

Využití odpadních surovin biologického původu na přípravu materiálů na bázi polyvinylpyrrolidonu

Ludmila Vaňharová, Markéta Julinová, Roman Slavík

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

vanharovaludmila@seznam.cz

Souhrn

Cílem výzkumu je příprava materiálů na bázi polyvinylpyrrolidonu (PVP) s obsahem zeolitů a zároveň odpadu biologického původu. Důvodem je možnost využití odpadních surovin pro výrobu nových materiálů uplatnitelných v agrochemii, a také snaha o snížení výchozího obsahu PVP v materiálech a případná podpora jeho biodegradace, vůči které se jeví spíše rezistentní. Součástí této studie je také hledání mikrobiálního prostředí schopného alespoň částečného rozkladu samotného PVP.

Klíčová slova: *Biodegradace, Polyvinylpyrrolidon, Zeolity, Odpadní biologická hmota*

Summary

The aim of our study is the preparation of materials based on polyvinylpyrrolidone (PVP) containing zeolites and waste biological matter. The advantage is use of waste materials for the production of new materials and the effort to reduce the content of PVP in materials or even supporting of its biodegradation, against which seems to be more resistant. One of the parts of this study is the search for microbial environment capable of at least partial decomposition of pure PVP.

Keywords: *Biodegradation, Polyvinylpyrrolidone, Zeolite, Waste Biological Matter*

Úvod

Pozornost, která je věnována přípravě nových materiálů se během posledních desetiletí neustále zvyšuje [1]. Cílem těchto studií je samozřejmě vyvinout materiál, pokud možno s co nejlepšími vlastnostmi. Takto zaměřených experimentů existuje značné množství, nicméně jen minimum z nich se věnuje pozorování vlivu nových materiálů na životní prostředí [2].

Polyvinylpyrrolidon (PVP) je jednou z látek, která se pro výrobu nových materiálů hojně používá. Tento ve vodě rozpustný polymer má významné fyzikální a chemické vlastnosti, které našly uplatnění při výrobě mnoha produktů [3]. Většina obyvatelstva se s ním prakticky denně setkává v různých detergentech, kosmetických produktech či dokonce v potravinách (E 1201) [4], ale používá se také pro výrobu nátěrových hmot, lepicích pásek a dalších. Jeho produkce a zároveň spotřeba se neustále zvyšuje, PVP se tak dostává do odpadních vod a my nemůžeme zcela s jistotou tvrdit, zda dojde k jeho odstranění na čistírnách odpadních vod či jaké množství se ho následně dostane do recipientu [3]. Navíc o osudu této látky v životním prostředí nejsou téměř žádné zmínky [3,5]. Přičemž několik málo studií, které se zabývaly možností jeho biologického rozkladu, poukazují, že se jedná o látku poněkud rezistentní.

Pro výrobu nových materiálů je zajisté výhodné využívat materiály odpadní, aby došlo jak k minimalizaci jejich objemů, tak k co nejvyššímu využití jejich potenciálu. Velice praktickým příkladem může být například výroba syntetických zeolitů [6], pro něž se může využít odpadního kaolínu či kaolinitických jíílů, které jsou získávány při těžbě jiných surovin. Zeolity jsou anorganické sloučeniny, s velice zajímavou strukturou, užitečnými vlastnostmi a širokými možnostmi pro využití nejen díky jejich možnosti iontové výměny [7-9].

Také využití odpadní biologické hmoty představuje zajímavé odvětví při tvorbě nových, biologicky rozložitelných materiálů či kompozitů. V některých zahraničních studiích existují například zmínky o použití kravského hnoje či palmových listů jako plniva do kompozitů [10-12]. Tyto typy kompozitů podle autorů mohou nalézt uplatnění v agrochemii a zemědělství.

Naše studie se věnuje přípravě a biodegradaci materiálů na bázi PVP, které obsahují syntetické zeolity představující možnost zlepšení technologicko-uživatelských vlastností a také odpadní biologickou hmotu. Výzkum byl rozdělen do dvou částí. V první části jsme hledali prostředí či mikrobiální kulturu, která by byla schopna, alespoň částečného biologického rozkladu samotného PVP. Studováno bylo hned několik druhů prostředí. Na základě těchto výsledků byly pak zvoleny substráty pro přípravu filmů, jimiž se zabývá druhá část studie.

Experimentální část

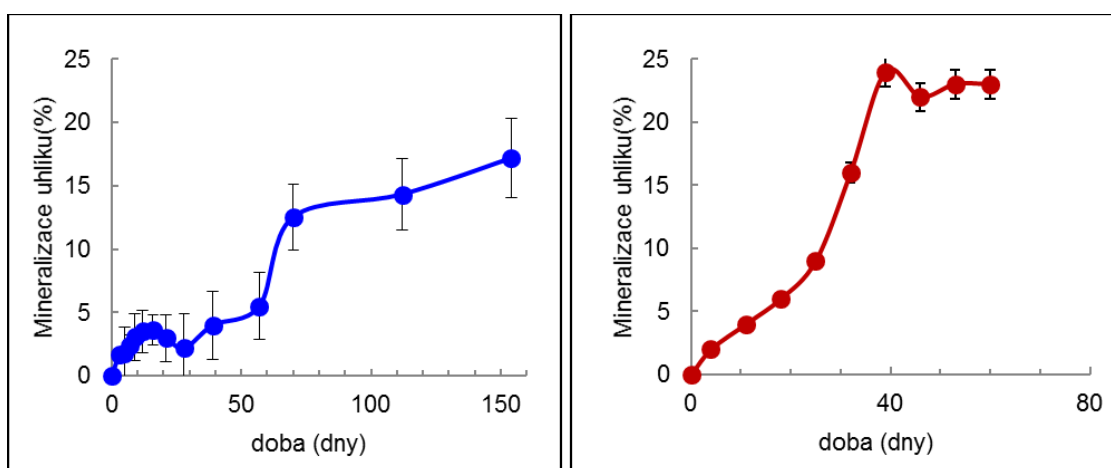
Materiál

Pro přípravu polymerních filmů byly použity následující chemikálie: Polyvinylpyrrolidon K 15 (Applichem;Panreac), Polyethylenglykol (PEG) (Lachema), Glycerin (GLY) (Penta) o čistotě p.a. Dále byly použity tyto materiály: odpadní mycelium *Penicillium chrysogenum* (Biotika; Slovenská L'upča), kravský hnůj (ZDV Fryšták), přírodní zeolit Microlite 50 (Zeopol), laboratorně připravený syntetický zeolit z kaolinitických jíílů (LB Minerals, s.r.o).

Biologická rozložitelnost samotného PVP

První část výzkumu byla zaměřena na studium biologického rozkladu samotného PVP v různých prostředích. Byly provedeny Zahn-Wellensovy testy například v prostředí čisté kultury řas *Chlorella vulgaris* či v prostředí směsné kultury řas (data nejsou prezentována). V obou případech k biodegradaci nedocházelo, nicméně bylo zjištěno, že dochází k částečné sorpci (kolem 20 %) PVP na biomasu.

Další experimenty byly prováděny metodou lahvových testů s finální analýzou plynné fáze na plynovém chromatografu (GC/TCD). Tímto postupem byla testována biodegradace ve vodném prostředí zaočkovaném odpadním myceliem (*Penicillium chrysogenum*) z výroby léčiv ze Slovenské L'upči (Obrázek 1; vlevo). Během experimentu byla zaznamenána mineralizace uhlíku obsaženého v PVP $17 \pm 5 \%$ (154 dny). Další testy byly prováděny v prostředí kravského hnoje, poskytnutého od ZDV Fryšták, a to jak za aerobních, tak anaerobních podmínek. V aerobních podmínkách došlo k mineralizaci uhlíku z PVP $14 \pm 5 \%$ (116 dní). V anaerobních podmínkách (Obrázek 1; vpravo), které by měly být pro mikroorganismy tohoto původu optimální, došlo k maximální mineralizaci uhlíku $24 \pm 5 \%$ (60 dní).

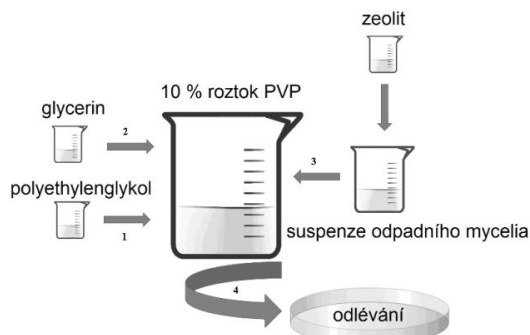


Obrázek 1 Biodegradace PVP v aerobním prostředí odpadního mycelia (vlevo) a v anaerobním prostředí kravského hnoje (vpravo)

Na základě výsledků těchto experimentů, kde ve srovnání s předchozími testy - u nichž k rozkladu buď vůbec nedocházelo, nebo se hodnoty pohybovaly kolem 5 % - byl zaznamenán mírný rozklad, výše zmíněné dva typy odpadní biologické hmoty byly zvoleny jako substrát pro přípravu polymerních filmů.

Biologická rozložitelnost polymerních filmů

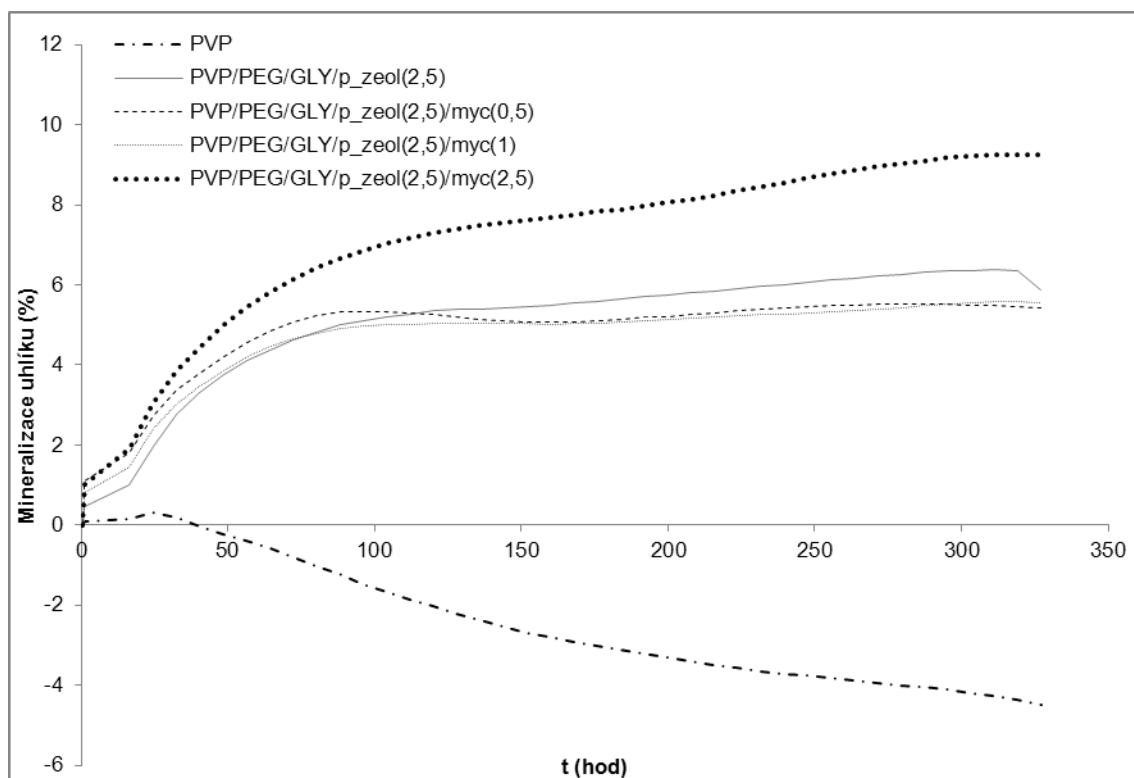
Biodegradace polymerních filmů připravených metodou odlévání do formy podle schématu na obrázku 2, je sledována na laboratorním respirometru Micro-Oxymax O₂/CO₂. Tento přístroj pro vyhodnocení stanovuje složení plynné fáze v respiračních lahvích. Experiment v současné době probíhá cca 14 dní (330 hodin). Všechna stanovení probíhají třikrát vedle sebe.



Obrázek 2 Schéma přípravy polymerních filmů

Mikrobiální rozklad je pozorován v aerobním vodném prostředí, které tvoří biomédium zaočkované aktivovaným kalem (sušina 500 mg/L) z ČOV Malenovice dle normy CSN EN ISO 9408. Míra biodegradace je vyhodnocena z naměřené produkce uhlíku vztážené k obsahu uhlíku v polymerním filmu.

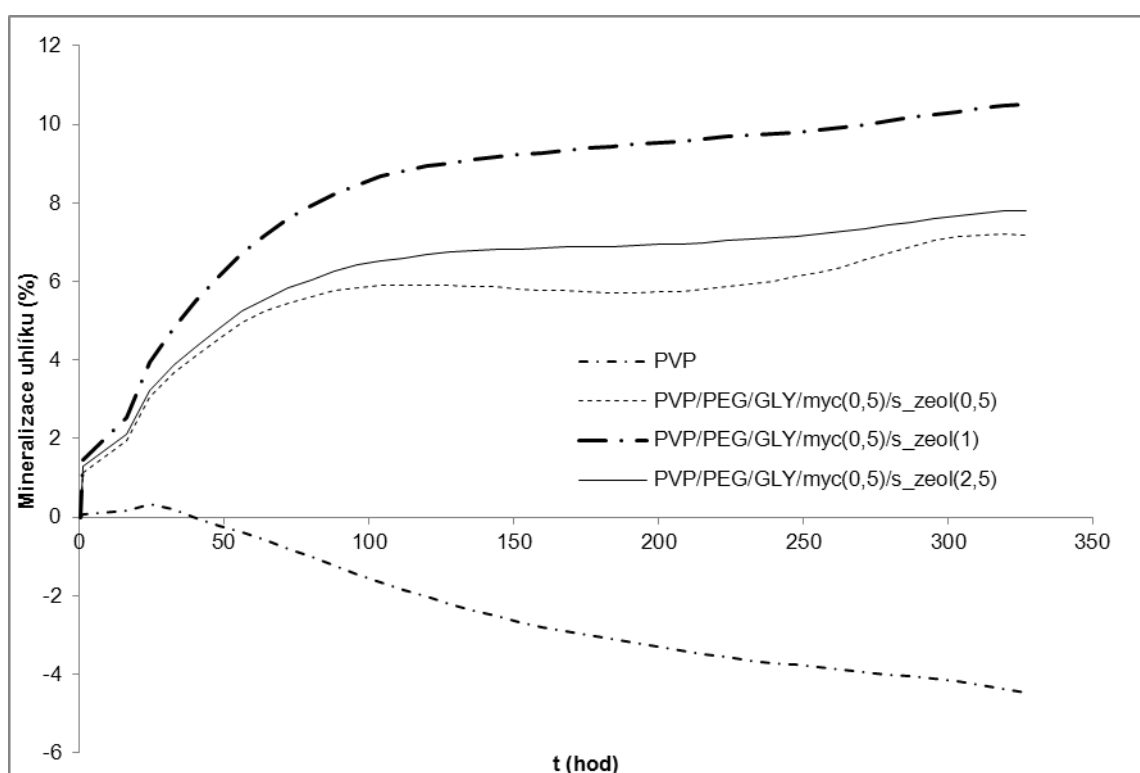
Na obrázku 3 je uvedeno průběžné vyhodnocení experimentu, který sleduje rozklad fólií o složení čisté PVP a PVP/PEG/GLY/přírodní zeolit (2,5 hm. %)/mycelium (0,5-1-2,5 hm. %). Z naměřených dat lze vidět, že respirace na pozicích s filmy vytvořených z čistého PVP se pohybuje pod úrovní slepého pokusu, takže výsledný rozklad vyjádřený v procentech (obrázek 3) nabývá záporných hodnot. Tento průběh poukazuje na možný inhibiční vliv PVP na mikrobiální kultury.



Obrázek 3 Průběžné vyhodnocení biodegradace filmů PVP/PEG/GLY/přírodní zeolit/odpadní mycelium

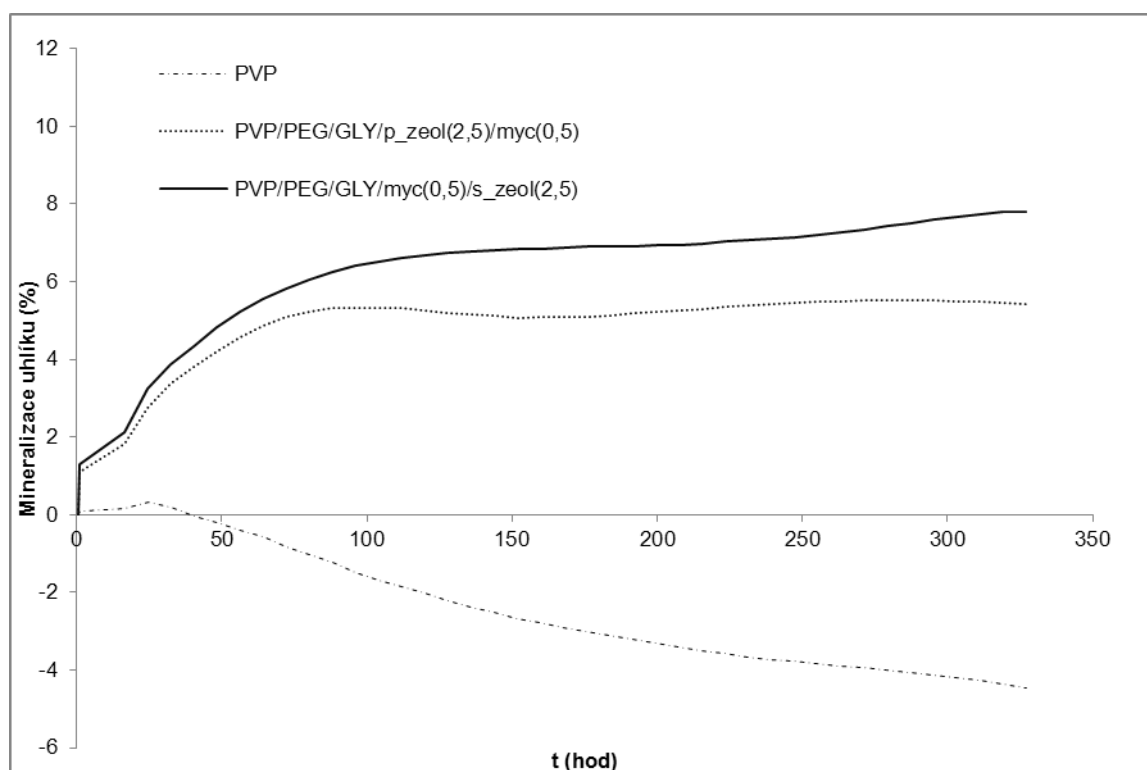
Průběh na pozicích s filmy PVP/PEG/GLY/p_zeol (přírodní zeolit) již vykazuje rozklad kolem 5 %, nicméně tyto hodnoty zřejmě odpovídají rozkladu obsažených změkčovadel. Ovšem v případě filmů s obsahem odpadního mycelia PVP/PEG/GLY/p_zeol(2,5)/myc(2,5) dosahuje biodegradace $9,3 \pm 0,8$ %, v tomto případě bychom mohli hovořit o jistém vlivu přídavku mycelia na rozklad tohoto typu filmu. U ostatních filmů ze skupiny PVP/PEG/GLY/p_zeol/myc nebyl pozorován významný vliv na podpoření biodegradace vzorků.

Další série vzorků (Obrázek 4) představuje filmy, na jejichž přípravu byl použit syntetický zeolit vyrobený z kaolinitického jílu produkovaného společností LB Minerals, s.r.o. Tento jíl je charakteristický vysokým obsahem Fe_2O_3 . Z výsledků lze opět předpokládat, že 5% rozklad bude odpovídat biodegradaci obsažených změkčovadel. Nicméně opět jeden typ filmů svým průběhem převyšuje ostatní. V tomto případě se jedná o film PVP/PEG/GLY/myc(0,5)/s_zeol(1) a jeho rozklad v míře $10,5 \pm 0,6$ %. U těchto fólií není ovšem vypovídající, zda vyšší přídavek syntetického zeolitu odpovídá vyššímu podpoření biodegradace. Tato skutečnost bude předmětem dalšího výzkumu.



Obrázek 4 Průběžné vyhodnocení biodegradace filmů PVP/PEG/GLY/odpadní mycelium/syntetický zeolit

V rámci tohoto experimentu můžeme srovnat ještě průběh biodegradace filmů s obsahem přírodního zeolitu a zeolitu syntetického, toto srovnání je uvedeno v obrázku 5. Z grafu je patrné, že přítomnost syntetického zeolitu v materiálu by mohla mít na biodegradaci pozitivnější vliv. Průběžná naměřená biodegradace filmů obsahujícího přírodní zeolit je $5,4 \pm 0,5$ % a u filmů s obsahem syntetického zeolitu je $7,8 \pm 0,6$ %. Tento fakt může být způsoben i přítomností železitých iontů v syntetickém zeolitu, které mohou podpořit oxidační vliv na materiál.



Obrázek 5 Srovnání biodegradace filmů s obsahem přírodního a syntetického zeolitu

Jelikož fólie tohoto typu poměrně brzy zkréhly, u přípravy filmů s obsahem kravského hnoje se blíže zaměřujeme na aplikaci změkčovadel pro zlepšení mechanických vlastností pro případné použití v praxi. A to převážně pro oblast zemědělství, kde by mohly živiny a stopové prvky obsažené v kravském hnoji sloužit jako hnojivo pro obohacení půdy.

Závěr

Při experimentech, které se zabývaly biologickým rozkladem samotného PVP, bylo dosaženo zajímavých výsledků v anaerobním prostředí kravského hnoje ($24 \pm 5 \%$) a v prostředí zaočkovaném odpadním myceliem z farmaceutické výroby *Penicillium chrysogenum* ($17 \pm 5 \%$). Na základě těchto výsledků byly připraveny polymerní filmy na bázi PVP s obsahem přírodních i syntetických zeolitů a biologického odpadního substrátu. Cílem bylo snížit výchozí množství obtížně rozložitelného PVP v materiálu a také snaha o případné podpoření jeho mikrobiálního rozkladu. Průběžné výsledky tohoto experimentu zatím poukazují na možné podpoření biodegradace filmů přidávkem odpadního mycelia a také na výhodnější použití syntetických zeolitů z odpadního materiálu nad zeolity přírodními. Příprava polymerních filmů s obsahem kravského hnoje zatím probíhá.

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

Použitá literatura:

- [1] *Beyond the Molecular Frontier: Challenges for Chemistry and Chemical Engineering: Committee on Challenges for the Chemical Sciences in the 21st Century, National Research Council.* Edited by Washington, D.C.: THE NATIONAL ACADEMIES PRESS, 2003. 239 p.
- [2] KHAN, H. A., RISHI, S. Toxicity of Nanomaterials. *BioMed Research International*, 2015, DOI: 10.1155/2015/521014.

- [3]JULINOVÁ, M., et al. Initiating biodegradation of polyvinylpyrrolidone in an aqueous environment. *Ecological chemistry engineering*, 2013, vol. 20, p. 199–208. DOI: <https://doi.org/10.2478/eces-2013-0015>.
- [4]E-numbers. Food-Info.net. <http://www.food-info.net/uk/e/e1201.htm> (accessed Jan 31, 2017), Wageningen University.
- [5]VANHAROVA, L. *Biologický rozklad PVP v půdním prostředí: Diplomová práce*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015.
- [6]KATTAUER, J. *Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů: Diplomová práce*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015.
- [7]JURČA, M. *Biologický rozklad polyvinylalkoholu ve vodném prostředí za přítomnosti jílových minerálů: Diplomová práce*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2015.
- [8]YASHNIK, S., ISMAGILOV, Z. Cu-substituted ZSM-5 catalyst: Controlling of DeNO(x) reactivity via ion-exchange mode with copper-ammonia solution. *APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL*, 2015, vol. 170, p. 241–254. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.01.021.
- [9]ALVER, E., et al. Synthesis and Characterization of Chitosan/Polyvinylpyrrolidone/Zeolite Composite by Solution Blending Method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2014, vol. 24, p. 1048–1054. DOI: 10.1007/s10904-014-0087-z.
- [10]MITRA, B. C.. Environment Friendly Composite Materials: Biocomposites and Green Composites. *Defence Science Journal*, [S.l.], v. 64, n. 3, p. 244-261, may. 2014. ISSN 0976464X
- [11]KHALID, M., et al. Mechanical and physical performance of cowdung-based polypropylene biocomposites. *Polymer Composites*, 2016, DOI: 10.1002/pc.23928.
- [12]FARUK, O., SAIN, M. *BIOFIBER REINFORCEMENT IN COMPOSITE MATERIALS*. Vol. 51. WOODHEAD PUBL LTD, 2015. The use of palm leaf fibres as reinforcements in composites, p. 273–281. ISBN 978-1-78242-127-6.