



Biodegradabilita jednorázových produktů

Bakalářská práce

Studijní program:

B2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojní inženýrství

Autor práce:

Yakoub Touati

Vedoucí práce:

Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání bakalářské práce

Biodegradabilita jednorázových produktů

Jméno a příjmení: **Yakoub Touati**
Osobní číslo: S16000391
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2019/2020**

Zásady pro vypracování:

1. Rozbor problematiky biodegradability polymerních materiálů
2. Rešerše současného stavu biodegradabilních jednorázových produktů
3. Návrh a realizace experimentálního měření ověření biodegradability jednorázových produktů
4. Vyhodnocení biodegradability vybrané skupiny produktů
5. Závěr

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

tabulky, grafy
cca 30 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] SIN, L. T., et al. *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics*. 2012.
[1] THAKUR, Vijay Kumar, THAKUR, Manju Kumari, KESSLER, Michael R. (ed.). *Handbook of composites from renewable materials, structure and chemistry*. John Wiley & Sons, 2016.
[1] EBNESAJJAD, Sina (ed.). *Plastic films in food packaging: materials, technology and applications*. William Andrew, 2012.
[1] PIRINGER, O. G.; BANER, A. L. *Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals*. 2008.
[1] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: reuse, recycling, and disposal*. William Andrew, 2013.

Vedoucí práce:

Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce:

31. října 2019

Předpokládaný termín odevzdání:

30. dubna 2021

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou 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 bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom 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 bakalářská 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 vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

11. ledna 2021

Yakoub Touati

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá studiem biodegradability jednorázových produktů na bázi biopolymeru PLA při řízeném aerobním procesu. Práce se v teoretické části nejprve věnuje problematice biopolymerů a jejich rozdělení, popisu biopolymeru kyseliny polymléčné, způsoby jeho syntézy a zdůvodnění použití přísad. Dále pak navazuje kapitola o procesu biodegradace a o diferentním prostředí, kde tento proces nastává. V závěru uvádím stručné seznámení s normalizací a certifikací v oblasti biopolymerů.

Experimentální část se zabývá hodnocením biodegradabilních schopností vyrobených biokompozitních folií a vlivu přísad na tento proces. Biodegradace byla zjišťována pomocí respirometru, který umožňuje stanovení řízené aerobní biodegradace dle normy 14855-1, metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého (CO₂).

Klíčová slova: Biodegradabilita, řízená aerobní biodegradace, kyselina polymléčná, biodegradabilní polymery, biopolymery.

Abstract

This bachelor thesis aim to determine the biodegradability of disposable products based on biopolymer PLA in a controlled aerobic process. The theoretical part is constituted from an introduction to biopolymers and their distribution, a description of the biopolymer polylactic acid, its methods of synthesis and a justification for the use of additives, followed by a chapter about the biodegradation process and the different environment where it occurs. Finally, there is a brief introduction to the standardization and certification of biopolymer.

The experimental part discuss the evaluation of biodegradability of produced biocomposite films and the influence of additives on this process. Biodegradation was determined by using a respirometer which allows the determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting condition as required by the standart 14855-1 Method by analysis of evolved carbon dioxide.

Keywords: Biodegradability, controlled aerobic biodegradability, polylactic acid, biodegradable polymers, biopolymers.

Poděkování

V první řadě bych tímto velmi rád poděkoval panu Ing. Pavla Brdlíka, Ph.D. za jeho odborné vedení práce, cenné rady, připomínky a trpělivost. Rovněž chci poděkovat své rodině a přátelům kteří mě nikdy nepřestali podporovat a kteří vždy byli přítomni v těžkých časech.

Obsah

Seznam použitých zkratek a symbolů.....	9
1 Úvod.....	10
2 Teoretická část.....	11
2.1 Biopolymer.....	11
2.1.1 PLA, vlastnosti a využití.....	13
2.1.2 Přísady a jejich užitečnost.....	16
2.2 Biodegradace.....	17
2.2.1 Biodegradační prostředí.....	18
2.2.2 Normalizace a certifikace.....	22
3 Praktická část.....	25
3.1 Výroba folií.....	25
3.2 Měření biodegradace pomocí respirátoru ECHO.....	28
4 Vyhodnocení výsledku a jejich diskuze.....	31
4.1 Vyhodnocení biodegradace.....	31
4.1.1 Hodnocení okamžité produkce CO ₂	33
4.1.2 Hodnocení kumulativní produkce CO ₂	34
4.1.3 Hodnocení biodegradační křivky.....	35
4.2 Vyhodnocení kompostů.....	38
4.2.1 Okamžitá produkce CO ₂ kompostů.....	38
4.2.2 Kumulativní produkce CO ₂ kompostů.....	40
4.3 Vyhodnocení biodegradace v kompostu č. 2.....	41
4.3.1 Hodnocení okamžité produkce CO ₂	43
4.3.2 Hodnocení kumulativní produkce CO ₂	44
4.3.3 Hodnocení biodegradační křivky:.....	45

5	Závěr.....	48
	Použitá literatura	50
	Seznam příloh	53

Seznam použitých zkratek a symbolů

RNA	Ribonukleová kyselina	
DNA	Deoxyribonukleová kyselina	
PHA	Polyhydroxyalkanoáty	
PBS	Polybutylene succinate	
PLA	Kyselina polymléčná	
PGA	Kyselina polyglutamová	
PCL	Polykaprolakton	
PBAT	Polybutylen adipát tereftalát	
PHB	Polyhydroxybutyrát	
PHBV	Poly (3-hydroxybutyrát-ko-3-hydroxyvalerát)	
Bio-PTT	Bio-Polytrimethylen tereftalát	
Bio-LDPE	Bio low-density polyethylen	
Bio-HDPE	Bio high-density polyethylen	
Bio-PP	Polypropylen	
Bio-PVC	Polyvinyl chlorid	
PE	Polyethylen	
CO ₂	Oxid uhličitý	
CH ₄	Metan	
NH ₃	Amoniak	
NO ₂	Oxid dusičitý	
NO ₃ ⁻	Anion dusičnanový	
SO ₃	Oxid sírový	
SO ₄ ²⁻	Anion síranový	
Fe ³⁺	Kation železitý	
Mn ⁴⁺	Kation manganičitý	
AP	Azeotropická polykondenzace	
SSP	Polykondenzace v pevné fázi	
ROP	Polymerizace otevření kruhu	
UV	Ultrafialové záření	
T _g	Teplota skleného přechodu	[°C]
D _t	Procenta biodegradace	[%]

1 Úvod

Nízká cena výroby plastů, jejich jednoduché zpracování a jejich polyvalentní vlastnosti vedly k velkovýrobě plastových produktů. Kamkoliv se podíváme, najdeme plastové výrobky. Plasty se staly v dnešní době nezbytnou součástí života, ale jsou také jedním z největších moderních ekologických problémů, konkrétně jejich dopad na životní prostředí. Vyčerpání ropných zdrojů ve spojení s přeměnou klimatických podmínek a zvyšujícími se nároky na ochranu životního prostředí nás nutí hledat stále nové materiály a způsoby výroby plastů, které budou především šetrné k naší planetě, ale dále budou nezávislé na ropných zdrojích. Tyto požadavky nejvíce splňují biopolymery, jejichž obliba neustále roste, a jsou čím dál tím užitečnější nejen v každodenním životě, ale i v průmyslové oblasti. Takové polymery musí být buď biodegradovatelné neboli mikrobiálně odbouratelné, nebo musí alespoň částečně pocházet z přírodních obnovitelných zdrojů.

Náplní této práce je hodnocení biodegradace biokompozitních folií na bázi PLA a zjišťování vlivu použitých přísad v tomto procesu. První část se zabývá seznámením s tématem biopolymerů a úvodem v procesu biodegradace. Dále následuje experimentální část, která je věnována zkoumání biodegradačních vlastností biokompozitních folií pomocí respirometru, který umožňuje stanovení řízené aerobní biodegradace.

K tomuto experimentu byly navrženy 4 typy biokompozitních folií, které se od sebe liší druhem a koncentrací použitých přísad. Cílem práce je zjistit, jaký vliv mají jednotlivé přísady v různých koncentracích na proces biodegradace.

2 Teoretická část

Teoretická část této práce se zabývá problematikou biodegradovatelnosti biopolymerních materiálů. Nejprve je zde proveden základní rozbor biopolymerů, představeny jsou současně aplikovatelné druhy biopolymerů a přísady. Dále je věnována značná pozornost biodegradovatelnosti polymerů a způsobům jejího hodnocení.

2.1 Biopolymer

Biopolymer je polymerní materiál, který vykazuje alespoň jednu z těchto dvou vlastností, skládá se (zcela či částečně) z biologických (obnovitelných) surovin a je biologicky odbouratelný[1]. Biopolymery je možné rozdělit dle mnoha hledisek. Jedním ze základních hledisek je rozdělení dle typu použitých monomerních jednotek na *polynukleotidy*, *polypeptidy* a *polysacharidy*.

Polynukleotidy jsou dlouhé přírodní polymery, které se skládají ze 13 nebo více nukleotidových monomerů [2]. Každý nukleotid se skládá z dusíkové báze, pentózy (monosacharid s pěti atomy uhlíku) a jedné nebo více fosfátových skupin [3]. Nejvýznamnějším zástupcem této skupiny je ribonukleová kyselina (*RNA*) a deoxyribonukleová kyselina (*DNA*).

Polypeptidy jsou krátké polymery z aminokyselin. Pokud polypeptid obsahuje více než 50 aminokyselin tak se hovoří o bílkovinách.

Polysacharidy jsou často lineárně vázané sacharidové polymerní struktury [2], nejrozšířenějším biopolymerem této skupiny je celulóza, která tvoří 35 % až 50% rostlinné biomasy.

Další možné dělení je podle původů biopolymerů, kdy biopolymery lze rozdělit do čtyř skupin. *Přírodní biopolymery extrahované z biomasy*, např. ze zemědělských zdrojů (škrob, lignocelulóza, bílkoviny atd.).

Syntetické biopolymery z mikrobiální produkce nebo fermentace, např. polyhydroxyalkanoáty (*PHA*), poly(1,4-butylene succinate) (*PBS*)

Syntetické biopolymery běžné a chemicky syntetizované z biomasy, např. polylactic acid (*PLA*), polyglycolic acid (*PGA*)

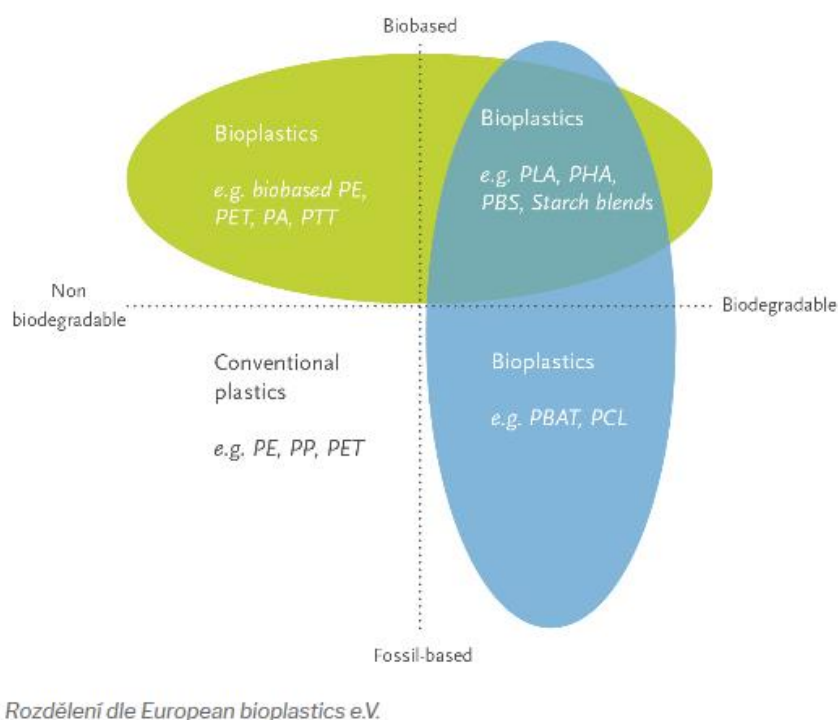
Syntetické biopolymery syntetizované z ropných zdrojů, např. polykaprolakton (*PCL*), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (*PBAT*) [4].

V neposlední řadě lze biopolymery dělit dle jejich biodegradability, viz Obr. 1. *Rozložitelné biopolymery na bázi ropných zdrojů*, které jsou certifikovány jako biologicky odbouratelné a kompostovatelné. Typickým příkladem jsou syntetické alifatické polyestery

jako *PCL, PBS*, další alifaticko-aromatické copolyestery [5].

Rozložitelné biopolymery na bázi obnovitelných zdrojů, to jsou přírodní biopolymery jako polypeptidy (bílkoviny) a škrob, nebo polymerní materiály, které jsou vyráběny z biomasy (mikroorganismů, rostliny a živočichů), zástupcem této podskupiny jsou např. biopolymery *PHA, PHB, PHBV* a nebo polymerní materiály, které jsou chemicky syntetizovány z biologických surovin (škrob, cukr, kukuřice atd.), nejznámějším příkladem je polylactic acid (*PLA*) [5].

Nerazložitelné biopolymery na bázi obnovitelných zdrojů, tato skupina zahrnuje přirozené biopolymery jako je přírodní kaučuk nebo jantar a syntetické polymery z obnovitelných zdrojů, jako jsou specifické polyamidy z ricinového oleje, dále specifické biopolymery na základě biopropanediolu (*bio – PDO*), biopolyethylenu (*bio – LDPE, bio – HDPE*), biopropylenu (*bio – PP*), nebo biopolyvinyl chloride (*bio – PVC*) na bázi bioethanolu (např. z cukrové třtiny) [5].

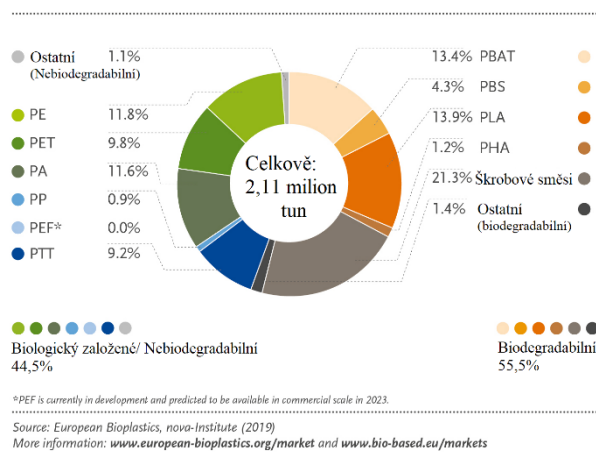
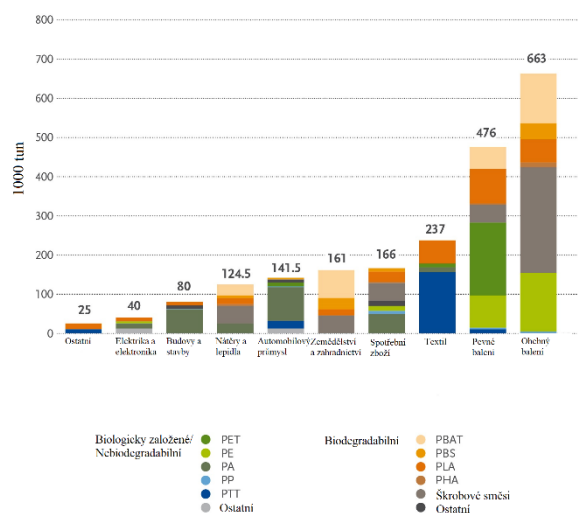


Obr. 2.1: Rozdělení dle European bioplastics e.V [6]

Rostoucí cena ropy za poslední dekádu a zhoršující se ekologická situace planety zapříčiňují prudký nárůst požadavků na aplikovatelnost biopolymerních materiálů. V roce 2019 dosáhla celková produkce biopolymerních materiálů 2114 tisíc tun (Obr. 2.2). Z celkové výroby

kapacity tvoří 65 % produkty v obalovém a v textilním průmyslu (Obr. 2.2). Mezi nejdůležitějšími zástupci biodegradabilních biopolymerů jsou škrobové směsi, PBAT a PLA, které společně tvoří 38,6 % celkové produkce (Obr. 2.3). Zejména materiál PLA se jeví díky relativně dobrým mechanickým vlastnostem (v porovnání s běžnými konvenčními termoplastickými materiály) a dobré zpracovatelnosti běžnými technologiemi. V 2019 PLA představuje 13,9 % ze světové výroby biopolymeru (Obr. 2.3).

Bohužel překážkou pro ještě širší použití biopolymerů z obnovitelných zdrojů jsou stále vysoké výrobní náklady. Zatímco suroviny pro konvenční termoplasty, jako je polyetylen (PE), stojí cca. 1 000 EUR / t, náklady na kyselinu mléčnou při výrobě PLA jsou cca 1300 EUR / t [7].



Source: European Bioplastics, nova-institute (2019). More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

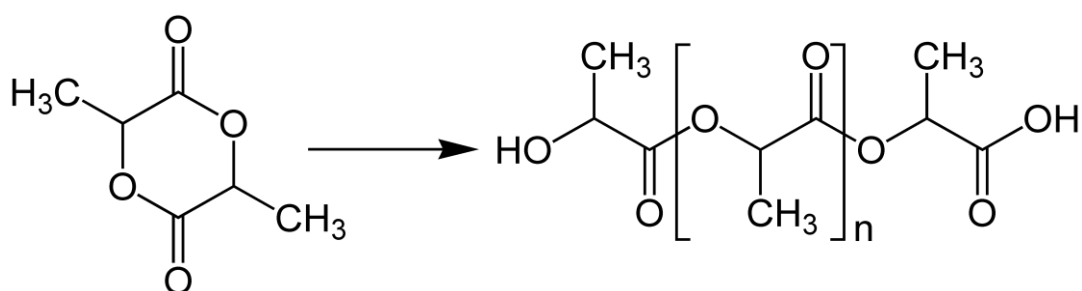
*PEF is currently in development and predicted to be available in commercial scale in 2023.
Source: European Bioplastics, nova-institute (2019)
More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Obr. 2.2: Globální výrobní kapacity bioplastů 2019 (podle tržního segmentu) [8]

Obr. 2.3: Globální výrobní kapacity bioplastů v 2019 [8]

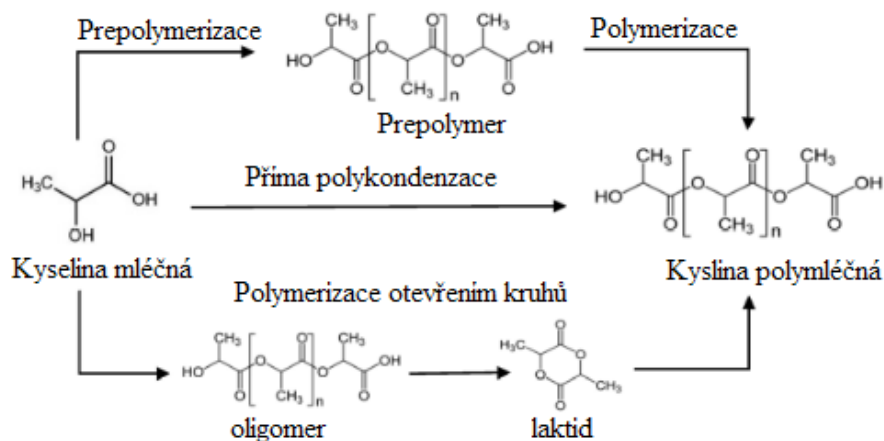
2.1.1 PLA, vlastnosti a využití

PLA se skládá z monomerů kyseliny mléčné (α -hydroxypropion-kyselina), která patří k hydroxylovým kyselinám. Přibližně 70% až 90% této kyseliny se na celém světě vyrábí fermentací [1]. Během tohoto procesu, přírodní suroviny (cukrová třtina, kukuřice, cukrová řepa, maniok atd.) prochází přeměnou pomocí bakterií, hub, buněčných kultur nebo přidáním enzymů. Proces syntézy PLA probíhá v bioreaktoru, zařízení sloužící ke kultivaci mikroorganismů, které poskytuje optimalizované podmínky (teplota, hodnota pH, obsah kyslíku atd.) při kterých mikroorganismy syntetizují látky. Tento proces umožňuje produkci kyseliny mléčné v průmyslovém měřítku [1].



Obr. 2.4: Strukturální vzorec kyseliny mléčné [8]

Syntéza polymerů je proces připojení monomeru do řetězce nebo sítě. PLA se obvykle syntetizuje polykondenzací a polymerizací otevřením kruhu laktidu (ROP) [9].



Obr. 2.5: Způsoby syntézy PLA z kyseliny mléčné [9]

Přímá polykondenzace (Direct Condensation polymerization), tento proces je založen na spojení malých molekul (monomerů) a současně eliminaci vedlejších produktů. V případě PLA, polykondenzace kyseliny mléčné spojením karboxylových a hydroxylových skupin vytváří vodu jako vedlejší produkt [9]. Vzhledem k obtížnosti úplného odstranění vedlejších produktů z vysoce viskózní reakční směsi, polymery vyrobené pomocí přímé polykondenzace mají obvyklé nízkou molekulární hmotnost ($<50000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a nízkou kvalitu [9]. *Azeotropic polycondensation (AP)* je vylepšená metoda přímé polykondenzace, během AP je voda účinně vyloučena ze směsi vhodnými azeotropními rozpouštědly, což umožňuje vznik polymeru s relativně vysokou molekulovou hmotností v jednom kroku [9].

Dalším způsobem výroby PLA je *Ring opening polymerization (ROP)*, to je reakce, při které má jeden polymerní řetězec na svém terminálním konci reaktivní centrum, které reaguje s jiným

cyklickým monomerem, a proto otevírá svůj kruhový systém za vzniku delšího polymerního řetězce [11]. Představená polyreakce je realizována v inertní atmosféře nebo ve vakuu při teplotě nižší, než je jeho teplota tání [10]. Přenos a distribuce tepla mezi částicemi je tedy vysoce účinná a homogenní, což má za následek dosažení vysoké molekulové hmotnosti [9]. Metoda ROP se již vyvíjí více než 80 let od prvního vynálezu v roce 1935, nicméně až v roce 1992 Cargill (USA) úspěšně aplikoval ROP v průmyslové výrobě [9].

Poly(lactid acid) (PLA) je biopolymer, který lze zpracovat bez problému stejnými technologiemi jako většina termoplastů a vykazuje široký rozsah vlastností [12]. Díky své průhlednosti je vhodný pro obalové produkty, jako jsou láhve, nádoby na potraviny a jiné obaly. Používá se také pro výrobu vláken na oděvy, koberce, prostěradla, ručníky a obklady stěn. V biomedicínských aplikacích se používá pro stehy, stenty, protetické materiály, dialyzační média a zařízení pro dodávání léčiv.

Základními vlastnostmi PLA jsou:

- vysoký modul pružnosti
- vysoká odolnost proti poškrábání
- vysoká průhlednost, nízký zákal a vysoký lesk
- dobrá barvitelnost
- vysoká povrchová energie, např. velmi dobrá potisknutelnost a snadné pokovování
- dobrá bariérová odolnost proti zápachu a chuti
- dobrá odolnost vůči olejům, tukům, vodě a alkoholu
- vysoká UV odolnost
- biologická rozložitelnost
- zdravotní nezávadnost (schváleno pro aplikaci s potravinami)

Mezi hlavní nevýhody PLA patří :

- nízká tepelná odolnost
- relativně silně hydrofilní
- špatná bariérová odolnost pro vodní páry, kyslíku a oxidu uhličitého
- vysoká křehkost (teplota skelného přechodu 50 až 55 ° C)

- nízká odolnost vůči rozpouštědlům, kyselinám a zásadám
- rozložitelný pouze při zvýšených teplotách [1]

2.1.2 Přísady a jejich užitečnost

Polymery se v čistém stavu využívají jen velmi zřídka. Velmi často jsou do nich přidávány rozličné přísady, pomocí nichž lze více či méně modifikovat jejich užité vlastnosti [13]. Základní vlastnosti materiálu jsou ale vždy určeny typem polymeru (makromolekulární látkou). Přísady do polymeru lze rozdělit do těchto kategorií:

I. Zpracovatelské přísady:

Jsou to přísady, které usnadňují nebo dokonce umožňují přípravu a zpracování polymerů.

- Maziva usnadňují zpracovatelský proces, ale můžou v některých případech i zlepšit mnohé vlastnosti výrobků jako je např. vzhled povrchu, tepelná a světelná stabilita, odolnost vůči povětrnosti [13]. Maziva můžou být s vnějším účinkem, jsou málo rozpustná v polymeru, nebo s vnitřním účinkem.
- Změkčovadla, tj. málo těkavé organické látky, které poskytují polymerům ohebnost, tvárnost, rázovou houževnatost a snižují T_g a viskozitu taveniny. Zvyšují tzv. vnitřní pohyblivost makromolekulárních řetězců polymeru. Zejména u PLA je důležité použít změkčovadla kvůli jeho špatné rázové odolnosti.
- Tepelné stabilizátory zpomalují degradační procesy a zlepšují odolnost polymerů zvýšeným teplotám, které se používají při jejich zpracování.

II. Antidegradanty:

Jsou skupinou přísad, které dlouhodobě chrání výrobky před vnějšími vlivy (sluneční záření, atmosférický kyslík, ozon, tepelná energie) během jejich používání.

- Světelné stabilizátory, přísady, které absorbují *UV* záření, jejíž energie je dostatečně velká k tomu, aby způsobovala degradaci polymerů.
- Antioxidanty brání řetězovému průběhu oxidace, která má v nechráněném polymeru autokatalytický průběh (je urychlována vlastními reakčními produkty).

III. Přísady ovlivňující další fyzikální vlastnosti

- Plniva jsou látky anorganického nebo organického původu. Používají se jako *částicové plnivo* v podobě prášku nebo částic malých rozměrů, anebo jako *vlákna* různé délky. Plnivo může zajistit zlepšení fyzikálních i mechanických vlastností (pevnost, tuhost, odolnost proti oděru, roztažnost), odolnost vůči teplotě, ohni, korozi, stárnutí nebo pouze ovlivnit vzhled či snížit cenu produktu.

- b. Nadouvadla, přísady, které se při teplotě zpracování polymerní směsi rozkládají a uvolňují plyny, které pak ve výrobku vytvoří uzavřené nebo otevřené póry.
- c. Barviva, Jedná se o pigmenty *anorganického* nebo *organického* původu. Organická barviva jsou na rozdíl od anorganických sloučenin v polymeru rozpustná a zachovávají tím jeho průhlednost.
- d. Opticky zjasňující látky, které absorbují část UV záření o vlnových délkách 340 – 400 nm.

IV. Zvláštní přísady

- a. Antistatické prostředky, jsou látky buď silně hydrofilní, nebo s elektricky vodivou strukturou – dochází ke zvýšení vodivosti polymeru.
- b. Prostředky snižující hořlavost, látky, které se rozkládají při zvýšených teplotách a uvolňují plyny.
- c. Adhezni prostředky, umožňují vytvoření dostatečně pevné vazby jak s povrchovými reaktivními skupinami anorganického plniva, tak i organickým polymerem [13].

V. Biodegradační přísady

jsou přísady, které mohou ovlivnit mechanismus degradace plastů změnou chemických a fyzikálních vlastností polymeru za účelem zvýšení rychlosti degradace.

- a. Syntetické, pro oxidační přísady jsou přechodné kovy nebo přechodné ionty kovů (železo, mangan, kobalt), které se přidávají do plastu s cílem zvýšení působení termické a foto-oxidace.
- b. Přírodní, škrob a přísady zahrnující enzymy, bakterie nebo anorganické filtry. Urychlují působení mikrobiální degradace polymeru.

2.2 Biodegradace

Biodegradabilní polymery jsou podle normy ASTM D5488-94de1 polymery, které jsou schopny podrobit se rozkladu na oxid uhličitý, metan, vodu, anorganické sloučeniny nebo biomasu, přičemž převládajícím mechanismem je enzymatické působení mikroorganismů [5]. Většina polymerů je příliš velká na to, aby prošla buněčnými membránami mikroorganismů. Proto je v první fázi biodegradace nutné jejich štěpení neboli depolymerizace, kde nastane rozklad polymeru na menší molekuly (oligomery, dimery, monomery). K tomuto ději dochází jak vlivem extracelulárních enzymů, které působí pouze na povrchu polymeru [14], ale i nebiotickými chemickými a fyzikálními procesy [14]. Konečnou fází biodegradace je mineralizace v příslušných metabolických dráhách uvnitř buňky, což je přeměna organické hmoty na minerály [15].

Aspektů ovlivňující průběh biodegradace polymerů je mnoho. Mezi ty nejvýznamnější patří chemické složení polymerů (přítomnost koncových karboxylových nebo hydroxylových skupin), molekulová hmotnost, stupeň krystalinity, aditiva (zejména katalyticky působící přísady), teplota, pH a vlhkost prostředí [16].

Z výše uvedeného je zřejmé, že u biodegradace je depolymerizace velmi významným procesem. Jak již bylo uvedeno, rychlost depolymerizace je ovlivněna nebiotickými chemickými a fyzikálními procesy jako jsou oxidace, tepelná aktivace, fotolýza, hydrolýza nebo mikrobiální aktivita.

Tepelná degradace způsobuje molekulární poškození v důsledku přehřátí. Při vysokých teplotách se mohou složky řetězce polymeru začít oddělovat a navzájem reagovat za účelem změny vlastností polymeru [17].

Fotodegradace polymerů je vyvolána působením světelného záření a připisuje se fotochemickým reakcím vznikajícím při absorpci UV záření, které aktivuje elektrony polymeru k vyšší reaktivitě a způsobuje oxidaci, štěpení [17].

Hydrolýza je štěpení vazeb ve funkčních skupinách v reakci s vodou. K této reakci dochází hlavně u polymerů, které hodně absorbují vlhkosti a které mají v základním řetězci polymeru skupiny citlivé na vodu (anhydridy, alifatické estery, amidy, ether). Nejdříve nastane náhodné hydrolytické štěpení polymerních vazeb, což vede k difúzi vody do amorfních oblastí [18]. U PLA je mechanismus hydrolytického štěpení nejvýraznějším procesem degradace.

Mikrobiální degradace je proces, během kterého jsou přírodní i syntetické organické látky odbourávány vlivem mikroorganismů, hlavně bakterií, které pomocí exoenzymů způsobují depolymerizaci [17].

2.2.1 Biodegradační prostředí

Prostředí, ve kterém se rozkládá polymer, lze rozdělit do dvou skupin, *aerobní* a *anaerobní*. *Aerobní prostředí*, je takové prostředí, ve kterém je dostatečné množství molekulového kyslíku (O_2) [19]. Do této skupiny patří různé druhy kompostů (domácí, průmyslový, vermikompostery) a vodní prostředí (potoky, řeky, jezera, případně moře). Během aerobní biodegradace mikroorganismů (aerobe) se používají polymery jako zdroj uhlíku a energie. Výchozím produktem této biodegradace je voda, oxid uhličitý a mikrobiální biomasa [20]. *Kompostování* je proces, kdy dochází k rozkladu organických látek a jejich přeměně na látky humusové.

Proces probíhá za přítomnosti kyslíku. Dochází k hydrolýze bílkovin, tuků a sacharidů. Produkty hydrolýzy se částečně přeměňují za vývinu tepla na organické kyseliny (octovou, propionovou a máselnou) a CO_2 . Procesem vznikají bílkovinné mikroorganismy, CO_2 , voda a NH_3 (dle pH) [21]. Proces kompostování lze rozdělit do tří fází. První fázi lze označit jako rozkladní nebo mezofilní, během ní probíhá mineralizace jednoduchých organických látek. Druhá fáze je označována jako přechodná nebo termofilní, zahrnuje procesy přeměn a částečného rozkladu hůře rozložitelných organických látek typu celulózy, hemicelulóz, tuků a ligninu a poslední fáze je označována jako dozrívající, dochází k vytvoření vazeb mezi anorganickými a organickými látkami a k tvorbě kvalitního a stabilního humusu [22]. Za vhodných podmínek může teplota kompostovaného materiálu v průběhu jednoho až dvou týdnů dosáhnout 55 - 65 °C [23].

Průmyslové kompostování je vysoce efektivně kontrolovaný proces přeměny biologicky rozložitelného odpadu biologického původu na stabilní sanitované produkty. Existují různé technologie průmyslového kompostování (In-vessel, windrow, aerated static pile), ale obecný proces kompostování je stejný. Jedná se o řízený proces, který obsahuje fáze popsané výše. Na rozdíl od domácího kompostu, průmyslové kompostovací systémy se skládají ze štěpkovačů, drtičů, mixérů, dávkovačů a kontrolních prvků (senzorů). Tato zařízení zajišťují, že všechny položky dosáhnou ideálnějších podmínek kompostování. Během tohoto procesu je pečlivě kontrolována a monitorována teplota, vlhkost a obsah kyslíku za cílem bakteriální aktivity. Zbylý odpad je tak pro mikroorganismy lépe rozložitelný. Tato zařízení často používají automatizované mechanismy k míchání kompostu.



Obr. 2.6: Průmyslová kompostárna [24]

Aby došlo k rozkladu polymeru během kompostování, musí nastat proces aerobní respirace, což je proces rozkladu organických látek pomocí kyslíku [25]. Nastává oxidace organických prvků, v našem případě polymerů, a redukce elektronových akceptorů, tj. chemický prvek, který může přijmout elektrony [25], což je kyslík v aerobním prostředí; podmínky jako zvýšená vlhkost a teplota vylepšují efekt abiotických procesů, hydrolýza a tepelná degradace jsou pro usnadnění a urychlení depolymerizace. Je důležité zaznamenat, že biodegradabilní plasty nemusí být kompostovatelné. Zatímco biodegradabilní plasty mohou obsahovat těžké kovy (viz kapitola 2.1.2), které škodí konečnému produktu a mohou způsobit i poruchy technických zařízení, tak kompostovatelné plasty jsou vyrobené čistě z neškodlivých zdrojů pro humus.

Vermikompostování je proces, při kterém se používají žížaly k přeměně organických materiálů na humusový materiál známý jako vermikompost. Cílem je zpracovat materiál co nejrychleji a nejefektivněji [26]. Nejčastěji používané druhy žížal jsou žížala hnojní (*Eisenia fetida*), kalifornská žížala (*Eisenia andrei*), dendrobaena veneta (*Eisenia hortensis*) a červená žížala (*Lumbricus rubellus*). Tento proces je citlivý na teplotu, která se musí nacházet mezi 10-30 °C u většiny druhů žížal [26]. Vlhkost musí být zachována nad 50%, rozsah provozní vlhkosti by měl být mezi 70-90% [26].



Obr. 2.7: Vermikompostování

Anaerobní prostředí je takové prostředí, kde nastává mikrobiální degradace polymeru v nepřítomnosti molekulového kyslíku, ale může obsahovat atomový kyslík vázaný ve sloučeninách, jako jsou dusičnany (NO_3^-), dusitany (NO_2^-) a siřičitany (SO_3^{2-}) [27]. Do této oblasti patří především prostředí jako skládky, bažiny, kaly apod. Zatímco během aerobní degradace, mikroorganismy pomocí procesu aerobní respirace používají O_2 k oxidaci části uhlíku na oxid uhličitý [25], tak během anaerobní respirace se používají jiné chemické prvky než je kyslík jako je dusičnan (NO_3^-), síran (SO_4^{2-}) nebo kovy jako železo (Fe^{3+}) nebo mangan (Mn^{4+}) jako akceptor elektronů [25]. Konečným produktem anaerobní degradace je metan, oxid uhličitý, voda a mikrobiální biomasa.

Skládky jsou stále nejrozšířenějším způsobem nakládání s odpady, vzhledem k jejich nízkým nákladům a jednoduchosti provozu, bez nutnosti třídění odpadu nebo jakéhokoli jiného předběžného zpracování. Odhaduje se, že téměř 40% ročně vyráběných plastů je distribuováno na skládky [28]. Heterogenita odpadu, jakož i různé environmentální a provozní podmínky, vytvoří širokou škálu biodegradačních procesů, které obvykle trvají až desítek let [29]. Je známo, že kvůli anaerobním podmínkám, které tam vládnou, způsobují nekontrolovanou generaci skládkových plynů (cca 55% CH_4 a 45% CO_2) [1].



Obr. 2.8: Skládka v Čížkovicích [30]

Vodní prostředí zahrnuje veškerá jezera a řeky (sladká voda), moře (mořské prostředí), kaly a bažiny (sedimenty), které mohou být aerobním i anaerobním prostředím. Mikrobiální populace stejně jako enzymy a koncentrace media mají klíčovou roli v procesu biodegradace, která se bude hodně lišit dle přítomnosti kyslíku v jednotlivých prostředích

(viz výše). Jistou výhodou vodního prostředí je, že ho lze považovat jako ideální prostředí pro šíření živin, enzymů a metabolických produktů pro mikrobiální populace, která se v něm vyskytuje [15].



Obr. 2.9: Anaerobní vodní prostředí, čistírenský kal [31]

2.2.2 Normalizace a certifikace

Pro hodnocení biodegradability je stejně jako u ostatních vlastností biopolymerů důležité stanovení a dodržování určitých metodických postupů. Tyto postupy jsou následně standardizovány. Existují tři hlavní normalizační orgány, které se zabývají vytvořením referenčních testů a hodnot v oblasti bioplastů.

- ASTM International – American Society for Testin and Materials (USA).
- CEN – European Committee for Standardization (EU).
- ISO – International Organization for standardization (international).

V oblasti biopolymerních materiálů patří mezi nevyužívanější normy EN 13432, ASTM D6400, ISO 17088, EN 14995. Rovněž v České republice existuje standardizované hodnocení biodegradace :








- Česká technická norma ČSN EN ISO 20200 Plasty - Stanovení stupně rozkladu plastů za simulovaných podmínek kompostování v laboratorním měřítku.
- Česká technická norma ČSN EN 13432 Obaly - Požadavky na obaly využitelné ke kompostování a biodegradaci - Zkušební schéma a kritéria hodnocení pro konečné přijetí obalu.

- Česká technická norma ČSN EN 14045 Obaly - Hodnocení rozpadu obalových materiálů pomocí prakticky zaměřených zkoušek při definovaných podmínkách kompostování.
- Česká technická norma ČSN EN 14046 Obaly - Hodnocení úplné aerobní biodegradace obalových materiálů při řízených podmínkách kompostování
- Česká technická norma ČSN EN 14806 Obaly - Předběžné hodnocení rozpadu obalových materiálů v modelových podmínkách kompostování v laboratorním měřítku
- Česká technická norma ČSN EN 14855-1 Stanovení úplné aerobní biodegradability za řízených podmínek kompostování.

Výše uvedené normy reprezentují metodické hodnocení biodegradace (bio) polymerů vystavené různému prostředí. Během testování biodegradace je důležité kontrolovat řadu parametrů jako je například množství testovacího materiálu a degradačního média, složení a koncentrace anorganických živin ve zkušebním médiu, podmínky v testovacím systému (především teplota, relativní vlhkost prostředí, pH, přítomnost a množství kyslíku, atd.).

Dále je vhodné upozornit, že existuje několik akreditovaných pracovišť (viz tab. 2.1), které dle představených norem ověřují biodegradční vlastnosti polymerů a udělují certifikační oprávnění. Z hlediska biodegradace je jedním z nejžádanějších certifikátů certifikát kompostovatelnosti.

Tab. 2.1: Organizace a certifikační labely

Stát	Organizace	Normy	Certifikační labely
Německo	DIN CERTCO	EN 13432, ASTM D6400, ISO 17088 EN 14995	 compostable
		EN 13432, ASTM D6400, ISO 17088 EN 14995	
		AS 5810	
Belgie	Vinçotte	EN 13432, EN 14995, Speciální Vinçotte založený na EN 13432 při nízkých teplotách	 compostable  
Usa	BPI	ASTM 6400	 COMPOSTABLE Biodegradable Products Institute US COMPOSTING COUNCIL

3 Praktická část

Obalový průmysl představuje největší oblast využívání biopolymerů, viz kapitola 2.1. U těchto produktů, kde je jejich znovuvyužití pro další aplikace prakticky vyloučené, je velmi důležitou vlastností biodegradabilita. Proto je praktická část práce věnována stanovení biodegradčních vlastností jednoho z nejpoužívanější biopolymerních materiálů PLA a vlivu přísad na tento proces. Biodegradace byla zjišťována pomocí respirometru ‚ECHO‘ od firmy ECHO d.o.o, který umožňuje stanovení řízené aerobní biodegradace dle normy 14855-1 metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého (CO₂).

3.1 Výroba folií

Jak již bylo uvedeno, jedním z nejpoužívanějších biopolymerních materiálů je PLA. Pro experimentální měření biodegradabilních vlastností byl použit PLA s obchodním označením Ingeo 3001D od firmy NatureWorks LLC, s vlastnostmi viz Tab. 3.1.

Tab. 3.1: Užité vlastnosti PLA (Ingeo 3001D) [27]

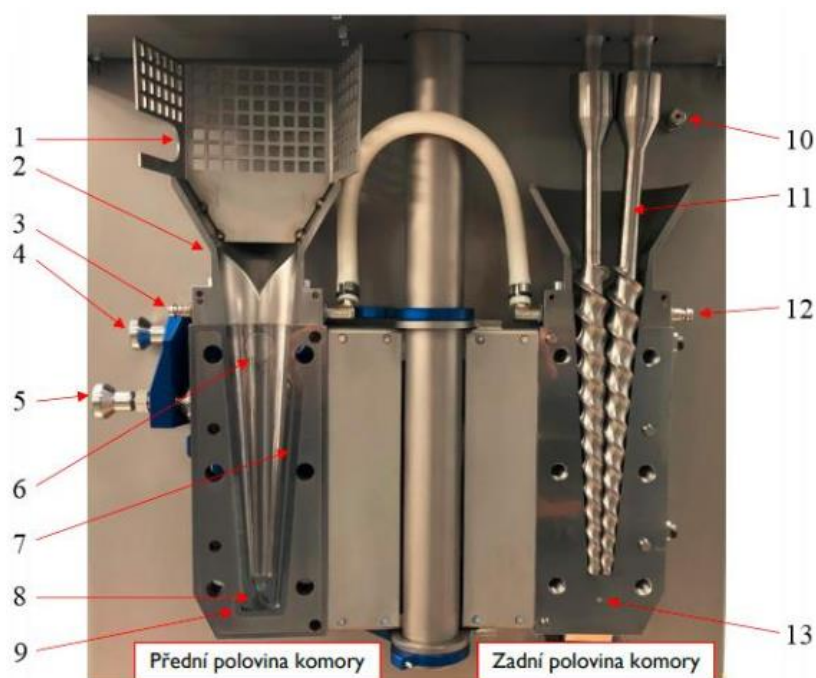
Vlastnosti	Jednotky	PLA (Ingeo 3001D)
Hustota	[g/cm ³]	1,24
Napětí na mezi kluzu	[MPa]	62
Napětí na mezi pevnosti	[MPa]	62
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]	3,5
Modul pružnosti v ohybu	[MPa]	3600
Vrubová houževnatost Izod	[J/m]	16

Jak již bylo uvedeno, viz kapitola 2.1.1, jedna z největších nevýhod biopolymeru PLA je jeho vysoká křehkost. Způsobů jak odstranit tuto limitu je mnoho. Pravděpodobně tou nejčastěji používanou (obalový průmysl) je přidání změkčovadel. Pro tento experiment byl použit acetyl-tributylcitrát (dále ATBC) v hmotnostním poměru 10 %(*m/m*). Aplikace vyšší koncentrace změkčovadla nebyla použita z důvodu rizika nerovnoměrné dispergace. Kromě změkčovadla byly do matrice PLA rovněž přidány další přísady a to *nanocelluloza* (dále CNC) a *uhličitan vápenatý* (CaCO₃). Tyto přísady mohou vést ke zlepšení dalších užitečných vlastností biopolymerních produktů jako je zvýšená tepelná odolnost, zlepšená bariérová odolnost, zvýšení lesku a UV odolnosti. Nicméně cílem této práce bylo zjištění vlivu těchto přísad na proces degradace. Použité poměry jednotlivých složek jsou uvedeny v Tab. 3.2.

Tab. 3.2: Podíl přísad ve směsi

Označení folie	Přísady % (m/m) [YT1]			
	PLA	ATBC	CaCO ₃	CNC
PLA	100	0	0	0
PLA_10% ATBC	90	10	0	0
PLA_10% ATBC_1% CNC	89	10	0	1
PLA_10% ATBC_10% CaCO₃	80	10	10	0

K výrobě představených biokompozitů byl použit laboratorní mikro kompoundér MC 15 HT (Obr. 3.2), se soufázovými konickými šneky s průměrem 9 mm až 22 mm a vertikálně umístěné komory, která zajišťuje automaticky odplynování taveniny, viz Obr. 3.1.



Obr. 3.1: Pracovní části mikro kompoundéru Xplore MC 15 HT

1) bezpečnostní kryt komory; 2) vodně chlazená horní násypka; 3) výstup vody z chlazené násypky; 4) zajišťující čep pro vodně chlazené desky; 5) zajišťující čep pro přední polovinu komory; 6) zátka plnění komory; 7) recirkulační kanál; 8) ventil pro řízení toku taveniny; 9) extruzní kanál; 10) konektor pro inertní plyn; 11) míchací šroub; 12) vstup vody do chlazené násypky; 13) teplotní čidlo taveniny

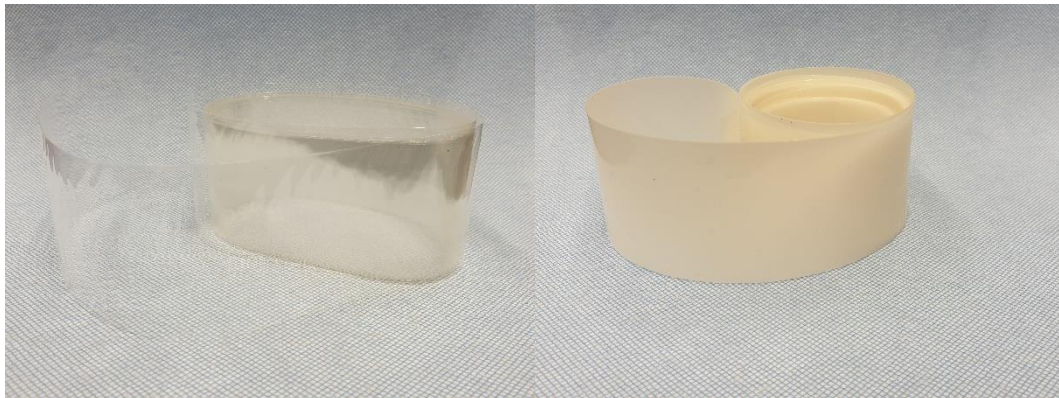
Pro zajištění co nejvyšší homogenity byl nejprve zkompaudován materiál (granulát) v uvedených koncentracích. Parametry procesu kompoundace byly: teplota komory 180 °C a otáčky 120 ot/min. Směs se pokaždé nechala v komoře 6 min, kvůli dosažení dodatečné dispergace přísad (homogenita materiálu).

Dalším krokem praktické části práce byla výroba fólií. Před výrobou fólií bylo nejdříve nutné bikompozity sušit po dobu 24 h ve vakuové sušárně Binder VDB3 při teplotě 70 °C. Následně byly vyrobeny fólie na extruderu Xplore MC 15 HT , na který byla připojena

vytlačovací hlava nominálního rozměru 0,2 mm společně s jednotkou zajišťující chlazení a odtah fólie (viz Obr. 3.2). Procesní parametry byly: 170 °C a 100 ot/min.

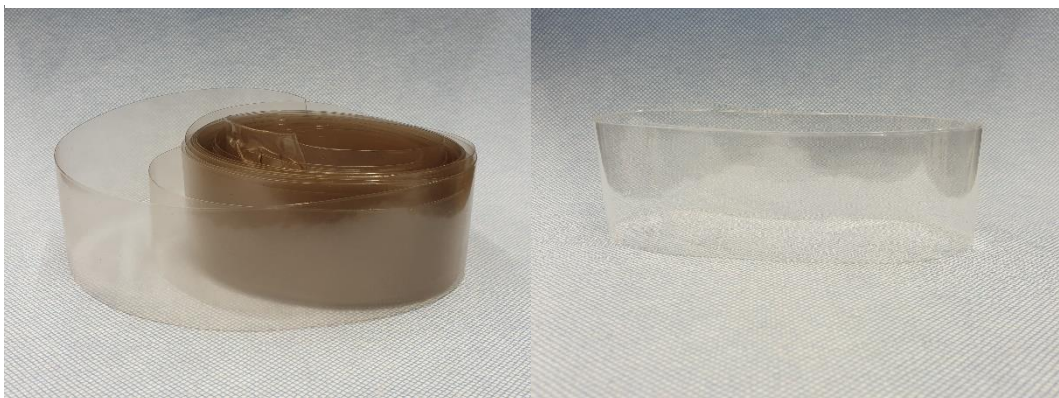


Obr. 3.2: Mikro kompondér Xplorer MC 15 HT



Obr. 3.4: Folie PLA (vlevo)

PLA_10% ATBC_10% CaCO₃ (vpravo)

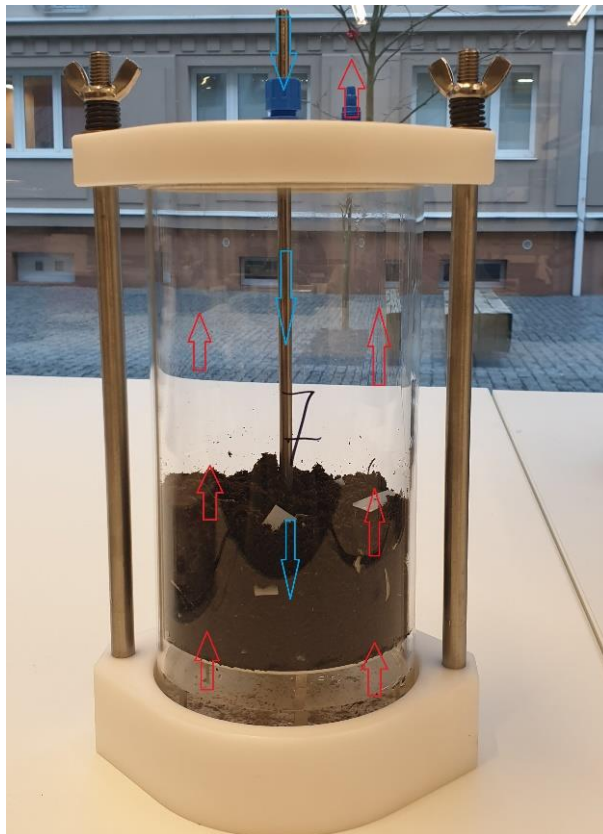


Obr. 3.3: Folie PLA_10% ATBC_1% CNC (vlevo)

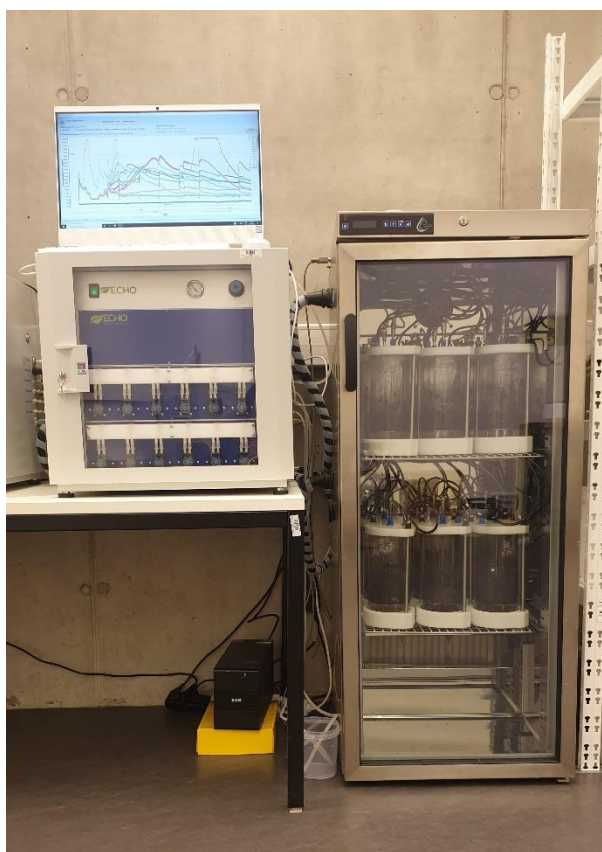
PLA_10% ATBC (vpravo)

3.2 Měření biodegradace pomocí respirátoru ECHO

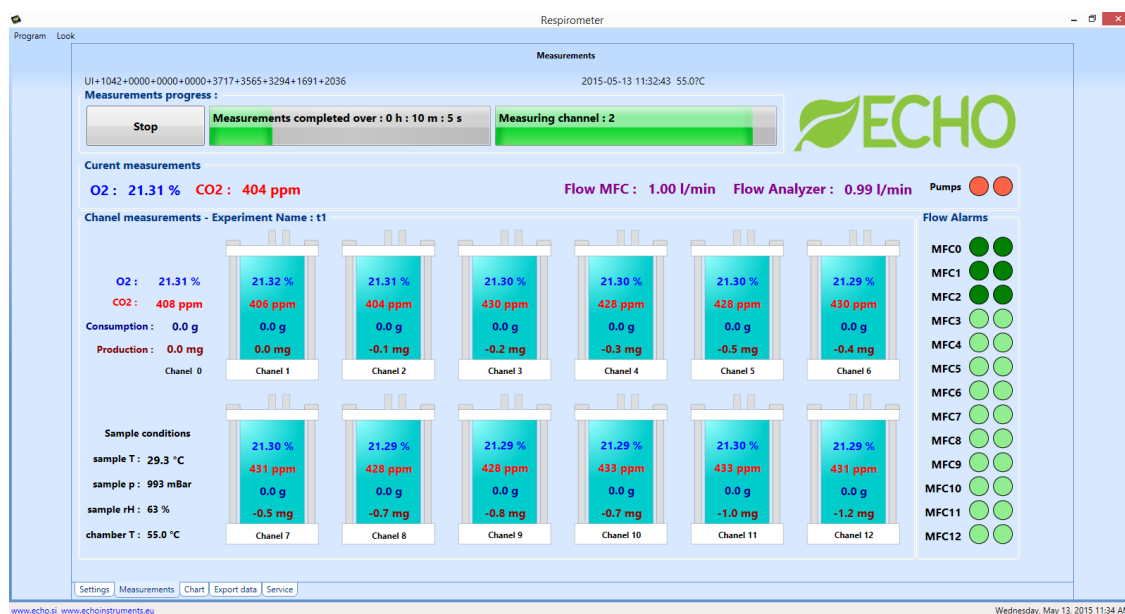
K měření biodegradace byl použit respirometr ECHO od firmy ECHO d.o.o (viz Obr. 3.6). Jedná se o zařízení, které je složeno z dvanácti hermeticky uzavřených nádob (komor). Na dně komory je udržováno dostatečné množství demineralizované vody, která zajišťuje díky přivádění tlakového vzduchu zvlhčování kompostu (viz Obr. 3.5). Tímto způsobem je možné řídit (ovlivnit) proces mikrobiální činnosti v použitém kompostu. Proudění zároveň zajišťuje transport uvolňovaného plynu vzniklého vlivem produkce mikroorganismů do části respirometru, kde jsou hodnoceny poměrové složky plynu, ale i další parametry plynu. Zařízení tedy umožňuje sledování podílu kyslíku ve vzduchu, který vstupuje do komor v procentech (%), produkci CO₂ v částic na milion (ppm), kumulativní spotřebu CO₂ v gramech (g), kumulativní produkci CO₂ v miligramech (mg), teplotu vycházejícího plynu ve stupních Celsia (°C), tlak v komoře v milibarech (mBar), relativní vlhkost v procentech a teplotu v komoře ve stupních Celsia.



Obr. 3.5: Znárodnění průtoku vzduchu v nádobě



Obr. 3.6: Respirometr ECHO



Obr. 3.7: Vzorek rozhraní softwaru

Vyrobené folie v daných koncentraciách, viz Tab 3.3, byly vždy měřeny v daných komorách duplicitně. Dle normy 14855-1 bylo do zkušebních nádob vždy naváženo 150 g kompostu a 10 g biokompozitní folie. Folie dle normy nesmí být větší než 2 cm, proto byly upraveny na

rozměry cca 1 x 1 cm. Pro zhodnocení vlivu biodegradace organických látek byl v komorách 1 a 2 použit samotný kompost (bez polymerních vzorků).

Tab. 3.3: Obsah zkušebních nádob

Číslo zkušební komora	obsah
1-2	Kompost
3-4	PLA
5-6	PLA_10% ATBC
7-8	PLA_10% ATBC_10% CaCO ₃
9-10	PLA_10% ATBC_1% CNC

Pro hodnocení biodegradace byl použit kompost od firmy AGRO CS a.s (dále kompost č. 1). U tohoto kompostu bylo pH stanoveno pomocí pH metru Voltcraft PH-100ATC a také stanoven obsah spalitelných zbytků (550°C/ 5 hodin). Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 3.4 Kompost dle požadavku normy 14855-1 je upraven tak, aby obsahoval 50% relativní vlhkosti. Podíl vlhkosti v kompostu byl ověřen pomocí vlhkostního analyzátoru Mettler Toledo™ HX204.

Tab. 3.4: Vlastnosti kompostu č.1

Vlastnosti	hodnoty
pH [-]	5,2
spalitelné zbytky [g]	7,29

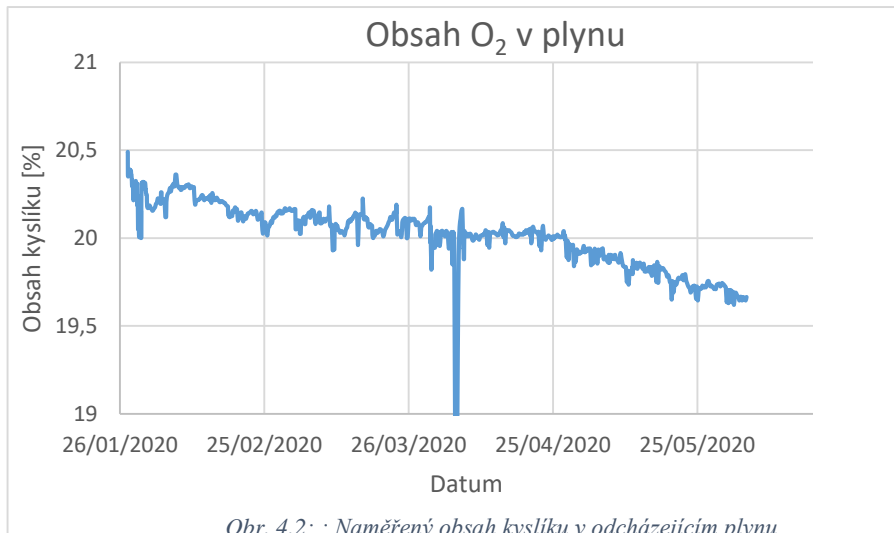
Po přípravě a hermetickým uzavřením všech komor bylo 27. 01. 2020 zahájeno měření biodegradace při teplotě 58 °C a ukončeno bylo 09. 06. 2020. Podél celé doby byla směs pravidelně, jednou týdně promíchána a případně do komory přidána demineralizovaná voda za účelem dodržení vlhkosti.

4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze

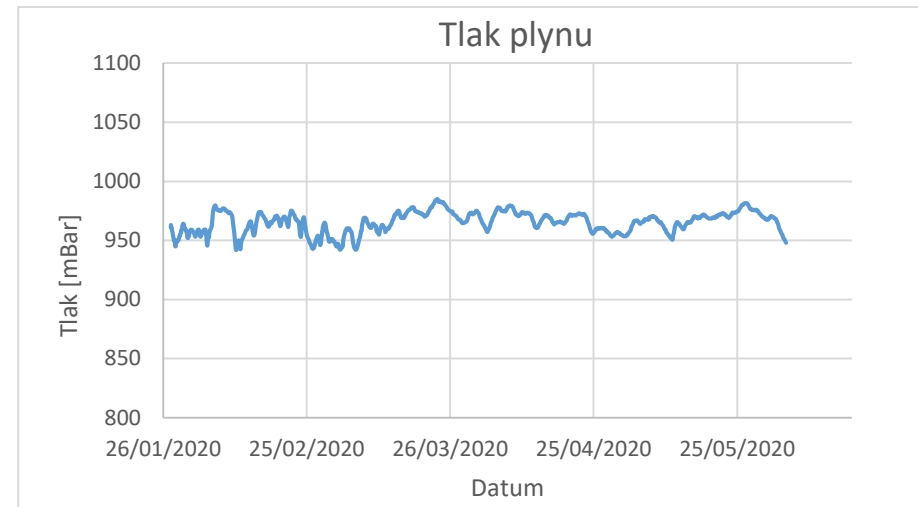
4.1 Vyhodnocení biodegradace

Kromě produkce CO₂ nám respirometr umožňuje sledování i dalších parametrů odcházejícího plynu, viz kapitola 3.1. Nicméně tyto parametry (O₂, tlak, teplota, vlhkost) jsou vzhledem k charakteristice hodnocení biodegradace (stanovení uvolnění CO₂) víceméně informativního charakteru. Na obrázcích 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 jsou představeny výsledky výše uvedených parametrů, pro folie obsahující pouze PLA. Ostatní výsledky jsou uvedeny v příloze práce.

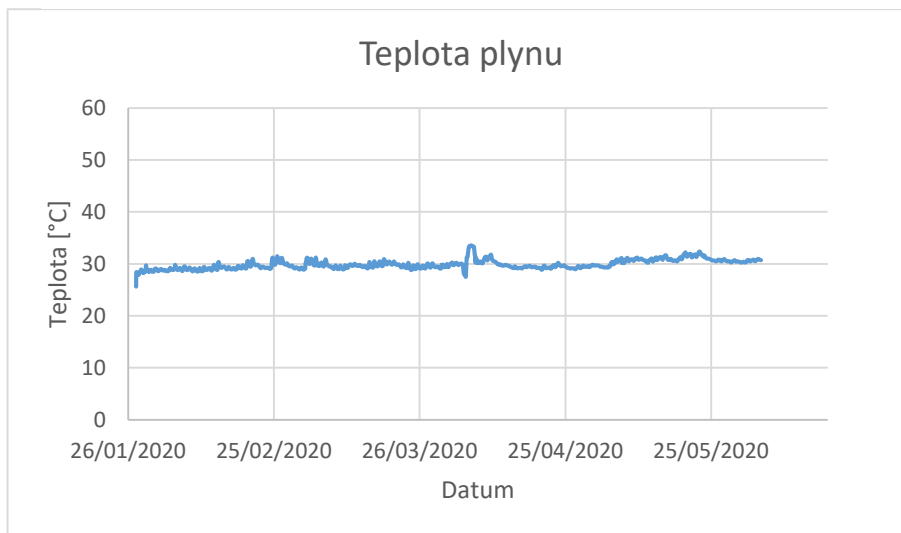
Z naměření hodnot lze konstatovat, že tlak odcházejícího plynu měl téměř konstantní průběh. Procentuální obsah O₂ odcházejícího plynu se během měření neustále nepatrně snižoval. Tento výsledek může být způsoben zvýšením mikrobiální aktivity, přesněji procesem aerobní respirace. Co se týká teploty plynu v průběhu měření biodegradace, měla ustálený průběh. Vlhkost odcházejícího plynu byla na začátku měření na vysoké úrovni, následně výrazně klesla, přičemž její hodnota se dále výrazně neměnila.



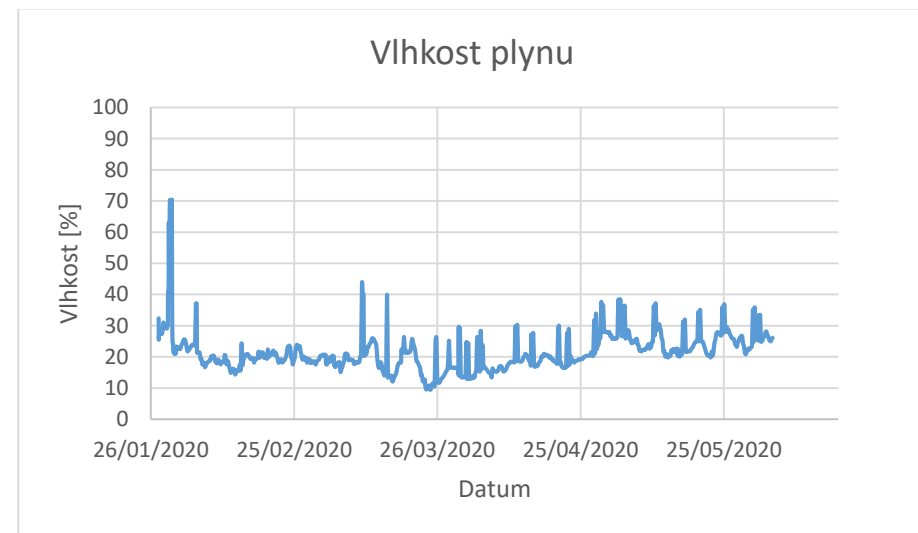
Obr. 4.2: : Naměřený obsah kyslíku v odcházejícím plynu



Obr. 4.1 : Naměřený tlak odcházejícího plynu



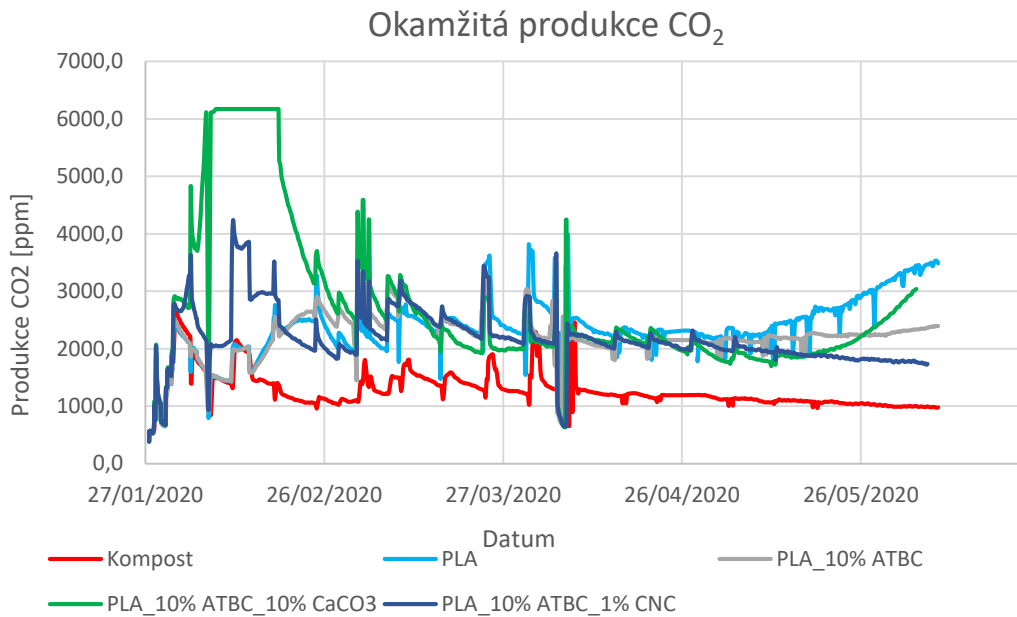
Obr. 4.3: : Naměřená teplota v odcházejícím plynu



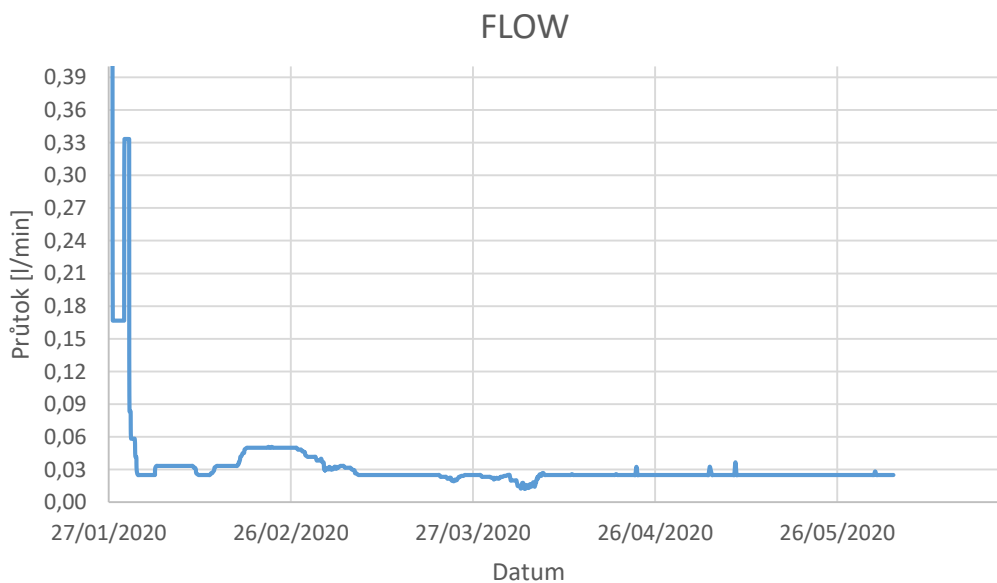
Obr. 4.4: : Naměřený obsah vlhkosti v odcházejícím plynu

4.1.1 Hodnocení okamžité produkce CO₂

Okamžitá produkce CO₂ je parametr měřen v ppm (částic na milion), v případě tohoto experimentu představuje počet molekul CO₂ na milion molekul vzduchu. Senzory respirometru ECHO mají maximální hodnotu rozlišení cca 6000 ppm, v ideálním případě by se měly hodnoty pohybovat v rozmezí mezi 2000 ppm až 4000 ppm. Na obrázcích 4.5 a 4.6 jsou uvedené naměřené hodnoty okamžité produkce CO₂ pro jednotlivé materiálové šarže folie a nastavený průtok plynu do komory.



Obr. 4.5: Okamžitá produkce CO₂

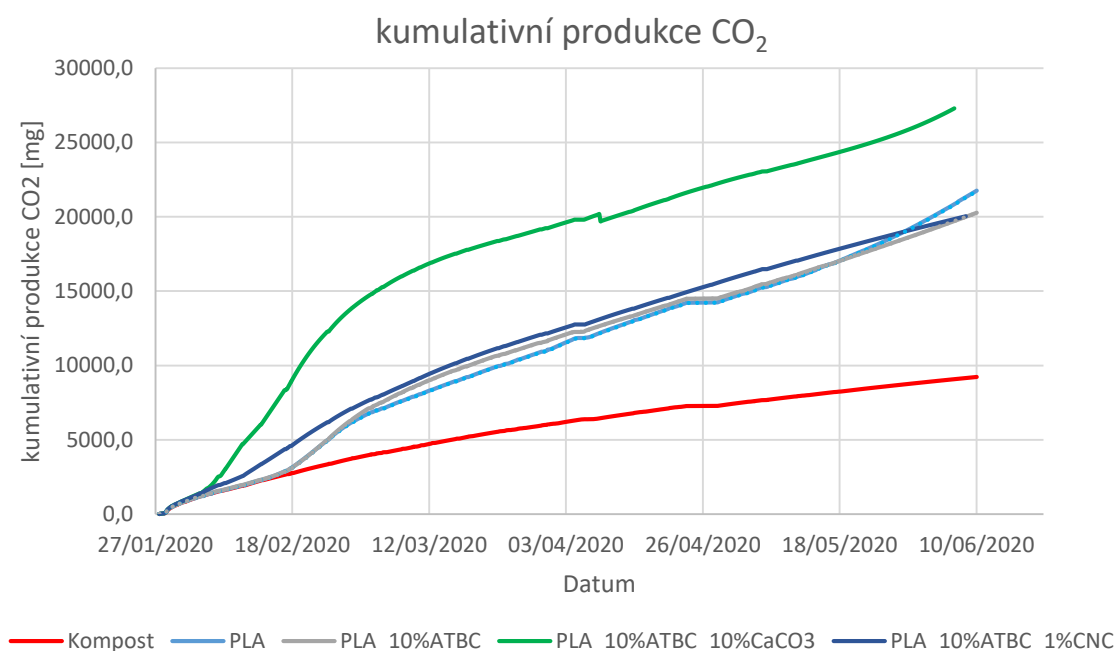


Obr. 4.6: Průtok plynu do komory.

Z výsledků je znatelný rozdíl v produkci CO₂ mezi fóliemi obsahující CaCO₃ a ostatními materiálovými variantami. Proto musel být průtok vstupujícího plynu v první fázi měření značně korigován (snaha o dosažení doporučeného rozsahu ppm). V další části měření došlo k ustálení vývoje CO₂, proto již nebylo zapotřebí velkých změn v průtocích.

4.1.2 Hodnocení kumulativní produkce CO₂

Na Obr. 4.7 je popsán průběh kumulativní produkce CO₂ jednotlivých zkoumaných materiálů, což je součet veškeré produkce CO₂. Jedná se o výsledek, který je přímo úměrný schopnosti materiálu podléhat procesu biodegrace.



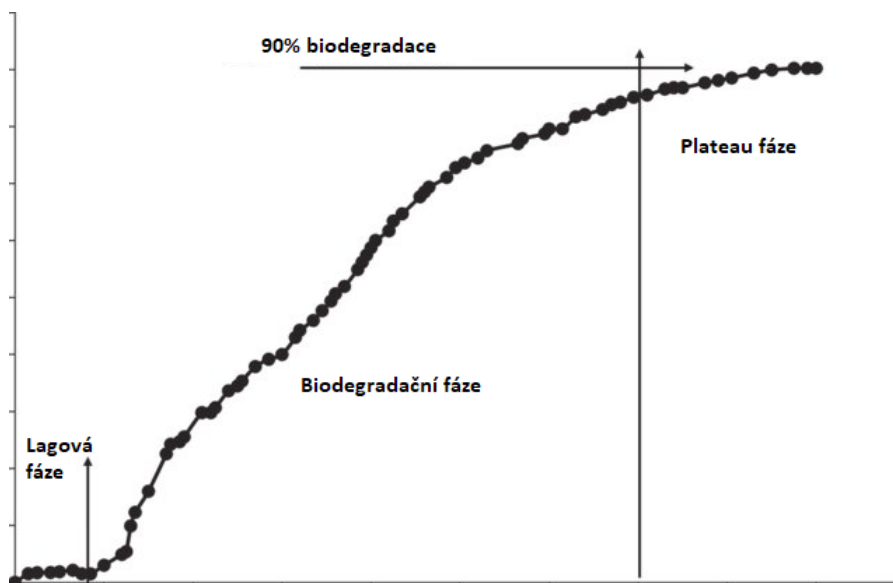
Obr. 4.7: Kumulativní produkce CO₂

Kumulativní produkce CO₂ kompostu na Obr. 4.7 představuje přirozenou produkci CO₂ mikroorganismy přítomnými v inokulu. Dosažení rozdílných výsledků mezi kompostem a ostatními materiály dokazuje existenci biodegradačního procesu.

Z Obr. 4.7 lze konstatovat, že na začátku měření u biokompozitu s 10% ATBC a 10% CaCO₃ je zaznamenán rychlý nárůst kumulativní produkce CO₂. Tento výsledek souhlasí se zjištěnou okamžitou produkcí CO₂, viz kapitola 4.1.1. Ostatní materiálové varianty měly značně nižší nárůst produkce CO₂. Nicméně nelze mezi nimi pozorovat znatelné rozdíly. Po 45 dnech měly zkoumané materiály obdobnou rychlost nárůstu v produkci CO₂, což je opět v souladu s vyhodnocením výsledků okamžité produkce CO₂, viz Obr. 4.5.

4.1.3 Hodnocení biodegradační křivky

Biodegradační křivka znázorňuje procento biodegradace zkoumaného materiálu v daném časovém intervalu. Biodegradační křivka (Obr. 4.4) se skládá ze třech různých fází. První je ‚lagová‘ fáze, během níž se mikrobiální populace přizpůsobí dostupnému testovanému materiálu. Poté následuje fáze biodegradace, během které začne adaptovaná mikrobiální populace proces mineralizace, což mimo jiné způsobuje zvýšenou generaci CO₂. Na konci, když je proces biodegradace z velké části dokončen, se křivka dostane do ‚plateau‘ fázi.



Obr. 4.8: Reprezentativní biodegradační křivka [32]

K výpočtu procenta biodegradace a vytvoření biodegradační křivky během tohoto experimentu, byla použita rovnice z normy 14855-1.

$$D_t = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} * 100 [\%] \quad (1)$$

(CO₂)_T ... je kumulativní množství oxidu uhličitého uvolněného v každé kompostovací nádobě obsahující zkušební materiál v gramech na nádobu

(CO₂)_B ... je kumulativní množství oxidu uhličitého uvolněného v prázdných nádobách v gramech na nádobu

ThCO₂ ... je teoretické množství oxidu uhličitého, který může být vyprodukován zkušebním materiálem, v gramech na zkušební komoru

$$ThCO_2 = M_{TOT} * C_{TOT} * \frac{44}{12} \quad (2)$$

M_{TOT} ... Je celková hmotnost zkušebního materiálu vložena do zkušební komory na začátku zkoušky

C_{TOT} ... je podíl celkového organického uhlíku v zkušebním materiálu v gramech na gram.

$\frac{44}{12}$... je molekulová hmotnost oxidu uhličitého a atomová hmotnost uhlíku. V Tab. 4.1 jsou jednotlivé chemické vzorce použitých materiálů a stanovené podíly celkového organického uhlíku.

Tab. 4.1: Chemické vzorce a podíl organického uhlíku pro jednotlivé materiály

Materiál	Chemický vzorec	Podíl organického C [%]
PLA	$C_3H_4O_2$	50
ATBC	$C_{20}H_{34}O_8$	50,97
Uhličitan vápenatý	$CaCO_3$	0
CNC	$C_6H_{10}O_5$	44,4

Příklad výpočtu teoretického množství oxidu uhličitého v gramech na zkušební komory pro materiál PLA ($C_3H_4O_2$):

$$M_{TOT} = 10 \text{ g}$$

$$ThCO_{2\text{ PLA}} = 10 * 0,5 * \frac{44}{12} = 18,33 \text{ g}$$

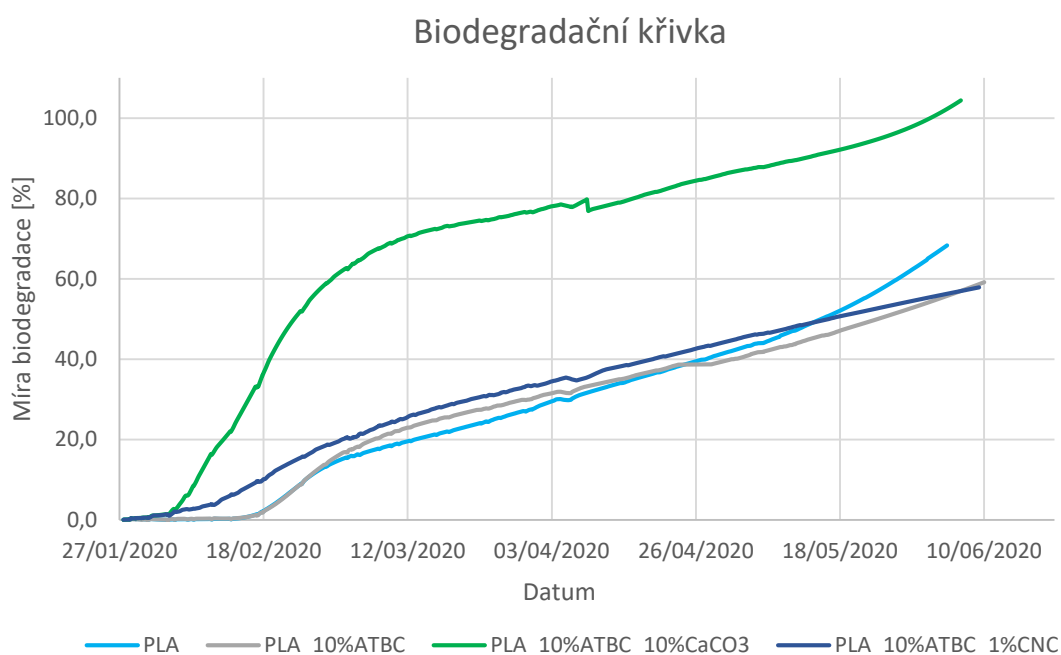
Vypočtené hodnoty pro teoretický obsah CO_2 jsou uvedeny v Tab. 4.2.

Tab. 4.2: Teoretický obsah CO_2 jednotlivých folií

Materiál	Teoretický obsah CO_2 [g]
PLA	18,333
PLA_10 % změkčovaadlo	18,689
PLA_10 % změkčovaadlo_1% CNC	18,667
PLA_10 % změkčovaadlo_10% $CaCO_3$	16,535

Následně byla pomocí rovnice (1) vypočtena míra biodegradace (za danou dobu) pro zkoumané biokompozitní materiály. Výpočet spočívá v porovnání vyprodukovaného množství CO_2 zkoumaného materiálu (rozdíl v produkci mezi komoru pouze s kompostem a komorou obsahující zkoumaný materiál) a jeho (zkoumaný materiál) maximální teoretickou produkci CO_2 .

Naměřené hodnoty jsou znázorněné na Obr. 4.9. Za účelem stanovení konkrétních hodnot biodegradace byly v Tab. 4.3 prezentovány dosažené hodnoty.



Obr. 4.9: Biodegradační křivka

Tab. 4.3: Úroveň biodegradace folii

Doba [dnů]	Biodegradace [%]				
	30	45	60	90	135
PLA	11	19	25	40	68
PLA_10 % změkčovadlo	11	22	28	38	58
PLA_10 % ATBC_10% CaCO₃	55	71	75	85	100
PLA_10 % ATBC_1% CNC	17	26	32	43	58

Z Obr. 4.9 lze potvrdit zjištěné závěry vyřčené v předchozích vyhodnoceních, viz kapitola 4.1.2, biokompozit s 10% ATBC a 10% CaCO₃ dosáhl od začátku měření vysoké hodnoty biodegradace. Ze zkoumaných materiálů, biokompozity obsahující CaCO₃ a CNC měly nejkratší „lágovou“ fázi (8 denní) oproti ostatním materiálovým variantám (20 denní). Po prvním měsíci podlehl biokompozit s 10% ATBC a 10% CaCO₃ 55% biodegradaci, cca 5x vyšší úroveň než ostatní materiály.

Podobně jako u kumulativní produkce CO₂ nebyly pozorovány významné rozdíly v biodegradaci mezi ostatními zkoumanými materiálovými variacemi..

Na konci měření (135 dnů) biokompozit PLA s 10% ATBC a 10% CaCO₃ podlehl 100% biodegradaci. Úroveň biodegradace se u ostatních materiálů pohybovala kolem 60%.

Nicméně po 4 měsících ani jeden z vyrobených biokompozitů nedosáhl ‚plateau‘ fáze. S výjimkou PLA s 10% ATBC a 10% CaCO₃ nebyly dosažené velké rozdíly v úrovni biodegradace mezi zkoumanými materiály.

Vzhledem k dosaženým výsledkům by bylo vhodné provést další měření v kompostu, který by mohl mít lepší podmínky pro rozklad biokompozitních materiálů a který by díky vyšší mikrobiální produkci mohl zjistit znatelnější rozdíly vlivem přidaných přísad.

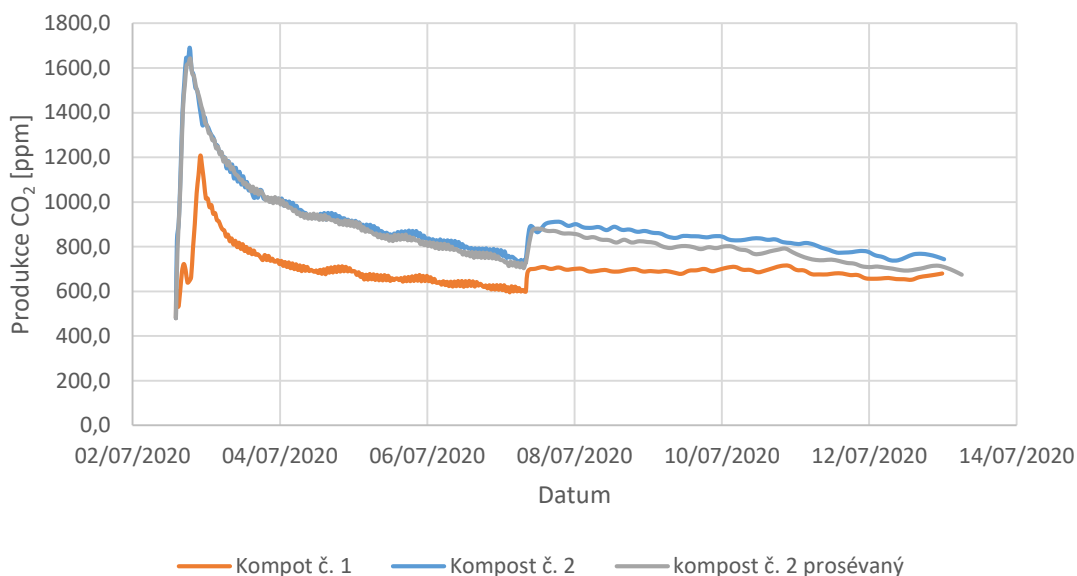
4.2 Vyhodnocení kompostů

Pro stanovení produkce mikrobiální aktivity byl v tomto experimentálním měření, pomocí respirometru ECHO srovnána produkce CO₂ (10 dnů) kompostu č. 1 (použitého v předcházejícím experimentální měření) a nového kompostu od společnosti AGRO CS a.s (dále kompost č. 2). Tento kompost se vyznačuje pH o hodnotě 6,3 stanovenou pomocí pH metru Voltcraft PH-100ATC a obsahem sušiny (stanovenou při 550°C/5hodin) o hmotnosti 26,6 g. Díky vyšší hodnotě pH by mohlo být docíleno vyšší mikrobiální aktivity. Kromě kompostu č. 2 byl rovněž tento kompost upraven, proséván přes síto o jemnosti 1,4 mm, za účelem zjištění míry vlivu hrubosti kompostu na mikrobiální aktivitu. Všechny komposty byly opět dle požadavku normy 14855-1 upraveny, tak aby obsahovaly 50% vlhkosti tato hodnota byla naměřena pomocí vlhkostního analyzátoru Mettler Toledo™ HX204.

4.2.1 Okamžitá produkce CO₂ kompostů

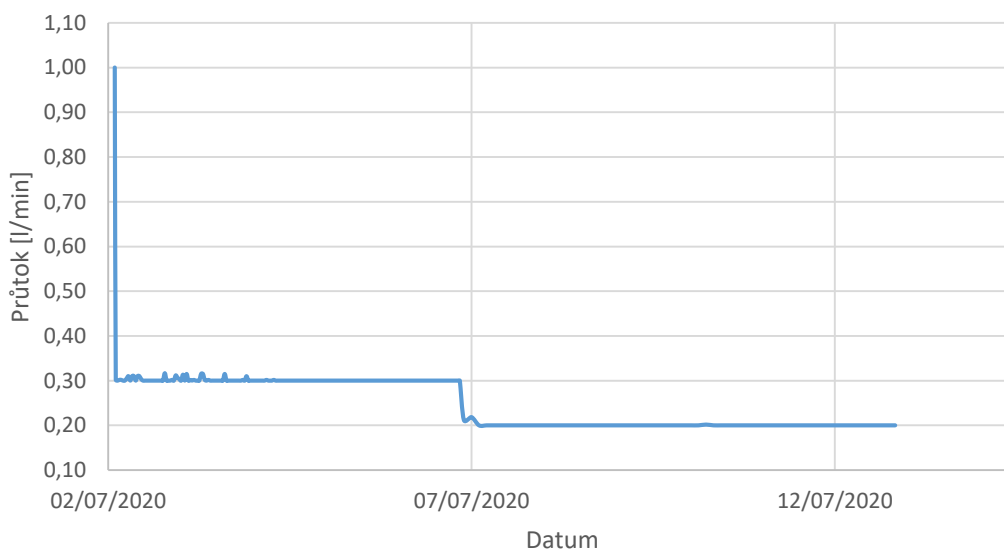
Na obrázcích 4.10 a 4.11 jsou představeny naměřené hodnoty okamžité produkce CO₂ a průtoku plynu vstupujícího do komory pro jednotlivé varianty kompostů.

Okamžitá produkce CO₂



Obr. 4.10: Okamžitá produkce CO₂ kompostů

Flow

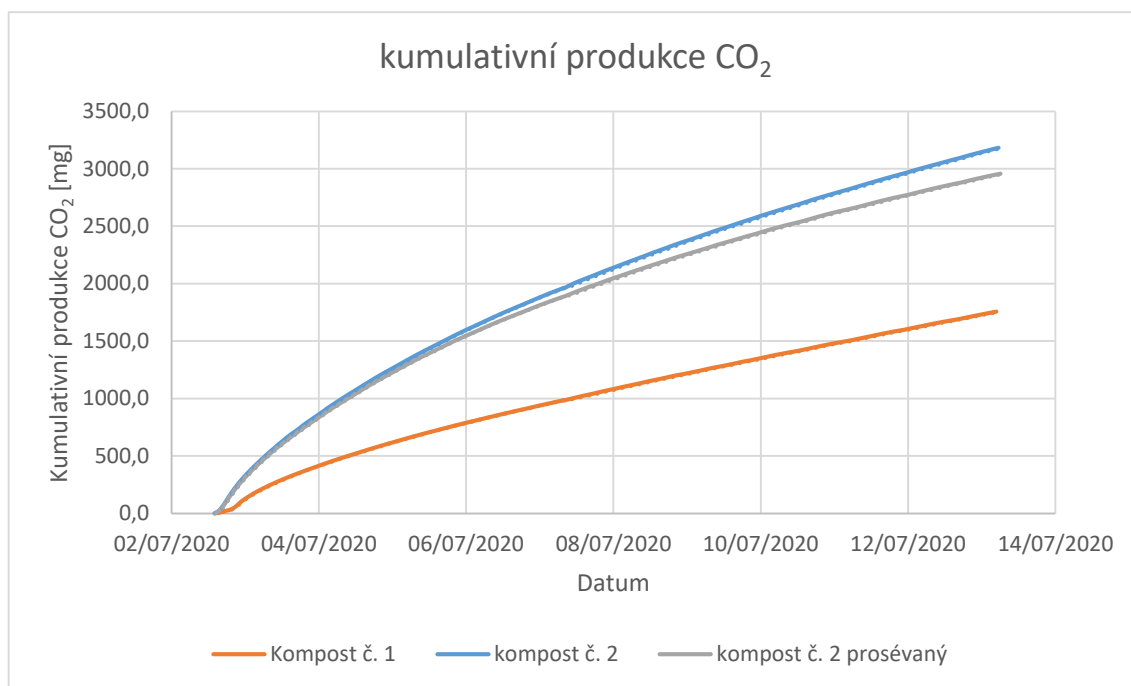


Obr. 4.11: Nastavená hodnota průtoku

Z dosažených výsledků je zřejmý rozdíl již během prvního dne měření mezi komposty č. 1 (1208 ppm) a oběma variantami kompostu č. 2 (1690 ppm). Tento rozdíl se během experimentálního měření postupně snižoval, nicméně lze předpokládat, že u kompostu č. 2 bude evidována vyšší mikrobiální aktivita a to již od počátku experimentálního měření.

4.2.2 Kumulativní produkce CO₂ kompostů

Obr. 4.12 znázorňuje kumulativní produkci CO₂ pro měřené komposty. Tato vlastnost nám umožňuje hodnotit míru přírodně mikrobiální aktivity v inokulu.



Obr. 4.12: Kumulativní produkce CO₂ kompostů

Z Obr. 4.12 je vidět, že kompost č. 2 má na začátku měření rychlejší růst v kumulativní produkci CO₂, což odpovídá dosaženému výsledku v kapitole 4.2.1. Na konci měření dosáhly obě varianty kompostu č. 2 vyšší kumulativní produkci CO₂ než kompost č. 1. Mezi obě zkoumané varianty kompostu č. 2, neprosévaná varianta dosáhla nepatrně vyšší hodnoty kumulativní produkce CO₂.

Vyšší dosažená kumulativní produkce CO₂ kompostu č. 2 může být vysvětlená vyšším pH, který tvoří výhodnější podmínky pro růst mikrobiální populace; dále lze předpokládat, že prosévání kompostu ztěžuje proudění plynu, zejména kyslíku a může způsobit horší mikrobiální aktivitu, což má za následek nižší produkci CO₂.

Dle výše uvedené normy, viz kapitola 3.2, kompost musí mít po 10 dnů produkci CO₂ v rozmezí 50 mg az 150 mg na gram spalitelných zbytků. Z dosažených výsledků bylo naměřeno, že neprosévaný a prosévaný kompost č. 2 vyprodukoval respektive 112 mg a 104 mg CO₂ na gram spalitelných zbytků, zatímco kompost č. 1 vyprodukoval 209 mg CO₂ na gram spalitelných zbytků.

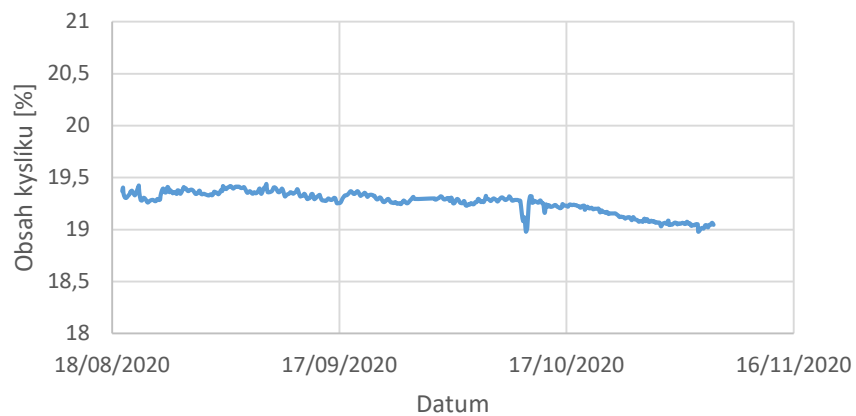
Vzhledem k zjištěným závěrům byl pro nové experimentální měření biodegradace použit neprosévaný kompost č. 2.

4.3 Vyhodnocení biodegradace v kompostu č. 2

V této kapitole se bude hodnotit řízená aerobní biodegradace dle normy 14855-1. Měření bylo realizováno jako v předchozím experimentu, viz kapitola 3.2. Tentokrát byl přidán jako referenční materiál mikrocelulóza od společnosti SIGMA-ALDRICH spol. s.r.o., která dle normy 14855-1 musí po 45 dnech dosáhnout 70% biodegradace, a to za účelem podpoření validity měření.

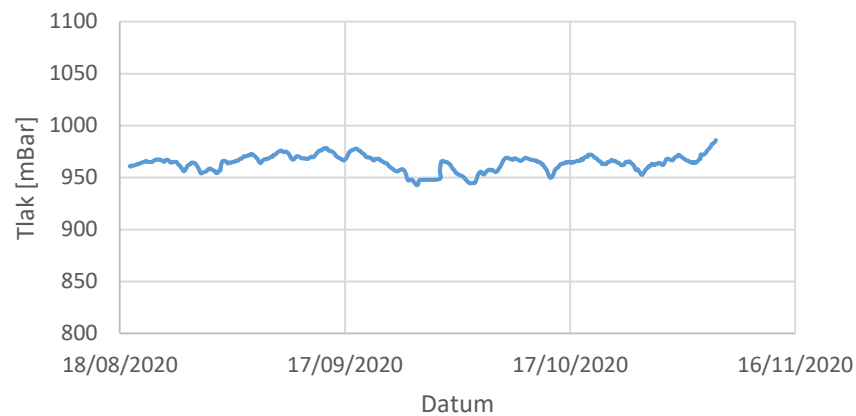
Jak již bylo zmíněno, detektované parametry (O_2 , tlak, teplota, vlhkost) odcházejícího plynu jsou stále víceméně informativního charakteru vzhledem k charakteristice hodnocení biodegradace (stanovení uvolnění CO_2). Na obrázcích 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 je graficky znázorněn průběh výše uvedených parametrů pro folie obsahující pouze PLA. Ostatní výsledky jsou uvedeny v příloze práce.

Obsah O₂ v plynu



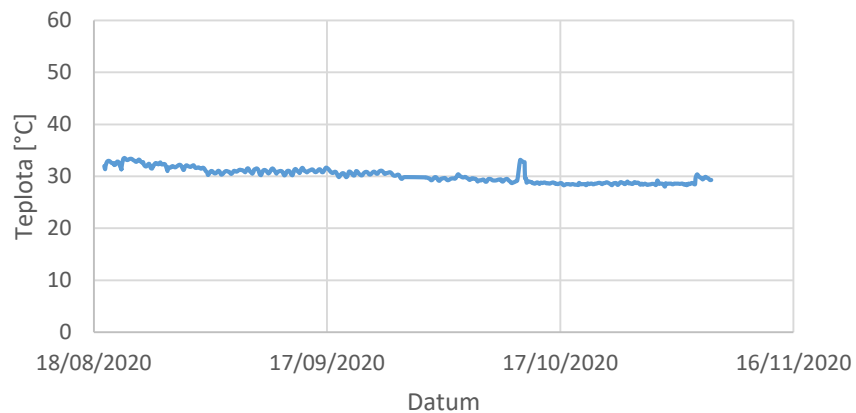
Obr. 4.16: Naměřený obsah kyslíku v odcházejícím plynu, v kompostu č.2

Tlak plynu



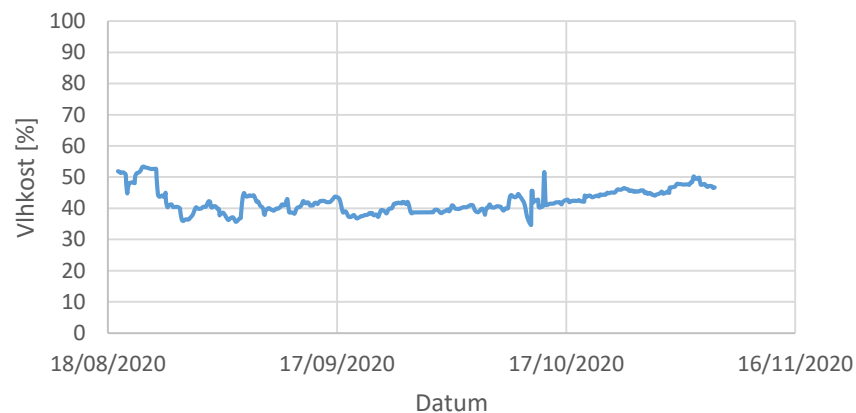
Obr. 4.15: Naměřený tlak odcházejícího plynu, v kompostu č.2

Teplota plynu



Obr. 4.13: Naměřená teplota odcházejícího plynu, v kompostu č.2

Vlhkost plynu

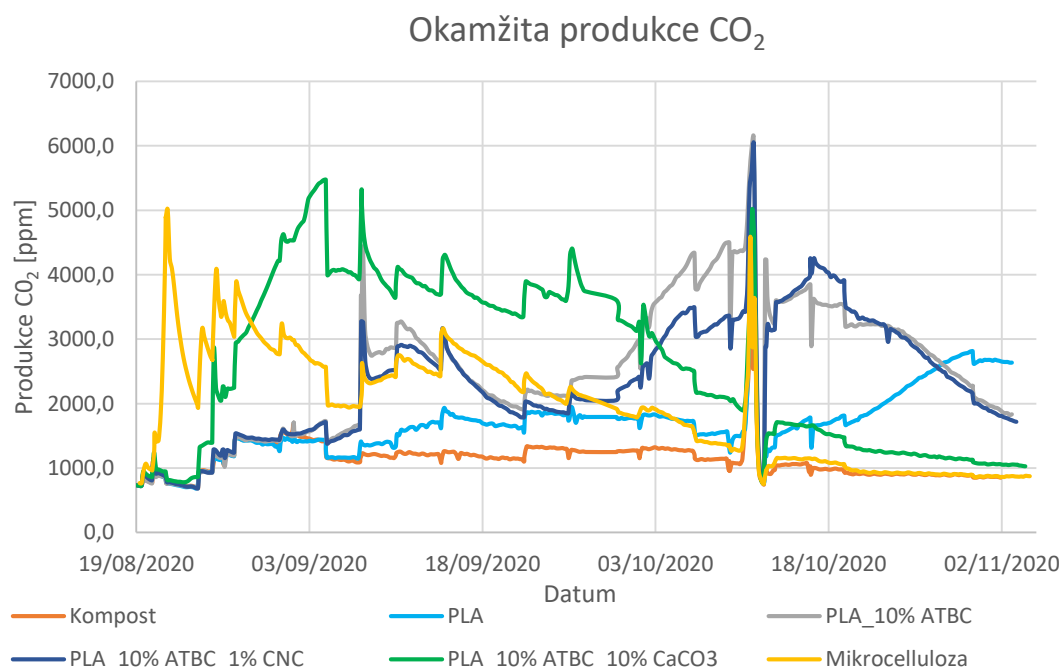


Obr. 4.14: Naměřený obsah vlhkosti v odcházejícím plynu, v kompostu č.2

Z naměřených hodnot lze konstatovat, že dosažené výsledky jsou velmi podobné předcházejícím výsledkům, viz kapitola 4.1.1. Tlak odcházejícího plynu vykazoval téměř ustálený průběh. Obsah O₂ odcházejícího plynu se opět nepatrně snížil. Teplota plynu měla ustálený průběh. Co se týká vlhkosti odcházejícího plynu, byla o cca 20 % vyšší než v předchozím měření. Tato skutečnost je pravděpodobně zapříčiněna vyšším obsahem sušín, a tedy lepší prostupností plynu kompostem, který zajistil efektivnější zvlhčování kompostu, a v přímém důsledku by mohla zajistit vyšší mikrobiální produkci.

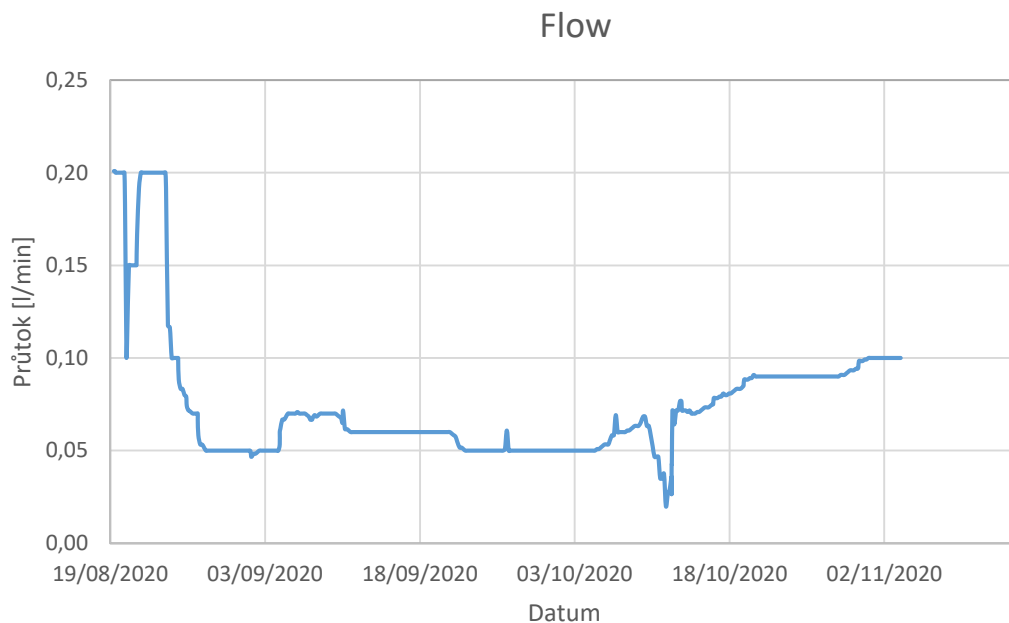
4.3.1 Hodnocení okamžité produkce CO₂

Jak již bylo vysvětleno, okamžitá produkce CO₂ je parametr měřený v ppm (částice na milion), viz kapitola 4.1.1. na Obr. 4.17 jsou uvedené naměřené hodnoty okamžité produkce CO₂ a na Obr. 4.18 nastavený průtok plynu do komory.



Obr. 4.17: Okamžitá produkce CO₂ folií, v kompostu č.2

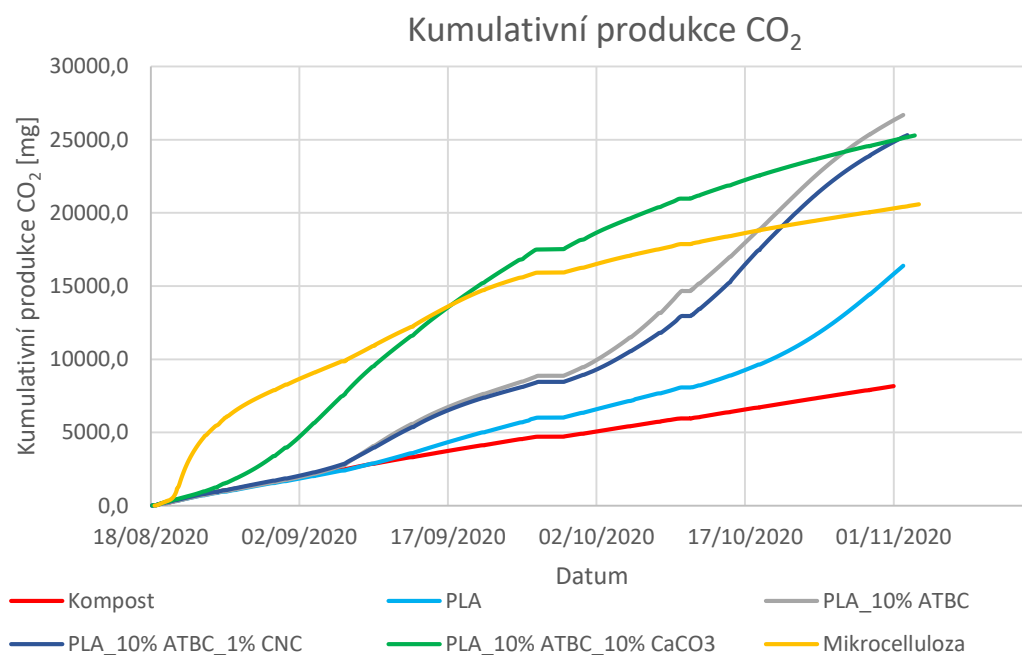
Z výsledků je patrný okamžitý nárůst produkce CO₂ u aplikovaného referenčního materiálu - mikrocelulózy. V zkoumaných materiálových variacích byl opět zaznamenán první nárůst v okamžité produkci CO₂ u biokompozitu s 10% ATBC a 10% CaCO₃. Oproti předcházejícímu měření, kapitola 4.1, je z průběhu produkce CO₂ zjevně znatelný rozdíl mezi nemodifikovaným PLA a ostatními materiálovými variacemi. Jsou-li porovnány produkce materiálových variací obou aplikovaných kompostů, evidentně vyšší je produkce CO₂ při aplikaci vyššího průtoku. Tzn., že nebylo zapotřebí tak velké korekce průtoku vzduchu za účelem navýšení vlhkostních poměrů v kompostu a tedy mikrobiální aktivity.



Obr. 4.18: Nastavená hodnota průtoku

4.3.2 Hodnocení kumulativní produkce CO₂

V průběhu měření biodegradace biokompozitních folií v kompostu č. 2 byla opět zkoumána kumulativní produkce CO₂, jejíž hodnoty byly zaznamenány do Obr. 4.19.

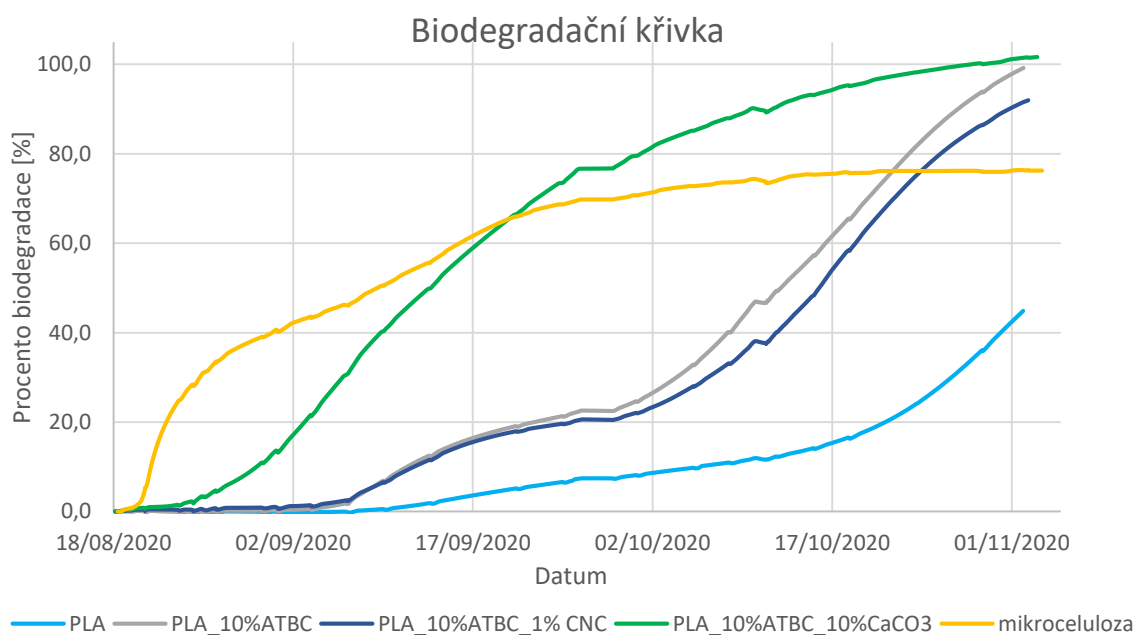


Obr. 4.19: Kumulativní produkce CO₂, v kompostu č.2

Z naměřených hodnot je patrný téměř okamžitý nárůst kumulativní produkce CO₂ u mikrocelulózy, což se shoduje s dosaženými výsledky v kapitole 4.3.1. Co se týká biokompozitů, lze konstatovat, že biokompozit s 10% ATBC a 10% CaCO₃ vykazuje rychlý nárůst kumulativní produkce CO₂, což odpovídá předchozím výsledkům, viz kapitola 4.3.1. Ostatní materiálové varianty měly během prvních 20 dnů obdobný průběh kumulativní produkce CO₂. Z výsledků je také patrný výrazně pomalejší růst produkce CO₂ nemodifikovaného PLA. Na konci měření jsou dosažené téměř identické produkce CO₂ u biokompozitů obsahující ATBC, CNC a CaCO₃.

4.3.3 Hodnocení biodegradační křivky:

K vytvoření biodegradační křivky byly opět použité stejné rovnice z normy 14855-1 jako v předchozím měření (viz kapitola 4.1.3). Naměřené hodnoty jsou znázorněny na Obr. 4.20.



Obr. 4.20: Biodegradační křivka, v kompostu č.2

Za účelem stanovení konkrétních hodnot biodegradace byly v Tab. 4.4 prezentovány dosažené hodnoty po určitém časovém rozmezí.

Tab. 4.4: Úroveň biodegradace folií, v kompostu č. 2

Doba [dnů]	Biodegradace [%]			
	30	45	60	75
Mikrocelulóza	62	71	76	76
PLA	4	8,2	14	40
PLA_10% ATBC	16	26	96	97
PLA_10% ATBC_1% CNC	16	22	89	92
PLA_10% ATBC_10% CaCO₃	59	80	100	100

Ze získaných hodnot lze konstatovat, že mikrocelulóza po 45 dnech zdegradovala ze 71%, což splňuje požadavek normy pro referenční materiál. Po dalších 20 dnech podlela 76% biodegradaci a vstoupila do ‚plateau‘ fáze.

Co se týká biokompozitů, z výsledků je patrné, že přidání 10% ATBC a 10% CaCO₃ do matrice PLA zkrátilo ‚lágovou‘ fazi na 5 dnů. V porovnání s předchozím měřením v kompostu č.1, viz kapitola 4.1.3, to je o 3 dny kratší ‚lágová‘ fáze. Po 45 dnech podlehl tento biokompozit 80% biodegradaci, což je téměř 10x vyšší stupeň biodegradace než u nemodifikovaného PLA, a také skoro 4x vyšší než u ostatních materiálových variant. Biokompozit s 10% ATBC a 10% CaCO₃ dosáhl 100% biodegradaci po 75 dnech. Jsou-li porovnány výsledky obou aplikovaných kompostů, to je o 65 dnů kratší doba než u měření v kompostu č. 1.

Biokompozity obsahující ATBC a CNC měly velmi podobný průběh biodegradace během začátku měření. Oba biokompozity měly 16 denní ‚lágovou‘ fazi. Delší ‚lágova fáze‘ než u biokompozitů s CaCO₃ byla dosažena v případě biokompozitů s 10% ATBC i v předchozím měření v kompostu č. 1. Biokompozity s ATBC a CNC měly nejprve pomalý nárůst biodegradace a po 45 dnech dochází téměř k exponenciálnímu nárůstu, což odpovídá výše uvedeným výsledkům produkce CO₂, viz Obr. 4.19. Lze také konstatovat, že po 45 dnech začal biokompozit s 10% ATBC vykazovat nepatrně lepší biodegradační schopnosti než biokompozit s 1% CNC. Teoreticky to může být způsobeno vlivem CNC, které v tomto případě působí jako nukleační činidlo. To zvyšuje krystalinitu biokompozitu, a tím je ztížena jeho biodegradace. Po 75 dnech biokompozit s 10% ATBC podlehl 97% biodegradaci a biokompozit obsahující 10% ATBC a 1% CNC 92% biodegradaci. Obě materiálové varianty dosáhly bezmála stejné hodnoty biodegradace jako biokompozit s 10% ATBC a 10% CaCO₃. V porovnání s měřením v kompostu č. 1 vykazovaly tyto biokompozity téměř 3x

lepší biodegradační schopnosti.

Podobně jako u kumulativní produkce CO₂ měl nemodifik

ovaný PLA nejpomalejší biodegradaci a nejdelší ‚lágovou‘ fází (28 dnů), zatímco za téměř stejnou dobu biokompozit s CaCO₃ dosáhl 59% biodegradaci. Po 45 dnech dosáhl nemodifikovaný PLA pouze 8,2% biodegradaci. Nicméně na Obr. 4.20 můžeme vidět, že až po 60 dnech se začne zvyšovat jeho biodegradace. Z Tab. 4.4 můžeme vyčíst, že za posledních 15 dnů měření se zvýšila biodegradace nemodifikovaného PLA téměř 3x (ze 14% na 40%). Lze předpokládat dosažení stejných hodnot biodegradability u nemodifikovaného PLA jako u ostatních biokompozitů při prodloužení zkušební doby.

Přestože kromě mikrocelulózy pouze biokompozit s CaCO₃ dosáhl ‚plateau‘ fáze na konci měření, lze předpokládat z dosažených hodnot u biokompozitů s ATBC a CNC, že nenastane další biodegradace, tím by také vstoupily do ‚plateau‘ fáze. Co se týká nemodifikovaného PLA, jak již bylo výše uvedeno, vykazoval během tohoto měření nejhorší biodegradační schopnosti. Nicméně jeho náhlý biodegradační nárůst na konci měření naznačuje možnost dosažení relativně vysokých hodnot biodegradace po určité době.

5 Závěr

Hlavním tématem bakalářské práce bylo hodnocení biodegradability jednorázových produktů. Vzhledem k velké popularitě a relativně dobrým mechanickým vlastnostem biopolymerů PLA (v porovnání s běžnými konvenčními termoplastickými materiály), byla tato práce zaměřena právě na tento biopolymer a dále na to, jaký vliv mají zvolené přísady na biodegradační proces.

Měření bylo uskutečněno pomocí respirometru ‚ECHO‘ od firmy ECHO d.o.o., který umožňuje stanovení řízené aerobní biodegradace dle normy 14855-1 na základě uvolněného oxidu uhličitého (CO₂).

První měření bylo zaměřeno na biodegradační schopnosti čtyř biokompozitních folií, kdy do třech z nich byly přidány přísady: Změkčovadlo *acetyl-tributylcitrát* (dále ATBC), nukleační činidlo *nanocelulóza* (dále CNC) a *uhličitan vápenatý* (dále CaCO₃), v určitých koncentracích (viz Tab. 3.2) a čtvrtá folie obsahovala pouze PLA. Nicméně po provedení měření bylo zjištěno, že všechny materiálové variace, kromě biokompozitu obsahujícího CaCO₃, vykazovaly téměř identické výsledky biodegradace. Jedině u biokompozitu PLA s 10% ATBC a 10% CaCO₃ byla po 135 dnech dosažena 100% biodegradace. U ostatních biokompozitů byla za stejnou dobu dosažena biodegradace kolem 60%. Žáden z biokompozitů nedosáhl ‚plateau‘ fáze.

Proto bylo zapotřebí provést dodatečné měření za účelem zjištění vlivu typu kompostu na mikrobiální aktivitu. Porovnán byl kompost č. 1, který byl použit v prvním měření, s kompostem č. 2 ve dvou variantách (neprosévaný a prosévaný). Ve výsledcích těchto měření byla evidovaná vyšší mikrobiální aktivita, a to již od počátku experimentálního měření u obou variant kompostu č. 2, kdy neprosévaný kompost vykazoval o něco lepší výsledky než prosévaný (viz kapitola 4.2.1). Kombinace vyššího pH a většího obsahu sušín, než tomu bylo u kompostu č. 1, měla ideální vliv na mikrobiální aktivitu. Z toho důvodu bylo třeba zopakovat měření biodegradability biokompozitních materiálů na bázi PLA u neprosévaného kompostu č. 2.

Kromě použitých biokompozitů byla hodnocena biodegradace referenční mikrocelulózy, která by měla dle výše uvedené normy dosáhnout 70% biodegradace do 45 dnů, aby bylo dané měření validní. V tomto případě mikrocelulóza jako první podlehla mikrobiální aktivitě, a zároveň splnila požadavek dané normy.

Co se týká zkoumaných materiálů, biokompozit obsahující CaCO₃ vykazoval opět výborné biodegradační schopnosti. Byla u něj zaznamenána nejrychlejší adaptace mikrobiální

populace neboli nejkratší ‚lágová‘ fáze, a jako první podlehl 100% biodegradaci. Biokompozity obsahující ATBC a CNC měly na začátku měření podobný průběh. Na konci měření obě varianty dosáhly téměř stejné hodnoty jako biokompozit s CaCO_3 , čehož v prvním měření nebylo dosaženo. Nicméně na konci měření biokompozit obsahující pouze ATBC vykazoval nepatrně lepší biodegradační schopnosti než biokompozit s ATBC a CNC. To může být způsobeno vlivem CNC, které v tomto případě působí jako nukleační činidlo. Tím je totiž zvýšena krystalinita biokompozitu a současně ztížena jeho biodegradace. Nemodifikovaný PLA vykazoval nejhorší biodegradační schopnosti po celou dobu měření. Měl totiž nejdélší ‚lágovou‘ fázi ze všech materiálových variací a nejpomalejší nárůst úrovně biodegradace. Avšak na konci experimentu došlo náhle k patrnému nárůstu jeho biodegradace. Lze předpokládat, že pokud by došlo k prodloužení zkušební doby měření tohoto biokompozitu, dosáhli bychom přinejmenším podobných, ne-li stejných hodnot, jako u ostatních biokompozitů.

Na úplný závěr této práce je nutné zdůraznit nejen důležitost použitého inokulu ale také druh a koncentrace použitých přísad při hodnocení biodegradability daného materiálu. U zkušebního materiálu byly během prvního a druhého měření biodegradability zaznamenány velice rozdílné výsledky z důvodu různorodosti prostředí a odlišnosti podmínek.

Použitá literatura

- [1] ENDRES, Hans-Josef a Andrea SIEBERT-RATHS. Engineering biopolymers. *Eng. Biopolym.* 2011, **71148**.
- [2] THOMAS, Sabu, Neethu NINAN, Sneha MOHAN a Elizabeth FRANCIS. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNs*. B.m.: CRC press, 2012. ISBN 1-926895-16-9.
- [3] GATES, Andrew a Richard BOWATER. Nucleotides: Structure and Properties [online]. 2015. Dostupné z: doi:10.1002/9780470015902.a0001333.pub3
- [4] RHIM, Jong-Whan, Hwan-Man PARK a Chang-Sik HA. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in polymer science*. 2013, **38**(10–11), 1629–1652.
- [5] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: applications and trends*. B.m.: William Andrew, 2015. ISBN 0-323-35433-5.
- [6] OD. Rozdělení bioplastů. *Bioplasty* [online]. 12. prosinec 2018 [vid. 2020-09-03]. Dostupné z: <http://www.bio-plasty.cz/rozdeleni-bioplastu/>
- [7] *Types of Bioplastic | InnovativeIndustry.net* [online]. [vid. 2020-09-03]. Dostupné z: <http://www.innovativeindustry.net/types-of-bioplastic>
- [8] JÜ. *English: Polylactide_synthesis* [online]. 23. červen 2010 [vid. 2021-01-04]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polylactide_synthesis_v.1.png
- [9] HU, Yunzi, Walid A. DAOUD, Kevin Ka Leung CHEUK a Carol Sze Ki LIN. Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: Focus on poly (lactic acid). *Materials*. 2016, **9**(3), 133.
- [10] PAPASPYRIDES, Constantine D. a Stamatina N. VOUYIOUKA. *Solid state polymerization*. B.m.: Wiley Online Library, 2009. ISBN 0-470-08418-9.
- [11] DEB, Pran Kishore, Sarah Falah KOKAZ, Sara Nidal ABED, Anant PARADKAR a Rakesh K. TEKADE. Pharmaceutical and biomedical applications of polymers. In: *Basic Fundamentals of Drug Delivery*. B.m.: Elsevier, 2019, s. 203–267.

- [12] LARRAÑAGA, Aitor a Erlantz LIZUNDIA. A review on the thermomechanical properties and biodegradation behaviour of polyesters. *European Polymer Journal*. 2019, **121**, 109296.
- [13] *Prisady do polymeru spojovací prostředky* [online]. [vid. 2020-09-03]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Prisady%20do%20polymeru%20spojovací%20prostredky.ppt
- [14] MLLER, Rolf-Joachim. *Polymers: Regulations and Methods for Testing*. nedatováno.
- [15] SIRACUSA, Valentina. Microbial degradation of synthetic biopolymers waste. *Polymers*. 2019, **11**(6), 1066.
- [16] NAMPOOTHIRI, K. Madhavan, Nimisha Rajendran NAIR a Rojan Pappy JOHN. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*. 2010, **101**(22), 8493–8501.
- [17] SHAH, Aamer Ali, Fariha HASAN, Abdul HAMEED a Safia AHMED. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology advances*. 2008, **26**(3), 246–265.
- [18] ELSAWY, Moataz A., Ki-Hyun KIM, Jae-Woo PARK a Akash DEEP. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, **79**, 1346–1352.
- [19] ELGAMAL, Ayman A. *Aerobic Environments* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands. 2016. ISBN 978-94-017-8801-4. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-94-017-8801-4_157
- [20] EUBELER, Jan Philip. *Biodegradation of synthetic polymers in the aquatic environment*. 2010.
- [21] SINGER, Vojtěch. *Moderní metody ekologického kompostování*. B.m.: Brno, 2008.
- [22] VAVERKOVÁ, Mgr Ing Magdalena Daria. *Hodnocení rozkladu různých typů degradovatelných plastů v laboratorních podmínkách kompostování*. nedatováno.
- [23] TESAŘOVÁ, Marta. *Biologické zpracování odpadů*. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2010. ISBN 978-80-7375-420-4.

- [24] PHOTOGRAPHER, Commercial. *Industrial Photography. Waste Treatment Recycling – Commercial and Industrial Photographer blog* [online]. [vid. 2021-01-04]. Dostupné z: <http://www.commercialphotographer.co.uk/blog/?p=198>
- [25] ESKANDER, S. a H. E. D. SALEH. Biodegradation: process mechanism. *Environ. Sci. & Eng.* 2017, **8**(8), 1–31.
- [26] MUNROE, Glenn. Manual of on-farm vermicomposting and vermiculture. *Organic Agriculture Centre of Canada*. 2007, **39**, 40.
- [27] *Aerobic & Anaerobic Environments* [online]. [vid. 2020-12-03]. Dostupné z: <https://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/Projects00/biotreat/denite/robics.htm>
- [28] FOLINO, Adele, Aimilia KARAGEORGIU, Paolo S. CALABRÒ a Dimitrios KOMILIS. Biodegradation of Wasted Bioplastics in Natural and Industrial Environments: A Review. *Sustainability*. 2020, **12**(15), 6030.
- [29] QUECHOLAC-PIÑA, Xochitl, María del Consuelo HERNÁNDEZ-BERRIEL, María del Consuelo MAÑÓN-SALAS, Rosa María ESPINOSA-VALDEMAR a Alethia VÁZQUEZ-MORILLAS. Degradation of Plastics under Anaerobic Conditions: A Short Review. *Polymers*. 2020, **12**(1), 109.
- [30] *Požár na skládce v Čížkovicích byl v pondělí odpoledne lokalizován | POŽÁRY.cz* [online]. [vid. 2021-01-04]. Dostupné z: <https://www.pozary.cz/clanek/228051-pozar-na-skladce-v-cizkovicich-byl-v-pondeli-odpoledne-lokalizovan/>
- [31] HAARR, Arne. Using sewage to make Europe's economy truly circular. *www.euractiv.com* [online]. 10. únor 2017 [vid. 2021-01-04]. Dostupné z: <https://www.euractiv.com/section/sustainable-dev/opinion/using-sewage-to-make-europes-economy-truly-circular/>
- [32] SONG, J. H., R. J. MURPHY, R. NARAYAN a G. B. H. DAVIES. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philosophical transactions of the royal society B: Biological sciences*. 2009, **364**(1526), 2127–2139.

Seznam příloh

Příloha 1: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC v kompostu č.1

Příloha 2: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC a 1% CNC v kompostu č.1

Příloha 3: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC a 10% CaCO₃ v kompostu č.1

Příloha 4: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro kompost č.1

Příloha 5: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC v kompostu č.2

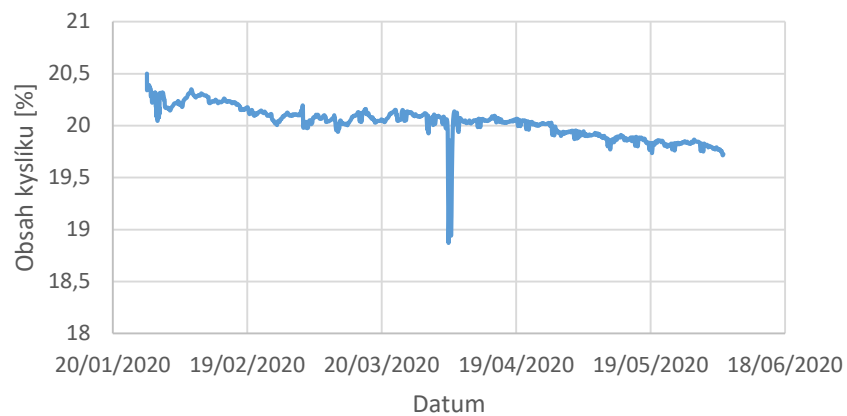
Příloha 6: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC a 1% CNC v kompostu č.2

Příloha 7: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC a 10% CaCO₃ v kompostu č.2

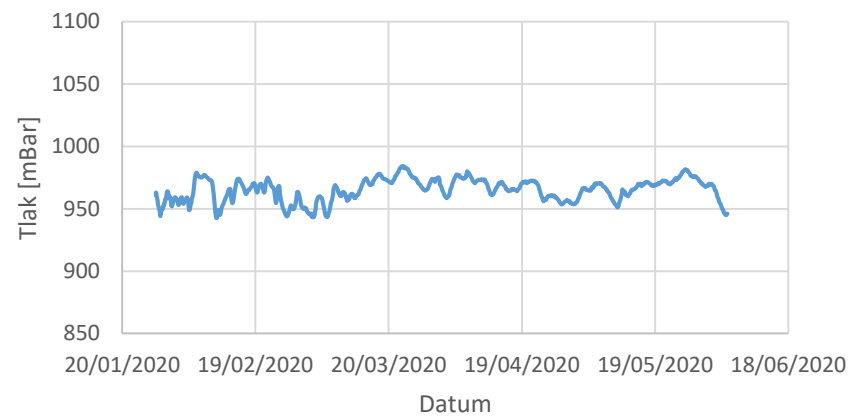
Příloha 8: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro referenční mikrocellulózu v kompostu č.2

Příloha 9: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro kompost č.2

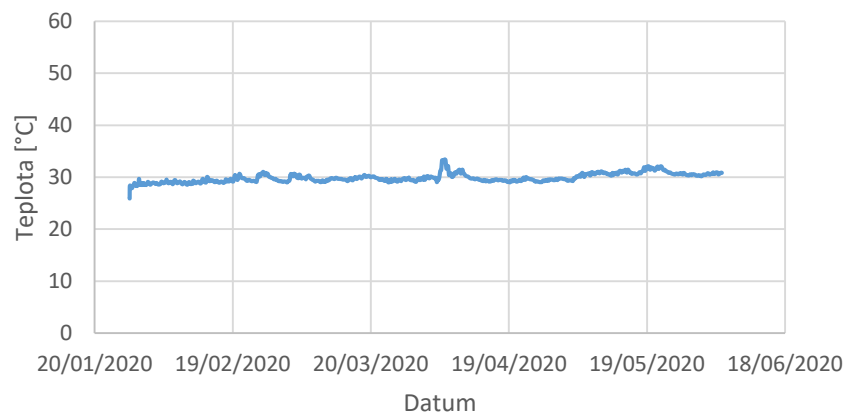
Obsah O₂ plynu



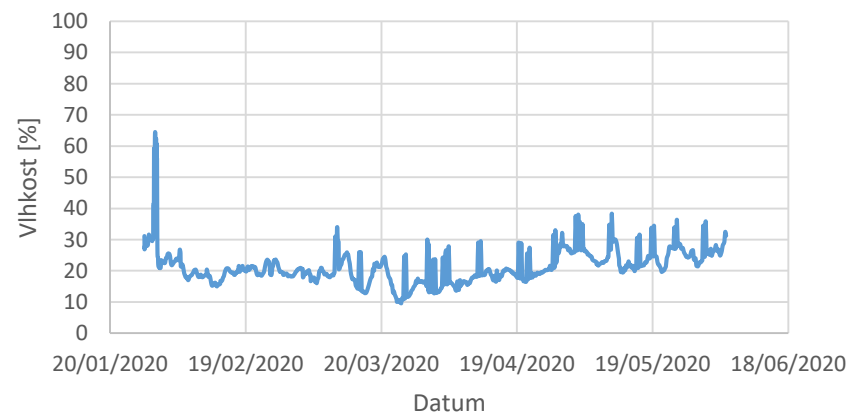
Tlak plynu



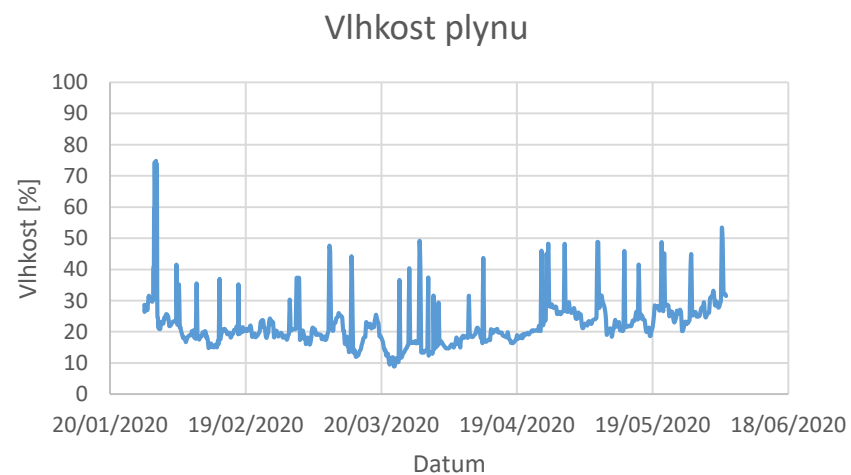
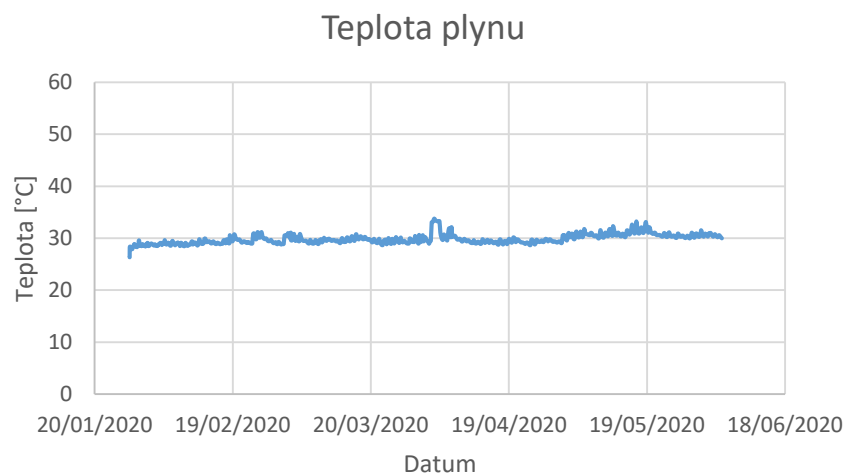
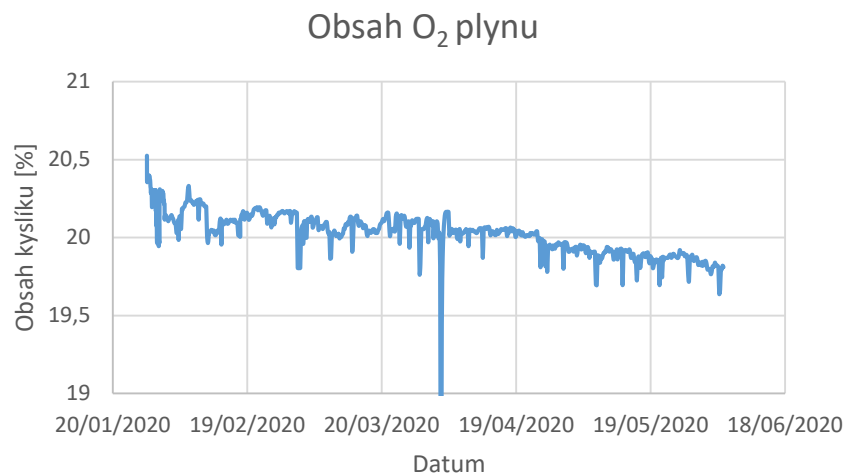
Teplota plynu



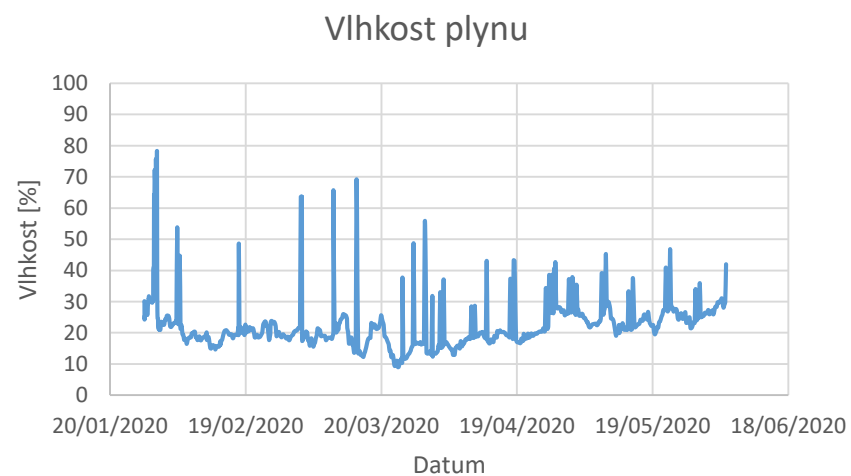
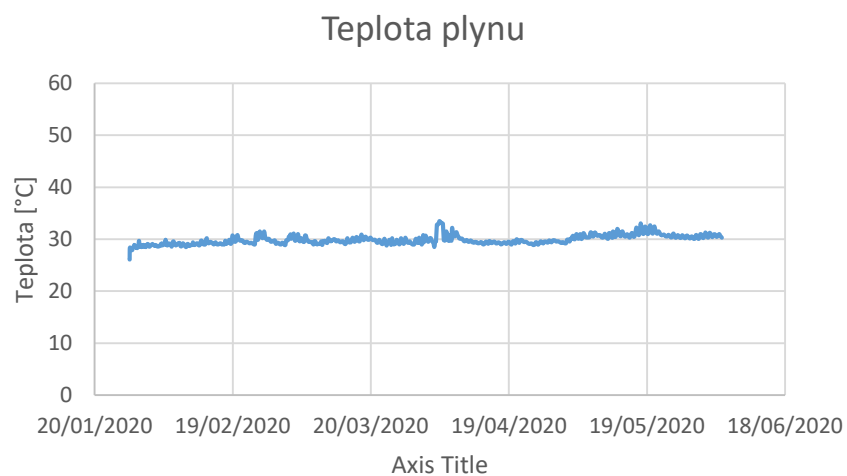
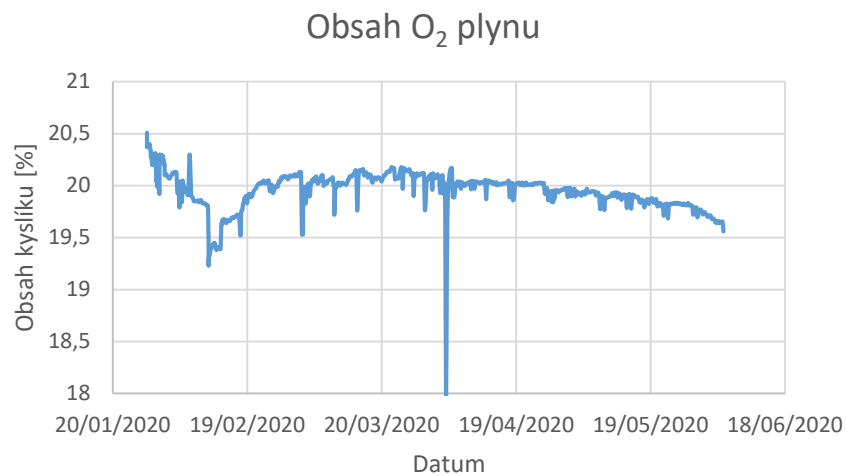
Vlhkost plynu



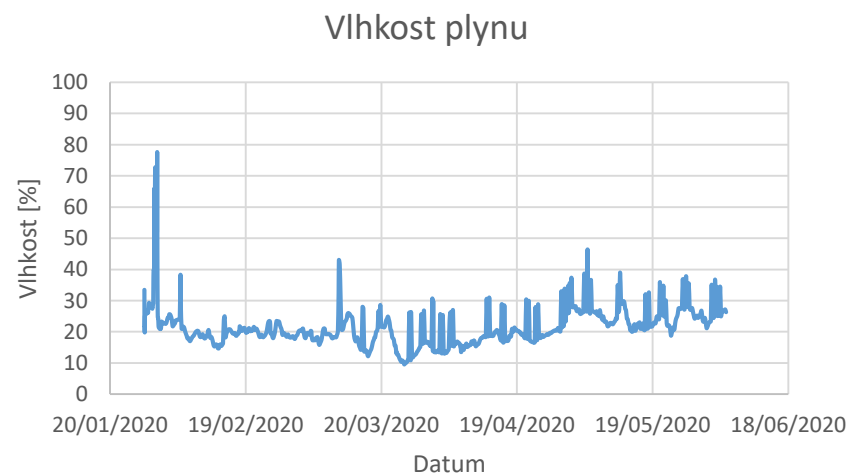
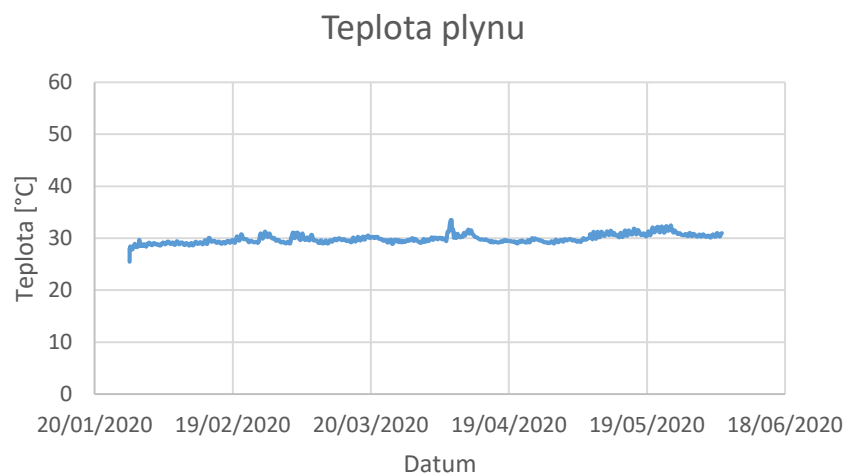
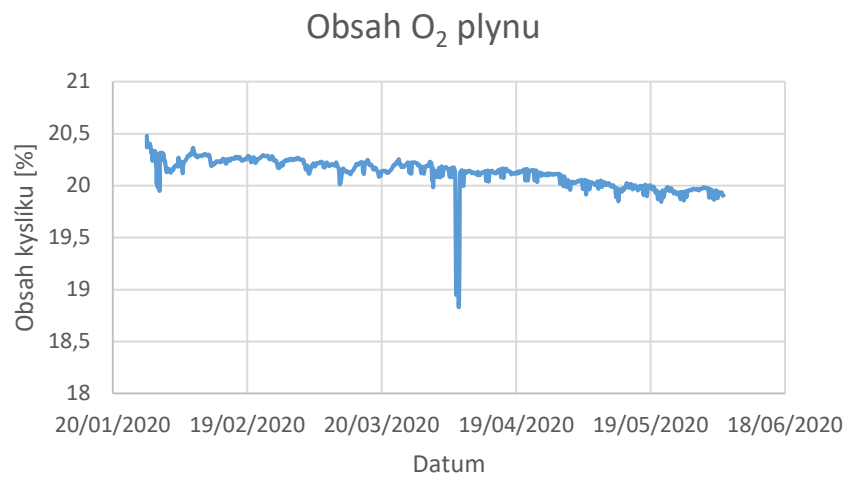
Příloha 1: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC v kompostu č.1



Příloha 2: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odcházejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC a 1% CNC v kompostu č.1

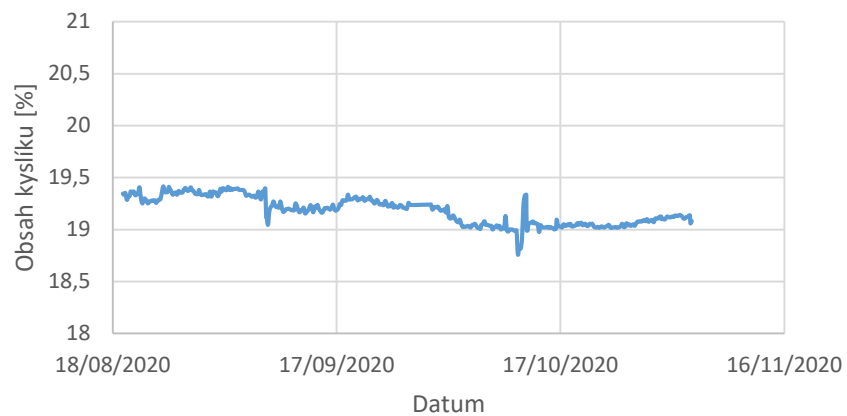


Příloha 3: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odcházejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC a 10% CaCO₃ v kompostu č.1

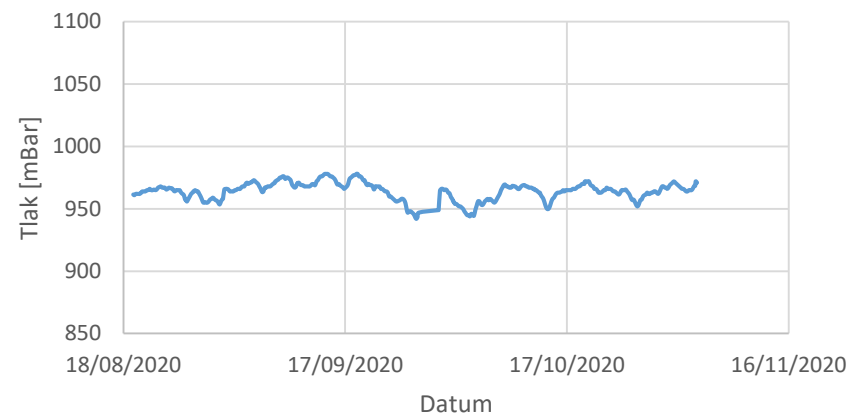


Příloha 4: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odcházejícího plynu pro kompost č.1

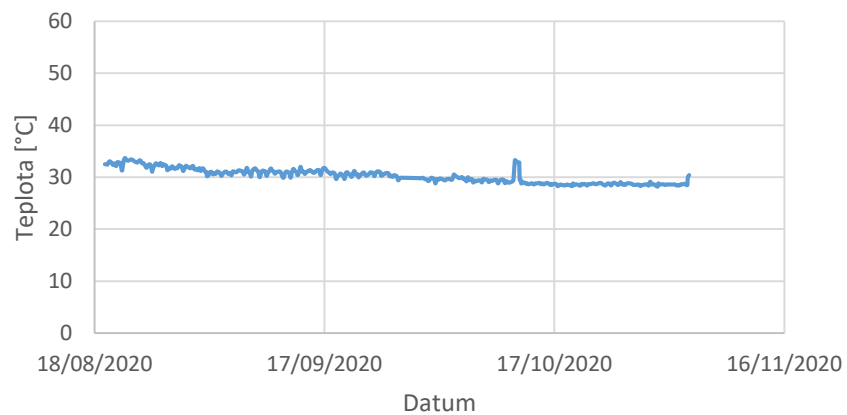
Obsah O₂ plynu



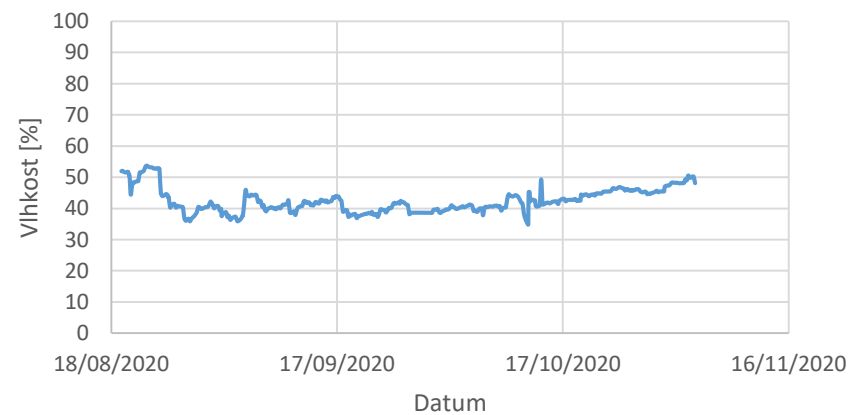
Tlak plynu



Teplota plynu

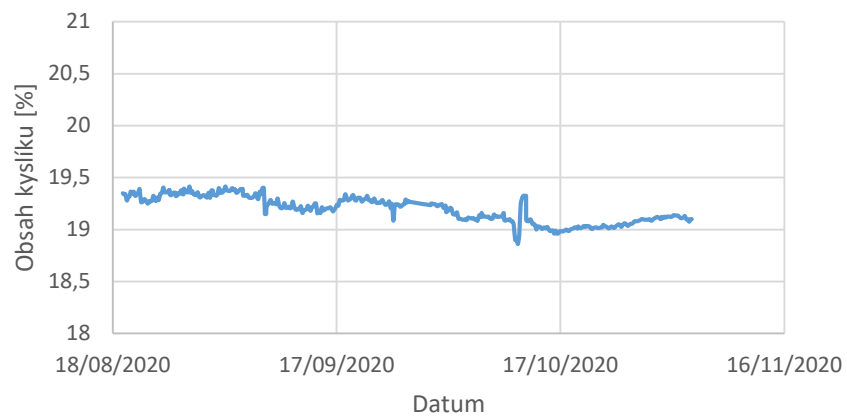


Vlhkost plynu

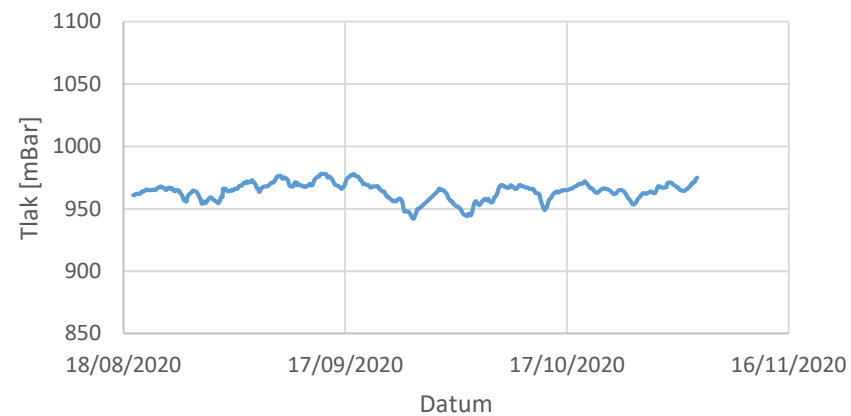


Příloha 5: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odcházejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC v kompostu č.2

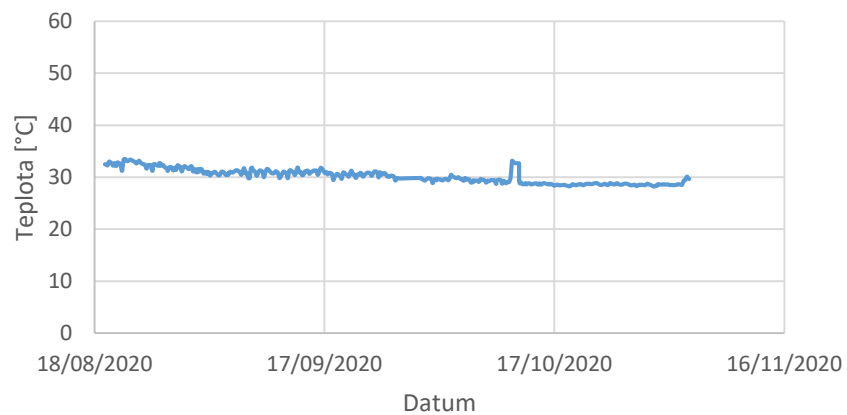
Obsah O₂ plynu



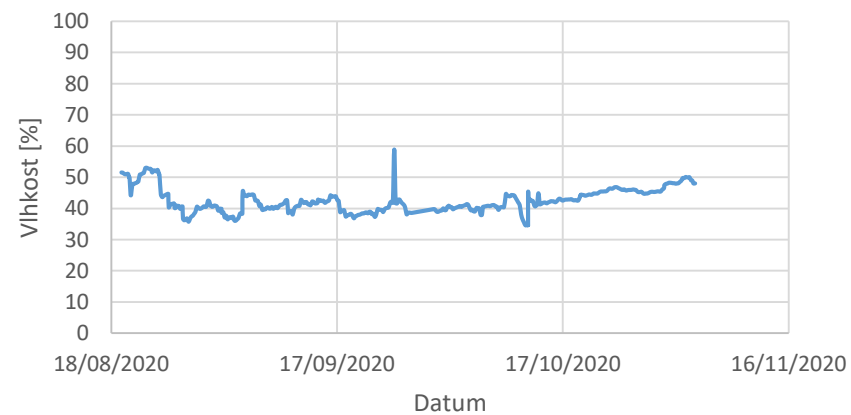
Tlak plynu



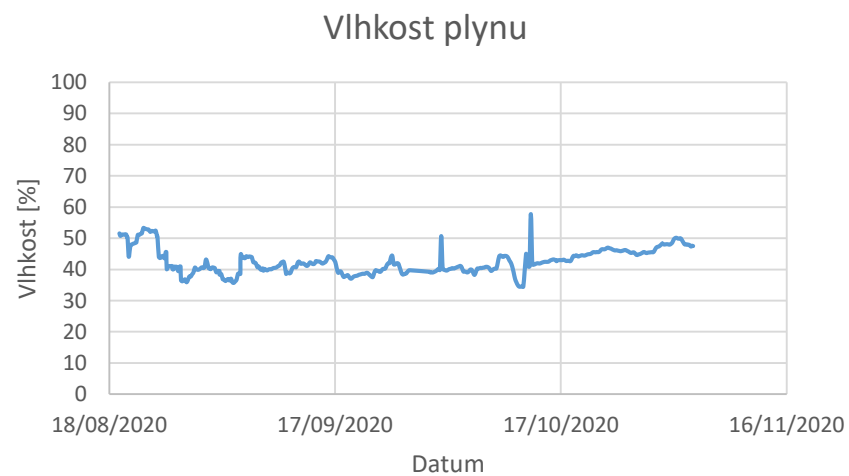
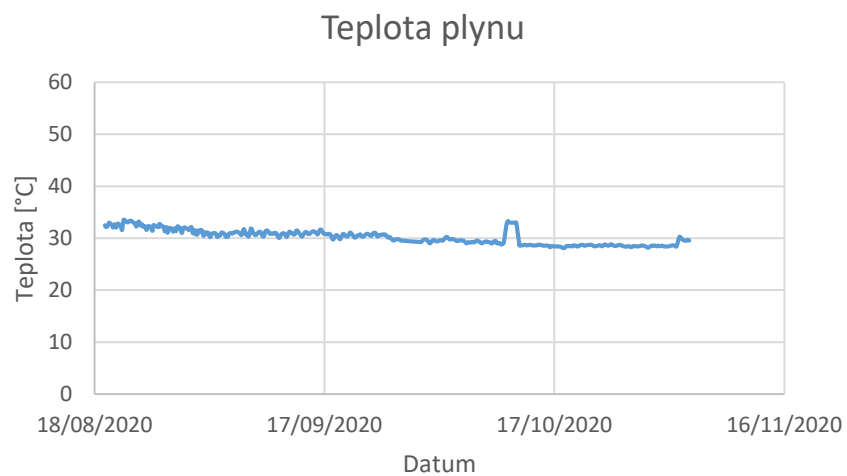
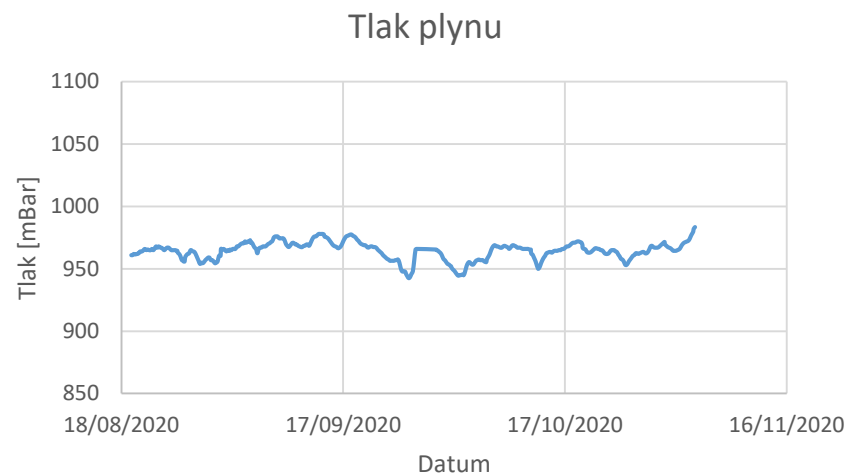
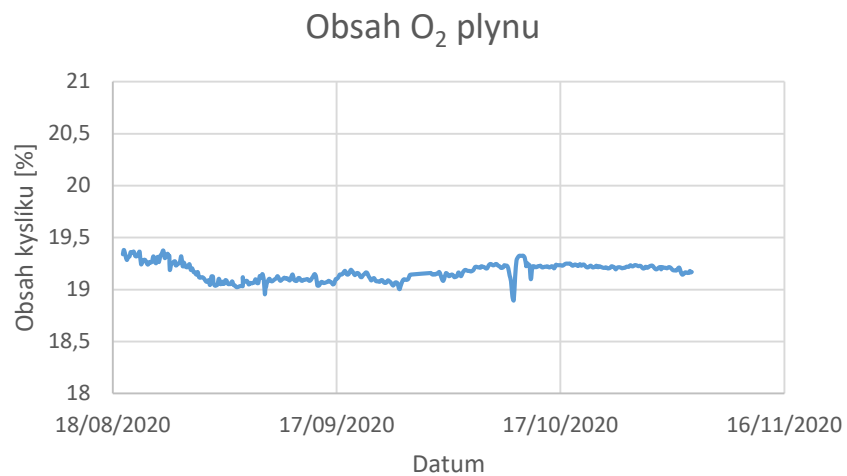
Teplota plynu



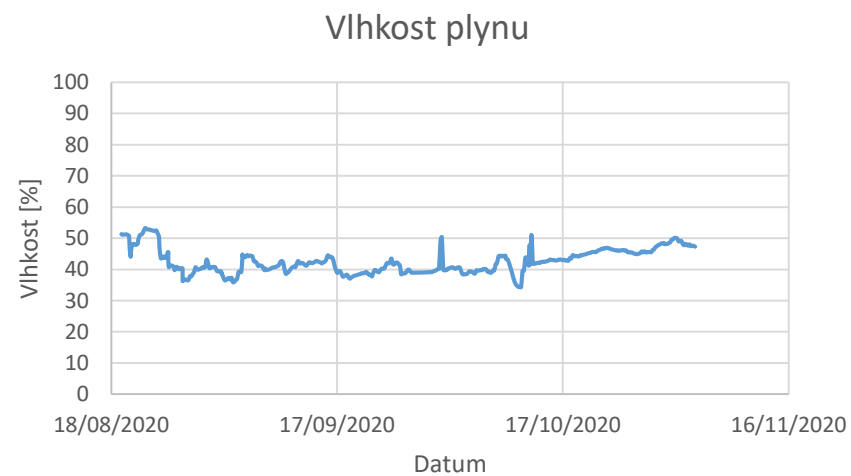
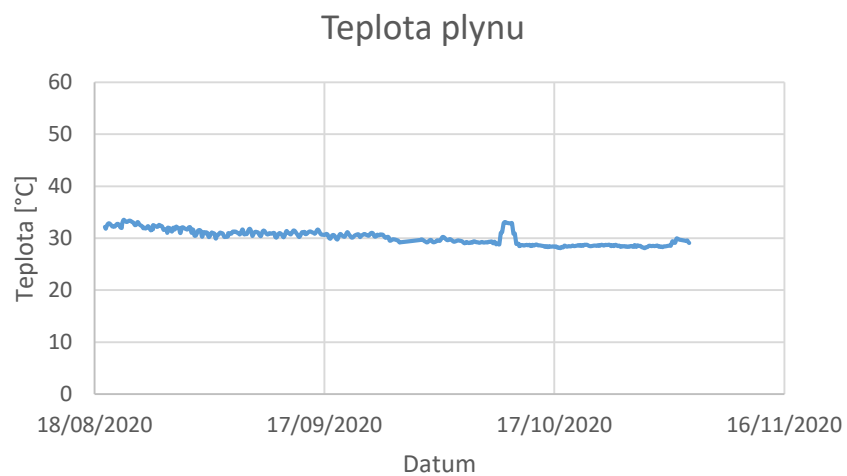
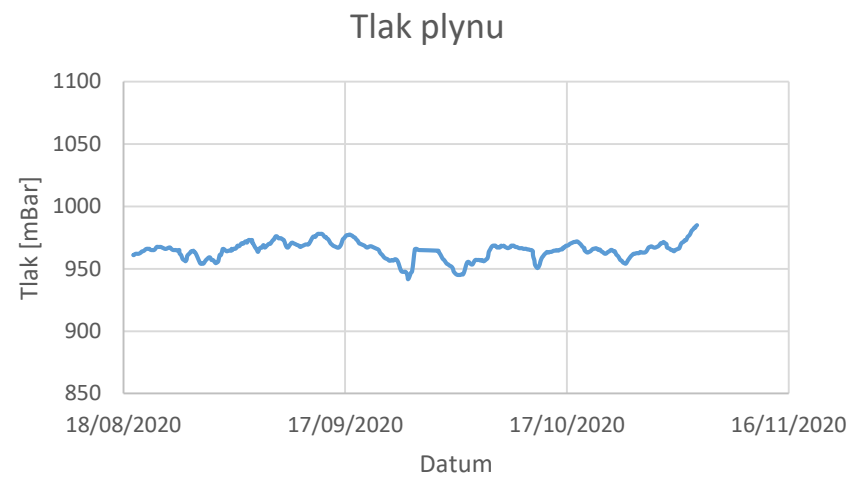
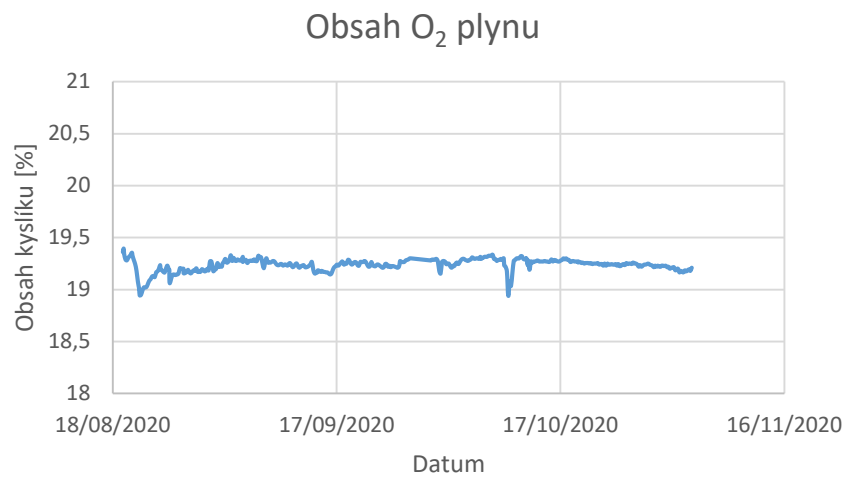
Vlhkost plynu



Příloha 6: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odcházejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC a 1% CNC v kompostu č.2

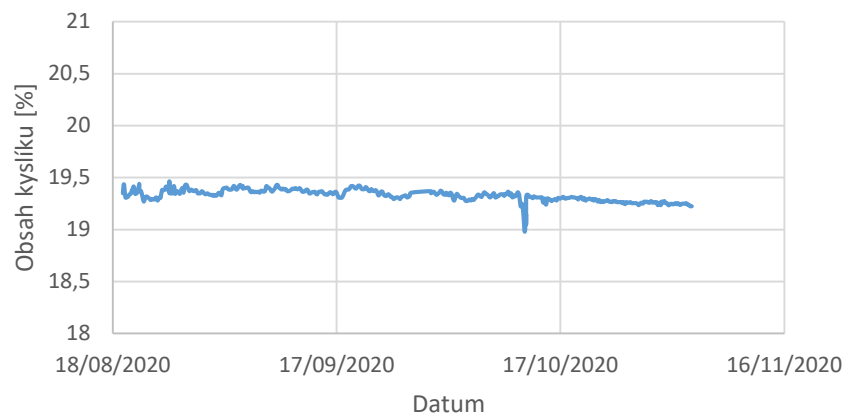


Příloha 7: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odcházejícího plynu pro biokompozit s 10% ATBC a 10% CaCO₃ v kompostu č.2

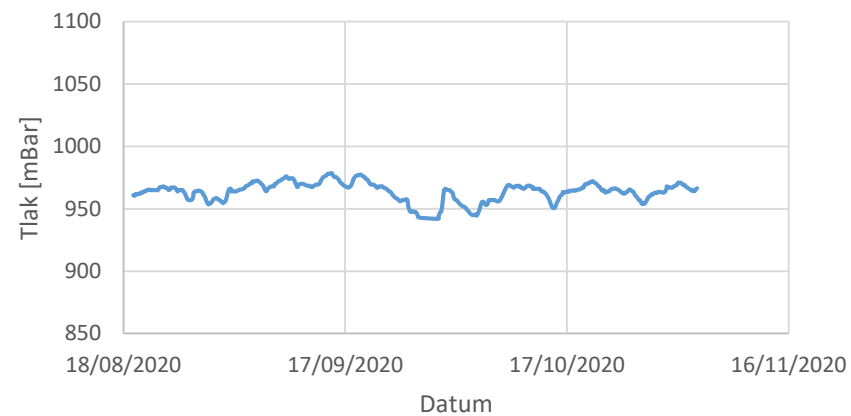


Příloha 8: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odcházejícího plynu pro referenční mikrocellulózu v kompostu č.2

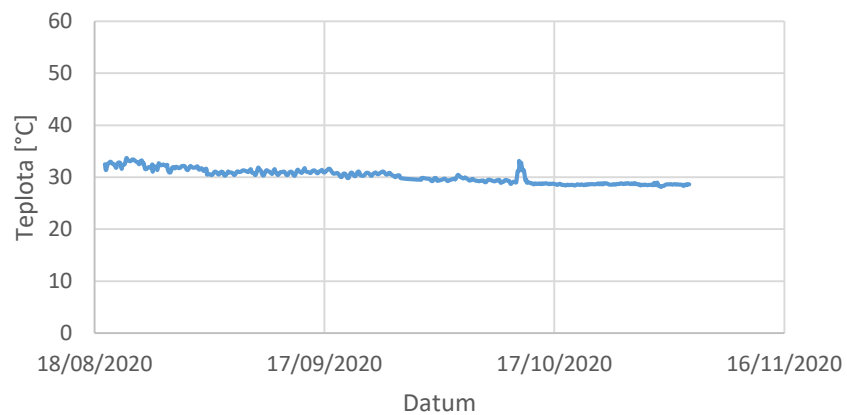
Obsah O₂ plynu



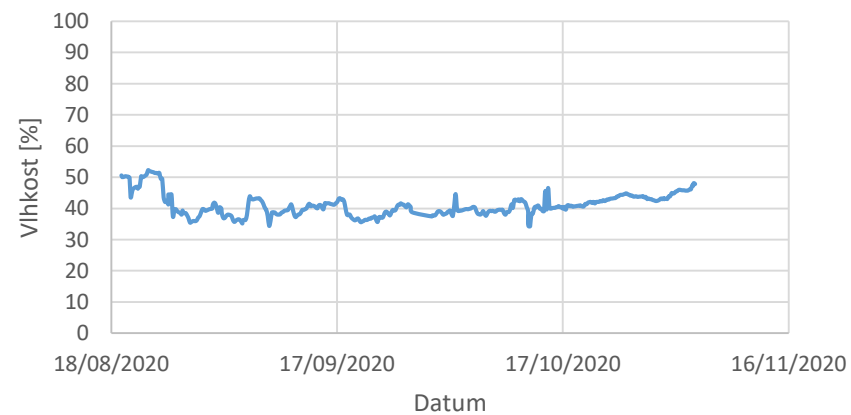
Tlak plynu



Teplota plynu



Vlhkost plynu



Příloha 9: Grafy O₂, tlaku, teploty a vlhkosti odchazejícího plynu pro kompost č.2