

Využití jílových minerálů na výrobu biodegradabilních směsí na bázi polyvinylalkoholu a keratinového hydrolyzátu

Martin JURČA^a, Markéta JULINOVÁ^a, Roman SLAVÍK^a, Pavel MOKREJŠ^b

^a Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, e-mail: martenjurca@seznam.cz, julinova@ft.utb.cz, slavik@ft.utb.cz

^b Ústav inženýrství polymerů, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, e-mail: mokrejs@ft.utb.cz

Souhrn

V rámci výzkumu byly navrženy kompozitní PVA fólie, obsahující vybrané typy jílových minerálů a keratinový hydrolyzátní. Přídavkem jílových plniv dochází ke zlepšení procesních a uživatelských vlastností výsledného kompozitu. V rámci výzkumu byly použity dostupná komerčně vyráběná nanoplňiva Cloisite[®] Na⁺, Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 30B, dále Kaolin Sedlece 1A a odpadní Kaolin Střeleč, poslední skupinu tvořily syntetické zeolity připravené z odpadních surovin. Směsné fólie byly následně podrobeny biodegradacím experimentům. Výsledky testů naznačují vliv typu jílu na výsledný stupeň rozkladu fólie.

Klíčová slova: Polyvinyl alkohol, kompozitní materiály, jílové minerály, keratinový hydrolyzátní

Úvod

Jílové minerály tvoří skupinu významných minerálů, vyznačujících se rozličnou strukturou a složením. Jsou důležitou složkou půdního horizontu a v horninovém systému zemské kůry patří k nejrozšířenějším minerálům. Velikost jednoho z rozměrů převážné části jílových minerálů nepřesahuje 2 nm. Vzhledem k velikosti částic jílových minerálů patří bezesporu k přírodním nanomateriálům. Významné uplatnění nacházejí jako plniva určená k přípravě nanokompozitních polymerních materiálů na bázi Polymer/Jílový minerál. Kompozitní materiály jsou pevné vícesložkové materiály tvořené kombinací materiálů s různými strukturálními, fyzikálními a chemickými vlastnostmi, přičemž za nanokompozity jsou považovány materiály, kdy alespoň jeden z rozměrů částic plniva je v nanometrech (<100 nm). Předností jílových plniv je jejich ekonomická nenáročnost, dostupnost a nezávadnost v životním prostředí. Rozptýlením částic nanoplňiva v polymerní matici dochází k vzájemným interakcím mezi polymerní maticí a částicemi nanoplňiva, přičemž ve vodném prostředí dochází k expanzi molekul vody mezi jednotlivé vrstvy a rozšiřování mezivrstevního prostoru, následkem čehož dochází ke zlepšení vlastností finálního produktu. V hydratované formě tedy dochází k oslabení sil a oddálení jednotlivých vrstev – interkalaci. Může také dojít až k exfoliaci, kdy dochází k oddělení jednotlivých vrstev jílu.^{1,2,3} Obecně se nanokompozity vyznačují zlepšením procesních a uživatelských vlastností. Na základě, čehož dochází k rozšíření těchto materiálů ve spotřebitelské sféře, nicméně je málo informací o jejich schopnosti biologického rozkladu.^{1,4,5,6}

Keratin, respektive keratiny, patří mezi strukturální proteiny vyznačující se vysoce stabilní strukturou. Keratin obsahuje dlouhé polypeptidové řetězce, které jsou navzájem spojeny pomocí disulfidických můstků. Právě tvorba disulfidických můstků je odpovědná za jejich stabilitu a odolnost vůči degradaci.^{7,8,9} Podle dostupných zdrojů vzniká celosvětově více než 5 miliónů tun keratinového odpadu ročně produkovaného z různých odvětví průmyslu.¹⁰ Keratinové odpady se stále hromadí v životním prostředí a to zejména v podobě peří, srsti, vlasů či v podobě dalších obtížně zpracovatelných odpadů jako jsou kopyta, rohy či nehty. V současné době je věnována pozornost těmto opadům z hlediska jejich možného druhotného využití. Uplatnění nacházejí především v lékařství, zemědělství či obalovém průmyslu, kde se využívají ve formě rozpustného keratinového hydrolyzátní.⁹

Biologickou rozložitelností nanokompozitních materiálů na bázi jílových minerálů se zabývala studie Spiridona a kol.¹¹, kde byla studována rychlost biologického rozkladu nanokompozitních fólií

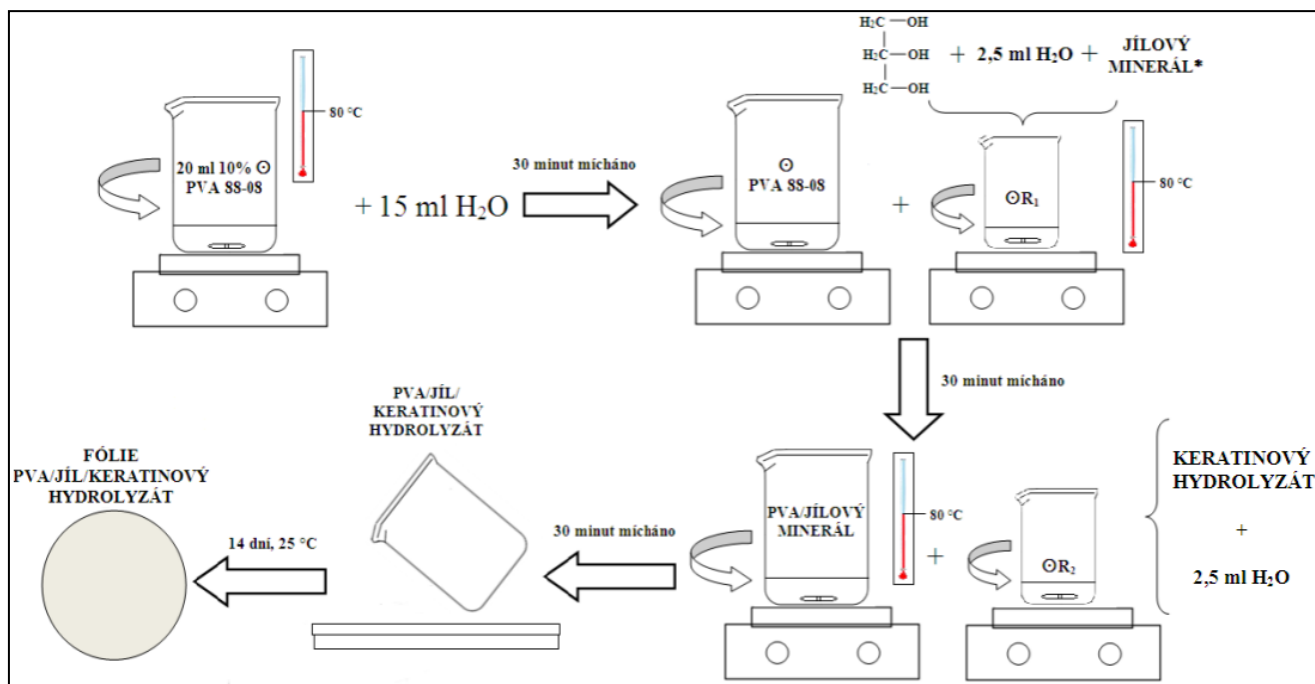
PVA/JÍL/ŠKROB, přičemž dospěli k závěrům, že přídavek nanočástic jílu měl negativní vliv na rychlost biologického rozkladu. Sinha a kol.¹² se zabývali biologickou rozložitelností nanokompozitů polyamid/montmorillonit (MMT). Po 50 dnech inkubace dosáhl stupeň biologického rozkladu nanokompozitu 95 %. Za stejnou dobu inkubace bylo rozloženo 60 % čistého polyamidu, čímž byl prokázán pozitivní vliv na rychlost biologického rozkladu. Okamoto a kol.¹³ se zabývali biologickým rozkladem nanokompozitů na bázi polybutylsukcinát/MMT. Stupeň rozkladu byl vyhodnocen na základě změn struktury materiálu, respektive z mikroskopických snímků pořízených po 35 dnech inkubace. Snímky prokázaly pozitivní vliv na rychlost biodegradace oproti samotnému polybutylsukcinátu. Naopak negativní vliv byl prokázán u nanokompozitů na bázi alifatických polyesterů. Autoři předpokládají, že k retardaci biologického rozkladu došlo v důsledku zlepšení bariérových vlastností nanokompozitu, čímž byl omezen přístup degradujících mikroorganismů k polymerní matici.¹⁴

Tato studie se zabývá vlivem jílových minerálů na biologický rozklad kompozitních fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzáat ve vodném prostředí. PVA je v dnešní době, díky svým vlastnostem široce využíván v domácnostech, průmyslu i v zemědělství. Následkem čehož dochází ke kontaminaci vodního a půdního prostředí, přičemž ve vodě, i když je považován za biologicky rozložitelný a netoxický pro vodní organismy, vykazuje velkou povrchovou aktivitu, která se může projevit nežádoucím pěněním. V půdním prostředí dochází k jeho sorpci na půdní částice jílového charakteru a následné akumulaci v prostředí, což nepříznivě ovlivňuje jeho schopnost biologického rozkladu.

Experimentální část

Počáteční návrh fólií se odvíjel od poznatků publikovaných ve studii Sapalidise.² Pro přípravu fólií byla navržena technika lití do formy, přičemž byl použit PVA se stupněm hydrolyzy 88 % - Sloviol 88-08, dále keratinový hydrolyzáat získaný dvoustupňovou alkalicko-enzymovou hydrolyzou odpadního kuřecího peří⁸ a kromě konvenčních plniv byly použity i přírodní a odpadní jílová plniva vyznačující se relativně nízkou cenou a nezávadností v životním prostředí. Byla připravena série kompozitních fólií s obsahem jílových minerálů – 2 %, keratinového hydrolyzáatu – 8 % a glycerolu – 12 %. Glycerol se přidává jako změkčovadlo a tepelný stabilizátor. Fólie byly míchány a zahřívány na vodní lázni při teplotě 80 °C.

Postup přípravy fólií je schematicky znázorněn na obrázku 1. Pro přípravu fólií byl připraven 10% zásobní roztok PVA 88-08. Poté bylo dávkováno 20 ml tohoto roztoku do kádinky o objemu 250 ml, kde byl roztok smíchán s 15 ml destilované vody. Směs byla míchána po dobu 30 minut. Zatímco se směs míchala, byla připravena suspenze jílového minerálu s glycerolem a 2,5 ml destilované vody (R₁). Před přidáním jílu, byl glycerol spolu s destilovanou vodou míchán 10 minut, poté byl přidán příslušný jílový minerál. Takto připravená suspenze byla míchána po dobu 30 minut, poté byla suspenze vystavena působení ultrazvuku, taktéž po dobu 30 minut. Následně byla suspenze přidána k roztoku PVA 88-08 a míchána 30 minut. V tomto čase byl již připraven roztok keratinového hydrolyzátu, který byl smíchán s 2,5 ml destilované vody (tak aby ve výsledné směsi vznikl 10% roztok) a míchán po dobu 30 minut (R₂). Po smíchání všech složek byla výsledná směs míchána opět 30 minut. Po důkladném promíchání byla směs vylita do polystyrénové Petriho misky. Fólie byly sušeny při laboratorní teplotě (± 25°C) do konstantní hmotnosti, cca 14 dní.



* Roztok R₁ vystaven působení ultrazvuku po dobu 30 minut.

Obrázek 1: Schéma přípravy kompozitních fólií

Sledování biologického rozkladu pomocí respirometru Micro-Oxymax

Sledování biologického rozkladu kompozitních fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzát ve vodném aerobním prostředí probíhalo na respirometru Micro-Oxymax. Respirometr Micro-Oxymax je uzavřený systém, který kontinuálně zaznamenává spotřebu kyslíku a produkci oxidu uhličitého. Sledování biologického rozkladu probíhá na základě změn složení plynné fáze, kde dochází ke změnám obsahu O₂ a CO₂, ke kterým dochází v důsledku probíhajících mikrobiálních procesů. Stupeň biologického rozkladu (D_{CO₂}) testovaných vzorků byl stanoven na základě produkce CO₂ v čase. Procento biologického rozkladu bylo vypočteno jako poměr substrátové produkce CO₂ a teoretické produkce CO₂.¹⁵

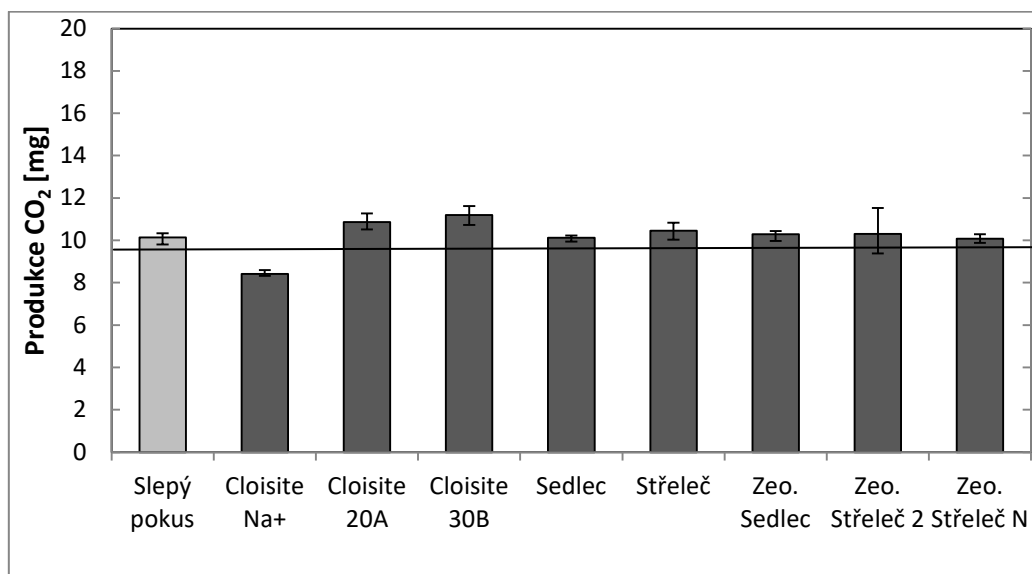
Jako inokulum byl použit neadaptovaný aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod, kdy koncentrace inokula byla 500 mg/l. Koncentrace testovaných jílovů nebo fólií byla cca 200 mg/l. Experiment probíhal po dobu 28 dní. Stanovení probíhalo 3 x vedle sebe. Před zahájením a po ukončení experimentu byla stanoven obsah rozpuštěného organicky vázaného uhlíku a hodnota pH.

Výsledky a diskuse

Vliv jílových minerálů na respiraci mikrobiálního inokula

Před zahájením biodegradčních experimentů byl sledován také samotný vliv jílových minerálů na respiraci inokula. Na obrázku 2 je vidět, že přítomnost jílových minerálů neměla negativní vliv na respiraci mikroorganismů aktivovaného kalu (AK). Dosažené výsledky jsou v souladu se studií¹⁶, kdy nebyla prokázána akutní ani chronická toxicita silikátových nanočástic, vůči životaschopnosti mikroorganismů aktivovaného kalu. Výjimkou je přírodní MMT-Cloisite[®] Na⁺, kdy došlo k poklesu respirace téměř o 17 %. Toto chování by mohlo být způsobeno v důsledku sorpce, kdy ve vodném prostředí dochází k uvolnění interkalovaných kationtů obsažených v mezivrstevním prostoru MMT a následné adsorpci gramnegativních bakterií mikrobiální populace AK na MMT.¹⁷ Naopak, v přítomnosti Cloisite[®] 20A a Cloisite[®] 30B je možné pozorovat pozitivní vliv, kdy byla zaznamenána respirace vyšší o 7,1 %, respektive o 10,5 %. Vzhledem k tomu, že jílové minerály Cloisite[®] 20A a Cloisite[®] 30B

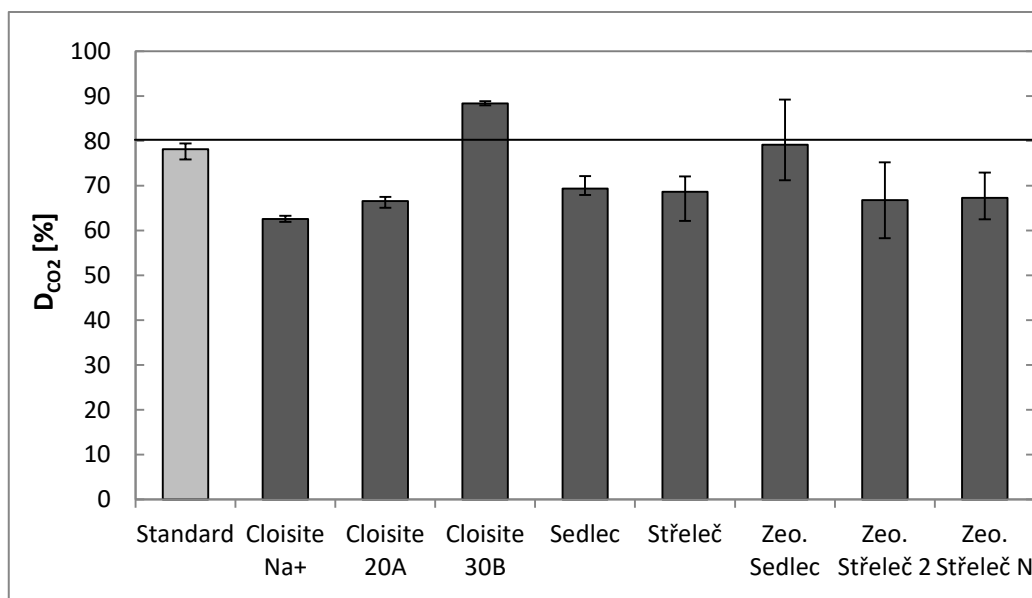
obsahují organické modifikátory, které obsahují poměrně dlouhé uhlovodíkové řetězce (C₁₈-C₁₄), mohl být nárůst respirace způsoben jejich rozkladem.



Obrázek 2: Respirace inokula za přítomnosti studovaných jílových minerálů

Sledování biologického rozkladu nanokompozitních fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzát

Před započítáním testu byly fólie důkladně vysušeny a následně nastříhány na zkušební tělíska o rozměrech cca 0,5 x 0,5 cm a o hmotnosti ~10 mg s přesností 0,1 mg. Experiment probíhal po dobu 28 dní. V průběhu experimentu nedocházelo k žádným významným změnám pH, kdy se hodnota pohybovala v rozmezí 6,5 – 7,5. Standardem v tomto experimentu byla (čistá) PVA fólie.

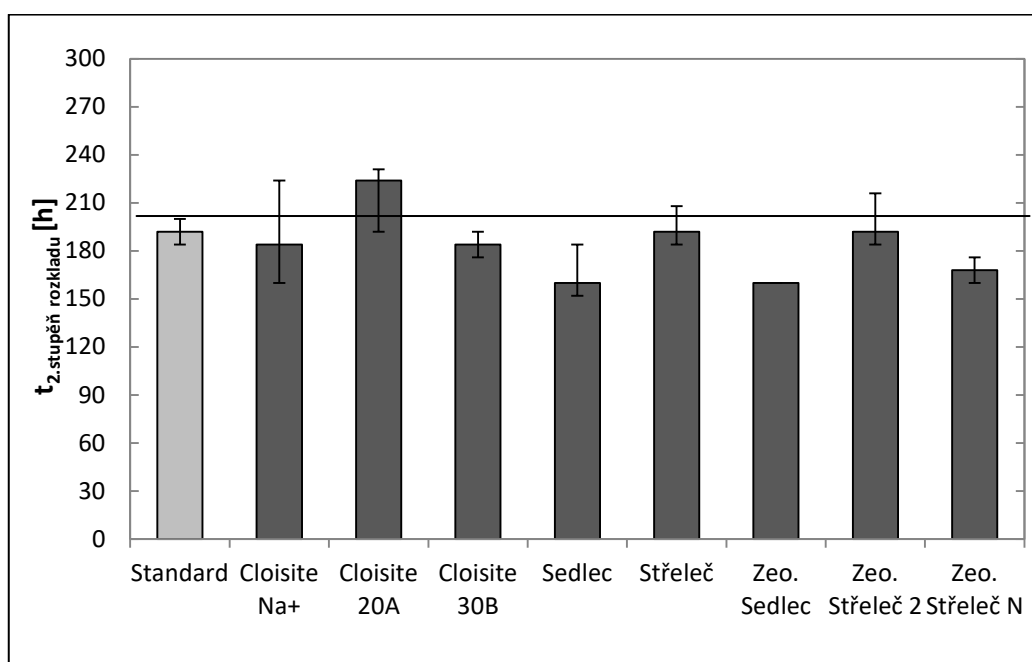


Obrázek 3: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu směsných fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzát

Z obrázku 3 je zřejmé, že nejvyšší stupeň rozkladu byl zaznamenán u fólií s nanoplínivem Cloisite® 30B, kdy došlo k rozkladu ~88 %. Vzhledem k tomu, že Cloisite® 30B dle literatury projevuje biocidní

účinky^{18,19}, tak je vysoká úroveň rozkladu směsné fólie s tímto nanoplnivem poměrně překvapivá. Úroveň rozkladu by mohla být ovlivněna přítomností organického modifikátoru, který obsahuje dlouhé uhlovodíkové řetězce (C₁₄-C₁₈), v průběhu experimentu tak mohlo dojít k rozkladu organického podílu tohoto nanojílu. Hodnoty dosažené při rozkladu fólií s plnivy Cloisite® Na⁺ a Cloisite® 20A jsou přibližně totožné, kdy bylo rozloženo 63 %, respektive 67 %. V průběhu biologického rozkladu nanokompozitních fólií s obsahem kaolínu Sedlece a kaolínu Střelče byla zaznamenána téměř identická hodnota, a to 69 %. U fólií s obsahem zeolitů se nejlépe rozkládala fólie s obsahem Sedleckého zeolitu, kdy došlo k biologickému rozkladu fólie ze 79 %. U dalších dvou fólií s plnivy zeolit Střeleč 2 a zeolit Střeleč N došlo k rozkladu ve stejném rozsahu, kdy bylo rozloženo ~ 67 % vzorku.

Pro průběh biodegradačních křivek byl charakteristický dvoustupňový rozklad. Obvykle dochází v prvním stupni k zahájení biologického rozkladu snadno rozložitelných substrátů, což jsou v tomto případě glycerin a keratinový hydrolyzáte. Lze se také domnívat na základě výsledků předchozích studií, že v druhém stupni dochází k rozkladu již samotného PVA 88-08.



Obrázek 4: Čas zahájení druhého stupně biologického rozkladu směsných fólií

Na obrázku 4 je uveden čas zahájení druhého stupně rozkladu. Je zajímavé, že i když je konečná úroveň rozkladu u směsných fólií nižší, v porovnání se standardem, tak k zahájení rozkladu samotného PVA došlo u většiny fólií dříve. K zahájení druhého stupně rozkladu došlo u většiny kompozitních fólií po 160 – 190 hodinách.

Závěr

Výsledky testů naznačují vliv typu jílu a s tím související distribuce částic v matrici na výsledný stupeň rozkladu fólie, avšak je patrné, že u většiny fólií byl zaznamenán pokles schopnosti biologického rozkladu PVA ve formě směsných fólií. Snížení úrovně rozkladu by mohlo být způsobeno případnou sorpcí PVA na jíl – MMT-Cloisite® Na⁺, kdy během technologického postupu výroby fólií mohlo dojít k sorpci jak PVA, tak i keratinového hydrolyzátu, vzhledem k vysoké teplotě (80°C) při přípravě fólií. Jak je známo, tak teplota má významný vliv na průběh a rychlost sorpce. Obecně byl zaznamenán pokles schopnosti biologického rozkladu o 10 % v porovnání se standardem. Výjimkou jsou fólie s obsahem Sedleckého odpadního zeolitu a fólie s komerčně dostupným plnivem Cloisite® 30B, avšak zde mohlo dojít v průběhu experimentu ke zkreslení hodnot, z důvodu rozkladu organického modifikátoru tohoto jílového minerálu.

Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu internímu grantovému projektu Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně IGA/FT/2017/003.

Seznam symbolů a zkratk

PVA	polyvinylalkohol
MMT	montmorillonit
AK	aktivovaný kal

Literatura

1. OLAD A., Polymer/Clay Nanocomposites. [editor] Reddy Borreddy. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. 22.. 3. 2011, 7, s. 113 – 38, DOI: 10.5772/14464.
2. SAPALIDIS A. A., KATSAROS F. K., KANELLOPOULOS N. K., PVA / Montmorillonite Nanocomposites: Development and Properties. *InTech* [online]. Řecko: 2011, DOI: 10.5772/18217.
3. RAY S. S., BOUSMINAM., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In Greening the 21st century materials words. *Progress in Materials Science*. Canada: University of Laval, 2005, č. 50, s. 962 – 1079, DOI:10.1016/j.pmatsci.2005.05.002.
4. PLACHÁ D. S., MARTYNKOVÁ G., VALÁŠKOVÁ M., Význam jílu a jílových minerálů v nanotechnologiích. *Chemické listy*. 2011, 104, s. 582 – 84.
5. NEL A., XIA T., MÄDLER L., LI N., Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. *Science*. 2006, 311, s. 622 – 27.
6. WEISS Z., KUŽVART M., Jílové minerály: Jejich nanostruktura a využití. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
7. MEYERS, M. A., CHEN P. Y., LIN A. Y. M., SEKI Y., Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science*. 2008, 53, s. 1 – 206, DOI:10.1016/j.pmatsci.2007.05.002.
8. MOKREJŠ, P., KREJČÍ O., ČERMÁK R., SVOBODA P., Optimalizace podmínek enzymové hydrolyzy kuřecího peří. *Chemické listy*. 2013, 107, s. 709 – 12.
9. SINGH, I., KUSHWAHA R. K. S., Keratinases and microbial degradation of Keratin. *Advances in Applied Science Research*. 2015, 6 (2), s. 74 – 82. Dostupné z: <http://www.imedpub.com/articles/keratinases-and-microbial-degradation-of-keratin.pdf>
10. ZOCCOLA, M., ALUIGI A., TONIN C., Characterisation of keratin biomass from butchery and wool industry wastes. *Journal of Molecular Structure*. 2009, 938, DOI:10.1016/j.molstruc.2009.08.036.
11. SPIRIDON, I., M., POPESCU C., BODARLAU R., VASILE C., Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinylalcohol) with starch. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, č. 93, s. 1884 – 90, DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.017.
12. SINHA R. S., OKAMOTO M., Biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposites: Open a new dimension for plastics and composites. *Macromolecular Rapid Communications*. 2003, č. 24, s. 815 – 40, DOI: 10.1002/marc.200300008.
13. OKAMOTO K., RAY S. S., OKAMOTO M., New poly(butylenesuccinate)/layered silicate nanocomposites: Effect of organically modified layered silicates on structure, properties, melt rheology and biodegradability, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*.
14. LEE S. R., PARK H. M., LIM H., KANG T., LI X., CHO W. J., HA CH. S., Microstructure, tensile properties and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. 2002, č. 43, s. 1495 – 500. Dostupné z: <http://www.ecoconceptionpolymercomposites.com/medias/files/ds-eco-materiaux-2010.pdf>

15. DŘÍMAL P., HOFFMANN J., Laboratorní přístroje a postupy: Automatizovaný systém kontinuálního sledování aerobního biologického rozkladu látek ve vodním a půdním prostředí, *Chemické listy*, 2008, č. 102, s. 139 – 47, ISSN 1213-7103.
16. ZHENG X., SU Y., CHEN Y., Acute and Chronic responses of activated sludge viability and performance to Silica nanoparticles. *Environmental Science and Technology*. China: Tongji University, 2012, č. 46, s. 7182 – 88, DOI: 10.1021/es300777b.
17. MALACHOVÁ K., PRAUS P., PAVLÍČKOVÁ Z., TURICOVÁ M., Activity of antibacterial compounds immobilised on montmorillonit. *Applied Clay Science*, 2009, č. 43, s. 364 – 68, DOI:10.1016/j.clay.2008.11.003.
18. HONG S. I., RHIM J. W., Antimicrobial Activity of Organically Modified Nano-Clays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 2008, č. 11, s. 5818 – 24.
19. LIU G., SONG Y., WANG J., ZHUANG H., MA L., LI C., LIU Y., ZHANG J., Effects of nanoclay type on physical and antimicrobial properties of PVOH – based nanocomposite films. *LWT – Food Science and Technology*. Elsevier, 2014, č. 57, s. 562 – 68, DOI:doi.org/10.1016/j.lwt.2014.01.009.

Use of clay minerals to produce biodegradable mixtures based on polyvinyl alcohol and keratin hydrolyzate

Martin JURČA^a, Markéta JULINOVÁ^a, Roman SLAVÍK^a, Pavel MOKREJŠ^b

^a Department of Environmental Protection Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Czech Republic, e-mail: martenjurca@seznam.cz, julinova@ft.utb.cz, slavik@ft.utb.cz

^b Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Czech Republic, e-mail: mokrejs@ft.utb.cz

Summary

In the research, composite PVA films to contain selected types of clay minerals and keratin hydrolyzate were designed. The addition of clay Fillem can also improve the process and user properties of the resulting composite. In the research the Cloisite[®] Na⁺, Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 30B, Kaolin Sedlec 1A, waste Kaolin Strelec and zeolites prepared by synthesis of the waste materials. The blended films were subsequently subjected to biodegradation experiments. The test results indicate the effect of the mineral clay type on the resulting film decomposition.

Keywords: polyvinyl alcohol, composite materials, mineral clay, keratin hydrolyzate