

Příprava a charakterizace materiálu: Polyvinylpyrrolidon/syntetický zeolit/lignin

Ludmila Vaňharová, Markéta Julinová, Jan Kattauer

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

vanharovaludmila@seznam.cz

Souhrn

Cílem této studie je příprava a charakterizace „eco-friendly“ materiálu na bázi polyvinylpyrrolidonu (PVP). Tento materiál obsahuje také syntetický zeolit a lignin, který spadá mezi obnovitelné zdroje. Syntetický zeolit byl připraven z odpadního kaolinu. Při použití těchto materiálů se tak docílí využití odpadních látek a nahradí se podíl obtížně rozložitelného PVP v materiálu ekologicky přijatelným zdrojem. Další část výzkumu se věnuje popisu vlastností těchto fólií a jejich potenciální biologické odbouratelnosti.

Klíčová slova: *polyvinylpyrrolidon, syntetický zeolit, lignin, biodegradace*

Úvod

V současnosti se oblast polymerních materiálů potýká s několika ekologickými problémy. Jako nejvýznamnější z nich lze uvést ubývající zásoby ropy nebo obtížnou biologickou rozložitelnost některých materiálů, které se následně mohou hromadit v životním prostředí a znehodnocovat tak jeho kvalitu.[1] Objevil se proto nový trend přípravy materiálů na bázi obnovitelných zdrojů či využívání nejrozličnějších přírodních látek jako jejich plniv. Materiály obsahující více složek, z nichž alespoň jedna je biologicky snadno odbouratelná se mohou nazývat biokompozity [2-4]. Dnes se snažíme zlepšovat jejich vlastnosti věnuje značná část výzkumu.

Mohanty [5] a Nésicé [6] ve svých pracích uvádí, že jedním z polymerů, který lze využít jako matici biokompozitu, je polyvinylpyrrolidon (PVP). Tento polymer je rozpustný ve vodě a je oblíbený především díky svým významným fyzikálně-chemickým vlastnostem a nízké toxicitě. Proto se používá v širokém spektru odvětví, v důsledku čehož se jeho relativně významné množství uvolňuje do životního prostředí. Přitom již existují studie poukazující na možnou rezistenci PVP vůči mikrobiálnímu rozkladu. Vzhledem k tomu, že jeho osud v životním prostředí není popsán, může tak hypoteticky do budoucna představovat potenciální hrozbu. Také by díky svým komplexotvorným vlastnostem mohl zvyšovat mobilitu ostatních polutantů [7-9]. Je tedy nasnadě, aby výzkum zabývající se přípravou materiálů na bázi PVP zkoumal i jejich možnou biodegradaci, neboť tyto experimenty v řadě publikací mnohdy chybí.

Plniva používaná při výrobě materiálů mohou významně ovlivnit mechanické vlastnosti ať už v pozitivním či negativním smyslu. Jejich pozitivní vliv na materiál by pak měl představovat zlepšení rozměrové stability, tvrdosti, pevnosti, odolnosti vůči oděru a tepelné stability. Obecně lze plniva rozdělit na dvě základní skupiny: anorganické a organické. V současnosti však již byly popsány i tzv. hybridní kompozity obsahující více typů plniv [10].

Příklady anorganických plniv zahrnují například zeolity nebo jílovité minerály [11,12]. Alver a kol.[11] studovali kompozity založené na PVP/chitosanu a zeolitech, připravené metodou odlévání z roztoku. Pozitivně hodnotili použití zeolitů, jelikož nabídly pro materiál zajímavé chemické a fyzikální vlastnosti. Autor uvádí, že kombinace aditiv v podobě PVP a zeolitů zlepšila tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti chitosanu, jehož vlastnosti byly v čisté formě poměrně nevýrazné.

Jako atraktivní příklad organického plniva lze uvést rostlinnou biomasu, která je nejhojnějším obnovitelným zdrojem na zemi. Je složena z ligninu, celulózy a hemicelulózy. Obsah ligninu v ligninocelulóze biomase je kolem 10-30 % a je tak po celulóze druhým nejrozšířenějším organickým polymerem. Lignin vzniká také jako meziprodukt v celulózovém a papírenském průmyslu. Jeho struktura obsahuje fenolové, alifatické, hydroxylové, methoxylové a karbonylové funkční skupiny. Degradace

ligninu může být skrze jeho aromatickou povahu a vysoce větvenou strukturu obtížná, nicméně dřevokazné houby mají vyvinutou bohatou kolekci oxidativních extracelulárně produkovaných enzymů, které lignin atakují a degradují. Patří mezi ně různé typy peroxidáz, ligninperoxidázy, manganaté peroxidázy aj.[13]

Silva[14] se zabýval studiem tepelných vlastností a FTIR spektry filmů připravených z PVP a ligninu. Zjistil, že mezi těmito komponenty dochází k silným interakcím, nicméně pozoroval, že přítomnost ligninu v PVP snižuje teplem odolnost výchozího materiálu, ale také naopak že dochází ke zvýšení jeho fotostability. Dalším příkladem použití ligninu jako plniva materiálu mohou být směsi s poly(4-vinylpyridinem). [15] Použití ligninu tímto způsobem je poměrně populární a jeho vliv na vlastnosti byl již testován po aplikaci do termoplastů, termosetů, bioplastických kompozitů, polyurethanů a své místo si získal také při přípravě nanokompozitů. [16-19]

Tato studie se zabývá přípravou ve vodě rozpustného polymerního materiálu, jehož maticí tvoří právě PVP. Hlavním cílem této práce bylo připravit materiál, který by obsahoval nižší množství těžko biodegradovatelného PVP při zachování technologicko-uživatelských vlastností. Pozornost byla věnována v první fázi vlivu plniva na vybrané vlastnosti a především na jeho biologickou odbouratelnost. Systém plnění tohoto materiálu lze zahrnout do kategorie hybridních, neboť bylo využito jak organického tak anorganického zdroje. Jako primární plnivo byl zvolen lignin, jako sekundární byl vybrán syntetický zeolit připravený z odpadního kaolinu.

Experimentální část

Materiály a roztoky

Pro přípravu polymerních filmů byly použity následující materiály o čistotě p.a.: polyvinylpyrrolidon (PVP K 15; Mw 10 000) (Alchimica, Panreac), glycerin (Penta), lignin a syntetický zeolit.

Syntetický zeolit byl připraven v laboratoři z odpadního kaolinu označeného jako „Střelec N“ od společnosti Sklopísek Střelec, a.s., který vzniká při těžbě slévárenských písků [20]. Složení odpadního kaolinu bylo následující: 70,0 - 78,8 % SiO₂, 17,9 - 22,7 % Al₂O₃, 0,32 - 0,53 % Fe₂O₃, 0,25 - 0,30 % TiO₂, 0,34 - 0,43 % K₂O. Zeolit byl kalcinován při 750 °C po dobu 6 hodin. Molární poměr reakční směsi byl upraven sodným vodním sklem o složení 31,00 % SiO₂, 10,83 % Na₂O, 58,17 % H₂O. Konečné hydrotermální ošetření reakční směsi bylo provedeno v uzavřeném reakčním systému při 130 °C. Před použitím jako plniva byl zeolit namlet na kulovém mlýnu typu Mixer Mill Retsch MM 301, tak aby velikost jeho částic byla menší než 50 μm.

Biomédium – aerobní podmínky – do 800 mL demineralizované vody bylo postupně přidáváno po 1 mL z následujících roztoků: CaCl₂ (27,5 g·L⁻¹), FeCl₃·6 H₂O (0,25 g·L⁻¹), MgSO₄·7 H₂O (22,5 g·L⁻¹) a stopové prvky (0,75 g·L⁻¹ H₃BO₃, 0,05 g·L⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O, 0,18 g L⁻¹ CoSO₄·7 H₂O, 0,5 g·L⁻¹ CuSO₄·5 H₂O, 0,1 g·L⁻¹ ZnSO₄·7 H₂O, 3 g·L⁻¹ FeSO₄·7 H₂O). Poté bylo pipetováno 20 mL fosfátového pufru (8,2 g·L⁻¹ KH₂PO₄, 21,75 g·L⁻¹, K₂HPO₄·12 H₂O, 44,7 g·L⁻¹ Na₂HPO₄·12 H₂O) a 5 mL (NH₄)₂SO₄ (10 g·L⁻¹), následně byl objem baňky doplněn demineralizovanou vodou po rysku na 1 L.

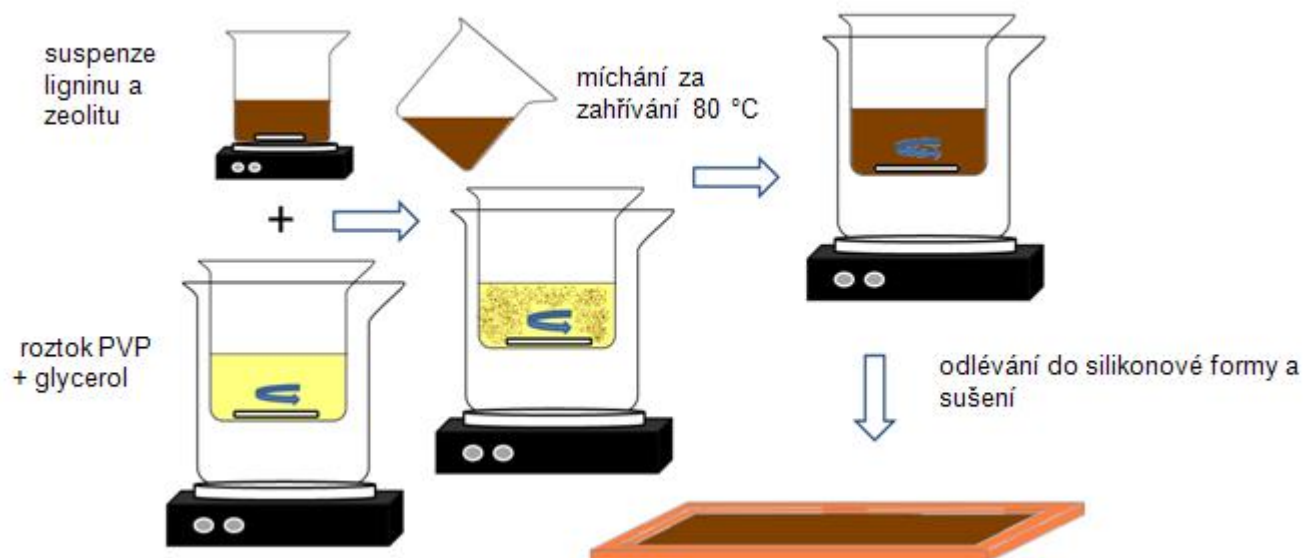
Biomédium – anaerobní prostředí – do 500 mL demineralizované vody bylo postupně přidáváno po 1 mL z následujících roztoků: CaCl₂ (27,5 g·L⁻¹), FeCl₃·6 H₂O (0,25 g·L⁻¹), MgSO₄·7 H₂O (22,5 g·L⁻¹) a stopové prvky (0,75 g·L⁻¹ H₃BO₃, 0,05 g·L⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O, 0,18 g L⁻¹ CoSO₄·7 H₂O, 0,5 g·L⁻¹ CuSO₄·5 H₂O, 0,1 g·L⁻¹ ZnSO₄·7 H₂O, 3 g·L⁻¹ FeSO₄·7 H₂O). Poté bylo přidáno 40 mL fosfátového pufru (8,2 g·L⁻¹ KH₂PO₄, 21,75 g·L⁻¹, K₂HPO₄·12 H₂O, 44,7 g·L⁻¹ Na₂HPO₄·12 H₂O) a 50 mL (NH₄)₂SO₄ (10 g·L⁻¹), nakonec byl objem baňky doplněn demineralizovanou vodou po rysku na 1 L.

Na biodegradční experimenty byl použit jako zdroj mikrobiálního oživení vodného prostředí aerobní aktivovaný kal nebo vyhnílý kal z městské ČOV Malenovice-Zlín.

Příprava polymerních filmů

Polymerní filmy byly připravovány metodou odlévání roztoku do formy. Nejprve byl připraven 25% roztok polyvinylpyrrolidonu, který byl v průběhu přípravy zahříván na 80 °C. Po rozpuštění byl přidán k tomuto roztoku glycerol (15 hm. % vztaženo na navážku PVP). V paralelní kádince byla připravována suspenze syntetického zeolitu (2,5 hm. %) a ligninu (10 hm. %). Po důkladném promíchání obsahu obou kádinek, byly tyto roztoky smíchány a po dobu další hodiny homogenizovány za současného zahřívání na 80 °C. Výsledná směs byla vylita do silikonové formy o rozměrech 12 x 7 cm. Obsah formy se nechal

sušit volně na vzduchu při laboratorní teplotě. Průměrná tloušťka materiálu byla kolem 500 μm. Hotový produkt byl podroben dalším analýzám.



Obrázek 1 Schéma přípravy materiálů PVP/syntetický zeolit/lignin

Charakterizace materiálu

Připravené filmy byly charakterizovány nejprve pomocí spekter naměřených infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací. K měření spekter filmů byl použit model FTIR-Nicolet iS 10 (Thermo Scientific; USA) s ATR nástavcem a vyhodnocení bylo provedeno softwarem Omnic (4000-500 cm^{-1}).

Snímky povrchu filmů byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu typu Phenom pro X, pro Suite. Před samotným měřením byly vzorky umístěny na kovové terčiky s vodivou páskou.

Nasákavost materiálu byla hodnocena pomocí gravimetrie – tedy sledováním hmotnostního nárůstu absorbované vlhkosti. Experiment byl proveden v uzavřeném exikátoru, kde byla nastavena relativní vlhkost 54 % pomocí nasyceného roztoku soli (dusičnanu vápenatého). Stanovení probíhalo do konstantního nárůstu hmotnosti. Předem vysušené vzorky materiálu pro stanovení měly rozměry cca 1x1 cm. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí vztahu (1):

$$\text{nasákavost}\% = \frac{w_0 - w_n}{w_n} \cdot 100 \quad (1),$$

kde w_0 je hmotnost vysušeného filmu na počátku experimentu a w_n je hmotnost filmů ve zvoleném intervalu.

Rozpustnost filmů byla sledována pomocí modifikované dichromanové metody stanovení chemické spotřeby kyslíku pro vzorky v uzavřeném systému (CHSK_{Cr}) [21]. Pro vlastní měření rozpustnosti byly připraveny kádinky s odpovídajícím množstvím demineralizované vody, do nichž byly umístěny předem vysušené vzorky materiálu a zvážené s přesností na $\pm 0,001$ g. Poté byly ve zvolených intervalech provedeny odběry a bylo stanoveno aktuální CHSK_{Cr} v čase. Po dvouhodinovém varu systému vzorek, oxidační a katalyzátorový roztok, se měřila absorbance vznikajícího Cr^{3+} . Cr^{3+} je produkován při oxidaci organické látky za současné redukce Cr^{6+} . Absorbance byla měřena na přístroji Hach při 600 nm. Rozpustnost filmů pak byla vyhodnocena dle výpočtu (2). Měření probíhalo do ustálení rovnováhy za kontinuálního promíchávání v průběhu celého experimentu.

$$\text{rozpustnost}\% = \frac{\text{CHSK}_{\text{Cr}0} - \text{CHSK}_{\text{Cr}n}}{\text{CHSK}_{\text{Cr}0}} \cdot 100 \quad (2),$$

kde $CHSK_{Cr0}$ reprezentuje CHSK filmu na začátku experimentu a $CHSK_{Cm}$ je CHSK v odpovídajícím intervalu odběru.

Biodegradace materiálu ve vodném prostředí za aerobních podmínek

Biodegradční testy byly prováděny metodou lahvových testů [22]. Do reakčních lahví bylo připraveno vodné prostředí – tedy biomedium pro aerobní podmínky zaočkované aktivovaným kalem. Sušina byla upravena na $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a počáteční pH bylo 7,5. Stanovení bylo prováděno 3x vedle sebe. Experiment trval standardních 28 dní za kontinuálního promíchávání všech pozic. Mineralizace filmů byla hodnocena na základě analýzy plynné fáze vzorku na plynovém chromatografu s tepelně vodivostním detektorem (GC/TCD). Mineralizace vzorku vlivem mikrobiálního působení byla hodnocena z naměřené produkce CO_2 z plynné fáze, s ohledem na možnost přechodu CO_2 do kapalně fáze [23]. Vyhodnocení procentuální degradace bylo provedeno dle výpočtu (3):

$$D_g = \frac{[w_{C(\text{CO}_2)}]_{VZ} - [w_{C(\text{CO}_2)}]_{Sl}}{w_c \cdot T_c} \cdot 100 (\%) (3),$$

kde $w_{C(\text{CO}_2)}$ je produkce uhlíku (mg) ve formě oxidu uhličitého ze vzorku (vz) a slepého stanovení (sl) během mineralizace filmu, který teoreticky obsahoval T_c (%) uhlíku.

Biodegradace materiálu ve vodném prostředí za anaerobních podmínek

Biodegradace v anaerobních podmínkách byla také hodnocena metodou lahvových testů. [24] Prostředí biomédia pro dané podmínky bylo zaočkováno vyhnílym kalem, tak aby sušina byla $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ a počáteční pH bylo 7,2. Stanovení bylo prováděno také 3x vedle sebe. Výsledky experimentu v současnosti představují pozorování za 28 dní, nicméně standardní doba pozorování u anaerobních podmínek dle normy [24] je minimálně 60 dní, takže v současné době stále probíhá a prezentovány jsou pouze dílčí výsledky. Během měření byly lahve umístěny v termostátované vodní lázni typu GFL 1092 při teplotě $37 \text{ }^\circ\text{C}$ s kontinuálním protřepáváním všech suspenzí. Mineralizace materiálu byla hodnocena na základě produkce CH_4 a CO_2 stanovené pomocí GC/TCD. Vyhodnocení bylo provedeno dle výpočtu (4):

$$D_g = \frac{[w_{C(\text{CO}_2)} + w_{C(\text{CH}_4)}]_{VZ} - [w_{C(\text{CO}_2)} + w_{C(\text{CH}_4)}]_{Sl}}{w_c \cdot T_c} \cdot 100 (\%) (4),$$

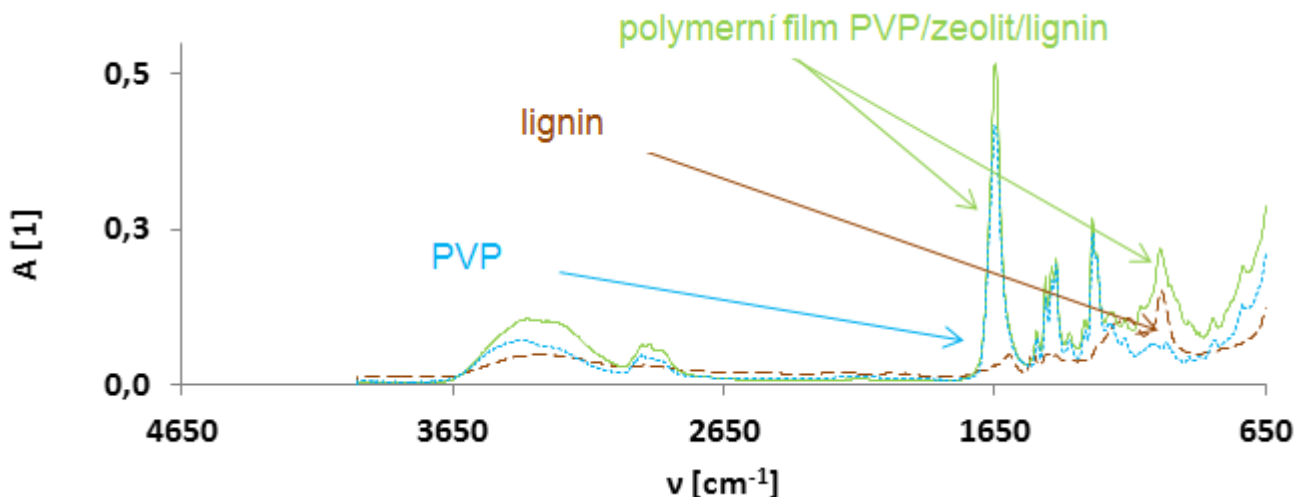
kde $w_{C(\text{CO}_2)}$ a $w_{C(\text{CH}_4)}$ jsou produkce uhlíku (mg) ve formě oxidu uhličitého a methanu ze vzorku (vz) a slepého stanovení (sl) během mineralizace filmu, který teoreticky obsahoval T_c (%) uhlíku.

Výsledky a diskuze

V následujících podkapitolách jsou uvedeny výsledky testů sledujících vybrané vlastnosti materiálu a experimentů zabývajících se biologickým rozkladem materiálu v aerobních a anaerobních podmínkách. Porovnávají jsou naměřená data pro připravený materiál z PVP s obsahem zeolitu a materiál plněný kombinací zeolitu a ligninu.

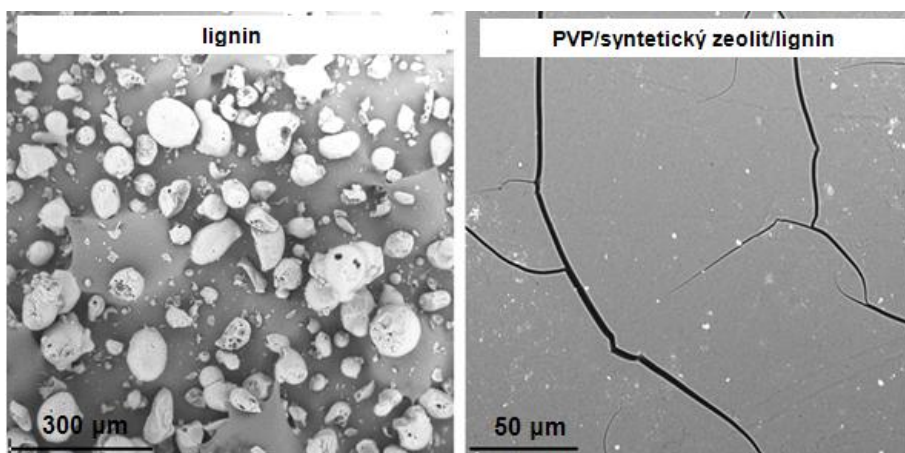
Charakterizace materiálu

Nový materiál byl nejprve podroben analýze FTIR spekter pořízených v oblasti $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Na obrázku 2 lze vidět výsledky tohoto měření. Byla změřena spektra pro samotný lignin a PVP a také pro nový směsný materiál. Můžeme pozorovat, že se spektrum výchozího materiálu rozšířilo o absorpční pás v oblasti 1028 cm^{-1} , který byl charakteristický pro čistý lignin. Dále můžeme ve spektrech zdůraznit i přítomnost typických absorpčních pásů charakterizujících samotné PVP: C=O skupina z laktamové části polymeru na 1666 cm^{-1} a C-N skupina na vlnočtu 1286 cm^{-1} a 1018 cm^{-1} .



Obrázek 2 IČ spektra pro lignin, PVP a směsný materiál

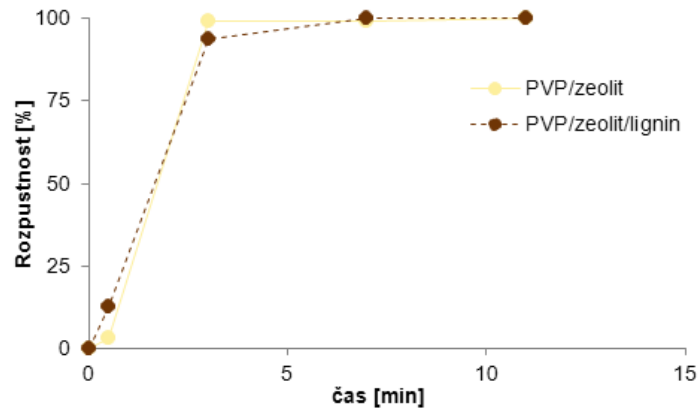
Další zkoumání, kterému byl film podroben, bylo sledování jeho povrchu pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Pořízené snímky jsou uvedeny na Obrázku 3, kde v levé části jsou zobrazeny aglomeráty samotného ligninu (280 x zvětšení) a v pravé části je pak povrch připraveného materiálu (1250 x zvětšení). Ze snímku materiálu lze vidět, že při daném postupu přípravy dochází k relativně dobré distribuci ligninu a zeolitu v matrici PVP. Snímky z této analýzy nám však neposkytují žádné zásadní informace o struktuře materiálu. Lze předpokládat, že tyto materiály připravované metodou odlévání do formy budou ve svém objemu do značné míry nehomogenní. Po vylití roztoku do formy může docházet k postupné sedimentaci těžších částic použitého plniva ke dnu formy a materiál může mít v této oblasti jinou distribuci částic. Tuto skutečnost by potvrdily nebo naopak vyvrátily SEM snímky pořízené na lomu materiálu. Výrazné praskliny na povrchu pak poukazují na určitou křehkost tohoto materiálu.



Obrázek 3 SEM snímky ligninu a povrchu připraveného materiálu

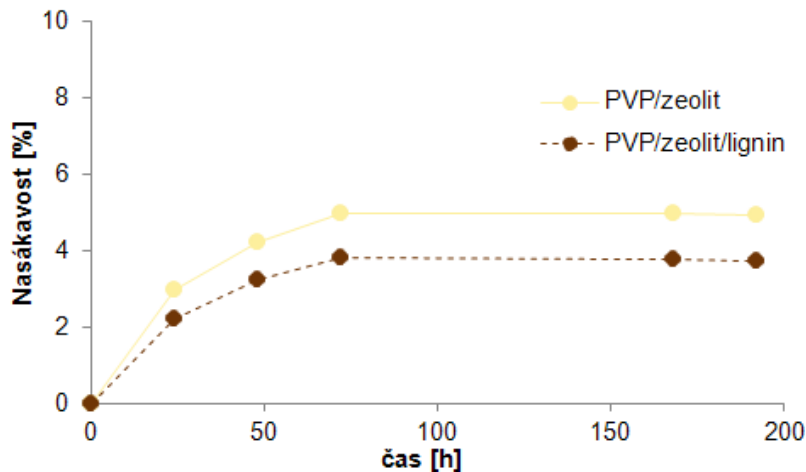
Rozpustnost a nasákavost materiálu

Výsledky testů rozpustnosti materiálu ve vodném prostředí jsou uvedeny na Obrázku 4. Ty prezentují, že rozdíl naměřených dat pro oba typy materiálů je zanedbatelný. Snížení rozpouštění by mohlo naznačovat, že v průběhu přípravy dochází k interakcím mezi PVP a ligninem [14]. Přítomnost ligninu v materiálu tedy nemá vliv na rozpustnost fólie. K úplnému rozpuštění materiálu v prostředí demineralizované vody za kontinuálního promíchávání dojde přibližně do 3 minut.



Obrázek 4 Rozpustnost materiálů

Obrázek 5 pak ilustruje rozdíly absorpce vlhkosti pro výše zmíněné materiály. Ačkoliv je rozdíl velice nízký, lze vidět, že pouhý 10% přídavek ligninu nasákavost materiálu lehce ovlivnil. Vliv ligninu na snížení lepivosti byl zřejmý i při manipulaci s materiálem. Bylo by tedy zajímavé zvýšit procentuální plnění a ověřit do jaké míry by měl lignin přínosný vliv na tyto vlastnosti materiálu, než by došlo ke znehodnocení vlastností mechanických.



Obrázek 5 Nasákavost materiálu při relativní vlhkosti 54 %

Lepivost materiálu byla i přesto poměrně vysoká, což by představovalo jisté výhody při využití tohoto materiálu ve formě pojiva. Pro jeho využití ve formě kompaktního filmu by bylo nutné postup přípravy upravit.

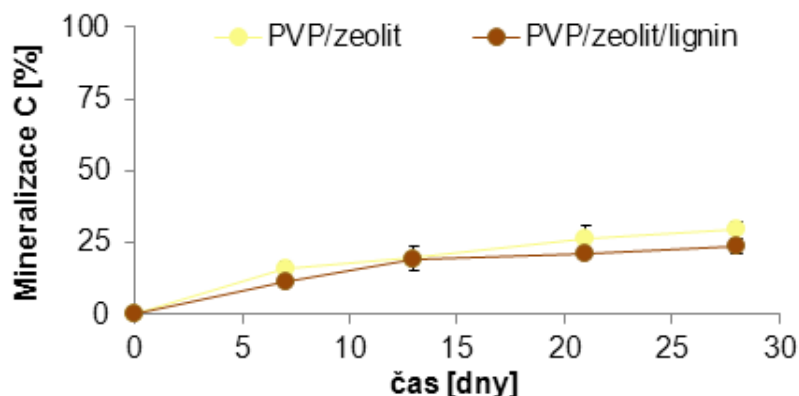
Během skladování materiálu se však projevila jeho velká citlivost na aktuální vlhkost vzduchu. Tento jev se dá, vzhledem k vlastnostem samotného PVP i volbě jeho typu – tedy PVP K 15 s nižší molární hmotností 10 000 g/mol (kratší polymerní řetězce, nižší viskozita) – předpokládat. Voda v tomto systému významným podílem plní funkci plastifikátoru. Při snížení vlhkosti vzduchu fólie křehly a praskaly, při zvýšení vlhkosti vzduchu vzrůstala jejich lepivost. Tato nestálost materiálu může být pro praktické využití nežádoucí, a proto by bylo vhodné snažit se postup přípravy ještě optimalizovat, což bude také předmětem dalšího zkoumání.

Biodegradace materiálu ve vodném prostředí za aerobních/anaerobních podmínek

Asi nejzajímavější část této práce byla věnována sledování biodegradability nového materiálu. Na základě výsledků celé řady experimentů realizovaných v rámci výzkumu biologického rozkladu PVP [7, 25] na Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí, FT UTB byly zvoleny krátkodobé experimenty. Neboť bylo zjištěno, že PVP je za studovaných podmínek biologicky rezistentní (řádově v měsících).

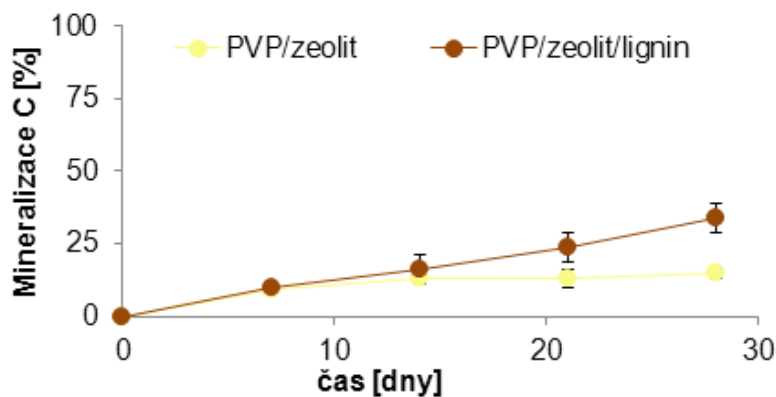
Výsledky testování biologické rozložitelnosti v aerobních podmínkách jsou uvedeny na Obrázku 6. Dosažené procento rozkladu se pohybuje kolem 25 %, vzhledem k biologické rezistenci PVP, dosažené

procento rozkladu odpovídá zřejmě obsahu glycerolu. Srovnáme-li totiž výsledky měření pro materiál s a bez obsahu ligninu, vidíme, že pokud by docházelo k rozkladu ligninu tak jen ve velmi malé míře. To může způsobovat komplikovaná struktura ligninu a také nepřítomnost ligninolytických enzymů u použitého inokula mikroorganismů přítomných v aktivovaném kalu. Je známo, že lignin je rozkládán především dřevokaznými houbami. Každopádně v tomto případě nelze uvažovat, že by do zmineralizovaného obsahu materiálu významně spadal i lignin. Přídavek ligninu ani glycerolu nevedl k podpoře biologického rozkladu samotného PVP.



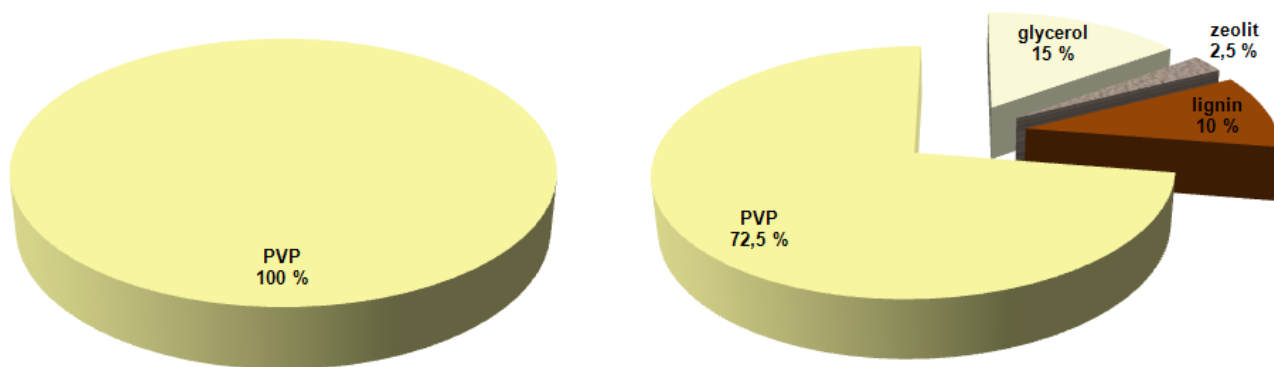
Obrázek 6 Biologická rozložitelnost nových materiálů v aerobních podmínkách vodného prostředí

Průběh biodegradace za anaerobních podmínek (Obrázek 7) měl podobný ráz. Pro film s přídavkem ligninu byla zaznamenána jen o 5 % vyšší míra mineralizace než v aerobních podmínkách. Je možné, že za těchto podmínek byl již z části degradován i přítomný lignin. Ani v tomto případě však nelze očekávat, že by do zmineralizovaného podílu spadalo PVP. Docházelo tedy zřejmě také k přednostnímu rozkladu obsaženého změkčovadla, v případě filmu PVP/zeolit to bylo skutečně 15 %. Experiment v současnosti stále probíhá.



Obrázek 7 Biologická rozložitelnost nových materiálů v anaerobních podmínkách vodného prostředí

Přídavkem plniv do materiálu každopádně došlo ke snížení obsahu PVP, které by se uvolnilo do prostředí z materiálu složeného pouze z PVP (Obrázek 8). Přestože během 28 denního testu na biodegradaci nebyl pravděpodobně lignin v plné míře rozložen, lze očekávat, že v přírodě by byl plně degradován.



Obrázek 8 Podíl složek uvolněných do prostředí a) materiál z čistého PVP; b) směsný materiál

Na základě literární studie lze pro zlepšení degradace tohoto materiálu navrhnout použití přídatku aditiva podporujícího oxidaci materiálu a produkci ligninolytických enzymů (Fe^{3+} , Cu^{2+}). Tato možnost bude předmětem dalšího zkoumání.

Závěr

Cílem výzkumu bylo připravit materiály na bázi PVP tak, aby došlo ke snížení množství obtížně rozložitelné syntetické matrice do prostředí. Redukce obsahu polymeru bylo dosaženo přidáním kombinací plniv – syntetického zeolitu, který byl připraven z odpadního kaolinu, čímž se využilo odpadní hmoty a dále ligninu, patřícího mezi obnovitelné zdroje. Rozpustnost materiálu nebyla přídatkem plniv nijak výrazně ovlivněna. Naopak díky přídatku ligninu došlo k mírnému snížení nasákavosti a současně lepivosti materiálu, což usnadnilo manipulaci s ním, a může vést k rozšíření aplikačních možností v praxi. Součástí studie bylo také testování biodegradace nového materiálu jak v aerobních tak anaerobních podmínkách vodného prostředí zaočkovaného buď aktivovaným anebo vyhnílym kalem z ČOV. Biodegradace materiálu, probíhala zřejmě v míře použitého změkčovadla. Předmětem dalšího výzkumu tedy bude snaha o podpoření abiotické oxidace materiálu. V návaznosti na tento výzkum bude provedeno testování mechanických vlastností a případná úprava postupu přípravy tak, aby bylo možné materiál v budoucnu potenciálně využít i v praxi.

Autoři děkují za finanční podporu internímu grantovému projektu Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně IGA/FT/2018/009.

Použitá literatura

- Hopewell J, Dvorak R, Kosior E (2009) Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.* 364(1526):2115-2126. DOI:10.1098/rstb.2008.0311.
- Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M (2012) Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010, *Progress in Polymer Science*, 37(11):1552-1596.
- Kalia S. *Biodegradable Green Composites* (eBook, USA, 2016).
- Jawaid M et al. *Green Biocomposites Manufacturing and Properties* (Springer: Cham, Switzerland, 2017).
- Mohanty JR, Das SN, Das HC, Swain SK (2014) Effect of Chemically Modified Date Palm Leaf Fiber on Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polyvinylpyrrolidone. *Fiber Polym* 15(5):1062–1070. DOI: 10.1007/s12221-014-1062-6
- Nešić A, Ružić J, Gordić M, Ostojić S, Micić D, Onjia A, et al (2017) Pectin-polyvinylpyrrolidone films: A sustainable approach to the development of biobased packaging materials. *Compos Part B-Eng* 110:56–61. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.016
- Julinova M, Slavik R, Kupec J, Vaskova M. (2013) Initiating Biodegradation of Polyvinylpyrrolidone in an Aqueous Aerobic Environment: Technical Note. *Ecol Chem Eng S20*:199-208. DOI:10.2478/eces-2013-0015.
- Julinova M, Kupec J, Houser J, Slavik R, Marusincova H, Cervenakova L, et al. (2012) Removal of polyvinylpyrrolidone from waste water using different methods. *Water Environ Res* 84(12):2123-2132. DOI: 10.2175/106143012 X13373575830999.
- Vanharova L., Julinova M. et al. (2017) PVP based materials: Biodegradation in different environments. *Ecol Chem Eng S24* (2):299–309. DOI:10.1515/eces-2017-0021
- Wendy Rodriguez-Castellanos and Denis Rodrigue (2016). Production and Characterization of Hybrid Polymer Composites Based on Natural Fibers, *Composites from Renewable and Sustainable Materials*, Dr. Matheus Poletto (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/64995.

11. Alver E, Metin AU, Ciftci H (2014) Synthesis and Characterization of Chitosan/Polyvinylpyrrolidone/Zeolite Composite by Solution Blending Method. *J Inorg Organomet Polym* 24:1048–1054. DOI: 10.1007/s10904-014-0087-z
12. Allison PG, Moser RD, Chandler MQ, Caminero-Rodriguez JA, Torres-Cancel K et al (2015) Mechanical, Thermal, and Microstructural Analysis of Polyvinyl Alcohol/Montmorillonite Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials* 2015. DOI: 10.1155/2015/291248
13. de Gonzalo G, Colpa D, Habib M, Fraaij M. (2016) Bacterial enzymes involved in lignin degradation. *J Biotechnol* 236:110–119.
14. Silva M. (2005) Thermal and FTIR study of polyvinylpyrrolidone/lignin blends. *J. Therm. Anal. Calori* 79:367-370.
15. Liu Ch, Xiao Ch, Liang H (2004) Properties and Structure of PVP-lignine "Blend Films". Wiley Inter Science
16. Saygun K, Simse S, Yilmaz E, Bolayir G (2013) Investigation of Mechanical and Structural Properties of Blend Lignin-PMMA. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013,
17. Dixit S (2014) Degradation analysis of lignocellulosic fillers infused coir epoxy composites in different environmental conditions. *International Journal of Lignocellulosic Products* 1(2):160–179.
18. Saygun K, Simse S, Yilmaz E, Bolayir G (2013) Investigation of Mechanical and Structural Properties of Blend Lignin-PMMA. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013,
19. Faruk O, Sain M. *Lignin in Polymer Composites*. (Elsevier, USA, 2016).
20. Kattauer J. Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolinů. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2015.
21. Julinová M. et al. Utilization of Waste Lignin and Hydrolysate From Chromium Tanned Waste in Blends of Hot-Melt Extruded PVA-Starch. *J. Polym. Environ*, 2017, 1-14.
22. ČSN EN ISO 9408. Water quality - Evaluation of ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in aqueous medium by determination of oxygen demand in a closed respirometer. 2000.
23. DŘÍMAL, P. *Biodegradace polymerních průmyslových látek v půdním prostředí: Disertační práce*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007.
24. ČSN EN ISO 11734. Water quality - Evaluation of the ultimate anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - Method by measurement of the biogas production). 1998.
25. Vašková, M. Možnosti odstraňování polyvinylpyrrolidonu (PVP) biologickou cestou. Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011.

Preparation and characterization of material: Polyvinylpyrrolidone/synthetic zeolite/lignin

Ludmila Vaňharová, Markéta Julinová, Jan Kattauer

*Department of Environmental Protection Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University,
Zlin; vanharovaludmila@seznam.cz*

Summary

The aim of this study is to prepare and characterize "eco-friendly" material based on polyvinylpyrrolidone (PVP). This material contains also synthetic zeolite and lignin. Synthetic zeolites are produced from waste kaolins, and lignin is a renewable source. At the same time, the usage of waste materials and the substitution of the proportion of hardly degradable PVP in the material by a natural source are achieved. Another part of the research deals with the description of some properties of these films and their potential biodegradability.

Key words: *polyvinylpyrrolidone, synthetic zeolite, lignin, biodegradation*