

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

Ing. Martin Jurča, Inq. Markéta Julinová, Ph.D., Ing. Roman Slavík, Ph.D. - Ústav Inženýrství Ochrany Životního Prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve, doc. Ing. Pavel Mokrejš, Ph.D. - Ústav Inženýrství Polymerů, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,

martenjurca@seznam.cz

Souhrn

V rámci výzkumu byly navrženy kompozitní PVA fólie, obsahující vybrané typy jílových minerálů a keratinový hydrolyzátní. Předností jílových plniv je jejich ekonomická nenáročnost, dostupnost a nezávadnost v životním prostředí. Přidávkem jílových plniv také dochází ke zlepšení procesních a uživatelských vlastností výsledného kompozitu. V rámci výzkumu byly použity dostupná komerčně vyráběná nanoplniva 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 biodegradačním experimentům. Výsledky testů naznačují vliv typu jílu na výsledný stupeň rozkladu fólie.

Úvod

Jílové minerály tvoří skupinu významných minerálů, vyznačujících se rozličnou strukturou a složením. 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. Rozptýlení částic nanoplniva v polymerní matici vede ke vzniku velkého mezifázového rozhraní mezi polymerní maticí a částicemi nanoplniva, následkem čehož dochází ke zlepšení konečných vlastností. 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. [1,2,3]

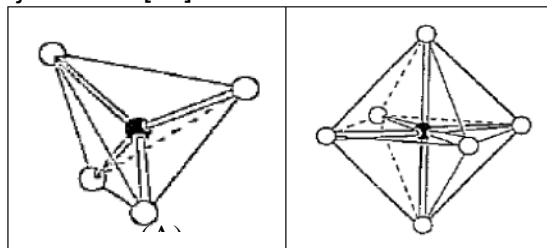
Keratin, respektive keratiny patří mezi strukturální proteiny [4] vyznačující se vysoce stabilní strukturou [5]. Keratin obsahuje dlouhé polypeptidové řetězce, které jsou navzájem spojeny pomocí disulfidických můstků. Právě tvorba disulfidických můstků je odpovědná za jejich stabilitu a odolnost vůči degradaci. [6] Podle dostupných zdrojů vzniká celosvětově více než 5 milionů tun keratinového odpadu ročně produkovaného z různých odvětví průmyslu. [7] 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. [6] Keratinový hydrolyzátní použitý pro přípravu fólií byl získán dvoustupňovou alkalicko-enzymovou hydrolyzou odpadního kuřecího peří. [5]

Tato studie se zabývá vlivem jílových minerálů na biologický rozklad kompozitních fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzátní 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.

Polymerní kompozitní materiály na bázi jílových minerálů

Jílové minerály 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 a mají proto mnohé vlastnosti koloidů, a to sice schopnost sorpce nebo mohou koagulovat se suspenzí. Vzhledem k velikosti částic jílových minerálů patří bezesporu k přírodním nanomateriálům. Důležitou složkou jílu a jílových minerálů jsou fylosilikáty, tvoří majoritní složku a vyznačují se vrstevnou strukturou. Kromě fylosilikátů jsou v jílech obsaženy i další minerály, které jsou zastoupeny minoritně, a to například různé modifikace krystalického a nekrystalického oxidu křemičitého, oxidy nebo hydroxidy železa a hliníku, minerály ze skupiny alofanu, živce, zeolity a také organická hmota. Všechny tyto složky mohou mít vliv na jejich plasticitu či tvrdnutí. [8,9]

Struktura fylosilikátů je tvořena oktaedry a tetraedry (viz Obr. 1), které jsou navzájem spojeny kyslíkovými můstky. Nesdílené atomy kyslíku se vyskytují ve formě hydroxylových skupin. Tímto způsobem dochází ke spojení oktaedrické a tetraedrické sítě, které tvoří vrstvu jílu. V tomto případě hovoříme o jílových minerálech složených z vrstev 1:1. Tloušťka vrstvy je ~0,7 nm. Hlavním zástupcem jílových minerálů s vrstvami 1:1 je kaolín. [10]

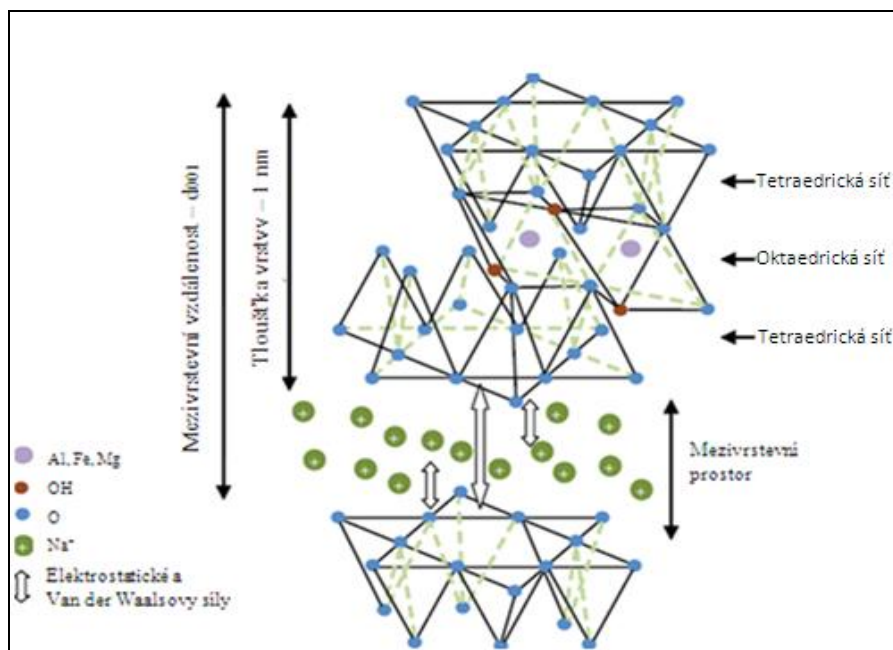


Obr. 1: Struktura základních stavebních jednotek – (A) tetraedr, (B) oktaedr. [9]

U jílových minerálů složených z vrstev 2:1 dochází k vytvoření vrstvy jílu spojením oktaedrické a dvou tetraedrických sítí, kdy tloušťka vrstvy je ~ 0,94 nm. Do této skupiny patří například minerály ze skupiny smektitů – bentonity, tvořené zejména montmorillonitem. [10]

Hliník (Al^{3+}) v oktaedrech může být substituován ionty Mg^{2+} nebo Fe^{2+} , případně Fe^{3+} . Křemík (Si^{4+}) v tetraedrech může být nahrazen ionty Al^{3+} nebo Mg^{3+} . Následkem těchto výměn je vytvoření negativního náboje na jednotlivých vrstvách, který je kompenzován kationty K^+ , Na^+ a nebo dvojmocnými ionty Ca^{2+} nebo Mg^{2+} , obsaženými v mezivrstevním prostoru. [10,11]

Jednotlivé vrstvy jsou k sobě poutány pomocí elektrostatických a Van der Waalsových sil, přičemž jednotlivé vrstvy jsou od sebe odděleny mezivrstevním prostorem, tak jak je možno vidět na Obr. 2. [10]



Obr. 2: Schematické znázornění struktury jílového minerálu složeného z vrstev 2:1. [10]

Vzhledem k velikosti mezivrstevního prostoru a relativně slabými silami (působí na vzdálenost několika nm), které působí v tomto prostoru, mohou být kationty v mezivrstvě hydratovány ve vodném prostředí, kdy dochází k expanzi molekul vody mezi jednotlivé vrstvy, což má za následek rozšiřování mezivrstevního prostoru. 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. [1,10,12]

Biologickou rozložitelností nanokompozitních materiálů na bázi jílových minerálů se zabývala studie Spiridona a kol. [13], kteří studovali rychlost biologického rozkladu nanokompozitních fólií PVA/JÍL/ŠKROB, přičemž dospěli k závěrům, že přidavek nanočástic jílu měl negativní vliv na rychlost biologického rozkladu. Sinha a kol. [14] se zabývali biologickou rozložitelností nanokompozitů polyamid/montmorillonit (MMT). Po 50 dnech inkubace dosáhl stupeň biologického rozkladu nanokompozitu polyamid/MMT 95 %. Za stejnou dobu inkubace bylo rozloženo 60 % čistého polyamidu, čímž byl prokázán pozitivní vliv na rychlost biologického rozkladu. Okamoto a kol. [15] se zabývali biologickým rozkladem nanokompozitů na bázi polybutylsukcinát/MMT. Stupeň rozkladu byl vyhodnocen na základě změn struktury materiálu, respektive tedy z mikroskopických snímků pořízených po 35 dnech inkubace, kdy byl prokázán pozitivní vliv na rychlost biodegradace oproti samotnému polybutylsukcinátu. Tetto a kol. [16] se zabývali vlivem organických vrstevnatých silikátů na biologický rozklad polykaprolaktamu (PCL), i tato práce prokázala pozitivní vliv na biologický rozklad PCL. 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 matici polymeru. [17] Přípravou kompozitních fólií na bázi POLYMER/ZEOLIT se zabýval ve své disertační práci Özmiñçi. Pro přípravu fólií byl použit polymer polypropylen. Jako plnivo byly použity zeolity modifikované polyethylenglykolem a to z důvodu lepšího rozvrstvení přírodního zeolitu v polypropylenové matici. Byly použity zeolity o různé frakci, kdy velikost částic byla v rozmezí 2-45 μm . Fólie byly připraveny lisováním za horka a následným vytlačováním. Z výsledků vyplývá, že tento postup přípravy nebyl vhodný, neboť docházelo ke vzniku vzduchových bublin, které zapříčinily nízkou mechanickou pevnost výsledného produktu. [18]

Z výsledků jednotlivých studií vyplývá, že použitím jílových plniv dochází k ovlivnění schopnosti biologického rozkladu polymerních materiálů. V rámci této studie byly použity – Kaolín Sedlec (čistý), Kaolín Střeleč (odpadní), syntetické zeolity připravené z odpadních surovin a komerčně vyráběná nanoplňiva – Cloisite[®] Na⁺, Cloisite[®] 20A a Cloisite[®] 30B.

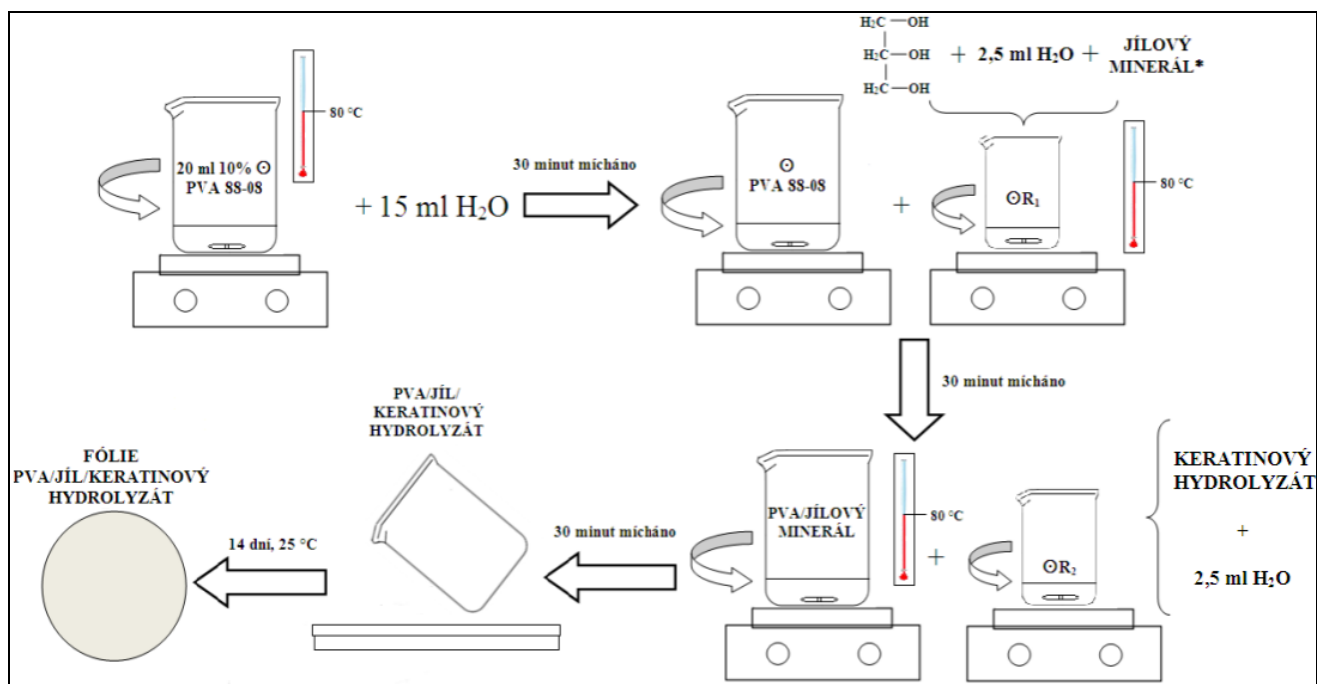
Příprava polymerních kompozitních fólií

Možností přípravy fólií na bázi PVA/Jílové minerály byly studovány již v minulosti. První studie zabývající se přípravou těchto kompozitů byla publikace Greenlanda a kol. z roku 1963. Kompozity byly připraveny metodou lití do forem, kdy jako rozpouštědlo byla použita voda. Stejný technologický postup byl zvolen také v práci Ogaty a kol. z roku 1997 a Strawheckera a Maniase z roku 2000, avšak tyto práce se dále nezabývaly schopností biologického rozkladu. [10]

Počáteční návrh fólií se odvíjel od poznatků publikovaných ve studii Sapolidise. [10] Pro přípravu fólií byla navržena technika lití do formy, přičemž byl použit PVA se stupněm hydrolyzy 88 % - Sloviol 88-08 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 hydrolyzátu – 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 schématicky znázorněn na Obr. 3. 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 polyethylenové Petriho misky. Fólie byly sušeny při laboratorní teplotě ($\pm 25^\circ\text{C}$) do konstantní hmotnosti, cca 14 dní.



* Roztok R₁ vystaven působení ultrazvuku po dobu 30 minut.

Obr. 3: Schéma přípravy kompozitních fólií.

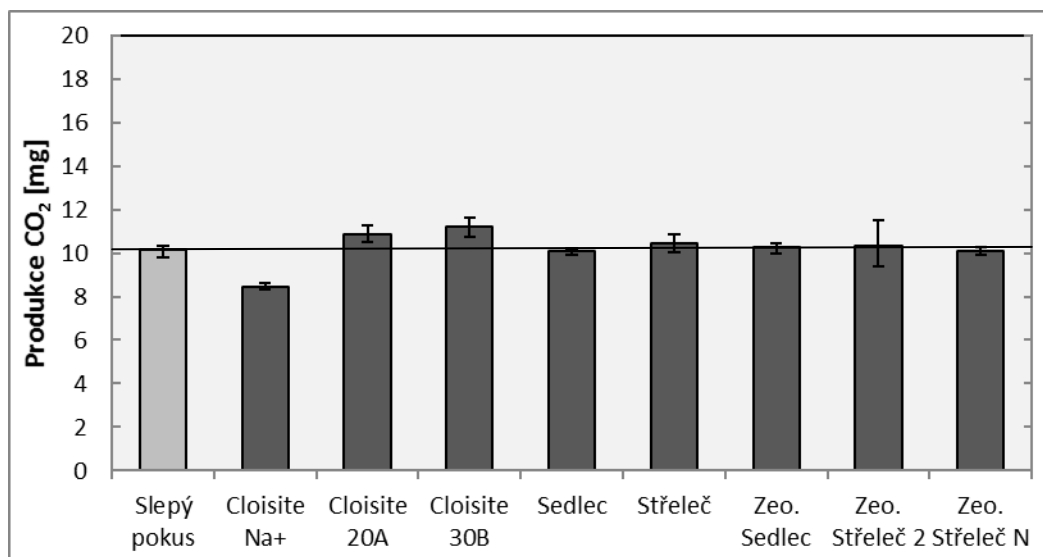
Sledování biologického rozkladu pomocí respirometru Micro-Oxymax

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 přístroj, 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 v uzavřeném respirometru. [19]

Jako inokulum byl použit neadaptovaný aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod, kdy koncentrace inokula byla 500 mg/l. Experiment probíhal po dobu 28 dní. Stanovení probíhalo 2-3 x vedle sebe.

Vliv jílových minerálů na respiraci mikrobiálního inokula

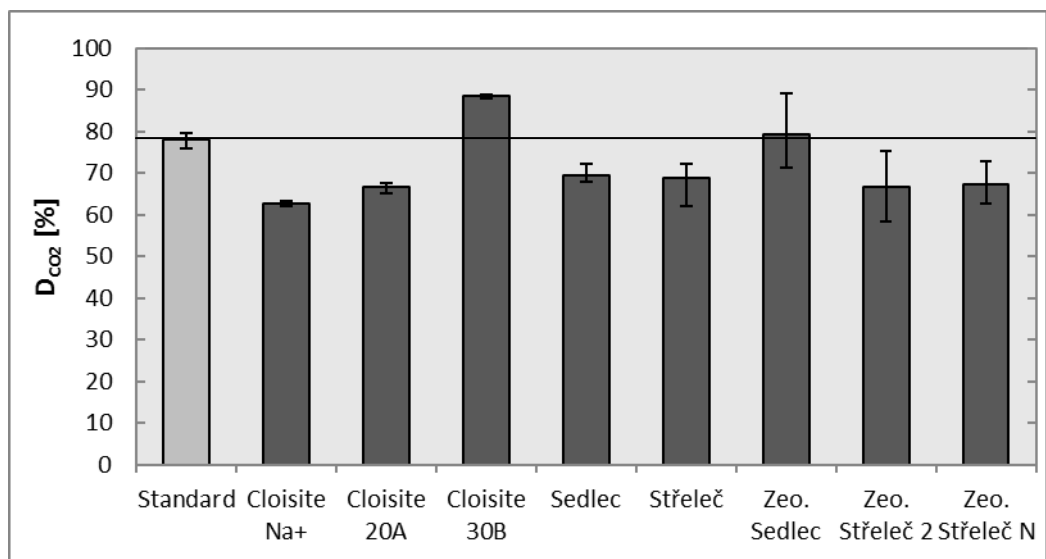
Před zahájením biodegradčních experimentů byl sledován také samotný vliv jílových minerálů na respiraci inokula. Na Obr. 4 je vidět, že přítomnost jílových minerálů neměla negativní vliv na respiraci inokula. Dosažené výsledky jsou v souladu se studií [20], kdy nebyla prokázána akutní ani chronická toxicita 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. [21] 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.



Obr. 4: 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. Poté bylo do reakčních baněk s naváženými tělísky dávkováno minerální médium a inokulum. Experiment probíhal po dobu 28 dní. Před zahájením a po ukončení experimentu byla stanovena hodnota DOC a pH. 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.

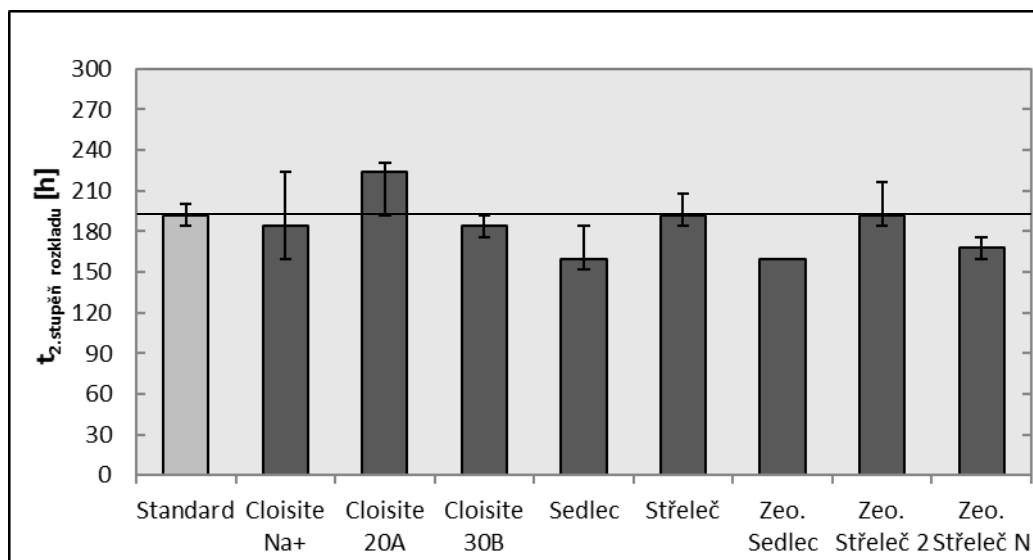


Obr. 5: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu směsných fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzát

Z obrázku 5 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 [22,23], tak je vysoká úroveň rozkladu směsné fólie s tímto nanoplínivem poměrně překvapivá. Úroveň rozkladu by mohla být ovlivněna přítomností organického modifikátoru, který obsahuje dlouhé uhlovodíkové řetězce (C₁₄-C₁₈), kdy v průběhu experimentu mohlo dojít k rozkladu organického podílu tohoto nanojílu, což prokázala dřívější studie [24]. Hodnoty dosažené při rozkladu fólií s plnivem Cloisite[®]

Na⁺ a Cloisite® 20A jsou přibližně totožné, 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 plnivem zeolit Střeleč 2 a zeolit Střeleč N došlo k rozkladu ve stejném rozsahu, kdy bylo rozloženo ~ 67 % vzorku.

Pro průběh křivek byl charakteristický dvoustupňový rozklad. Dle předcházejícího výzkumu dochází v prvním stupni k zahájení biologického rozkladu snadno rozložitelných substrátů, což jsou v tomto případě glycerin a keratinový hydrolyzát. Ve druhém stupni dochází k rozkladu již samotného PVA 88-08.



Obr. 6: Čas zahájení druhého stupně biologického rozkladu směsných fólií

Na Obr. 6 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 a to po 160 – 190 hodinách.

Výsledky testů naznačují vliv typu jílu na výsledný stupeň rozkladu fólie. U většiny fólií byl zaznamenáno nižší procento biologického rozkladu PVA ve formě směsných fólií. Snížení úrovně rozkladu by mohlo být způsobeno případnou sorpcí PVA a keratinového hydrolyzátu na jílové minerály, kdy během technologického postupu výroby fólií mohlo dojít k sorpci jak PVA, tak i keratinového hydrolyzátu. Jak je známo, teplota při přípravě fólií (80°C) může mít vliv na průběh a rychlost sorpce. Tato skutečnost bude předmětem dalšího výzkumu.

Obecně byly zaznamenány nižší hodnoty biologického rozkladu o 10 % v porovnání se standardem. Výjimkou jsou fólie s obsahem Sedleckého odpadního zeolitu a fólie s komerčně dostupným plnivem Cloisite® 30B což může být způsobeno rozkladem organického modifikátoru tohoto jílového minerálu.

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

Citovaná literatura

- [1] **OLAD, A.** Polymer/Clay Nanocomposites. [editor] Reddy Borreddy. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. 22.. 3. 2011, 7, s. 113-38.
- [2] **PLACHÁ, D. S., MARTYNKOVÁ, G. a VALÁŠKOVÁ, M.** Význam jílu a jílových minerálů v nanotechnologiích. *Chemické listy*. 2011, 104, stránky 582-84.
- [3] **NEL, A. a další.** Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. *Science*. 2006, 311, s. 622-27.

- [4] **MEYERS, M. A. a další.** Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science*. 2008, 53, s. 1-206.
- [5] **MOKREJŠ, P., a další.** Optimalizace podmínek enzymové hydrolyzy kuřecího peří. *Chemické listy*. 2013, 107, s. 709-12.
- [6] **SINGH, I. a a další.** Keratines and microbial degradation of Keratin. *Advances in Applied Science Research*. 2015, 6 (2), s. 74-82.
- [7] **ZOCCOLA, M. a a další.** Characterisation of keratin biomass from butchery and wool industry wastes. *Journal of Molecular Structure*. 2009, 938.
- [8] **ČESKÁ GEOLOGICKÁ SLUŽBA.** On-line Geologická encyklopedie [online]. 2007 [cit. 2017-2-06]. Dostupné z: HYPERLINK "http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove_mineraly" http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove_mineraly
- [9] **WEISS, Z. a M. KUŽVART.** Jílové minerály: Jejich nanostruktura a využití. Praha: Karolinum, 2005 [cit. 2017-2-06]. ISBN 80-246-0868-5.
- [10] **SAPALIDIS, A. A., KATSAROS, F. K. a KANELLOPOULOS, N. K.** PVA / Montmorillonite Nanocomposites: Development and Properties. In: *InTech* [online]. Řecko: 2011 [cit. 2015-02-26]. DOI 10.5772/18217
- [11] **MARTINEC, L.** Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kompozitních materiálech. 2013. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní. 89 s. [cit. 2017-02-7].
- [12] **RAY, S. S. a BOUSMINA, M.** Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century *Progress in Materials Science*. Canada: University of Laval, 2005, č. 50, s. 962-1079 [cit. 2017-02-7].
- [13] **SPIRIDON, Y. a další.** Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinyl alcohol) with starch. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, č. 93, s. 1884-90 [cit. 2017-02-08].
- [14] **SINHA, R.S. a OKAMOTO, M.** Biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposites: open a new dimension for plastics and ... *Macromolecular Rapid Communications*. 2003, č.24, s. 815-40 [2017-02-09].
- [15] **OKAMOTO, K. S. a další.** New poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites: Effect of organically modified... *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* [online]. Japan: Nagoya Municipal Research Institute, 2003, č. 41, s. 3160-72 [cit. 2017-02-10] Dostupné z <http://www.toyota-ti.ac.jp/Lab/Zairyo/5z50/publications/039.pdf>
- [16] **TETTO, J. A. a další.** Biodegradable poly(e-caprolactone)/clay nanocomposites. *ANTEC'99*. 2003, s. 1628-32 [cit. 2017-02-10]
- [17] **LEE, S. R. a další.** Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. 2002, č. 43, s. 1495-500 [cit. 2017-02-10]
- [18] **ÖZMIHÇI, F.** *Polypropylene - Natural Zeolite Composite Films*. Izmir Institute of Technology (Turecko). Material Science and Engineering, Izmir Institute of Technology. 123 s. [cit. 2017-02-11].
- [19] **DŘÍMAL, P. a HOFFMANN, J.** Laboratorní přístroje a postupy: Automatizovaný systém kontinuálního sledování aerobního biologického rozkladu látek ve vodném i půdním prostředí. *Chemické listy* [online]. 2008, č. 102, s. 139-47 [cit. 2017-02-8]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_02_139-147.pdf
- [20] **ZHENG, X. Y. SU a další.** 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 [cit. 2017-02-09].
- [21] **MALACHOVÁ, K. a další.** Activity of antibacterial compounds immobilised on montmorillonit. *Applied Clay Science*, 2009, č. 43, s. 364-68 [cit. 2017-02-10].
- [22] **HONG, S. I. a RHIM, J. W.** Antimicrobial Activity of Organically Modified Nano-Clays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 2008, č. 11, s. 5818-24 [cit. 2017-02-

10].

[23] **LIU, G. a další.** 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 [cit. 2017-02-9].

[24] **KRATINA, J.** *Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí*. 2005. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí. 91 s. [cit. 2017-02-10].