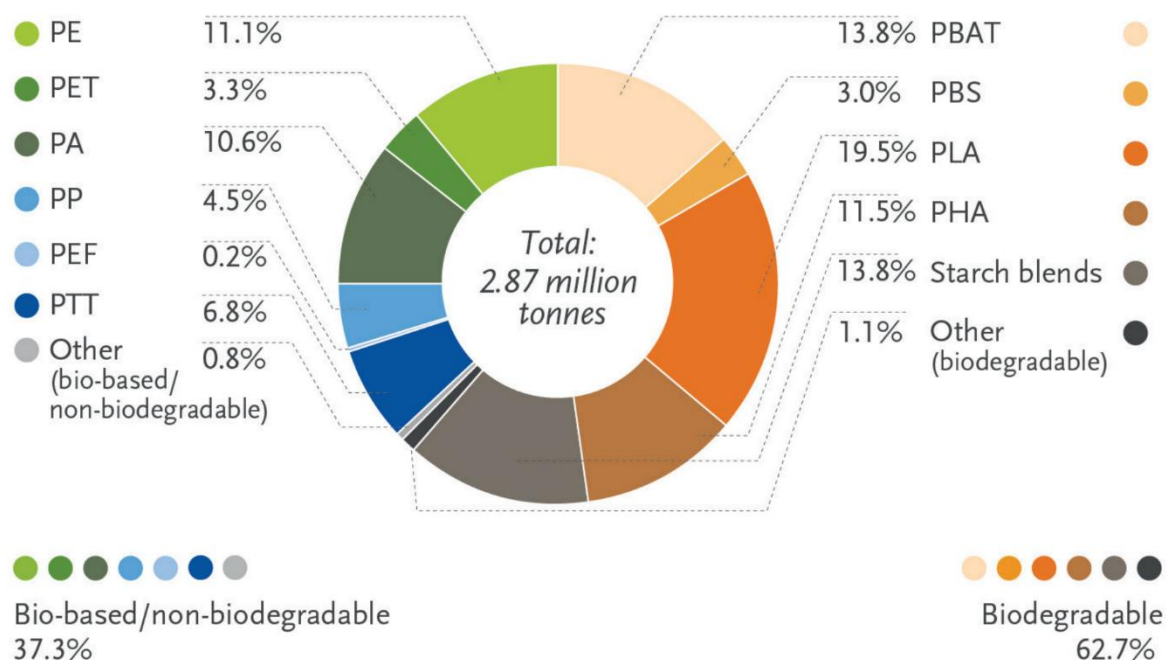
Kyselina polymléčná v amorfním stavu je čirý a průhledný termoplastický polyester s podobnými vlastnostmi jako polypropylen (PP), polyetylen (PE) nebo polystyren (PS). Teplota tání T_m PLA se pohybuje v rozmezí 150-160°C. Výrobky z PLA lze tedy bez problémů vyrábět na již existujících strojích původně navržených a používaných pro plasty vyráběné z ropy. To je jedním z důvodů, proč není použití PLA finančně nákladné a výroba je relativně ekonomicky efektivní. [16] Dalším důvodem je i samotná nákupní cena PLA, která se pohybuje v průměru 3 EUR/kg. [17] Pro porovnání průměrná cena PP je 1,54 EUR/kg, u HDPE je 1,43 EUR/kg, a pro PS je cena 2,02 EUR/kg. [18] I díky tomu má PLA největší objem výroby ze všech bioplastů. [19] V roce 2020 dosáhla celosvětová výrobní kapacita hodnoty 950 tisíc tun/rok [3]. Poměr produkce jednotlivých typů bioplastů v roce 2020 je uveden na obrázku 2.6. Pro porovnání je přiložen i předpokládaný objem a poměr produkce v roce 2025 (obrázek 2.7).

Global production capacities of bioplastics 2020 (by material type)



Obr. 2.6 - Celosvětová produkce bioplastů v roce 2020 [19]

Global production capacities of bioplastics 2025 (by material type)



Obr. 2.7 - Předpoklad celosvětové produkce bioplastů v roce 2025 [19]

Nevýhodou PLA je její relativně nízká teplota skleného přechodu T_g , která se pohybuje v rozmezí cca 45-60°C. PLA tedy není vhodná pro výrobky, kde je požadována vyšší teplotní odolnost. Dokonce i rozpálení letním sluncem může způsobit změknutí a deformaci dílů. [16]

Předností PLA jsou její mechanické vlastnosti srovnatelné s běžnými syntetickými polymery. Jedná se o tuhý, pevný, ale křehký materiál s nízkou houževnatostí.

Při určování chemických a fyzikálních vlastností jednotlivých izomerů kyseliny polymlečné PLLA, PDLA a PDLLA hraje zásadní roli jejich molekulová hmotnost. Uvedená teplota skelného přechodu T_g platí pro polymerní řetězce s molekulovou hmotností do 30 000 g/mol. Použití krátkých polymerních řetězců má za následek snižování této teploty. [14]

Všechny vlastnosti se mohou značně lišit v závislosti na výrobních metodách. Hlavními faktory těchto rozdílů jsou především rychlost krystalizace z taveniny a molekulová hmotnost polymerních řetězců. [14]

Krystalizace, stupeň krystalinity a tepelné vlastnosti PLA závisí na molekulové hmotnosti polymeru, podmínkách polymerace, tepelné historii, čistotě materiálu a dalších faktorech. Jak již bylo řečeno, PLLA a PDLA jsou krystalické polymery, naopak PDLLA je relativně náhodný kopolymer kyseliny L- a D-mléčné a je kvůli své nepravidelné struktuře zcela amorfní. Krystaly PPLA představují několik různých strukturních konformací, které se mohou vyvinout za různých podmínek zpracování. Vznik jednotlivých krystalických forem je dán podmínkami krystalizace, především pak teplotou. [20]

Čisté PLLA a PDLA mají obdobné vlastnosti, to znamená teplotu skelného přechodu T_g mezi 50 a 70°C, teplotu tání T_m mezi 170 a 200°C a krystalinitu kolem 35%. [20] Některé vybrané vlastnosti PLA, PLLA a PDLLA jsou shrnuty v tabulce 2.1.

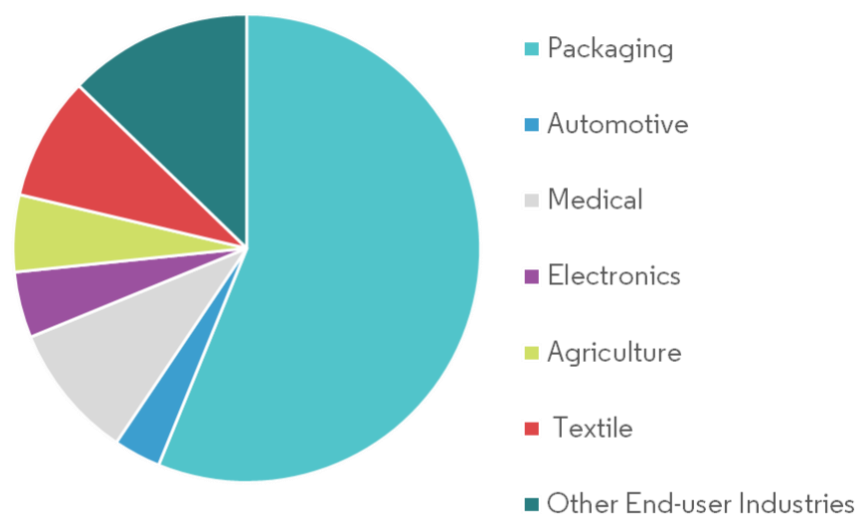
Tab. 2.1 - Vybrané vlastnosti PLA, PLLA a PDLLA [21], [22]

		PLA	PLLA	PDLLA
Hustota ρ	[g/cm ³]	1,21–1,25	1,24–1,30	1,25–1,27
Pevnost v tahu σ	[MPa]	21–60	15,5–150	27,6–50
Modul pružnosti E	[GPa]	0,35–3,5	2,7–4,14	1–3,45
Poměrné prodloužení ϵ	%	2,5–6	3–10	2–10
Teplota tání T_g	°C	150–162	170–200	–
Teplota skelného přechodu T_m	°C	45–60	55–65	50–60

2.2.3 Využití PLA

Kyselinu polymléčnou (PLA) lze využít v široké škále oblastí. V porovnání s ostatními bioplasty zaujímá téměř 20% celkové celosvětové produkce bioplastů (viz obr. 2.6 a 2.7). Hlavním odvětvím využití kyseliny polymléčné je obalový průmysl, který v roce 2021 zaujímal cca 68% trhu produkce PLA. [23]. Vzhledem ke své zdravotní nezávadnosti a dobré propustnosti plynů a kyslíku je PLA hojně využívána v oblasti balení potravin. Používá se k výrobě kelímků, misek na potraviny, jednorázových příborů nebo folií na balení potravin. [24]

Bio-poly-lactic Acid (PLA) Market, Volume Share, By End-user Industry, 2018



Obr. 2.8 - Celosvětová produkce PLA v různých odvětvích [23]

Výrobky z PLA lze nalézt i v mnoha dalších odvětvích – v automobilovém průmyslu, v zemědělství na různé textilie a fólie, na výrobu elektroniky a mnoho dalšího. Zastoupení jednotlivých oblastí na světovém trhu je uvedeno v grafu na obrázku 2.8. Speciální kategorií je oblast medicíny a farmacie. Využívá se pro výrobu jednorázových infuzních sad, chirurgických nití nebo jako obalový prostředek pro uvolňování léčiva. Všechny tyto výrobky využívají biologickou odbouratelnost PLA a v těle se časem rozloží. [24]



Obr. 2.9 - Příklady výrobků z PLA [25]

2.3 Biouhel jako částicové plnivo

Nahrazení části matrice částicovými plnivými nemělo původně za cíl zlepšit vlastnosti polymerů, ale snížit spotřebu polymeru a tím i jeho cenu v období ropné krize v 70. letech 20. století. V dnešní době už je použití částicových plniv motivováno i výrobou nových materiálů s požadovanými vlastnostmi. [26]

Trendem dnešní doby v mnoha průmyslových oblastech je používání přírodních materiálů umožňujících rychlou biologickou rozložitelnost a tím snížení dopadu na přírodu. Používají se nejenom přírodní matrice, ale i přírodní plniva. Jedním z důležitých faktorů je stále ekonomická dostupnost přírodních materiálů a také snaha používat dále nevyužitelný odpad. Takovýmto materiálem je například biouhel.

2.3.1 Výroba biouhlu

Přírodní biouhel používají lidé již více než dva tisíce let. V přírodě vzniká při lesních požárech, když zbytky rostlin a živočichů doutnají ve vrstvách téměř bez přístupu kyslíku. Průmyslová výroba biouhlu funguje na podobném principu v peci, která umožňuje přesnou kontrolu jeho vnitřní atmosféry a teploty. Tomuto procesu se říká pyrolýza. [27]

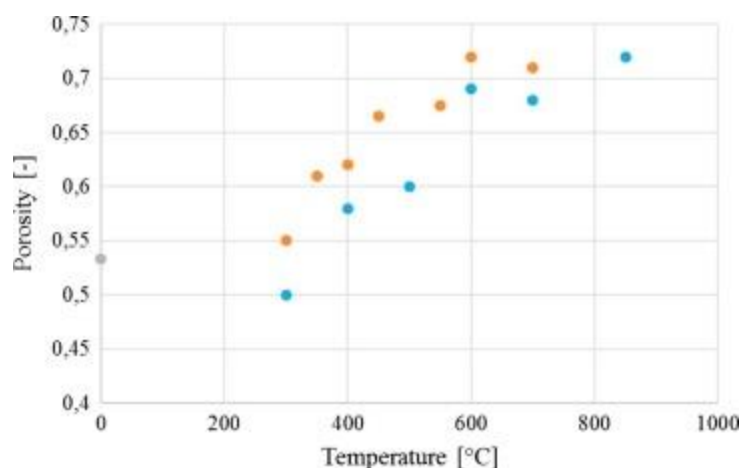
Pyrolýza je termický proces, při kterém se působí na surovinu vyšší teplotou, než je jeho chemická stabilita. Na rozdíl od spalování dochází k rozkladu látek působením tepla bez přístupu kyslíku. V praxi lze tento proces rozdělit do třech kategorií dle využívaných teplot na nízkoteplotní (<500°C), středněteplotní (500-800°C) a vysokoteplotní (>800°C). [28], [29] Termickým rozkladem vstupního materiálu vznikají čtyři hlavní produkty – karbonizační pevný zbytek (např. biouhel), pyrolýzní plyn, organický kapalný produkt (pyrolýzní olej) a pyrolýzní voda (z obsažené vlhkosti). Pyrolýzu lze dále rozdělit na rychlou a pomalou. Rychlá pyrolýza se používá pro maximální produkci plynné a kapalné fáze, které poskytují tepelný užitek. Naopak pro maximalizaci produkce pevného zbytku, kterým je například biouhel je využívána pomalá pyrolýza neboli karbonizace. [30], [31] Na základě zvyšujících se požadavků na výtěžnost, účinnost a kvalitu biouhlu jsou neustále vyvíjeny a inovovány nové technologie přípravy biouhlu. [32]

2.3.2 Vlastnosti biouhlu

Biouhel je biomasa rostlinného i živočišného původu bohatá na uhlík. Základní složkou je chemicky odolný uhlík, který už nepodléhá dalšímu rozkladu ani oxidaci. Jedná se o pórovitý materiál s velkým vnitřním povrchem. [27], [33] Konkrétní vlastnosti biouhlu závisí na použité

vstupní surovině a podmínkách procesu výroby. Jako vstupní surovina může být použito mnoho organických odpadů, jako jsou například zemědělské odpady nebo pevný komunální odpad. Během procesu čištění odpadních vod vzniká kal, který se musí zlikvidovat nebo jinak využít. Kal je ve světě produkován ve velkém množství, například pouze v Číně dosáhla produkce v roce 2013 přes 6 milionů tun. Protože se jedná o surovinu bohatou na uhlík, je výroba biouhlu jednou z možností jeho dalšího využití. [34] Biomasa se většinou skládá ze tří organických sloučenin celulózy, hemicelulózy a ligninu. Ty se při tepelném zpracování chovají odlišně, a proto složení biomasy přímo ovlivňuje výtěžnost a vlastnosti finálního produktu. [31] Výběr vhodných podmínek pro výrobu materiálu s požadovanými vlastnostmi ale ovlivňuje mnoho dalších faktorů a jejich vzájemná závislost. Na základě mnoha experimentů, které shrnuli Kathrin Weber a Peter Quicker [31], lze konstatovat, že nejzásadnější vliv na výsledné vlastnosti má teplota. K největším změnám dochází v úzkém teplotním rozsahu 200–400°C. Obecně platí, že biouhel produkován při vysoké teplotě má vyšší vnitřní povrch a obsah uhlíku hlavně kvůli zvětšení objemu mikropórů způsobeného odstraněním těkavých organických sloučenin. Množství získaného biouhlu ale s rostoucí teplotou klesá, proto je nutné zvolit optimální strategii pro volbu výrobních podmínek. [34]

Pórovitost biouhlu se během procesu karbonizace mění v důsledku unikajících těkavých plynů a tím se mění i celkový povrch biomasy. [31] Obrázek 2.10 ukazuje pórovitost biouhlu vyrobeného z dřevních surovin jako funkci výrobní teploty. Šedá značka na obrázku při teplotě 0°C je průměrná pórovitost 24 různých druhů pyrolýzou neupraveného dřeva. Pórovitost se liší v závislosti na druhu dřeva a pohybuje se zhruba mezi 50 a 55%. Každá z barev modrých a oranžových značek odpovídá jednomu druhu testovaného dřeva. Zvyšující se teploty pyrolýzy vedou k vyšší poréznosti konečného produktu. [31]



Obr. 2.10 - Závislost porozity biouhlu z dřevních surovin na teplotě [31]

Velká plocha povrchu je spojena s řadou dalších vlastností biouhlu, a proto je předpokladem pro řadu aplikací biouhlu. Plocha povrchu je obvykle stanovena pomocí BET-analýzy, během které je vzorek vystaven definované plynné atmosféře a je měřeno množství plynu, které je absorbováno.

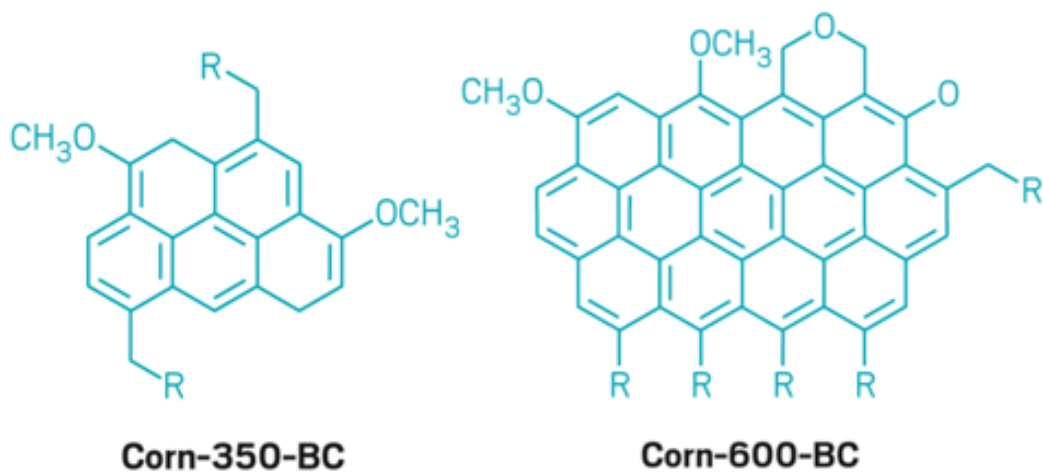
2.3.3 Struktura biouhlu

Biouhel je materiál bohatý na uhlík. Skládá se hlavně z aromatických uhlovodíků a grafitových struktur uhlíku, které jsou obecně tvořeny z více než 60% prvkem C a zbytek zastupují prvky H, O, N a S. Silná adsorbční a antioxidační kapacita biouhlu je způsobena přítomností aromatických a alifatických řetězců. [32] Elementární zastoupení jednotlivých prvků v biouhlu se liší dle použité vstupní suroviny, podmínek při jeho výrobě a jejich kombinaci. V tabulce 2.2 jsou vypsány některé z testovaných biouhlů včetně rozdílů v měření jednotlivých autorů experimentů. Zpravidla platí, že obsah uhlíku je u biouhlu vyrobeného z dřevin vyšší než z ostatních surovin. Obsah dusíku je u všech typů biouhlů nižší než 3 hmotnostní %. Obsah vodíku je většinou mírně vyšší než v případě N, kyslík dosahuje maximálního obsahu 52,37 hmot. % a obsah síry je menší než 1 hmot. %. Zbývající frakcí je popel, který obsahuje Na, Mg, K, Ca a další minerální prvky. [35]

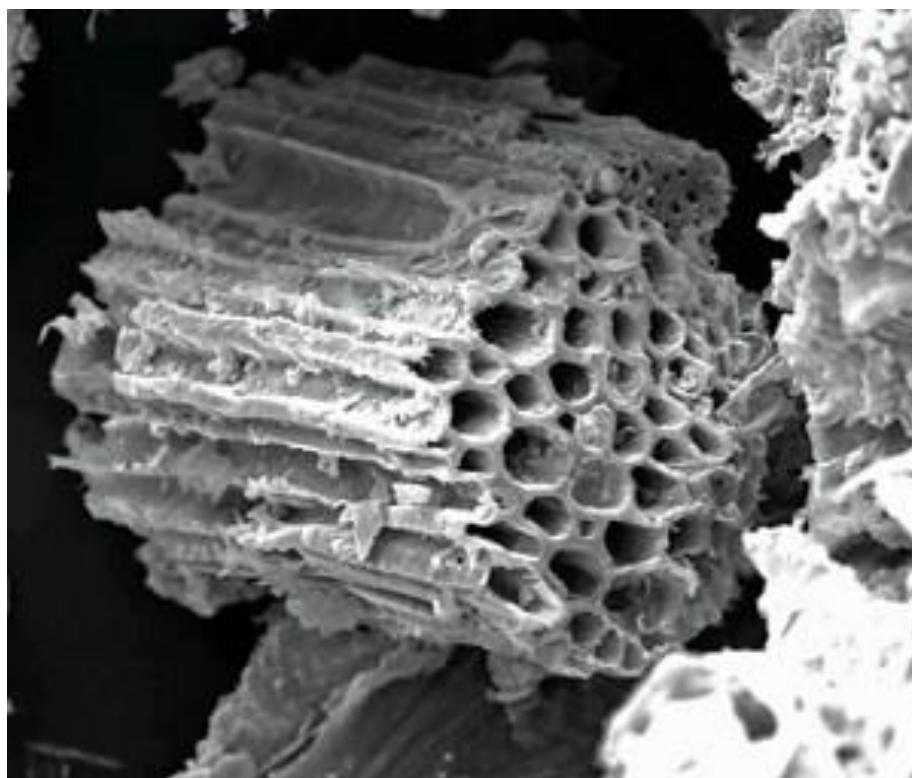
Tab. 2.2 - Chemické složení různých typů biouhlu [35]

Biouhel	C hm.%	N hm.%	H hm.%	O hm.%	S hm. %
Biouhel z rýžové slámy	51,3	2,62	2,62	45,0	0,36
	46,9	2,08	1,34	12,3	0,075
	72,1	1,55	5,03	21,3	-
Biouhel z kukuřičné slámy	63,5	0,71	3,77	21,62	0,44
	55,6	1,2	5,1	38,0	-
Biouhel z bambusu	62,61	0,75	0,02	16,91	0,75
	63,19	0,56	4,86	30,04	-
Biouhel ze dřeva	70,65	0,2	3,37	21,3	-
	81,13	0,69	2,36	13,15	-
Biouhel z organického odpadu	41,38	2,92	1,71	52,37	0,41

Jednotlivé prvky vytváří aromatické uhlovodíky, které se dále spojují do zesíťovaných grafitových struktur. Na obrázku 2.11 je zobrazena struktura biouhlu vyrobeného z kukuřice při 350 a 600°C. Obrázek 2.12 je snímek z elektronového mikroskopu vyobrazující strukturu kukuřičného biouhlu při 350°C. [36]



Obr. 2.11 - Struktura kukuřičného biouhlu vyrobeného při 350°C (vlevo) a 600°C (vpravo) [36]



Obr. 2.12 - Snímek SEM kukuřičného biouhlu vyrobeného při 350°C [36]

2.3.4 Použití biouhlu

Biouhel je díky svým specifickým vlastnostem a cenové dostupnosti široce využíván v oblastech s důrazem na životní prostředí jako je sanace půdy, sekvestrace uhlíku, úprava vody a čištění odpadních vod. Ve srovnání s aktivním uhlím, běžně používaným při čištění odpadních vod, vykazuje biouhel vyšší adsorbční kapacitu při vysokých počátečních koncentracích celkové chemické spotřeby kyslíku. [34] Základní složkou biouhlu je chemicky stabilní uhlík, který nepodléhá dalšímu rozkladu ani oxidaci. Uložení biouhlu do půdy pozitivně ovlivňuje její přirozenou úrodnost i strukturu. [33] Využívá se ke zlepšení fyzikálních vlastností zejména v půdách se špatnou půdní strukturou. [37] Uhlík v půdě váže živiny a další důležité látky, podporuje rozvoj půdních mikroorganismů a disponuje schopností zadržovat vodu. Jedná se o tradiční univerzální prostředek pro zlepšování kvality půdy v rozvojových zemích Afriky a Asie, kde nahrazuje minerální průmyslová hnojiva. Biouhel lze do půdy aplikovat přímo anebo jako součást předem připraveného kompostu. Kompostováním získá biouhel organické živiny, které dále poskytuje rostlinám. Kromě živin dokáže biouhel navázat i půdní mikroorganismy a houby, které půdě poskytují přirozenou úrodnost bez nutnosti hnojení. [33]

Díky své vysoké výhřevnosti hraje biouhel velkou roli i v oblasti energetiky a paliv, palivových článků a kondenzátorů. [32] Biouhel se používá také jako elektroda pro různá elektrochemická zařízení včetně lithium-iontových baterií a Li-S baterií, superkondenzátorů a mikrobiálních palivových článků. Díky svému velkému měrnému povrchu, poréznosti, účinné elektrické a tepelné vodivosti, vysoké stabilitě, nízkým ekonomickým nákladům a dostupnosti je aktivovaný biouhel mnohem udržitelnější než běžně používané elektrody. [37]

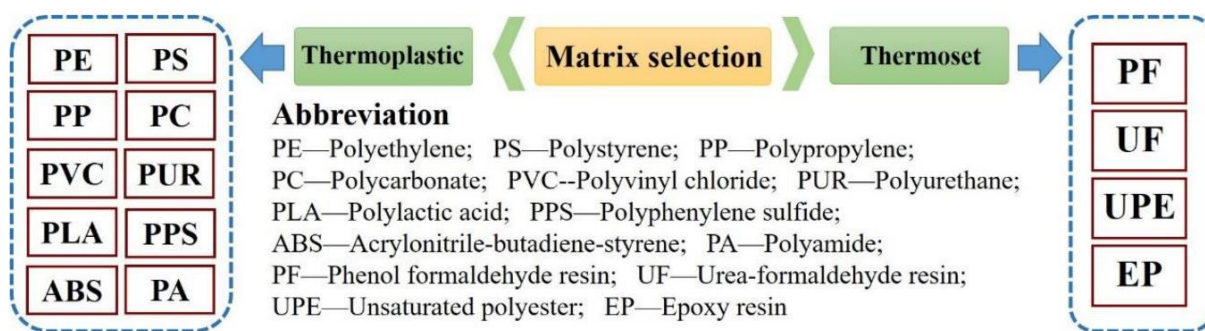
Jednou z dalších možností využití biouhlu je jeho použití při výrobě biokompozitů. Díky svým jedinečným vlastnostem přitahuje v poslední době biouhel širokou pozornost. Hlavním přínosem je jeho šetrnost k životnímu prostředí a nízké výrobní náklady biokompozitů na bázi biouhlu. Tyto biokompozity mají celosvětově dobré vyhlídky díky pozitivnímu sociálnímu, environmentálnímu i ekonomickému dopadu. [32]

Vzhledem ke svému velkému vnitřnímu povrchu a schopnosti vyvazovat toxiny a zlepšovat trávení, lze biouhel použít jako doplněk krmiv pro zvířata. Možných využití biouhlu je celá řada, lze jej použít i ve stavebnictví nebo v textilním průmyslu. Veškeré možnosti jeho použití se díky velmi proměnlivým a specifickým vlastnostem odvíjejí od použitého typu biomasy a výrobního procesu. [33]

2.3.5 Použití biouhlu při výrobě kompozitů

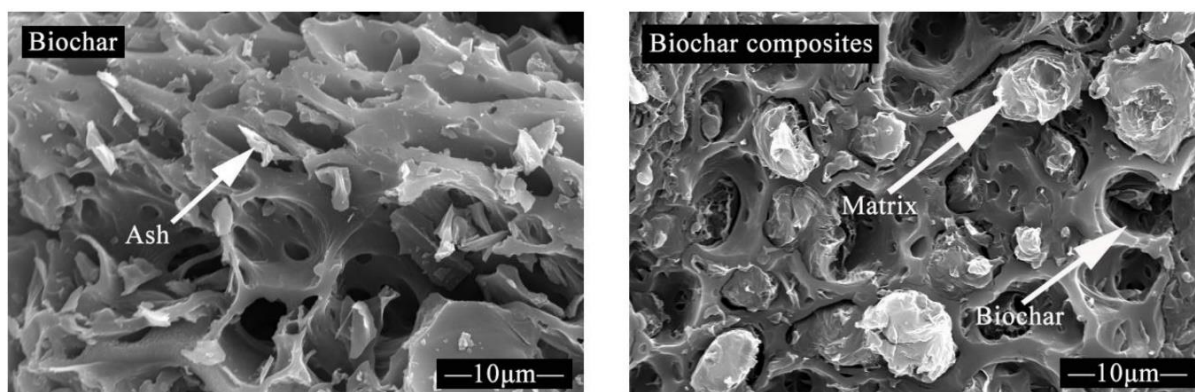
Samostatnou kapitolou je využití biouhlu pro výrobu kompozitních materiálů. Jak již bylo řečeno, biouhel disponuje specifickými vlastnosti, které přináší nové možnosti při výrobě kompozitů s přírodními plnivými. Při použití běžných přírodních vláken, která při vysokých teplotách (přes 200°C) snadno degradují, nastává omezení ve výrobní teplotě. Tento problém dokáže vyřešit použití biouhlu, který disponuje dobrou tepelnou stabilitou. Biouhel by mohl být používán ve formě pórovitého částicového plniva. Podobně jako u kompozitů z přírodních vláken, případně talku, lze i pro biouhelné kompozity použít standardní výrobní procesy jako je extruze, vstřikování a lisování za tepla. Mimo vynikajících tepelných vlastností disponují kompozity z biouhlu i velmi dobrými mechanickými vlastnostmi. [32] Po vysokoteplotní karbonizaci má biouhel vysokou tvrdost a vynikající elektrickou vodivost. Většina vědců ignorovala elektrické vlastnosti biouhlu a jeho možné použití pro stínění elektromagnetického rušení bylo zkoumáno jen zřídka. [38] S. Li, A. Huang a kolegové ve své studii [38] ovšem uvádějí, že kompozit LLDPE obsahující 60 hm% bambusového biouhlu vykazoval elektrickou vodivost 5,3 S/m a při obsahu 80 hm% biouhlu měl vodivost 107,6 S/m, což je jedna z nejvyšších hodnot naměřených mezi kompozity vyrobenými zpracováním taveniny.

Kromě plniv hraje významnou roli v biokompozitním systému výběr matrice, která může mimo jiné chránit povrch plniva před otěrem. Některé polymery, které lze použít pro biouhelné kompozity jsou znázorněny na obrázku 2.13. Termoplastických polymerů je celá řada, naopak prokazatelně použitelných termosetů je jen několik z důvodu jejich tvářitelnosti a tekutosti. [32]



Obr. 2.13 - Přehled použitelných polymerů pro výrobu biouhelných kompozitů [32]

Mezifázové charakteristiky, zejména pak mezifázová struktura, hrají důležitou roli ve vlastnostech kompozitů, které jsou významně ovlivněny vlastnostmi biouhlu. Aby bylo možné charakterizovat mezifázové rozhraní biouhelných kompozitů, byla mikrostruktura prozkoumána pomocí elektronového mikroskopu (SEM). Biouhel má porézní strukturu, a to je hlavní důvod jedinečnosti celé kompozitní struktury biouhlu. Při vysokých výrobních teplotách se tavenina termoplastických polymerů tlakem stroje vtlačila do pórů biouhlu a poté se po ochlazení vytvořila speciální struktura. Tato struktura je znázorněna na obrázku 2.14. [32]



Obr. 2.14 - Mikrostruktura biouhlu a biouhelného kompozitu (SEM) [32]

Tato speciální struktura dokáže účinně přenášet napětí, což je důkazem velmi dobrých mechanických vlastností biouhelných kompozitů. [32]

3 Experimentální část

V praktické části této diplomové práce se zabývám vlivem přísad na biodegradaci PLA v prostředí termofilního kompostu. Testovaným materiálem byl biopolymer PLA plněný biouhly vyrobenými při rozdílných technologických podmínkách. Zkouška byla prováděna dle normy *ISO 14855-1*. Současně byl při shodných podmínkách prováděn druhý experiment pro posouzení materiálových změn v úvodní fázi degradace. Cílem experimentální části bylo vyhodnotit vliv obsahu biouhlu a jeho výrobní teploty na průběh biodegradace.

3.1 Příprava vzorků

3.1.1 Výroba biouhlu

Pro potřeby experimentu byl vyroben biouhel na bázi ořechových skořápek. Důvodů pro výběr biouhlu jako plniva bylo několik. Vzhledem ke svým hydrofobním vlastnostem a zvýšené absorpci vody [33] potřebné pro hydrolyzu, by mohlo dojít k urychlení degradace PLA. V případě kompostování může navíc obohatit a zkvalitnit půdu [33], [37]. Nabízí se tedy možnost aplikace materiálu pro výrobu mulčovacích fólií.

Ořechové skořápky byly zvoleny opět z více důvodů. Jedním z nich je jejich vysoce porézní struktura. Zároveň nemají ořechové skořápky v surovém stavu mnoho využití. Jedná se o tvrdý materiál s vysokým poločasem rozkladu, který se špatně kompostuje [33]. Ořešák, latinsky *Juglans*, produkuje ve svých listech a kořenech chemickou látku juglon. Tato látka je pro mnoho jiných rostlin vysoce toxická. Juglon se přirozeně vyskytuje i v dalších částech stromu, zejména v pupenech a jádře ořechů. [39] Nelze tedy vyloučit, že může být tato látka obsažena i v ořechových skořápkách. Z tohoto důvodu není vhodné skořápky kompostovat.

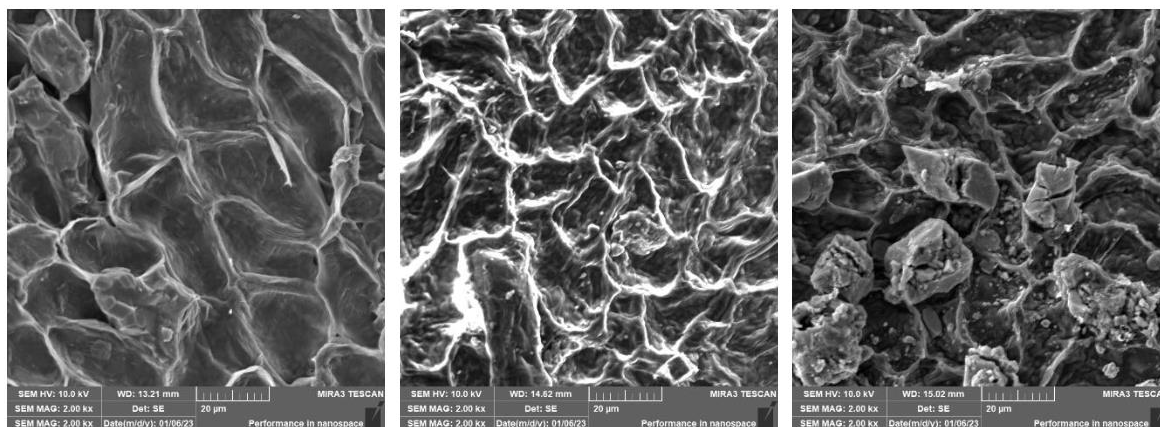


Obr. 3.1 - Ořechové skořápky před pyrolýzou (vlevo), po pyrolýze 400°C (uprostřed), po pyrolýze 700°C (vpravo)

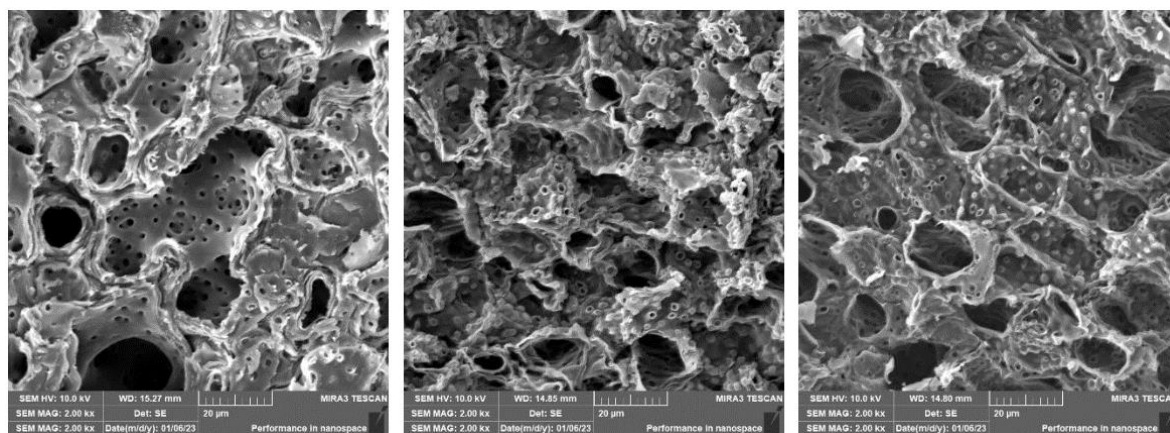
Biouhel byl vyroben pyrolýzou s kontinuálním odsáváním plynů ve vakuové peci. Princip pyrolýzy je popsán v kapitole 2.3.1. Konečné vlastnosti biouhlu značně závisí na zvolených podmínkách výrobního procesu biouhlu. Pro účely experimentu byl biouhel vyráběn při teplotě

400°C (nizkoteplotní pyrolýza) a 700°C (středněteplotní pyrolýza). Různé výrobní teploty mají za následek rozdílné hodnoty měrného povrchu biouhlu. Obecně platí, že s rostoucí teplotou se zvyšuje i měrný povrch. Ohřev na požadovanou teplotu probíhal rychlostí 10°C/min, po dosažení limitní teploty následovala výdrž na této teplotě po dobu 90 minut a poté pozvolné ochlazování. Stav ořechových skořápek před a po pyrolýze je vidět na obrázku 3.1.

Struktura vyrobeného biouhlu byla zkoumána pomocí elektronového mikroskopu. Bylo zjištěno, že porózní struktura skořápek zůstane při výrobě biouhlu zachována. Porézní struktura úzce souvisí s velikostí měrného povrchu, která ovlivňuje biodegradaci. Tato skutečnost je důležitá vzhledem ke zkoumání biodegradace v dalších částech experimentu. Jak je vidět na snímcích z elektronového mikroskopu (SEM) porózní struktura se liší na vnějším povrchu a v lomu blízko vnitřní strany skořáčky. Na obrázcích 3.2 a 3.3 jsou zmiňované snímky ze SEM při 2000x zvětšení.



Obr. 3.2 - SEM, porózní struktura povrchu ořechových skořápek před pyrolýzou (vlevo), po pyrolýze 400°C (uprostřed) a po pyrolýze 700°C (vpravo)



Obr. 3.3 - SEM, porózní struktura z vnitřní strany ořechových skořápek před pyrolýzou (vlevo), po pyrolýze 400°C (uprostřed) a po pyrolýze 700°C (vpravo)

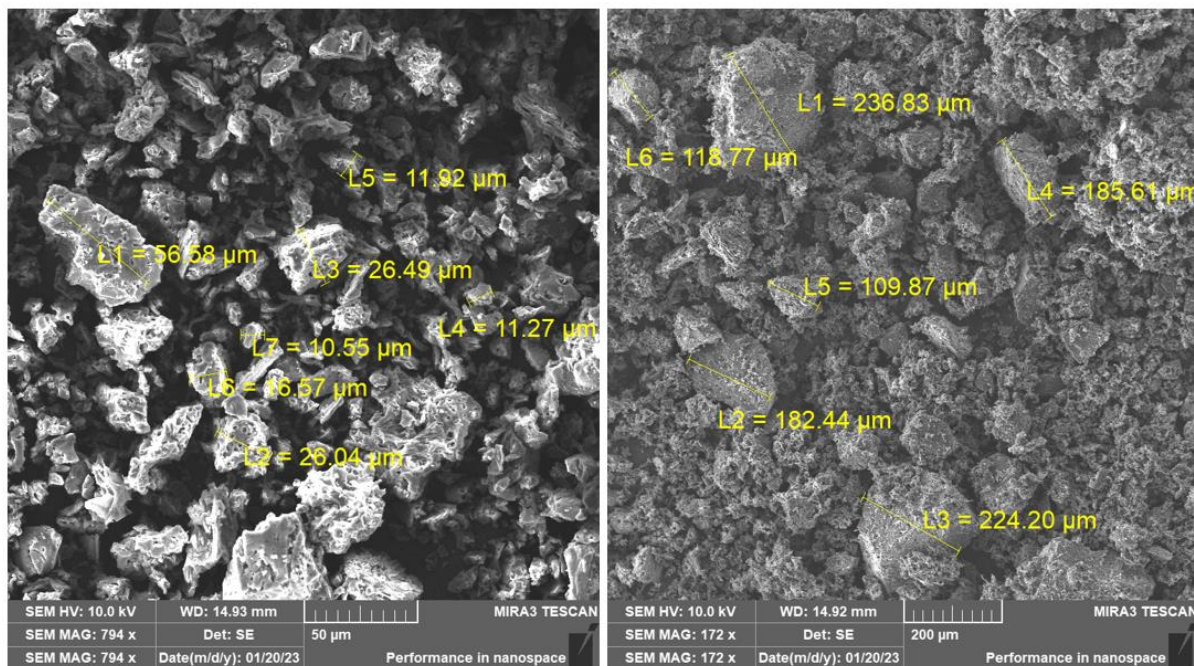
Takto vyrobený biouhel byl následně namlet na ultracentrifugačním mlýnu *Retsch ZM 200* (viz obrázek 3.4) se sítím o velikosti 0,2mm.



Obr. 3.4 - Ultracentrifugační mlýn Retsch ZM 200 [40]

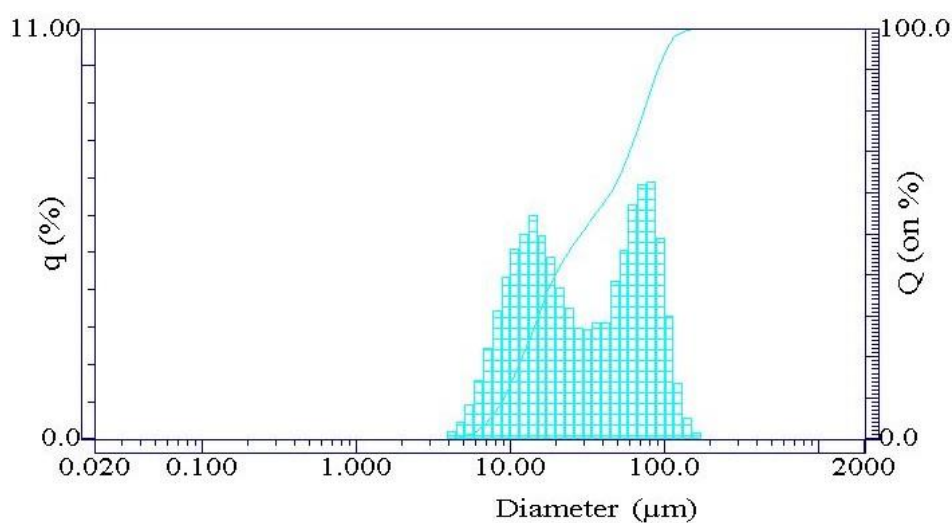
Jak již bylo zmíněno, pórovitost a s ní související velikost měrného povrchu je ovlivněna výrobní teplotou biouhlu. Jedná se o důležitou vlastnost interakce biouhlu s matricí PLA a tedy i důležitým aspektem pro hodnocení biodegradace. Nižší vazebné síly mezi matricí a plnivem způsobené nízkým měrným povrchem umožňují lepší biodegradaci. Naopak vyšší měrný povrch může biodegradaci zabraňovat. Velikost měrného povrchu namletého biouhlu byla změřena pomocí BET analýzy (viz kapitola 2.3.2). Měření ukázalo výrazný nárůst měrného povrchu biouhlu při vyšší výrobní teplotě. U biouhlu vyrobeného při 400°C byl naměřen měrný povrch pouze 2,1m²/kg, zatímco u biouhlu vyrobeného při 700°C byla naměřena mnohonásobně vyšší hodnota 318m²/kg. Tento rozdíl může být způsoben odpařováním ligninu z pórů při teplotách nad 400°C.

Pro stanovení velikosti částic namletého biouhlu bylo následně provedeno snímání povrchu pomocí elektronového mikroskopu (SEM). Vybrané snímky jsou uvedeny na obrázku 3.5. Na snímcích je vidět rozdílná velikost částic obou typů biouhlů. Kromě částic o velikosti 10-60µm zjištěných u biouhlu s výrobní teplotou 400°C, byly u 700°C biouhlu nalezeny i větší částice, nejedná se však o jejich typickou hodnotu.

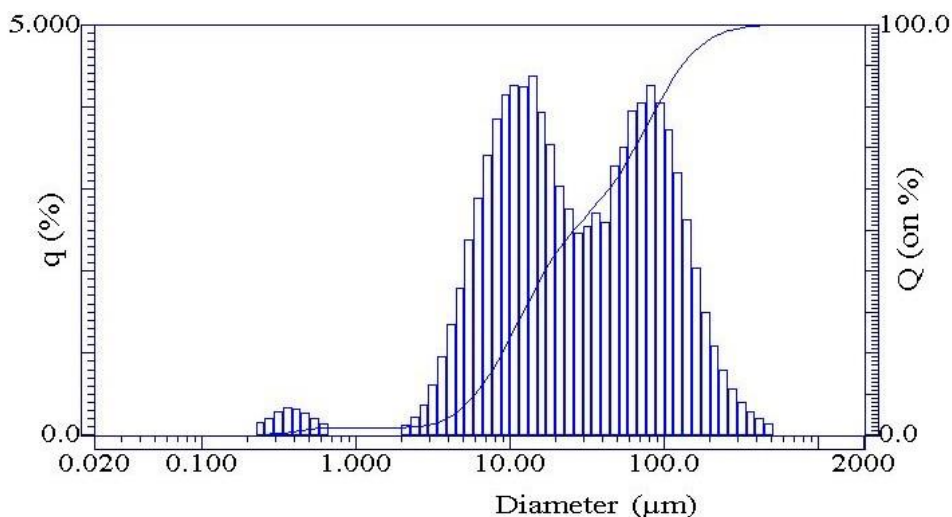


Obr. 3.5 - SEM, velikost částic mletého biouhlu, biouhel 400°C (vlevo) a biouhel 700°C (vpravo)

Pro stanovení průměrné hodnoty velikosti částic byla naměřena jejich distribuční křivka. Ta zároveň dává i lepší informaci o typických rozměrech částic. Křivka obou typů biouhlu je zobrazena na obrázcích 3.6 a 3.7. V případě obou typů biouhlu byla zjištěna rozdílná distribuce velikosti částic. U biouhlu vyrobeného při 400°C byly nejčastěji nalezeny nejčastěji částice o velikosti okolo 20 a 90 μm a průměrná hodnota jejich velikosti je 41,8 μm. V případě biouhlu s výrobní teplotou 700°C bylo nalezeno nejvíce částic okolo velikosti 10 a 100 μm, průměrná velikost částic je stanovena hodnotou 53,1 μm.



Obr. 3.6 - Distribuční křivka velikosti částic biouhlu vyrobeného při 400°C



Obr. 3.7 - Distribuční křivka velikosti částic biouhlu vyrobeného při 700°C

Další důležitou informací bylo stanovení chemického složení a procentuálního zastoupení jednotlivých prvků obou variant biouhlů. Pro tento účel byl použit optický emisní spektrometr *AGILENT IC-OES 5900 SVDV*. Obsah dusíku (N) a celkový obsah organického uhlíku (C) byl stanoven na *PRIMACS* analyzátoru využívajícím nedisperzní infračervenou detekci a detekci pomocí tepelné vodivosti. [41] Obsah rtuti (Hg) byl stanoven termickým rozkladem, amalgamací a atomovou absorpční spektrometrií na přístroji *AMA 254*. Spalitelné zbytky byly žihány při 550°C v muflové peci. Naměřené výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.1. Z uvedené tabulky je patrné, že složení obou variant biouhlů se příliš neliší. Vyšší výrobní teplota způsobila nepatrný nárůst množství popela.

Tab. 3.1 - Chemické složení biouhlu vyrobeného při 400°C a 700°C

	Biouhel skořápky 400°C [%]	Biouhel skořápky 700°C [%]
Spalitelné látky	98,2	97,3
Obsah popela	1,8	2,6
C	21,09	22,28
O	76,2	74,4
N	0,21	0,19
P	0,02	0,04
K	0,22	0,15
Mg	0,02	0,02
Ca	0,46	0,28
S	0,01	0,01

3.1.2 Použité materiály

Jako základní materiál pro hodnocení biodegradace byl použit biopolymer PLA pod obchodním názvem *Luminy L175* vyráběný firmou Total Energies Corbion. Jedná se o homopolymer PLA s vysokou viskozitou vhodný pro vytlačování fólií, tvarování za tepla nebo spřádání vláken. Ve srovnání se standardním PLA má tento homopolymer vyšší teplotu tání a zvýšenou rychlost krystalizace. [42]

Některé vybrané vlastnosti z materiálového listu [42] jsou uvedeny v tabulce 3.2.

Tab. 3.2 – Fyzikální a mechanické vlastnosti PLA Luminy L175

Vlastnosti	Hodnota	Jednotka
Hustota	1,24	g/cm ³
Teplota tání	175	°C
Teplota skelného přechodu	60	°C
Modul pružnosti v tahu	3500	MPa
Mez pevnosti v tahu	50	MPa

Materiálový list [42] dále uvádí, že materiál PLA Luminy L175 je certifikován jako kompostovatelný materiál podle normy OK compost technické asociace TÜV Austria [43] do tloušťky 2,3mm. Pro zaručení kompostovatelnosti konečného produktu je tedy nutné zajistit, aby tloušťka nepřesáhla tuto hodnotu.

Pro hodnocení průběhu biodegradace bylo použito pět typů vzorků, čistý biopolymer a čtyři biokompozity s různou koncentrací částicového plniva a zároveň s rozdílnou výrobní teplotou biouhlu. Použité koncentrace jsou shrnuty v tabulce 3.3.

Tab. 3.3 - Zvolené koncentrace a výrobní teploty plniva pro hodnocení biodegradace

Vzorek č.	Složení	Označení
1	PLA	PLA
2	PLA / 2 % biouhlu (400°C)	PLA / B1
3	PLA / 10 % biouhlu (400°C)	PLA / B2
4	PLA / 2 % biouhlu (700°C)	PLA / B3
5	PLA / 10 % biouhlu (700°C)	PLA / B4

Pro výrobu kompozitů se obvykle používá koncentrace částicového plniva mezi 2 a 20 hmotnostními procenty. Jedním z cílů práce bylo zhodnotit, zda i malé množství (2% hmot.) biouhlu dokáže ovlivnit průběh biodegradace. Druhá koncentrace byla naopak zvolena co nejvyšší (10% hmot.) s ohledem na laboratorní výrobní limit fólií. V tomto množství může plnivo ovlivnit i strukturní a mechanické vlastnosti materiálu, jak ve své diplomové práci zjistil pan J. Bašus [44].

3.1.3 Výroba vzorků

Jako testovací vzorky byly použity fólie o tloušťce cca 0,2mm. Důvodem volby fólií je jejich rychlejší degradace v porovnání s jinými typy těles. Dalším důvodem je dodržení dále použité normy *ISO 14855-1*, která umožňuje výhradně použití fólií nebo prášku. Fólie byly vyrobeny technologií vytlačování (nebo také extruze) na extrudéru *MC 15 HT* od nizozemské firmy Xplore. Jedná se o novou generaci mikro kompaundéru s točivým momentem 40Nm v celém rozsahu otáček a kapacitou materiálu 15ml. [45] Použitý stroj je na obrázku 3.8.



Obr. 3.8 – mikro kompaundér Xplore MC 15 HT (vlevo) a linka pro výrobu mikrofólie Xplore CFL 50 (vpravo) [46]

Prvním krokem přípravy testovacích vzorků byla kompaundace jednotlivých materiálů. Použit byl již zmíněný mikro kompaundér *MC 15 HT*, který je vybaven dvěma diskontinuálními vertikálními kónickými šrouby a vertikálně umístěnou komorou zajišťující automatické

odplyňování taveniny. Kompaundace PLA s biouhlem probíhala při konstantním teplotním profilu 185°C s otáčkami šneku 100ot/min. Z důvodu eliminace vlhkosti byl granulát před výrobou vysušen ve vakuové sušárně *Binder VDB3* – viz obrázek 3.9. Sušení probíhalo při teplotě 70°C po dobu 12 hodin. Pro vlastní výrobu fólií byla ke stroji připojena široko štěrbinová vytlačovací hlava pro výrobu fólií s velikostí otvoru 0,4mm. Vytlačovací hlava byla zahřata na teplotu 195°C. Ke stroji bylo navíc připojeno přídavné zařízení *Xplore CFL 50* zajišťující chlazení a odtah fólií. Před samotným procesem výroby byl opět zařazen proces sušení.



Obr. 3.9 – Vakuová sušárna Binder VDB3 [47]

3.2 Měření biodegradace

3.2.1 Použité zařízení

Pro sledování biodegradace jednotlivých materiálů byl použit respirometr od slovinské firmy ECHO Instruments d.o.o. (Obr. 3.10) určený k měření průběhu degradace pomocí sledování koncentrace CO₂.



Obr. 3.10 - Respirometr ECHO [48]

Zařízení je vybaveno respirometrem a dále několika uzavřenými nádobami, ze kterých je do respirometru přiváděn vzduch. Na dně nádob musí být udržováno dostatečné množství destilované vody, která zajišťuje zvlhčování kompostu. Trubicí umístěnou uprostřed nádoby je přiváděn stlačený vzduch, který prochází skrz kompost a následně je z horní části nádoby odváděn do respirometru. Množství kyslíku přiváděného do nádob ovlivňuje aktivitu mikroorganismů. Z tohoto důvodu může být průtok vzduchu nádobami během experimentu upravován. Zvýšením průtoku vzduchu dojde ke snížení produkce CO_2 a tím i ke zpomalení biodegradčního procesu a naopak. Důležité je dodržet u všech nádob stejný průtok, aby mohl být průběh degradace srovnáván mezi sebou. Proudění zajišťuje transport CO_2 vyprodukovaného mikroorganismy do respirometru, kde je jeho množství vyhodnocováno. Zařízení dále umožňuje sledovat podíl kyslíku v procentech (%) vstupujícího do nádob, produkci CO_2 v částicích na milion částic (ppm – parts per million), kumulativní spotřebu a produkci CO_2 v gramech (g), teplotu plynu vycházejícího z nádoby ve stupních Celsia ($^{\circ}\text{C}$), tlak v nádobě v milibarech (mBar), relativní vlhkost (%) a teplotu ($^{\circ}\text{C}$) v nádobě.

Pro sledování všech uvedených parametrů průběhu experimentu využívá respirometr vlastní software *ECHO Respirometer Software ERS 12*. Příklad obrazovky softwaru v průběhu měření je na obrázku 3.11.



Obr. 3.11 - Příklad hlavní obrazovky softwaru ECHO pro sledování průběhu degradace [48]

3.2.2 Příprava a průběh experimentu

Celý experiment byl prováděn podle normy ISO 14855-1 – Stanovení úplné biodegradability za řízených podmínek kompostování – Metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého [49].

Pro provedení experimentu byl použit kompost od firmy AGRO CS a.s. Tento kompost byl katedrou KSP FS TUL v Liberci v minulosti otestován a vyhovuje požadavkům normy *ISO 14855-1*. Zároveň je na katedře běžně používán i pro další experimenty a je tedy možné výsledky experimentů mezi sebou porovnávat. Kompost byl dle požadavku zmíněné normy *ISO 14855-1* upraven na vlhkost 50%. Podíl vlhkosti v kompostu byl následně ověřen pomocí vlhkosního analyzátoru Mettler Toledo HX204.

Pro každý typ materiálu byly použity tři nádoby (měření probíhalo triplicitně), do kterých bylo dle normy *ISO 14855-1* naváženo přesné množství 150g kompostu a 10g fólie. Pro dodržení normy nesmí být použité fólie větší než 2mm, proto byly fólie upraveny na velikost cca 1x1cm. Do dalších nádob byl umístěn čistý kompost jako referenční vzorek umožňující vyhodnocení výsledků biodegradace. Pro určení správné hodnoty je nutné odečíst

vliv kompostu na produkci CO₂. Pro dodržení normy musí být dále měřen kompost obsahující mikrocelulózu, u které musí dojít k 70% degradaci během 45 dní. To zaručuje správnou funkčnost kompostu a validitu experimentu.

Takto připravené nádoby byly hermeticky uzavřeny a připojeny k respirometru. Na obrázku 3.12 lze vidět nádoby s kompostem a testovanými vzorky v průběhu experimentu.



Obr. 3.12 – Nádoby s kompostem v průběhu experimentu

Norma umožňuje přerušení experimentu až na 2 hodiny. Tato skutečnost byla důležitá pro udržování stálých kompostovacích podmínek v nádobách. V pravidelných časových intervalech (1x týdně) bylo nutné všechny nádoby postupně odpojit od respirometru, otevřít, obsah kompostu promíchat a hermeticky uzavřené nádoby připojit zpět k respirometru. Tím bylo zabráněno vysušování horní vrstvy kompostu. Zároveň byla doplňována destilovaná voda, která umožňovala udržovat stálou vlhkost v průběhu celého experimentu.

3.2.3 Experiment pro hodnocení počáteční fáze biodegradace

Podstata měření degradace respirometrem ECHO neumožňuje odebírat části vzorků v průběhu měření experimentu. Z důvodu potřeby testovat teplotní vlastnosti materiálů v průběhu degradace byl prováděn ještě jeden souběžný experiment.

Jedná se o experiment vyvinutý a testovaný pracovníky katedry KSP, jehož relevantnost byla v minulosti řádně ověřena. Snahou při vývoji experimentu bylo se co nejvíce přiblížit standardizovaným podmínkám v respirometru. Analyzační přípravek se skládá ze dvou skleněných nádob různé velikosti. Do menší nádoby bylo naváženo 400g kompostu *AGRO*, stejného jako v případě prvního experimentu. Do kompostu byly následně vloženy fóliové vzorky o rozměrech 100x35mm delší stranou svisle. Vzorky byly umístěny tak, aby byly celé pokryty vrstvou kompostu a vzájemně se nedotýkaly. Větší skleněná nádoba byla z části naplněna destilovanou vodou a následně do ní byla vložena menší nádoba s kompostem. Voda v nádobě slouží k udržování vlhkosti kompostu na iniciační úrovni 50% a zároveň k rovnoměrnému udržování jeho teploty 58°C. Nádoby byly hermeticky uzavřeny víkem. Takto připravené nádoby (ukázány na obrázku 3.13) byly vloženy do sušárny s nucenou ventilací vzduchu *VENTICELL* společnosti BMT MMM Group. Množství odcházejícího plynu z nádoby bylo redukováno implementovaným odvětrávacím ventilem.



Obr. 3.13 - Nádoby s kompostem v průběhu experimentu v sušárně Venticell

Vlhkost v nádobách byla každý týden kontrolována halogenovým analyzátozem vlhkosti *HX204* výrobce Mettler Toledo. V rámci 45 dní experimentu byl zaznamenán pouze 5% pokles vlhkosti.

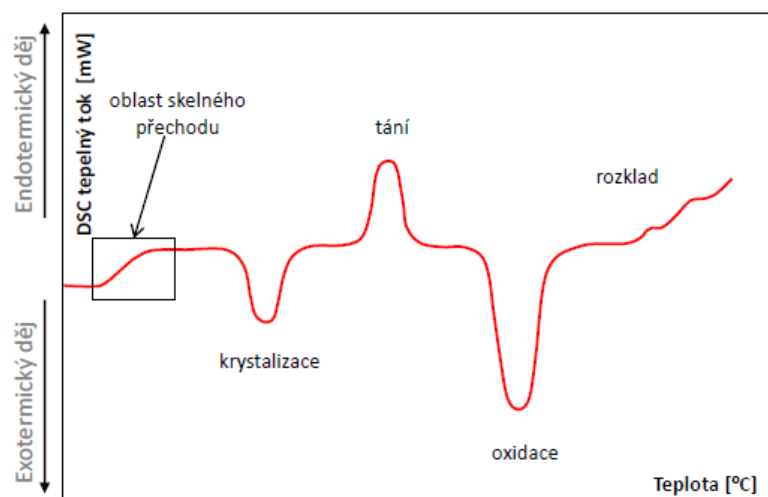
Po 15, 30 a 45 dnech experimentu byly z exponovaných fólií odebrány vzorky, které byly podrobeny dále popsaným termickým analýzám. Po delším časovém úseku už nebylo možné vzorky testovat z důvodu vysoké úrovně dezintegrace některých materiálových variant.

Pro vyhodnocení výsledků chování testovaných materiálů byly použity dvě termické analýzy. Jednalo se o diferenční snímací kalorimetrii (dále DSC) a termogravimetrii (dále TGA). Pomocí těchto metod byla analyzována počáteční fáze degradace. Pomocí DSC analýzy byla stanovena krystalinita materiálů. Amorfni fáze degraduje rychleji, a proto má množství krystalické struktury vliv na rychlost biodegradace. Dále byly určeny teploty tání a skelného přechodu, jejichž posun k nižším hodnotám může být způsoben zkracováním makromolekulárních řetězců a degradací. Pomocí TG analýzy byla z úbytku hmotnosti vzorků stanovena iniciační teplota termického rozkladu, která udává počátek štěpení řetězců v důsledku termické degradace.

3.2.4 DSC analýza

První z použitých metod pro vyhodnocení výsledků chování testovaných materiálů byla diferenční snímací kalorimetrie (dále DSC). Jedná se o metodu, která umožňuje stanovit exotermní a endotermní změny materiálu jako funkci teploty. Referenční vzorek je společně se zkoumaným vzorkem zatěžován nastaveným teplotním programem tak, aby mezi oběma vzorky nebyl žádný teplotní rozdíl. Měření zaznamenává diferencii tepelného toku potřebného k udržení nulového teplotního rozdílu mezi oběma vzorky. [50]

Výsledkem měření je DSC křivka zobrazující endotermické a exotermické reakce v materiálu. Mezi endotermické reakce patří tání, rozpouštění, dehydratace, skelný přechod, termický rozklad, změny modifikací a polymorfní přeměny. Naopak mezi exotermické děje patří krystalizace, oxidace, termický rozklad, vytvrzování nebo polymerace. [51] Příklad obecné DSC křivky je zobrazen na obrázku 3.14.



Obr. 3.14 - Idealizovaná DSC křivka zobrazující základní typy reakcí v polymerech [51]

Pro měření experimentu bylo použito zařízení *DSC 1/700* firmy Mettler Toledo, s.r.o. – viz obrázek 3.15. K provedení experimentu byly připraveny vzorky o přibližné hmotnosti 4 mg. Přesná hmotnost byla následně stanovena pomocí analytických vah *XSE 05 Dual Range* (obr. 3.15) též firmy Mettler Toledo, s.r.o. a zadána do softwaru *STAR^e* pro měření a vyhodnocování DSC analýz.



Obr. 3.15 - Diferenční snímač kalorimetr Mettler Toledo DSC 1/700 (vlevo) [47], analytické váhy Mettler Toledo XSE 05 Dual Range (vpravo) [52]

Vzorky byly umístěny do hliníkových pánviček a uzavřeny víčky pomocí lisu (viz obrázek 3.16). Takto zalisované vzorky byly následně umístěny do podavače kalorimetru a následně vystaveny zvolenému teplotnímu programu. Pro potřeby měření byl nastaven následující teplotní program: ohřev na 220°C, výdrž 3 min na teplotě 220°C, chlazení na teplotu 0°C, druhý ohřev na teplotu 220°C. Ohřev i chlazení probíhalo rychlostí 10°C/min.



Obr. 3.16 - Kerámkový těsnící lis Mettler Toledo (vlevo) [53] a hliníkové pánvičky (vpravo) [54]

V tabulce 3.5 jsou vyhodnoceny přechodové teploty, změna entalpie a stupeň krystalinity pro jednotlivé materiály. Měření metodou DSC bylo na vzorcích prováděno před začátkem experimentu a následně po 15, 30 a 45 dnech.

Tab. 3.4 – DSC analýza PLA, PLA + biouhel po 0, 15, 30 a 45 dnech

		ΔH_m [J/g]	ΔH_{pc} [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	X [%]	T _g [°C]	T _m [°C]
PLA	0 dní	35,9	4,8	28,1	3,2	60,4	174,9
	15 dní	54,3	-	-	58,3	58,7	173,3
	30 dní	64,1	-	-	68,9	55,5	162,7
	45 dní	69,2	-	-	74,3	54,1	158,6
PLA + 2% biouhel / 400°C	0 dní	33,4	5,4	24,1	4,3	60,9	175,5
	15 dní	49,7	0,8	-	53,6 *	59,9	173,3
	30 dní	58,7	-	-	64,3 *	57,5	165,0
	45 dní	66,8	-	-	73,2 *	-	161,4
PLA + 10% biouhel / 400°C	0 dní	35,0	4,8	23,5	8,0	60,2	175,8
	15 dní	40,4	5,3	-	41,9 *	-	174,8
	30 dní	41,8	1,7	-	47,9 *	-	173,6
	45 dní	56,3	-	-	67,2 *	-	170,1
PLA + 2% biouhel / 700°C	0 dní	34,8	4,4	24,7	6,2	61,2	175,2
	15 dní	50,8	0,2	-	55,5 *	60,4	173,7
	30 dní	56,0	-	-	61,4 *	57,0	166,2
	45 dní	67,3	-	-	73,8 *	-	160,3
PLA + 10% biouhel / 700°C	0 dní	32,4	5,1	25,6	2,0	60,6	174,9
	15 dní	41,5	4,6	-	44,0 *	-	175
	30 dní	43,7	0,6	-	51,4 *	-	172,6
	45 dní	53,8	-	-	64,2 *	-	167,4

* pouze informativní z důvodu možného uvolňování aditiv do kompostu

První tři sloupce označují změnu měrné entalpie H , postupně změnu měrné entalpie tání ΔH_m , změnu entalpie sekundární krystalizace před roztavením ΔH_{pc} a změnu entalpie sekundární krystalizace ΔH_{cc} . Krystalinita X byla vypočtena podle vzorce (1). Hodnota ΔH_{m100} odpovídá měrné entalpii tání ideálně krystalického PLA a x je podíl přísad ve vzorku. Pro výpočet krystalinity X byla použita hodnota $\Delta H_{m100} = 93,1 \frac{J}{g}$. Získané hodnoty krystalinity v průběhu degradace označené v tabulce hvězdičkou mají pouze informativní charakter, protože výsledky mohou být ovlivněny uvolněním plniva do kompostu. Pro porovnávání výsledků je vhodnější hodnota celkové změny entalpie ΔH_{celk} , která s krystalinitou přímo souvisí, ale nebere v potaz množství plniva. Poslední dva sloupce jsou přechodové teploty, teplota skelného přechodu T_g a teplota tání T_i .

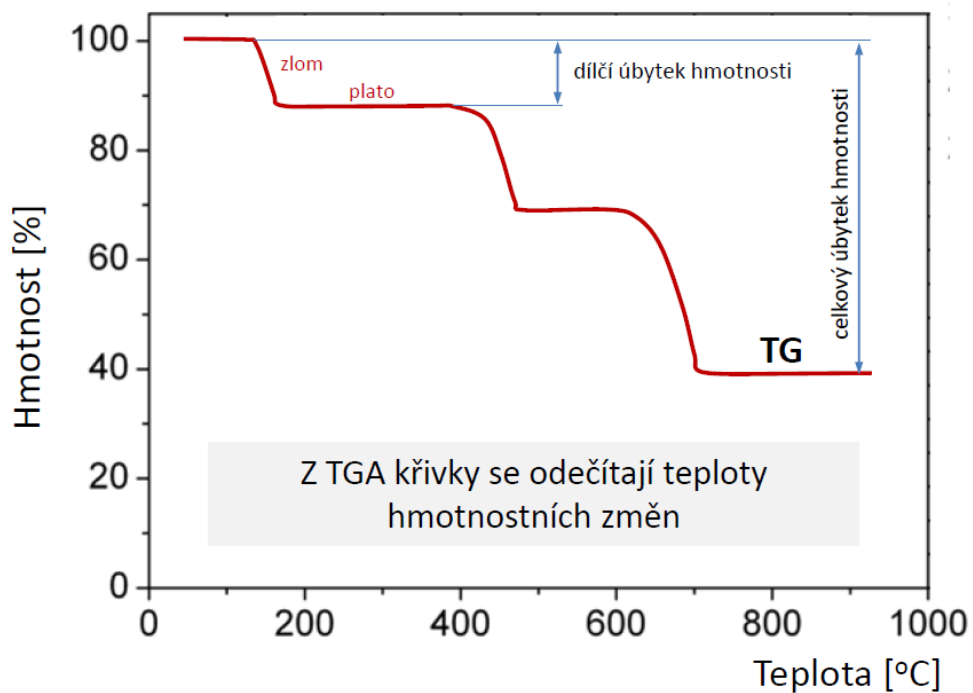
$$X = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m100} \cdot (1-x)} \cdot 100 \quad (1)$$

Jednotlivé entalpie a teplota tání byly vyhodnocovány z prvního ohřevu analýzy, který slouží pro hodnocení výrobků, protože zahrnuje tepelnou historii materiálu. Chlazení a druhý ohřev tepelnou historii materiálu odstraní. Teplota skelného přechodu je materiálová konstanta a byla proto určena z druhého ohřevu. U některých vzorků byla oblast skelného přechodu velmi nevýrazná a teplotu T_g nebylo možné určit.

Získané výsledky z DSC analýzy slouží k definování výchozího stavu a určení vlivu přidaného biouhlu v jednotlivých materiálech. Zároveň z nich lze lépe posoudit strukturní vlastnosti a změny v počáteční fázi biodegradace. Rychlost degradace může být hodnocena pomocí přechodových teplot T_m a T_g .

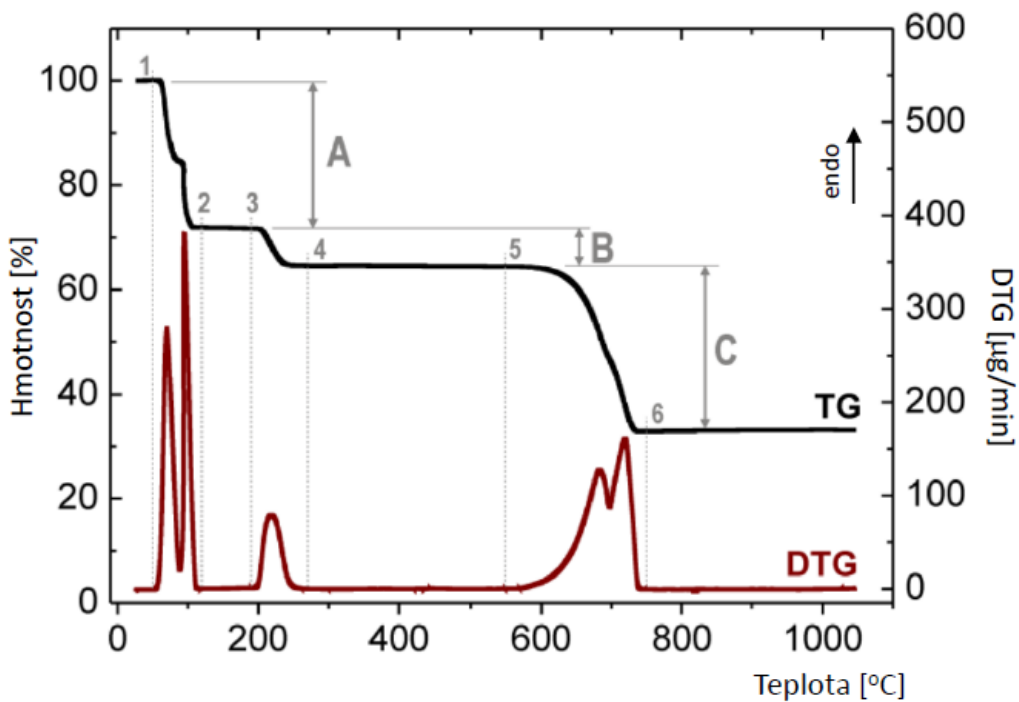
3.2.5 TG analýza

Druhou použitou metodou byla termogravimetrická analýza (dále TGA). Tato termická metoda sleduje úbytek hmotnosti testovaného vzorku v závislosti na teplotě. V průběhu testování dochází k postupnému zahřívání nebo ochlazování vzorku daným teplotním programem v regulované atmosféře. [55] Výsledkem analýzy je tzv. termogravimetrická křivka (obrázek 3.17), která má dvě základní části – zlom a plato. V oblasti zlomů dochází k poklesu hmotnosti. Každý zlom je ohraničen dvěma platy – oblastmi termické stability, kde nedochází ke změně hmotnosti. Pokud má TG křivka dva a více zlomů, jedná se o dílčí ubytky hmotnosti. Celkový úbytek hmotnosti je dán součtem všech dílčích úbytků hmotnosti. [51]



Obr. 3.17 – Obecná termogravimetrická křivka a její části [51]

Pro přesnější rozlišení začátků a konců jednotlivých rozkladných dějů se používá první derivace TGA křivky, tzv. derivační termogravimetrie (dále DTG). Tato křivka umožňuje rozpoznat z kolika dílčích kroků se termický rozklad skládá – viz obrázek 3.18. [51]



Obr. 3.18 - Obecná křivka TGA a DTGA [51]

Pomocí metody termogravimetrie lze mimo jiné posuzovat termickou stabilitu materiálu. Termický rozklad lze hodnotit teplotou jeho počátku a konce nebo teplotou, při které dochází k nejrychlejšímu úbytku hmotnosti. [51]

Pro měření experimentu bylo použito zařízení *TGA 2* firmy Mettler Toledo, s.r.o. Jedná se o zařízení využívající kompenzační princip měření hmotnosti. Přístroj včetně kelímků pro umístění vzorků je vidět na obrázku 3.19.



Obr. 3.19 - Přístroj Mettler Toledo TGA 2 (vlevo) a kelímky na vzorky (vpravo) [56]

Pro provedení experimentu byly připraveny vzorky jednotlivých materiálů o přibližné hmotnosti 5mg. Přesná hmotnost jednotlivých vzorků byla stanovena pomocí analytických vah *XSE 05 Dual Range* (obr. 3.14) od firmy Mettler Toledo a následně zadána do softwaru *STAR^e* pro měření a vyhodnocování TG analýzy. Vzorky byly umístěny do kelímků (viz obrázek 3.17) a následně vloženy do podavače přístroje *TGA 2*. Pro měření byl nastaven teplotní program s gradientem teploty 10°C/min.

V následujících tabulkách (Tab. 3.6 a Tab 3.7) jsou uvedeny naměřené teploty při úbytku hmotnosti o 5% a 50%. Měření bylo opět prováděno před začátkem experimentu a pak po 15, 30 a 45 dnech.

Tab. 3.5 - TGA před začátkem experimentu (0 dní) a po 15 dnech

Materiál	Původní stav (0 dnů)		Po 15 dnech	
	T _{5%} [°C]	T _{50%} [°C]	T _{5%} [°C]	T _{50%} [°C]
PLA	323,9	349,4	306,5	339,8
PLA + biochar 400°C 2%	322,7	356,1	304,8	336,9
PLA + biochar 400°C 10%	321,2	353,3	316,8	348,1
PLA + biochar 700°C 2%	318,5	347,0	308,0	347,4
PLA + biochar 700°C 10%	306,2	344,8	290,2	337,6

Tab. 3.6 - TGA po 30 a 45 dnech experimentu

Materiál	Po 30 dnech		Po 45 dnech	
	T _{5%} [°C]	T _{50%} [°C]	T _{5%} [°C]	T _{50%} [°C]
PLA	268,2	327,6	259,8	302,6
PLA + biochar 400°C 2%	287,2	331,5	260,9	321,9
PLA + biochar 400°C 10%	315,6	337,7	286,8	341,4
PLA + biochar 700°C 2%	288,7	341,6	275,9	335,3
PLA + biochar 700°C 10%	285,2	336,4	280,8	336,7

První a třetí sloupec T_{5%} udávají teplotu naměřenou při úbytku hmotnosti o 5%, jedná se o tzv. iniciační teplotu termického rozkladu. Druhý a čtvrtý sloupec udávají teplotu při úbytku hmotnosti o 50% - tzv. midpoint. Zároveň v tabulce 3.6 reprezentují první dva sloupce počáteční stav před zahájením experimentu (0 dní) a další dva sloupce udávají stav po 15 dnech. V tabulce 3.7 je uveden stav po 30 dnech, respektive po 45 dnech.

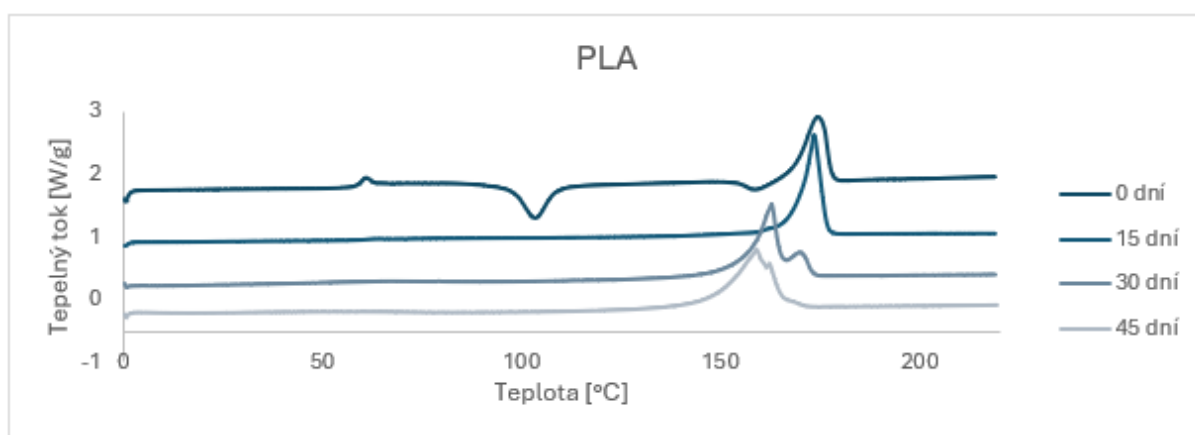
Pro hodnocení biodegradace pomocí TG analýzy je nejdůležitější hodnotou již zmíněná iniciační teplota, která udává počátek štěpení řetězců makromolekul a tím urychluje degradaci materiálů.

4 Vyhodnocení výsledků a diskuze

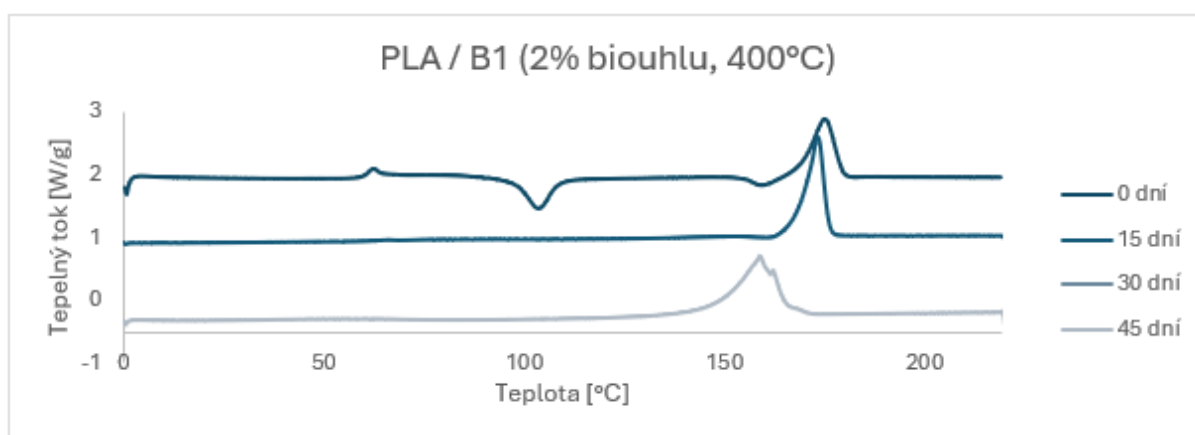
V této kapitole bude diskutován vliv biouhlu na strukturní a termické vlastnosti PLA biokompozitů. Vliv biouhlu a chování materiálů v počáteční fázi degradace (0-45 dní) bylo vyhodnoceno pomocí termických analýz DSC a TGA. Dále bude diskutován vliv biouhlu na biodegradaci v prostředí termofilního kompostu.

4.1 DSC

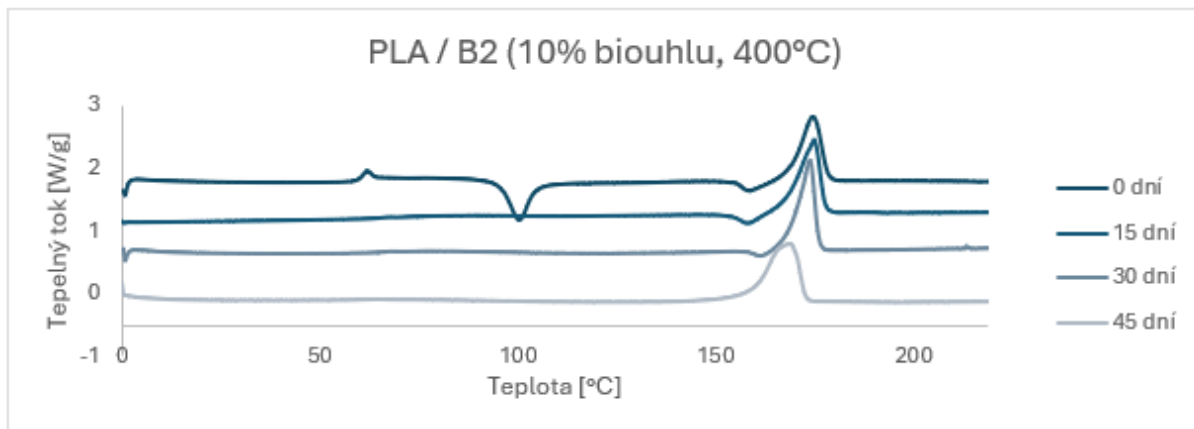
Na následujících grafech (obr. 4.1 – 4.5) jsou vyhodnoceny průběhy prvního ohřevu z DSC analýzy pro jednotlivé materiály v průběhu času degradace.



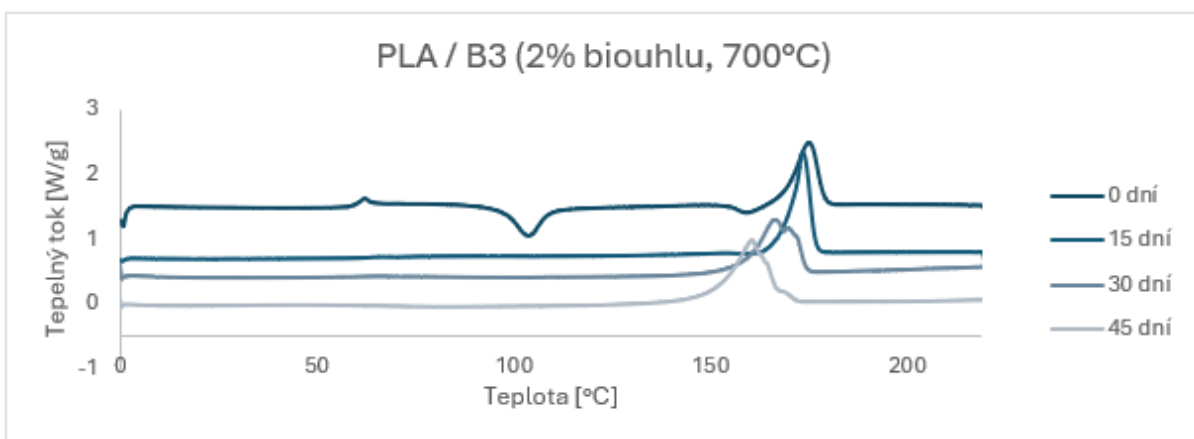
Obr. 4.1 - DSC analýza PLA



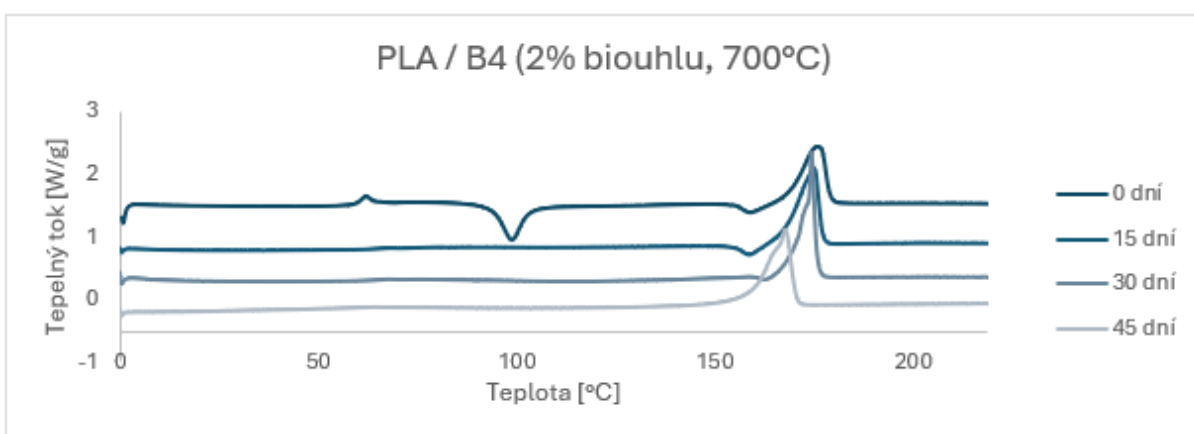
Obr. 4.2 - DSC analýza PLA s 2% biouhlu 400°C



Obr. 4.3 - DSC analýza PLA s 10% biouhlu 400°C



Obr. 4.4 - DSC analýza PLA s 2% biouhlu 700°C



Obr. 4.5 - DSC analýza PLA s 10% biouhlu 700°C

Z porovnání výsledků DSC analýzy všech materiálů před začátkem degradace je patrné, že nejvyšším stupněm krystalinity $X=8,0\%$ disponuje materiál PLA/B2 s 10% obsahem biouhlu vyrobeným při 400°C , zatímco u čistého PLA byla naměřena hodnota $X=3,2\%$. Tento biouhel tedy funguje jako heterogenní nukleační prvek, který zvyšuje uspořádanost systému. Při aplikaci 2% stejného biouhlu dochází vlivem menšího množství plniva v materiálu PLA/B1 k nižšímu nárůstu stupně krystalinity v porovnání s neplněným PLA. Zjištěna byla hodnota $X=4,3\%$. Naopak při aplikaci 10% druhého typu biouhlu vyrobeného při 700°C došlo v materiálu PLA/B4 k poklesu stupně krystalinity. Naměřena byla hodnota $X=2,0\%$. Důvodem může být velké množství biouhlu ve spojitosti s vysokým měrným povrchem ($318\text{m}^2/\text{kg}$) tohoto biouhlu, který způsobuje snížení pohyblivosti systému a tím i snižuje schopnost tvorby uspořádané struktury. U materiálu PLA/B3, který obsahuje pouze 2% stejného biouhlu, není tento efekt tak výrazný a dochází k nárůstu krystalinity oproti čistému PLA na hodnotu $X=6,2\%$.

Při porovnání přechodových teplot jednotlivých materiálů nebyly zjištěny výrazné rozdíly. Teplota skelného přechodu se pohybuje okolo hodnoty $T_g=61^{\circ}\text{C}$ a teplota tání okolo hodnoty $T_m=175^{\circ}\text{C}$.

V průběhu degradace dochází u všech testovaných materiálů k dokrystalizaci materiálu. Z grafů na obrázcích výše (obr. 4.1-4.5) je patrné, že v případě čistého PLA a PLA s 2% biouhlů PLA/B1 a PLA/B3 dojde k dokrystalizaci již v průběhu prvních 15 dnů degradace. Naopak u materiálů s 10% biouhlu PLA/B2 a PLA/B4 je dokrystalizace plně dokončena až po 45 dnech degradace. Důvodem je vyšší obsah biouhlu v materiálu snižující pohyblivost makromolekul a tím nižší tendenci k douspořádání krystalů, která je pro PLA charakteristická.

Krystalinitu pomocí stupně krystalinity lze relevantně hodnotit pouze u čistého PLA z důvodu možného uvolňování biouhlu do prostředí kompostu, které potenciálně způsobí nepřesnost ve výpočtu. Jednotlivé materiály tedy budou hodnoceny pomocí celkové změny entalpie, stupeň krystalinity je nutno brát pouze jako orientační obzvláště v pokročilejší fázi degradace. U PLA je patrný výrazný nárůst krystalinity během prvních 15 dní degradace na hodnotu $X=58,3\%$, krystalinita roste i nadále a po 45 dnech byla naměřena hodnota $X=74\%$. Další zvyšování podílu krystalické struktury může být znakem degradace amorfních strukturních oblastí. Současně dochází k poklesu teploty tání z původní hodnoty $T_m=174,9^{\circ}\text{C}$ na hodnotu $T_m=158,6^{\circ}\text{C}$ po 45 dnech. Snižování teploty tání způsobuje zkracování řetězců makromolekul a deklaruje

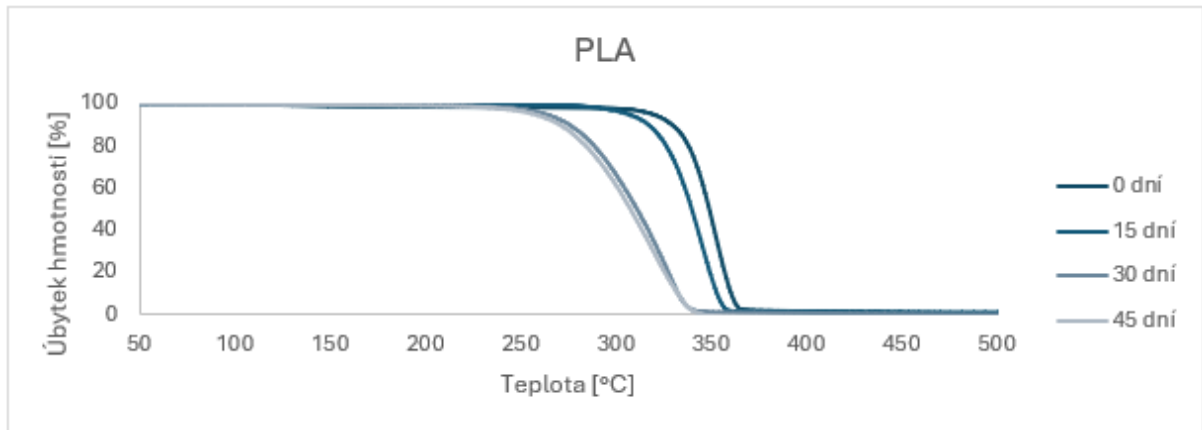
probíhající degradační děje. Dále byla u PLA od 30. dne degradace zjištěna nehomogenita v oblasti entalpie tání. Tvorba dvojitého píku znamená, že v se v materiálu vyskytují různé typy krystalů a některé z nich degradují snadněji.

Materiály s 2% biouhlu PLA/B1 a PLA/B3 se v prvních 45 degradace vyznačují obdobnými charakteristikami jako čisté PLA. Teplota tání se opět v průběhu degradace snižuje u PLA/B1 z původní hodnoty $T_m=175,5^{\circ}\text{C}$ na teplotu $T_m=161,4^{\circ}\text{C}$ po 45 dnech degradace a u PLA/B3 z hodnoty $T_m=175,2^{\circ}\text{C}$ na hodnotu $T_m=160,3^{\circ}\text{C}$. Dokrystalizace byla dokončena po 15 dnech degradace a stupeň krystalinity rostl u obou materiálů podobně jako u PLA, po 45 dnech byla zjištěna hodnota $X=73,2\%$ u PLA/B1 a $X=73,8\%$ u PLA/B3. Jak již bylo uvedeno, vzhledem k potenciálnímu uvolňování biouhlu do prostředí kompostu může být tato hodnota tímto jevem nepatrně zkreslena. Nicméně obsah biouhlu je u těchto materiálů pouze 2% a jeho případné uvolňování nemá na získané výsledky výrazný vliv. Po 45 dnech byly naměřeny následující hodnoty změny měrné entalpie: $\Delta H_m=69,2\text{J/g}$ u PLA, $\Delta H_m=66,8\text{J/g}$ u PLA/B1 a $\Delta H_m=67,3\text{J/g}$ u PLA/B3. Stejně jako v případě PLA dochází u těchto dvou materiálů po 30. dni degradace k nehomogenní krystalizaci.

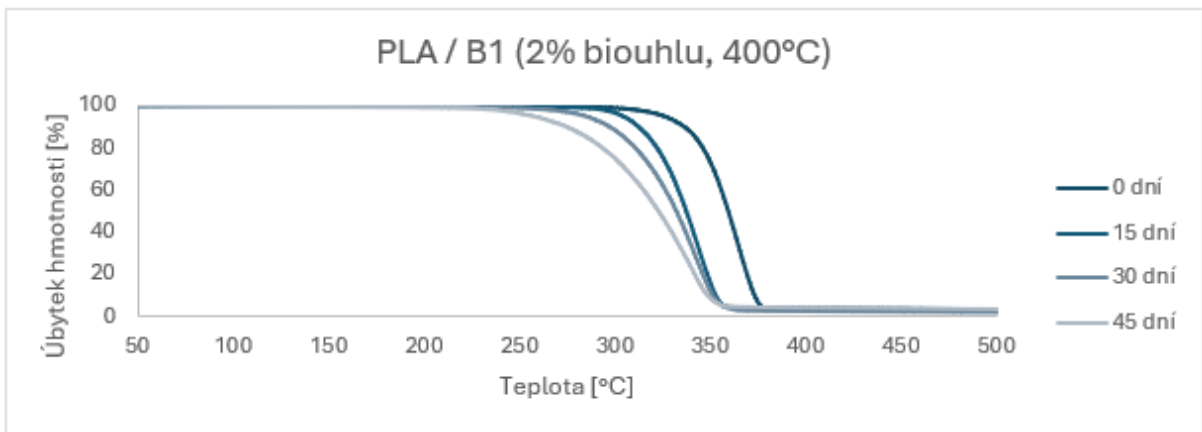
Strukturní a termické změny u materiálů s 10% biouhlu PLA/B2 a PLA/B4 v průběhu 45 dní degradace jsou velmi podobné. V porovnání s materiály s biouhly o nižší koncentraci je však průběh degradace odlišný. Větší množství biouhlu způsobuje pomalejší dokrystalizaci materiálu, nižší krystalinitu i menší pokles teploty tání. Zároveň zde na rozdíl od ostatních materiálů nedochází k nehomogenitě v oblasti entalpie tání. V případě materiálů s 10% biouhlu už je stanovení stupně krystalinity v pokročilé degradační fázi hodně nepřesné, ale při porovnání změny měrné entalpie byly zjištěny výrazně nižší hodnoty než u materiálů s 2% biouhlu. U PLA/B2 byla naměřena hodnota $\Delta H_m=56,3\text{J/g}$ a u PLA/B4 hodnota $\Delta H_m=53,8\text{J/g}$. Pomalejší degradaci potvrzuje i nižší pokles teploty tání. U PLA/B2 došlo k poklesu o pouhých cca 5°C z hodnoty $T_m=175,8^{\circ}\text{C}$ na hodnotu $T_m=170,1^{\circ}\text{C}$ po 45 dnech degradace. U PLA/B4 byl pokles mírně vyšší z hodnoty $T_m=174,9^{\circ}\text{C}$ na hodnotu $T_m=167,4^{\circ}\text{C}$.

4.2 TGA

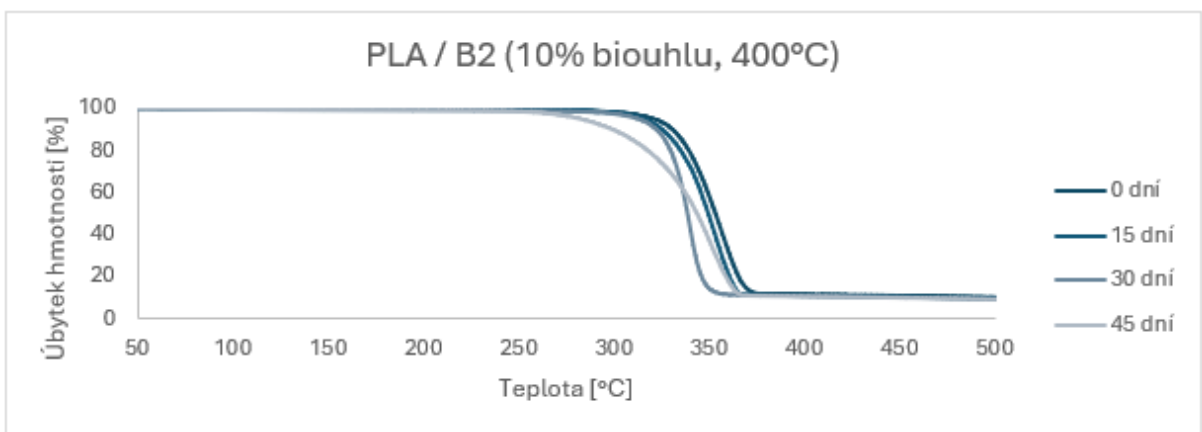
Na následujících grafech (obr. 4.6 – 4.10) jsou vyhodnoceny křivky z TG analýzy pro jednotlivé materiály v průběhu degradace. Probíhající degradační děje mohou být pozorovatelné zejména poklesem iniciační teploty degradace.



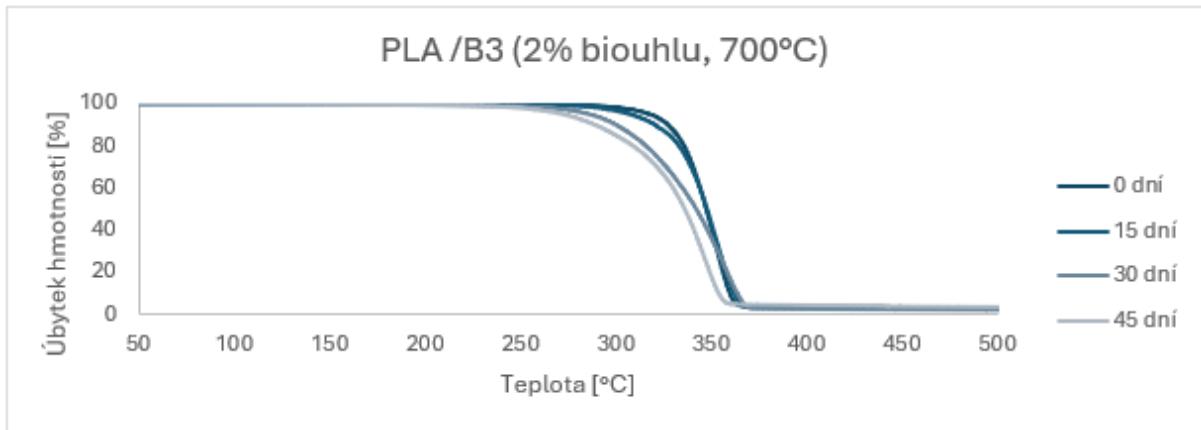
Obr. 4.6 - TG analýza PLA



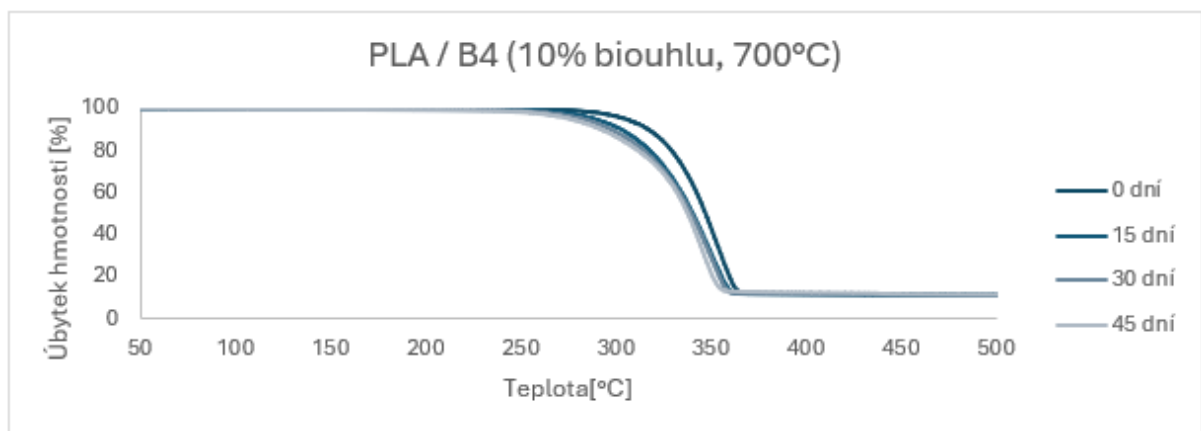
Obr. 4.7 - TG analýza PLA s 2% biouhlu 400°C



Obr. 4.8 - TG analýza PLA s 10% biouhlu 400°C



Obr. 4.9 - TG analýza PLA s 2% biouhlu 700°C



Obr. 4.10 - TG analýza PLA s 10% biouhlu 700°C

Při porovnání hodnot získaných před začátkem degradace lze konstatovat, že množství přidaného biouhlu ani jeho typ nemá na teplotní odolnost PLA výraznější vliv. U všech materiálů byla naměřena hodnota iniciační teploty okolo 320°C.

Z uvedených grafů je patrné, že u všech testovaných materiálů dochází k posunu křivky v průběhu degradace směrem doleva. V případě PLA došlo v průběhu 45 dnů degradace ke snížení iniciační teploty o více než 60°C. Na začátku experimentu byla naměřena hodnota $T_{5\%}=323,9^{\circ}\text{C}$. K největšímu posunu došlo mezi 15. a 30. dnem degradace, kdy se teplota snížila z hodnoty $T_{5\%}=306,5^{\circ}\text{C}$ na $T_{5\%}=268,2^{\circ}\text{C}$. Tento výrazný posun odpovídá i výsledkům naměřeným pomocí metody DSC, kde k největšímu posunu teploty tání došlo právě v těchto dnech degradace. Po 45 dnech byla zjištěna iniciační teplota $T_{5\%}=259,8^{\circ}\text{C}$.

U PLA/B1 s 2% 400°C biouhlu byly na začátku a na konci experimentu naměřeny podobné poklesy iniciační teploty termických rozkladů jako v případě čistého PLA. Posun teploty v průběhu času byl ale výrazně plynulejší obdobně jako posun teploty tání v analýze DSC.

Před začátkem degradace byla naměřena hodnota $T_{5\%}=326,7^{\circ}\text{C}$, po 15 dnech teplota $T_{5\%}=304,8^{\circ}\text{C}$, následně $T_{5\%}=287,2^{\circ}\text{C}$ po 30 dnech a $T_{5\%}=260,9^{\circ}\text{C}$ na konci experimentu po 45 dnech.

Podobně se choval i materiál s 2% 700°C biouhlu PLA/B3. Celkový zaznamenaný posun iniciační teploty byl ale v tomto případě nižší. Z původní hodnoty $T_{5\%}=318,5^{\circ}\text{C}$ došlo za 45 dní experimentu k posunu o přibližně 40°C na teplotu $T_{5\%}=275,9^{\circ}\text{C}$. Důvodem může být vysoký měrný povrch tohoto typu biouhlu, který způsobí jeho lepší interakci s matricí PLA a tím zabrání zkracování řetězců makromolekul.

U PLA/B2 (10% 400°C biouhlu) je výraznější posun iniciační teploty zjištěn až při měření po 45 dnech experimentu. Tato skutečnost může mít spojitost s vyšší koncentrací biouhlu, která zpomalí průběh degradace. Na začátku byla naměřena hodnota $T_{5\%}=321,2^{\circ}\text{C}$, a pak postupně pokles na $T_{5\%}=316,8^{\circ}\text{C}$ po 15 dnech, $T_{5\%}=315,6^{\circ}\text{C}$ po 30 dnech až na teplotu $T_{5\%}=286,8^{\circ}\text{C}$ po 45 dnech.

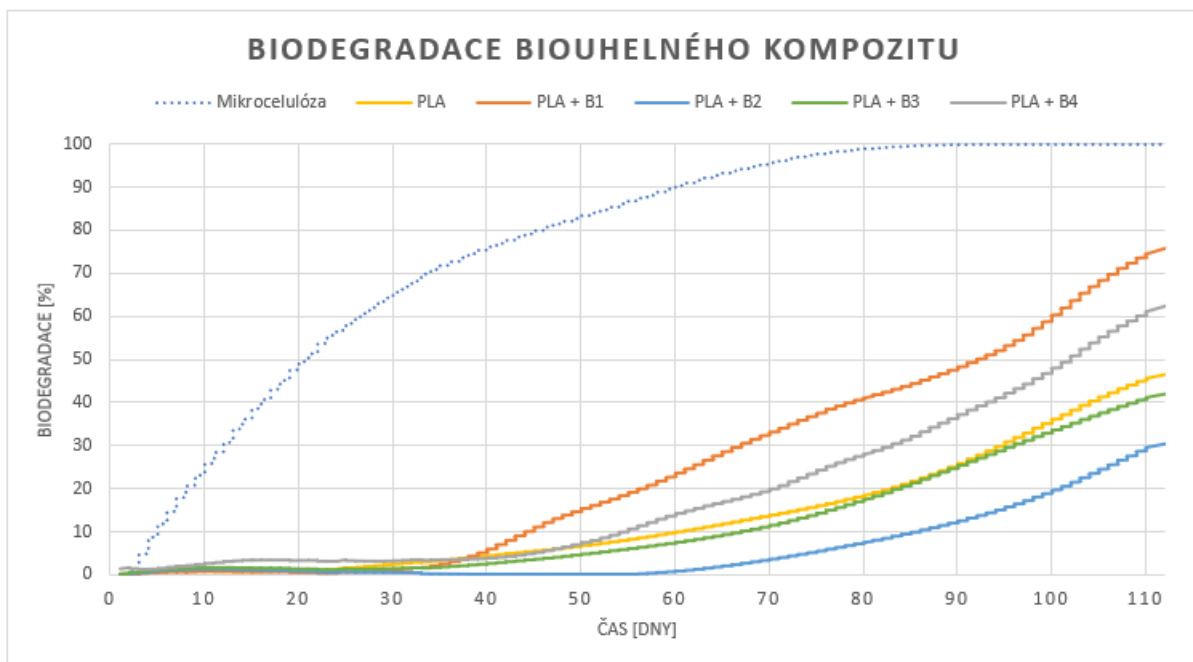
V případě PLA/B4 s 10% 700°C biouhlu byla na začátku experimentu naměřena hodnota $T_{5\%}=306,2^{\circ}\text{C}$, která za 45 dní poklesla na hodnotu $T_{5\%}=280,8^{\circ}\text{C}$. Je to podobná hodnota jako v případě PLA/B2 a PLA/B3. To znamená, že zvyšování koncentrace tohoto typu biouhlu v PLA nemá vliv na tepelnou stabilitu materiálu.

Z naměřených výsledků vyplývá, že k největšímu poklesu iniciační teploty a urychlení degradace dochází u čistého PLA. Podobných hodnot bylo dosaženo pouze v případě materiálu PLA/B1 s 2% biouhlu vyrobeného při 400°C. Přidání vyššího množství tohoto biouhlu a použití biouhlu s vyšším měrným povrchem způsobuje zpomalení počáteční fáze degradace.

4.3 Hodnocení degradace

Pro hodnocení degradace bylo využito měření degradace respirometrem ECHO. Graf průběhu degradace zaznamenaný softwarem respirometru ECHO je uveden na obrázku 4.11. Na grafu je zobrazeno prvních 16 týdnů experimentu.

Jako první bylo nutné zhodnotit, jak probíhala degradace referenční mikrocelulózy. Norma *ISO 14855-1*, podle které byl experiment proveden, uvádí, že celulóza musí zdegradovat minimálně ze 70% za dobu 45 dní. V rámci experimentu byla po 45 dnech zjištěna degradace necelých 80%. Na základě toho lze konstatovat, že je kompost v pořádku a experiment je validní.



Obr. 4.11 - Záznam biodegradace z respirometru ECHO

Z grafu je patrné, že výraznější degradace začala u všech materiálů až kolem 40. dne experimentu nebo později. K největší rychlosti i úrovni degradace došlo u biouhelného kompozitu PLA/B1 s 2% biouhlu vyrobeného při 400°C. Tato skutečnost koresponduje s výsledky získanými z DSC analýzy, kde u obou materiálů s 2% biouhlu došlo k rychlejší dokrystalizaci a největšímu posunu teploty tání. Rychlejší degradaci potvrzuje i pokles iniciační teploty naměřený v rámci TG analýzy. Naopak u materiálu PLA/B3, který obsahuje stejné množství 2% druhého typu biouhlu vyrobeného při 700°C je degradace pomalejší než u fólie z PLA, která biouhel neobsahuje.

Rozdíl mezi oběma biouhly je v jejich měrném povrchu. Vysoký měrný povrch 700°C biouhlu použitého v materiálu PLA/B3 zajistí silné vazebné síly mezi makromolekulami. Soudržnost matrice a plniva materiálu je vysoká, čímž zároveň zpomaluje rychlost difuze vody, která je, jak je uvedeno v kapitole 2.1.1, pro hydrolytickou reakci způsobující degradaci zásadní. Naopak u PLA/B1 je afinita biouhlu s matricí velmi špatná a materiál tedy degraduje velmi snadno.

Další rozdíl mezi oběma typy biouhlu je v jejich hydrofilnosti – schopnosti vázat na sebe vodu. Ta je důležitá pro zahájení hydrolyzy způsobující degradaci. V rámci experimentu nebylo možné hydrofobní vlastnosti testovat. Hodnocení lze provést na základě poznatků, které v rámci svého experimentu zjistili T. J. Kinney, C. A. Masiello a kolegové [57]. Testováním několika

typů biouhlů vyrobených při různých teplotách pyrolýzy zjistili, že hydrofobnost biouhlu klesá se zvyšující se pyrolýzní teplotou. Lepšími hydrofilními vlastnostmi se proto vyznačuje biouhel vyrobený při 700°C naopak biouhel vyrobený při teplotách do 400°C je hydrofobní – vodu odpuzující.

Při aplikaci 10% biouhlu je tento jev znatelný. U materiálu PLA/B4 s 10% biouhlu vyrobeného při 700°C mají hydrofilní vlastnosti výrazný vliv na urychlení degradace. Při stejné koncentraci druhého biouhlu v materiálu PLA/B2 se plně projeví vliv hydrofobnosti, který zpomalí degradační rychlost. Při nižší koncentraci 2% biouhlu je hydrofobní vliv velmi malý a převládajícím prvkem je v případě materiálu PLA/B1 snížení mezivazebných sil mezi PLA a biouhlem, které zapříčiní rychlejší hydrolyzu a tedy i biodegradační rychlost.

Nejllepšími materiály z hlediska degradace jsou PLA/B1 s 2% 400°C biouhlu a PLA/B4 s 10% 700°C biouhlu. U obou materiálů vedlo přidání biouhlu k urychlení degradace oproti neplněnému PLA. O něco lépe degradoval materiál PLA/B1. Jak již bylo řečeno, největší vliv na urychlení degradace tohoto materiálu má nízký měrný povrch biouhlu, použitého v malé koncentraci, způsobující špatnou afinitu s matricí PLA. Rychlost degradace je dále podpořena obdobným snížením iniciační teploty termického rozkladu jako u čistého PLA. V případě materiálu PLA/B4 mají největší vliv na urychlení degradace hydrofilní vlastnosti použitého biouhlu v závislosti na jeho vysoké koncentraci. Zároveň je schopnost biodegradace podpořena nízkým stupněm krystalinity zjištěným na začátku experimentu.

Naopak nejhorším materiálem z hlediska degradace ze všech testovaných materiálů byl PLA/B2. Důvodem pomalé degradace je kombinace několika vlastností. Hydrofobní vlastnosti biouhlu ve spojitosti s jeho vysokým procentuálním obsahem výrazně zpomalí proces degradace. To je patrné i z grafu na obrázku 4.11, kde viditelná degradace začíná až kolem 60. dne experimentu. Zároveň vysoký stupeň krystalinity zjištěný na začátku experimentu snižuje schopnost biodegradace.

5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo stanovit vliv biouhlu na biodegradaci biopolymeru PLA. V rámci práce byl porovnáván a hodnocen vliv množství přidaného biouhlu do polymeru PLA a vliv výrobní teploty biouhlu na biodegradaci. Hodnoceny byly 4 různé materiálové kombinace oproti čistému PLA. Biodegradace probíhala v prostředí termofilního kompostu.

Vlastnosti biouhlu závisí na použité surovině a způsobu výroby. Nejdůležitějším výrobním parametrem je přitom teplota pyrolýzy. Z důvodu dosažení různých vlastností byl biouhel vyroben při dvou různých teplotách 400°C a 700°C, následně byl namlet a kompaundován v koncentraci 2% a 10% s matricí PLA. Jako surovina pro výrobu biouhlu byly použity ořechové skořápky. Z vyrobených kompaundů byly vytlačeny fólie o tloušťce 0,2mm, které byly následně vloženy a testovány v prostředí termofilního kompostu. Pro měření biodegradace byly provedeny dva souběžné experimenty. V respirometru probíhalo měření biodegradace na základě uvolňování CO₂. Druhý experiment sloužil pro sledování počáteční fáze degradace, přičemž byly vzorky podrobeny termickým analýzám DSC a TGA.

Z provedených experimentů bylo zjištěno, že zásadní vliv na rychlost biodegradace má velikost přitažlivých sil mezi biouhlem a matricí ovlivněná měrným povrchem použitého biouhlu, hydrofilní, respektive hydrofobní vlastnosti biouhlu a stupeň krystalinity materiálu.

Přidání biouhlu do matrice PLA vedlo k urychlení biodegradace u dvou testovaných variant materiálů. Nejlépe degradoval materiál PLA/B1 s 2% 400°C biouhlu. Urychlení degradace je způsobeno špatnou afinitou mezi biouhlem s nízkým měrným povrchem a matricí PLA, která umožňuje rychlejší hydrolýzu. Druhým materiálem, u kterého biouhel způsobil lepší degradaci byl PLA/B4 s 10% 700°C biouhlu. V tomto případě byla degradace urychlena díky hydrofilním vlastnostem biouhlu ve spojitosti s jeho vysokou koncentrací. Dalším faktorem byl nízký stupeň krystalinity tohoto materiálu naměřený před začátkem degradace.

U zbylých dvou materiálových variant měl biouhel na rychlost biodegradace negativní vliv. Pro dosažení co nejrychlejší biodegradace je tedy nutné zvolit správnou kombinaci použitého množství biouhlu a jeho výrobní teploty.

Použitá literatura:

- [1] „Biom.cz“, biom.cz. Viděno: 9. březen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/zpravy-z-tisku/bioplasty-na-rozcesti>
- [2] „Biodegradabilní plasty: současnost a perspektivy“. Viděno: 9. březen 2023. [Online]. Dostupné z: http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/file/seminare/2010-03-24/prezentace/11_Stloukal.pdf
- [3] „Bioplasty - nový problém pro odpadáře/ III | Odpady“, <https://odpady-online.cz/>. Viděno: 9. březen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://odpady-online.cz/bioplasty-novy-problem-pro-odpadare-iii/>
- [4] „Biologické metody zpracování odpadů“. Viděno: 6. září 2023. [Online]. Dostupné z: <http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Biodegradace.html>
- [5] J. Prendiz, J. Vega-Baudrit, a M. Mena, „Polylactic Acid (PLA) As A Bioplastic And Its Possible Applications In The Food Industry“, *Food Science and Nutrition*, roč. 5, říj. 2019, doi: 10.24966/FSN-1076/100048.
- [6] „Vliv plastů na zdraví, jejich rozložitelnost a dopad na životní prostředí | Pharmapoint“. Viděno: 25. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.pharmapoint.cz/clanky/vliv-plastu-na-zdravi-jejich-rozlozitelnost-a-dopad-na-zivotni-prostredi/>
- [7] R. Kopecká, „Bakteriální biodegradace polyetylenů“, bakalářská práce, Masarykova Univerzita, Brno, 2020.
- [8] L. Běhálek, *Polymery*. 2015. [Online]. Dostupné z: <https://etul.publi.cz/en/book/180-polymery>
- [9] „Biodegradace - definice, kroky, faktory, aplikace“. Viděno: 6. září 2023. [Online]. Dostupné z: <https://microbiologynote.com/cs/biodegradace-kroky-definice-faktor%C5%AF-aplikace/>
- [10] Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, a S. Aiba, „Biodegradability of Plastics“, *Int J Mol Sci*, roč. 10, č. 9, s. 3722–3742, srp. 2009, doi: 10.3390/ijms10093722.
- [11] V. Bátori, D. Åkesson, A. Zamani, M. J. Taherzadeh, a I. Sárvári Horváth, „Anaerobic degradation of bioplastics: A review“, *Waste Management*, roč. 80, s. 406–413, říj. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.09.040.

- [12] J. J. Kolstad, E. T. H. Vink, B. De Wilde, a L. Debeer, „Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions", *Polymer Degradation and Stability*, roč. 97, č. 7, s. 1131–1141, čvc. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.003.
- [13] J. Flynt, „Polylactic Acid (PLA): The Environment-friendly Plastic", 3D Insider. Viděno: 9. březen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://3dinsider.com/what-is-pla/>
- [14] Barret, „PLLA vs PDLA vs PDLLA: What Is the Different?", Polylactide and Polycaprolactone Manufacturer. Viděno: 22. květen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://polylactide.com/plla-vs-pdla-vs-pdll/>
- [15] „Kyslíkaté deriváty uhlovodíků | Uralyx2". Viděno: 25. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://goaml.uralyx.cz/z/7.A/ch/8.html>
- [16] „Everything You Need To Know About Polylactic Acid (PLA)". Viděno: 9. březen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://www.creativemechanisms.com/blog/learn-about-polylactic-acid-pla-prototypes>
- [17] Mike, „Polylactic acid (PLA) price index", businessanalytiq. Viděno: 29. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/polylactic-acid-pla-price-index/>
- [18] „Aktuální ceny komoditních a technických plastů | PlasticPortal.cz". Viděno: 25. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.plasticportal.cz/cs/ceny-polymerov/lm/1/>
- [19] D. D. Guzman, „Strong growth for bioplastics in 2020", Green Chemicals Blog. Viděno: 4. září 2023. [Online]. Dostupné z: <https://greenchemicalsblog.com/2020/12/30/strong-growth-for-bioplastics-in-2020/>
- [20] „CRYSTALLIZATION AND THERMAL PROPERTIES", Viděno: 21. listopad 2023. [Online]. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/chapter-epub/10.1002/9781119767480.ch8?saml_referrer
- [21] A. Z. Naser, I. Deiab, a B. M. Darras, „Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review", *RSC Adv.*, roč. 11, č. 28, s. 17151–17196, kvě. 2021, doi: 10.1039/D1RA02390J.
- [22] V. DeStefano, S. Khan, a A. Tabada, „Applications of PLA in modern medicine", *Engineered Regeneration*, roč. 1, s. 76–87, led. 2020, doi: 10.1016/j.engreg.2020.08.002.

- [23] „Polylactic Acid Market - PLA - Share, Size & Report". Viděno: 4. září 2023. [Online]. Dostupné z: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bio-polylactic-acid-pla-market>
- [24] „Podrobný popis výhod kyseliny polymléčné - Znalosti - Fujian Greenjoy Biomaterial Co., Ltd." Viděno: 4. září 2023. [Online]. Dostupné z: <http://cz.chinabiomaterial.com/info/detailed-description-of-the-advantages-of-poly-55911602.html>
- [25] „Kyselina polymléčná Dodavatelé, výrobci, továrna - Velkoobchod Kyselina polymléčná - GREENJOY". Viděno: 4. září 2023. [Online]. Dostupné z: <http://cz.chinabiomaterial.com/polylactic-acid/>
- [26] „Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy a modifikátorem houževnatosti". Viděno: 9. březen 2023. [Online]. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/152039/DP_Hajek.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [27] „What is biochar and how is it made? | Golisano Institute for Sustainability | RIT". Viděno: 13. březen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://www.rit.edu/sustainabilityinstitute/blog/what-biochar-and-how-it-made>
- [28] A. a H. W. | www.anarchista.eu www.hardweb.cz, „Pyrolýza", Zachraň Zemi - Ještě není pozdě. Viděno: 13. březen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://zachranzemi.cz/pyrolyza/>
- [29] E. [cz-zpravodajství](http://cz-zpravodajstvi.cz) o životním prostředí, „Pyrolýza odpadů - moderní způsob jejich zneškodnění - EnviWeb", EnviWeb.cz. Viděno: 13. březen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://www.enviweb.cz/94618>
- [30] „Pyrolýza - princip, historie a současnost", oEnergetice.cz. Viděno: 5. září 2023. [Online]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/pyrolyza-princip-historie-a-soucasnost/>
- [31] K. Weber a P. Quicker, „Properties of biochar", *Fuel*, roč. 217, s. 240–261, dub. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.12.054.
- [32] Q. Zhang *et al.*, „Biocomposites from Organic Solid Wastes Derived Biochars: A Review", *Materials*, roč. 13, č. 18, Art. č. 18, led. 2020, doi: 10.3390/ma13183923.
- [33] „BIOUHEL.CZ s. r. o. - O biouhlu", BIOUHEL.CZ. Viděno: 13. březen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://biouhel.cz/o-biouhlu/>

- [34] J. Wang a S. Wang, „Preparation, modification and environmental application of biochar: A review", *Journal of Cleaner Production*, roč. 227, s. 1002–1022, srp. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.282.
- [35] Z. Tan, C. S. K. Lin, X. Ji, a T. J. Rainey, „Returning biochar to fields: A review", *Applied Soil Ecology*, roč. 116, s. 1–11, srp. 2017, doi: 10.1016/j.apsoil.2017.03.017.
- [36] „Interest in biochar surges", *Chemical & Engineering News*. Viděno: 5. září 2023. [Online]. Dostupné z: <https://cen.acs.org/articles/94/i10/Interest-biochar-surges.html>
- [37] A. G. Daful, M. R. Chandraratne, M. Lorida, A. G. Daful, M. R. Chandraratne, a M. Lorida, „Recent Perspectives in Biochar Production, Characterization and Applications", in *Recent Perspectives in Pyrolysis Research*, IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.99788.
- [38] S. Li, A. Huang, Y.-J. Chen, D. Li, a L.-S. Turng, „Highly filled biochar/ultra-high molecular weight polyethylene/linear low density polyethylene composites for high-performance electromagnetic interference shielding", *Composites Part B: Engineering*, roč. 153, s. 277–284, lis. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.07.049.
- [39] M. Nemuchovská, „Co zasadit pod ořech (ořešák)? ★ Míša Nemuchovská - ÚŽASNÁ ZAHRADA", Míša Nemuchovská - ÚŽASNÁ ZAHRADA. Viděno: 5. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.jaksinavrhnutzahradu.cz/co-zasadit-pod-orech-oresak/>
- [40] www.unimed.cz, „Ultracentrifugační mlýn ZM 200", Unimed Praha, s.r.o. Viděno: 30. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.unimed.cz/ultracentrifugacni-mlyn-zm-200>
- [41] „PRIMACS™ Series - TOC/TN analyzátoři pevných vzorků", Skalar. Viděno: 30. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.skalar.com/cs/analyzatory/primacs>
- [42] „pds-luminy-1175-190507.pdf". Viděno: 25. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/eushodia/pds-luminy-1175-190507.pdf>
- [43] „OK compost, Seedling & REAL". Viděno: 25. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.tuv-at.be/okcert/certifications/ok-compost-seedling-real/>
- [44] Jakub Bašus, „Mechanické a tepelné vlastnosti PLA biokompozitů obsahující biouhel", diplomová práce, TUL, Liberec, 2022. [Online]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/server/api/core/bitstreams/ed2a7e62-b2cd-4246-8a2d-12a21f4638b7/content>

- [45] „MC 15 HT Micro compounders - Xplore Instruments". Viděno: 26. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.xplore-together.com/products/micro-compounders-mc-15-ht>
- [46] „Laboratoř zpracování plastů - Katedra strojírenské technologie". Viděno: 6. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.ksp.tul.cz/laborator-zpracovani-plastu>
- [47] „Laboratoř zkoušení polymerů - Katedra strojírenské technologie". Viděno: 5. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.ksp.tul.cz/laborator-zkouseni-plastu>
- [48] „Respirometer – Echo instruments". Viděno: 26. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://echoinstruments.eu/respirometers/respirometer/>
- [49] *ČSN EN ISO 14855-1. Stanovení úplné aerobní biodegradability za řízených podmínek kompostování - Metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého - Část 1: Obecná metoda*, 2. vyd. Praha: Úřad pro technickou normalizaci metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- [50] „Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) - Podmínky a příprava experimentálního měření". Viděno: 2. říjen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://5dok.org/article/diferenci%C3%A1ln%C3%AD-sn%C3%ADmac%C3%AD-kalorimetrie-dsc-podm%C3%ADnky-p%C5%99%C3%ADprava-experiment%C3%A1ln%C3%ADho-m%C4%9B%C5%99en%C3%AD.q05x46j9>
- [51] L. Běhálek, „Polymery 2 (vybrané statě)".
- [52] M.-T. I. I. all rights reserved, „Balance XSE105DU". Viděno: 5. květen 2024. [Online]. Dostupné z: https://www.mt.com/nz/en/home/phased_out_products/Laboratory_Weighing_Solutions/Analytical/Excellence/XSE_Analytical_Balance/XSE_105_DU.html
- [53] M.-T. I. I. all rights reserved, „Crucible Sealing Press". Viděno: 5. květen 2024. [Online]. Dostupné z: https://www.mt.com/nz/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/ta_accessories_browse/Sealing_Press_for_Ambient_Pressure_Crucibles_DSC.html
- [54] M.-T. I. I. all rights reserved, „Crucible 25 uL, Al, 100 pcs". Viděno: 5. květen 2024. [Online]. Dostupné z: https://www.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/Crucibles/Aluminum/30085850.html

- [55] M.-T. I. I. all rights reserved, „Termogravimetrická analýza (TGA)". Viděno: 2. duben 2024. [Online]. Dostupné z: https://www.mt.com/cz/cs/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Thermogravimetric_Analysis.html
- [56] M.-T. I. I. all rights reserved, „Thermal Analysis System TGA 2". Viděno: 6. květen 2024. [Online]. Dostupné z: https://www.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/ta-instruments/thermal-analysis-system-TGA-2.html
- [57] T. J. Kinney *et al.*, „Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures", *Biomass and Bioenergy*, roč. 41, s. 34–43, čer. 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.01.033.