

Biologický rozklad polyvinylalkoholu ve vodném prostředí za přítomnosti jílových minerálů

Bc. Martin Jurča

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Jurča**
Osobní číslo: **T13360**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Biologický rozklad polyvinylalkoholu ve vodném prostředí za přítomnosti jílových minerálů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma se zaměřením na: biodegradaci polyvinylalkoholu (PVA) a jeho směsí s různými typy minerálů.
2. V experimentální části proveďte testy biologické rozložitelnosti PVA za přítomnosti aktivovaného kalu z čistírny odpadních vod. Zaměřte se na studium vlivu: adaptace mikroorganismů na rozklad PVA za přítomnosti jílu, typu jílu, stupně hydrolyzy PVA.
3. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnotte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

20. ledna 2015

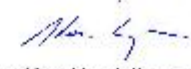
Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015

Ve Zlíně dne 10. února 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: JURČA MARTIN

Obor: IOŽP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 6.5.2015

.....


¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 zveřejňování závěrečných prací.

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků upomenutí a výsledků obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Zápisem zveřejnění stanoví uvnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdání uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlédnutí veřejnosti v místě určeném uvnitřním předpisem vysoké školy nebo zveřejněny tak u veřejnosti, v místě provozované vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výtisk, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3.

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, uděje-li nákol za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní díla).

³ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní díla.

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vědného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 existování neudrženo.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělků jin dosáženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přiměřeně k výši výdělků dosáženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá biologickou rozložitelností PVA se stupněm hydrolyzy 72 % a 88 % za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů - MMT Cloisite[®] Na⁺ a OMMT Cloisite[®] 20A a Cloisite[®] 30B, dále za přítomnosti kaolínu Střelče a Sedlece 1A a také za přítomnosti zeolitů. Úroveň biologického rozkladu byla sledována na respirometru Micro-Oxymax a vyhodnocena dle produkce CO₂. Z výsledků vyplývá, že negativní vliv na biologický rozklad PVA byl prokázán za přítomnosti Cloisite[®] Na⁺ a Cloisite[®] 30B. Kdy v průběhu biologického rozkladu dochází k sorpci PVA na MMT v rozsahu 40 - 45 % a to jak v neadaptovaném, tak v adaptovaném prostředí. OMMT Cloisite[®] 30B negativně ovlivňuje biologický rozklad PVA v neadaptovaném prostředí z důvodu biocidních účinků organického modifikátoru (OM). V další části byly připraveny směsné PVA fólie, kdy jako plniva byly použity studované jílové minerály a keratinový hydrolyzáte. Při rozkladu směsných fólií se již neprojeví biocidní účinky OM, avšak nelze vyloučit vliv sorpce. Zaznamenané hodnoty rozkladu jsou cca o 10 – 20 % nižší v porovnání se standardem. Kompozitní fólie byly podrobeny FTIR analýze a byla stanovena nasákavost a rozpustnost.

Klíčová slova: Polyvinylalkohol (PVA, PVOH), biodegradace, jílové minerály, nanojíl, nanokompozity, jílová plniva

ABSTRACT

This thesis deals with the biodegradability of PVA with a degree of hydrolysis 72 % and 88 % in the presence of selected types of clay minerals - MMT Cloisite[®] Na⁺ and OMMT Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 30B further, in the presence of kaolin Střelč and Sedlec 1A and also the presence of zeolites. The level of biodegradation was observed on respirometer Micro-Oxymax and evaluated by CO₂ production. The results indicate that the negative influence on the biodegradability of PVA was demonstrated in the presence of Cloisite[®] Na⁺ and Cloisite[®] 30B. During biodegradation there is sorption of PVA on MMT in the range from 40 – 45 %, both in the not adapted, and adapted environment. OMMT Cloisite[®] 30B adversely affect biodegradation of PVA in not adapted environment, because of the biocidal effect of organic modifier (OM). The other parts have been prepared mixed PVA film when used, as filler were studied clay minerals and keratin hydrolyzate. During the decomposition of the blend films have already indicated an OM biocidal effects, but cannot exclude the influence of sorption. Recorded degradation values are approximately 10-20%

lower compared with the standard. The composite films were subjected to FTIR analysis and was determined water absorption and solubility.

Keywords: Polyvinyl alcohol (PVA, PVOH), biodegradation, clay minerals, nanoclay, nanocomposites, clay fillers

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucí diplomové práce Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za odborné vedení, čas a poskytnutí cenných rad a připomínek, které mi pomohly vypracovat tuto práci.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 11 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 13 |
| 1 JÍLOVÉ MINERÁLY | 14 |
| 1.1 KAOLÍN..... | 16 |
| 1.2 ZEOLITY | 17 |
| 1.3 MONTMORILLONIT (MMT)..... | 18 |
| 1.3.1 Cloisite® | 19 |
| 2 BIODEGRADACE PVA..... | 21 |
| 2.1 POLYVINYLALKOHOL (PVA) | 21 |
| 2.2 BIODEGRADACE PVA JEDINOU KULTUROU..... | 23 |
| 2.3 BIODEGRADACE PVA SMĚSNÝMI KULTURAMI..... | 25 |
| 2.4 BIODEGRADACE PVA ZA PŘÍTOMNOSTI MONTMORILLONITU | 26 |
| 2.5 SORPCE PVA NA MONTMORILLONIT..... | 28 |
| 2.6 ANTIMIKROBIÁLNÍ AKTIVITA NANOKOMPOZITŮ NA BÁZI PVA/MMT | 29 |
| 3 SHRUTÍ LITERÁRNÍ REŠERŽE A CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE | 31 |
| 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 32 |
| 4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY | 32 |
| 4.2 BIOLOGICKÝ MATERIÁL..... | 33 |
| 4.3 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ROZTOKY..... | 34 |
| 4.4 POUŽITÉ PŘÍSTROJE | 36 |
| 4.5 METODIKA STANOVENÍ..... | 36 |
| 4.5.1 Stanovení sušiny | 36 |
| 4.5.2 Stanovení pH | 37 |
| 4.5.3 Stanovení celkového organicky vázaného uhlíku | 37 |
| 4.5.4 Sledování biologického rozkladu pomocí přístroje MicroOxymax | 37 |
| 4.5.5 Sledování biologického rozkladu pomocí přístroje MicroOxymax – inokulum adaptovaný aktivovaný kal..... | 38 |
| 4.5.6 Postup vyhodnocení biodegradačních pokusů: | 38 |
| 4.5.7 Sorpční testy..... | 39 |
| 4.6 PŘÍPRAVA FÓLÍ NA BÁZI PVA/JÍL/KERATINOVÝ HYDROLYZÁT..... | 39 |
| 4.6.1 FTIR spektroskopie | 41 |
| 4.6.2 Stanovení rozpustnosti nanokompozitních fólií..... | 41 |
| 4.6.3 Stanovení nasákavosti nanokompozitních fólií..... | 42 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 43 |
| 5 VÝSLEDKOVÁ A DISKUZNÍ ČÁST..... | 44 |
| 5.1 SLEDOVÁNÍ BIOLOGICKÉHO ROZKLADU POMOCÍ RESPIROMETRU MICRO- OXYMAX | 44 |
| 5.1.1 Vliv jílových minerálů na respiraci mikrobiálního inokula | 45 |
| 5.1.2 Biologický rozklad PVA 88-08 v přítomnosti neadaptovaného AK..... | 49 |
| 5.1.3 Biologický rozklad PVA 72-10 v přítomnosti neadaptovaného AK..... | 53 |
| 5.1.4 Biologický rozklad PVA 88-08 v přítomnosti adaptovaného AK | 57 |
| 5.1.5 Biologický rozklad PVA 72-10 v přítomnosti adaptovaného AK | 60 |

| | | |
|-------|---|-----------|
| 5.2 | SORPCE PVA NA STUDOVANÉ JÍLOVÉ MINERÁLY | 64 |
| 5.2.1 | Dlouhodobý sorpční experiment | 66 |
| 5.3 | PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE KOMPOZITNÍCH FÓLIÍ..... | 68 |
| 5.3.1 | Biologický rozklad fólií na bázi PVA/Jíl/Keratinový hydrolyzát/Glycerol..... | 71 |
| 5.3.2 | Stanovení rozpustnosti nanokompozitních fólií | 74 |
| 5.3.3 | Stanovení nasákavosti nanokompozitních fólií..... | 75 |
| 5.3.4 | FTIR analýza připravených směsí | 76 |
| | ZÁVĚR | 78 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 80 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | 86 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ | 87 |
| | SEZNAM TABULEK | 91 |
| | SEZNAM PŘÍLOH | 92 |

ÚVOD

Jílové minerály tvoří skupinu významných minerálů, vyznačujících se rozličnou strukturou a složením. Nejvýznamnější 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 nanoplňiva v polymerní matrici vede ke vzniku velkého mezifázového rozhraní mezi polymerní matricí a částicemi nanoplňiva, 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] Biologickou rozložitelností se blíže zabýval Spiridon a kol. [4], Sinha a kol. [5], Okamoto a kol. [6], Tetto a kol. [7] nebo Lee a kol. [8]

Biologickou rozložitelností nanokompozitních materiálů na bázi jílových minerálů se zabývala například studie Spiridona a kol. [4], 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. [5] 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. [6] 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. [7] 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 matrici polymeru. [8] Přípravou kompozitních fólií na bázi POLYMER/ZEOLIT se zabýval ve své disertační práci Özmihçi. [9]

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 vytlačováním. Z výsledků vyplývá, že tento postup přípravy nebyl vhodný, neboť docházelo ke vzniku vzduchových bublin, které zapříčinily nízkou mechanickou pevnost výsledného produktu. [9]

Z výsledků jednotlivých studií vyplývá, že použitím jílových plniv dochází k ovlivnění schopnosti biologického rozkladu polymerních materiálů. Tato práce se zabývá vlivem jílových minerálů na biologický rozklad PVA ve vodném prostředí. Neboť v dnešní době je PVA 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.

I. TEORETICKÁ ČÁST

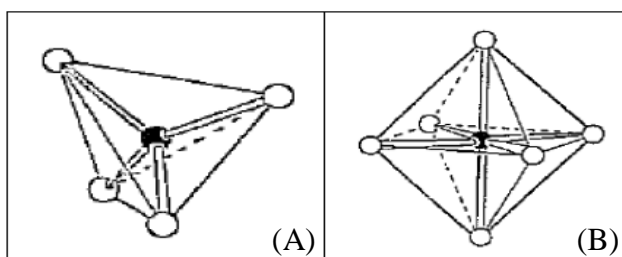
1 JÍLOVÉ MINERÁLY

Jílové minerály tvoří skupinu významných minerálů, vyznačující se rozličnou strukturou a složením. Jsou důležitou složkou půdního horizontu a v horninovém systému zemské kůry patří k nejrozšířenějším minerálům. [10, 11]

Již v roce 1546 byla Georgem Agricolou, který je považován za zakladatele vědního oboru – mineralogie, zavedena základní definice jílu. Tato definice byla pochopitelně s postupem času pozměňována, ale hlavní rysy, které se odvíjejí z jejich základních vlastností jako je plasticita, velký specifický povrch nebo malá velikost částic, zůstává zachována až do současnosti. Za jíl je považován směsný přírodní materiál, složený především z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a který tvrdne po vysušení nebo vypálení. [11, 12]

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. [10, 11]

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. [13]

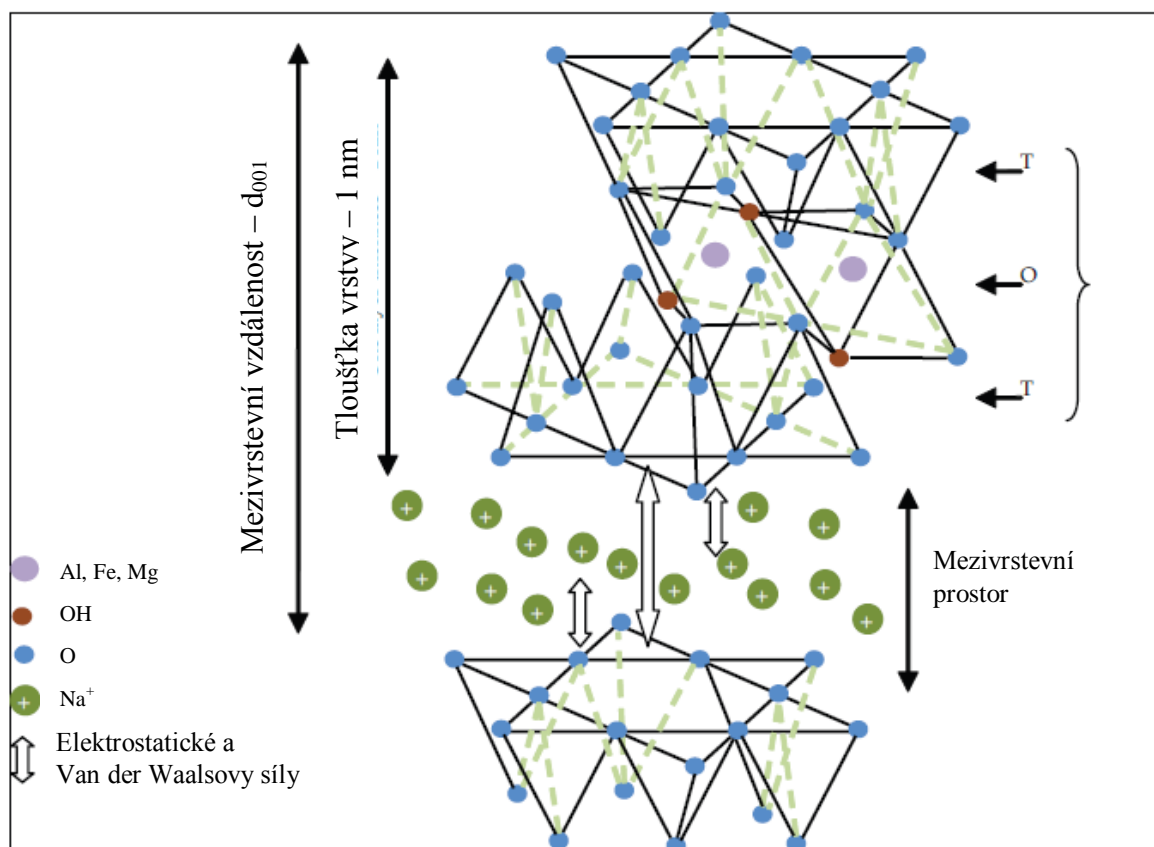


Obr. 1: Struktura základních stavebních jednotek – (A) tetraedr, (B) oktaedr. [11]

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

Hliník (Al^{3+}) v oktaedrech může být substituován ionty Mg^{2+} nebo Fe^{2+} , případně Fe^{3+} . [13, 14] 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.

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. [13]



Obr. 2: Schematické znázornění struktury jílového minerálu složeného z vrstev 2:1. [13]

Vzdálenost mezi vrstvami se liší v závislosti na hustotě náboje na jednotlivých vrstvách, na stupni hydratace a také na vzdálenosti, respektive poloměru vzdálenosti kationtů přítomných v mezivrstevním prostoru. 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 mole-

kul 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, 13, 15]

1.1 Kaolín

Kaolin tvoří celou podskupinu jílových minerálů, které vznikají zvětráváním nebo nízkoteplotní hydrotermální přeměnou živcových hornin. Kaolin je bílá, světlá jílová hornina tvořena zejména kaolinitem. Kromě kaolinitu je v surovém kaolinu přítomen také křemen, slída, stopy živce, zejména draselného, a další jílové minerály, například illit, pyrit, rutil a montmorillonit. [11, 16]

Chemické složení kaolinu je relativně stabilní, zastoupení jednotlivých oxidů je přibližně následující: 46,54 % SiO₂; 39,50 % Al₂O₃ a 13,96 % H₂O, což lze vyjádřit následujícím teoretickým vzorcem:



Struktura kaolinů se vyznačuje jistou variabilitou obsahu hlavních oxidů a také příměsí, které jsou obvykle přítomny ve formě malého množství oxidů železa, titanu, draslíku a hořčíku. Příklad variability složení v závislosti na těžební oblasti je uveden v *Tab. 1* [11]

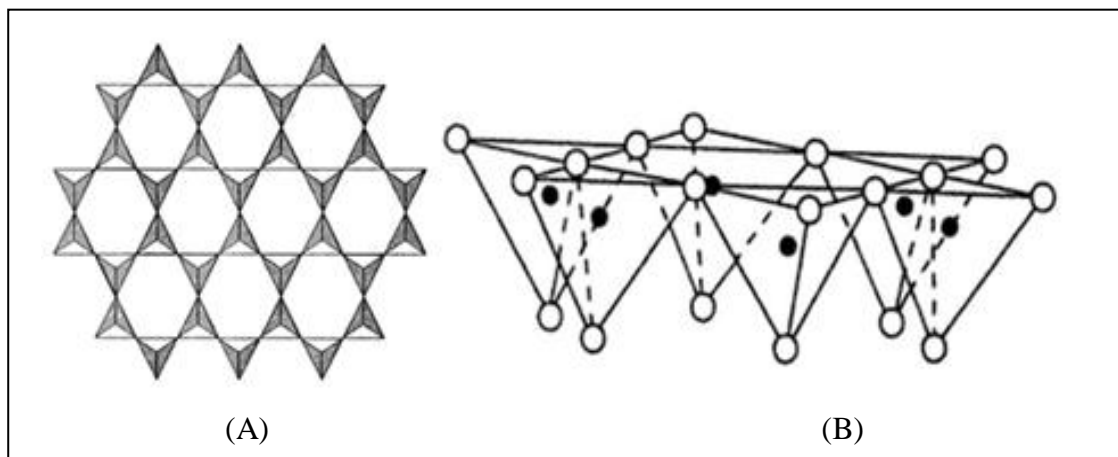
Tab1: Obsah jednotlivých oxidů ve vybraných vzorcích kaolinů. [11]

| Název kaolinu | Sedlec | Keokuk | Barkley East | Kamiensk | Hirvivaara |
|--------------------------------|--------|--------|--------------|----------|------------|
| Místo odběru | ČR | USA | Jižní Afrika | Polsko | Finsko |
| Oxid | | | | | |
| SiO ₂ | 46,57 | 46,40 | 46,43 | 46,52 | 46,32 |
| TiO ₂ | 0,14 | - | - | - | - |
| Al ₂ O ₃ | 37,68 | 39,52 | 39,54 | 38,62 | 39,65 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,70 | 0,09 | 0,15 | 0,50 | 0,05 |
| FeO | 0,27 | - | - | 0,07 | - |
| MgO | 0,21 | 0,15 | 0,17 | - | 0,08 |
| CaO | 0,11 | 0,23 | - | - | - |
| K ₂ O | 0,95 | 0,01 | 0,02 | - | - |
| Na ₂ O | 0,05 | 0,09 | 0,03 | - | - |
| H ₂ O | 13,43 | 13,90 | 14,20 | 14,10 | 14,21 |
| Celkem [%] | 100,12 | 100,23 | 100,54 | 99,88 | 100,31 |

Kaolin se používá buď v surovém stavu, nebo po úpravě tříděním v proudu vzduchu, plavením, mletím, flotací, ultraflotací, chemickým bělením nebo elektromagnetickou separací na výrobu porcelánu, papíru, obkladů, polyvinylchloridu nebo žáruvzdorného zboží. Použití vychází z jeho barvy, jemného zrna, snadné dispergovatelnosti, chemické inertnosti, slabé abrazi a především z jeho nízké ceny. [16]

1.2 Zeolity

Zeolity jsou mikroporézní krystalické anorganické minerály na bázi hlinito-křemičitanů. Mají striktně definovanou trojrozměrnou strukturu, jejíž základní stavební jednotkou jsou tetraedry – SiO_4 a AlO_4 . Jednotlivé tetraedry jsou mezi sebou spojeny pomocí kyslíkových můstků. [17]



Obr. 3: Struktura tetraedru SiO_4 : (A)- pohled shora (B) - pohled z boku. [18]

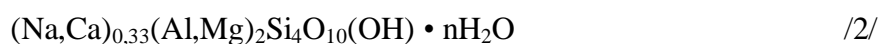
Spojením základních stavebních jednotek vznikají tzv. sekundární jednotky, které jsou po svém spojení určující pro vytvoření trojrozměrné struktury zeolitů. [19] Struktura je tvořena soustavou kanálků a dutin konstantních rozměrů, které mají schopnost zachycovat látky tuhého, plynného a kapalného skupenství. Velikost vstupních oken (pórů) určuje maximální velikost molekul, které mohou zeolity nasorbovat. Velikost vstupních oken bývá zpravidla v rozmezí 0,3 – 1,2 nm. [20] Nespornou výhodou zeolitů je také jejich tepelná stabilita, nezávadnost v životním prostředí a velký vnitřní povrch, který je přístupný skrz velikostně jednotné póry. [17, 19]

V přírodě vyskytující se zeolity jsou známy již od 19. století, synteticky se začaly připravovat až ve 40. letech 20. století. V 60. letech se začaly vyrábět pro komerční účely. Od té doby došlo k prudkému nárůstu nově syntetizovaných a evidovaných zeolitů. V současnosti je evidováno 197 různých typů zeolitů. [17]

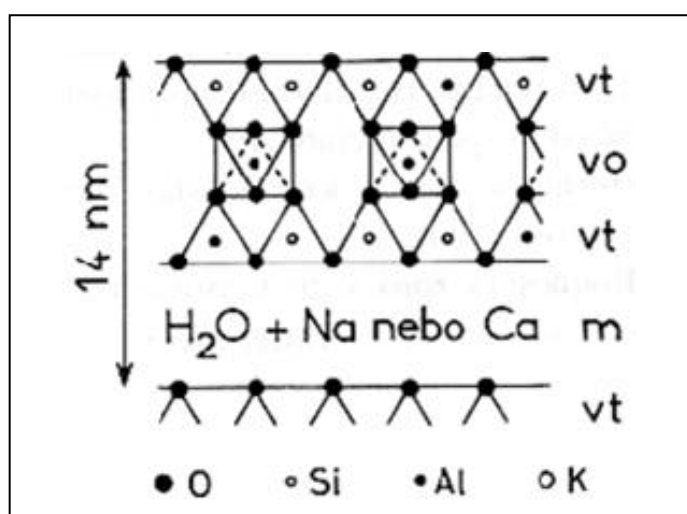
Zeolity jsou používány jako součást pracích a čisticích prostředků – 70 %, katalyzátory – 20 % a adsorbenty – 10 %. Nejvýznamnější uplatnění v průmyslu nacházejí jako katalyzátory, které se využívají k výrobě až 90 % chemických látek. [17] Rychlý rozvoj katalyzátorů vedl k tomu, že začaly být zaváděny nové katalytické procesy v oblasti životního prostředí, z důvodu potřeby plnit přísnější limitní hodnoty produkovaných emisí a složení odpadů. [19] V současnosti se používají zejména při krakování a hydrokrakování v petrochemickém průmyslu, k produkci chemických látek a paliv. Přibližná spotřeba synteticky připravených zeolitů se odhaduje na 1,7 – 2,0 miliónů tun za rok. [17]

1.3 Montmorillonit (MMT)

MMT je řazen do skupiny smektitů, které patří mezi technologicky významné jílové minerály. [11] Minerály této skupiny vznikají zvětráváním bazických hornin nebo silikátů s nízkým obsahem draslíku v alkalickém prostředí za přítomnosti vápníku a hořčíku. [10] Jeho chemické složení je uvedeno na následujícím chemickém vzorci:



Charakteristickou vlastností montmorillonitu je schopnost výměny iontů, především hliníku, který bývá nahrazován hořčíkem a železem, a také schopnost expanze, při které dochází k absorpci vody mezi jednotlivé vrstvy. [10] MMT je složen z vrstev 2:1, jedná se o poměr mezi základními stavebními jednotkami – čtyřstěnným oxidem křemičitým a osmistěnným oxidem hlinitým (2:1). Vzhledem k jeho velkému vnitřnímu povrchu – až 750 m²/g je používán jako nanoplňivo do polymerních nanokompozitů. [21, 1]



Obr. 4. Struktura montmorillonitu. [10]

Kde:

- vt - vrstva tetraedrů kyslíku s atomem křemíku uprostřed
- vo - vrstva oktaedrů kyslíku s atomem hliníku uprostřed
- m - mezivrstevní prostor [10]

Montmorillonit je důležitou složkou jílových hornin – bentonitů. Bentonitové horniny s MMT jako hlavní složkou se používají především k čištění olejů, tuků, odpadních vod, plynů, jako pojivo a plnivo ve stavebnictví, papírenském průmyslu a také při zpracování ropy. [22]

1.3.1 Cloisite®

Cloisite® je komerčně vyráběný nanojíl krémově bílé barvy, jehož hlavní složkou je jílový minerál - montmorillonit. Vyrábí se v různých konfiguracích, které se od sebe vzájemně liší druhem organického modifikátoru. Jako organické modifikátory se používají kvartérní amoniové soli. Používají se jako aditiva do plastů, sloužící k zlepšení jejich fyzikálních vlastností. Zlepšují vyztužení, odolnost proti vysokým teplotám a působí jako retardéry hoření. [23] V Tab. 2 jsou uvedeny základní vlastnosti blíže studovaných nanojílů.

Tab. 2: Základní charakteristika studovaných nanojílů – Cloisite® Na⁺, Cloisite® 20A, Cloisite® 30B. [24]

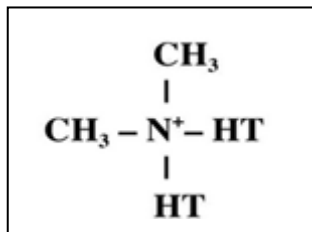
| | Typ nanojílů | | |
|------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Cloisite® Na ⁺ | Cloisite® 20A | Cloisite® 30B |
| Vlhkost | 12 % | < 3 % | < 3 % |
| Velikost částic | 16-22 μm | 14-18 μm | 14-18 μm |
| Barva | bílá | jasně šedá | krémově bílá |
| Měrná hmotnost | 2,6 g/cm ³ | 1,7 g/cm ³ | 1,9 g/cm ³ |
| Hydrofobita | hydrofilní | silně hydrofóbní | silně hydrofóbní |

Cloisite® Na⁺

Cloisite® Na⁺ je neupravený, přírodní montmorillonit, bez přídavku organického modifikátoru. Mezivrstevní prostor obsahuje vyměnitelné kationty Na⁺. [23]

Cloisite® 20A

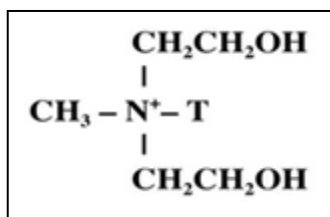
Cloisite® 20A je modifikovaný montmorillonit. Organickým modifikátorem je dimethyl-dihydrogen-HT-kvartérní chlorid amonný (viz Obr. 5), přičemž HT je označení alifatického uhlovodíkového řetězce, se zastoupením ~ 65 % C18, 30 % C16, 5 % C14. [23]



Obr. 5 Strukturální vzorec organického modifikátoru - dimethyl-dihydrogen-HT-kvartérní chlorid amonný [23]

Cloisite® 30B

Cloisite® 30B je modifikovaný montmorillonit. Organickým modifikátorem je methyl-T-bis-2-hydroxyetyl kvartérní chlorid amonný (viz Obr. 6), přičemž T je označení alifatického uhlovodíkového řetězce, se zastoupením ~ 65 % C18, 30 % C16, 5% C14. [23, 25]



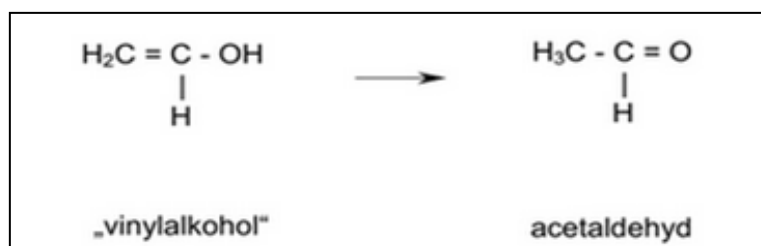
Obr. 6 Strukturální vzorec organického modifikátoru - methyl-T-bis-2-hydroxyetyl kvartérní chlorid amonný [23]

2 BIODEGRADACE PVA

2.1 Polyvinylalkohol (PVA)

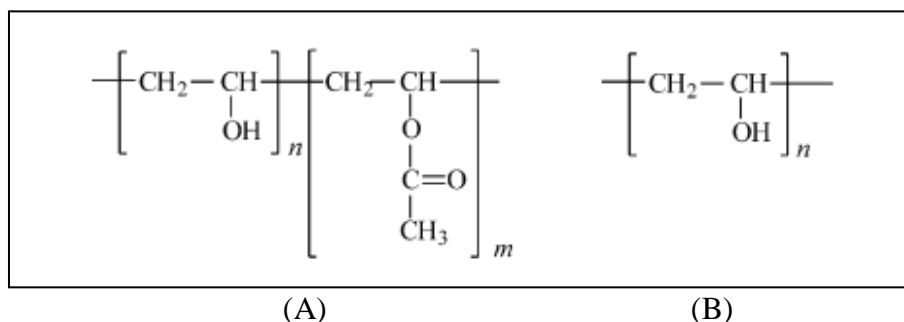
Polyvinylalkohol je syntetický ve vodě rozpustný polymer krystalického charakteru. [26, 27] Základní chemická struktura je tvořena 1,3 – diolovými jednotkami, které jsou navzájem spojeny vazbami hlava – pata. Ve struktuře polymeru se vyskytuje i malé množství 1,2 – diolových jednotek, které jsou spojeny vazbami hlava – hlava, avšak množství těchto jednotek je malé, obvykle nepřesahuje 1 – 2 %. Počet těchto jednotek ovlivňuje některé vlastnosti PVA a pravděpodobně i schopnost biologického rozkladu. Obsah 1,2 – diolových jednotek lze snížit, a to sice snížením teploty polymerace při výrobě. [26]

Polyvinylalkohol není získáván polymerací jemu odpovídajícímu monomeru, kterým by byl vinylalkohol, a to z důvodu, že vinylalkohol ihned po svém vzniku tautomerizuje na stabilní acetaldehyd. Přechod „vinylalkoholu“ na stabilní acetaldehyd je možno vidět na Obr. 7. [26, 27]



Obr. 7: Tautomerizace nestabilního vinylalkoholu na acetaldehyd. [27]

Z důvodu nestabilního monomeru se PVA vyrábí hydrolyzou polyvinylacetátu, kdy dochází k nahrazování acetátových skupin hydroxylovými skupinami. [26, 27] Při výrobě může vznikat PVA s různým stupněm hydrolyzy. Při výrobě vzniká PVA s různým stupněm hydrolyzy (viz Obr. 8), který určuje množství zbylých acetátových skupin, jejich obsah je obvykle 15 %. [27, 28]



Obr. 8: Strukturální vzorec polyvinylalkoholu: (A) – částečně hydrolyzovaný PVA (B) – plně hydrolyzovaný PVA. [29]

PVA je prášek bílé barvy, který má vynikající fyzikální vlastnosti, jako jsou viskozita, pevnost v tahu, pružnost, dispergační a emulgační schopnost. Teploty, za kterých PVA lze použít se pohybují v rozmezí od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rozklad nastává při teplotách vyšších než $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Je odolný vůči vodě, olejům, tukům a některým rozpouštědlům. Největší odolnost vykazuje PVA vůči olejům, ve kterých není rozpustný ani za vyšších teplot. Odolnost vůči rozpouštědlům se odvíjí od množství zbylého nezhydrolyzovaného polyvinylacetátu, dále na střední molekulové hmotnosti a teplotě. PVA s obsahem acetátových skupin větším než 5 % se rozpouští ve vodě jen při teplotách vyšších než $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, a zároveň platí, že čím větší je jeho molekulová hmotnost, tím menší je jeho rozpustnost. [26, 27]

Vzhledem ke svým vlastnostem je využíván pro výrobu mnoha výrobků. Významné uplatnění nachází v textilním a papírenském průmyslu. V potravinářském průmyslu se používá k přípravě ovocného želé. V chemickém průmyslu se používá jako ochranný koloid pro suspenzní polymeraci a také jako zahušťovadlo v nátěrových hmotách, v kombinaci se škrobem k výrobě lepidel a ochranných nátěrů, které jsou odolné vůči olejům, tukům a rozpouštědlům. Také se používá k výrobě textilních vláken, obalových fólií, chirurgických nití, různých těsnění a hadic. PVA lze také použít na výrobu jednorázových výrobků/produktů, využívaných zejména v zemědělství, jako jsou například různé pytle, obaly pesticidů nebo mulčovací fólie. PVA nachází uplatnění také v nanomateriálech, kde se používá například pro přípravu hydrogelů, dále se používá také pro přípravu nanočástic oxidu hlinitého, kde se používá jako povrchové stabilizační činidlo, anebo také jako polymerní matrice pro přípravu nanokompozitních fólií. [26, 27, 30]

Díky svému širokému uplatnění v průmyslu a zemědělství je nutné znát jeho možnosti, respektive schopnosti biologického rozkladu, tak aby nedocházelo k jeho setrvávání a následnému poškozování životního prostředí. [30]

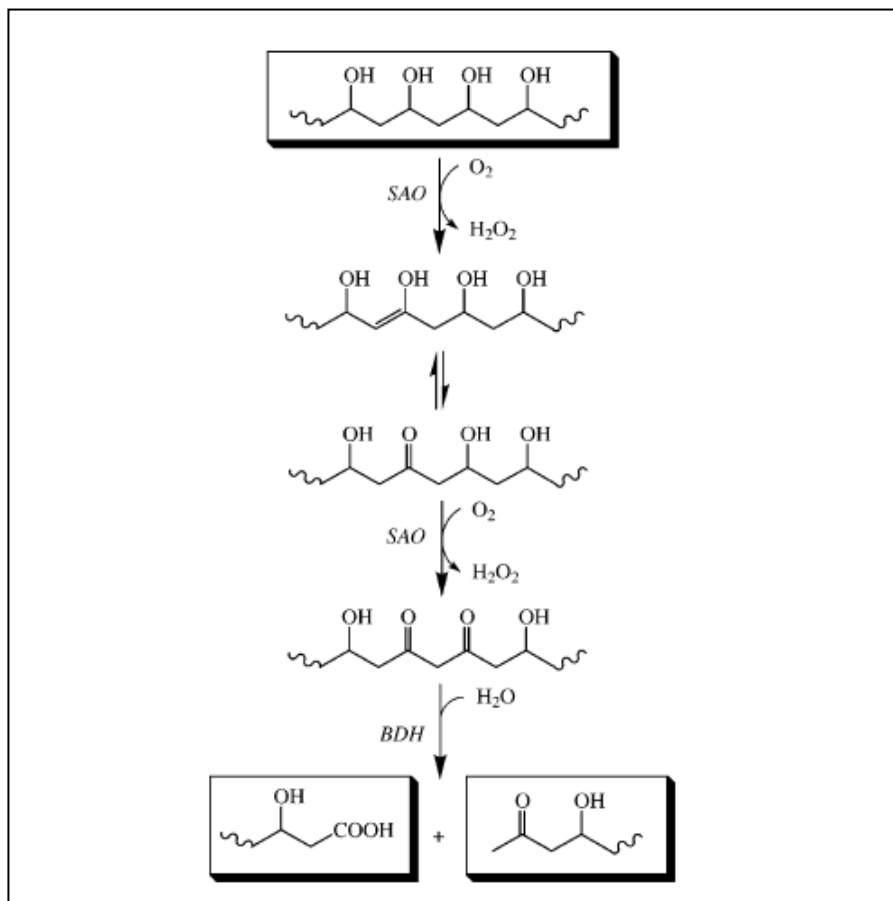
2.2 Biodegradace PVA jedinou kulturou

Polyvinylalkohol je jako jeden z mála vinylových polymerů, [31] plně biologicky rozložitelný v přítomnosti vhodně adaptovaných mikroorganismů, vlivem působení jejich enzymů. [32, 33, 34] Zkoumání biologické rozložitelnosti se provádí za různých podmínek životního prostředí. Bylo navrženo několik mechanismů degradace, [35] přičemž z výsledků vyplývá, že na procesu biologického odbourávání PVA se podílejí tyto doposud známé bakteriální druhy, respektive jejich enzymy:

1. Oxidáza sekundárních alkoholů (SAO) oxidující dvě sousední sekundární hydroxylové skupiny uvnitř řetězce PVA.
2. Dehydratáza (β -diketon hydroláza), pomocí které dochází ke štěpení řetězců
3. PVA – dehydrogenáza (PVADH) účinná jen v přítomnosti pyrollochynolinchinonu (PQQ).
4. Oxidáza, která je aktivní jen vzhledem k již oxidovanému PVA. [36, 37]

Od první studie zabývající se biodegradací PVA uběhlo téměř 80 let. Již v roce 1936 bylo dokázáno, že PVA podléhá úplnému biologickému rozkladu působením fytopatogenní houby *Fusarium lini* B. [38] Obdobnou schopnost degradace má i houba *Penicillium sp.*. [26] Další práce následovaly v 70. letech, [31] kdy se Suzuki a kol. [39] zabývali mikrobiální degradací PVA působením bakterií rodu *Pseudomonasa*, touto možností degradace se zabývali v roce 1975 také Watanabe a kol. [40]

Mechanismů biodegradace PVA byla navržena celá řada. Jako příklad lze uvést práci Sakai a kol. [41] Autoři se zabývali možností degradace pomocí oxidázy sekundárních alkoholů (SAO). Při rozkladném procesu nejprve dochází k rozštěpení polymerního řetězce PVA pomocí SAO, které slouží jako katalyzátor při oxidaci PVA, za využití molekulárního kyslíku a tvorby peroxidu vodíku a β -diketonových skupin. Poté dochází pomocí β -diketonové hydrolázy k samotnému rozštěpení řetězce PVA v místě dvou vedle sebe sousedících β -diketonových skupin. Jednotlivé kroky procesu je možno vidět na Obr. 9.



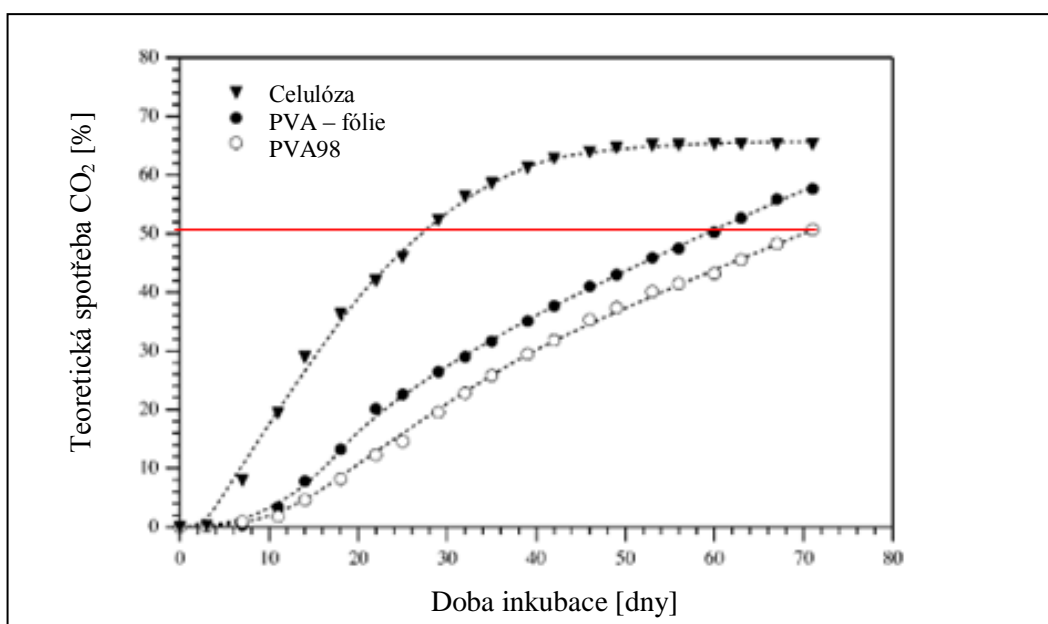
Obr. 9: Schéma biologického rozkladu PVA za využití SAO a β -diketonové hydrolázy (BDH). [31]

Vzhledem k tomu, že spotřeba PVA se zvyšuje, lze očekávat, že tento růst bude globálně pokračovat, což představuje hrozbu pro životní prostředí, která plyne z jeho využívání. V důsledku toho je mikrobiální degradaci PVA věnována značná pozornost. Následkem toho dochází ke kontinuální izolaci nových PVA – degradérů. [26] Většina doposud izolovaných bakterií schopných rozkládat PVA je rodu *Pseudomonasa* *Sphingomonas*. Mezi PVA - degradéry, ale patří také některé další gramnegativní a grampozitivní bakterie, přičemž z gramnegativních bakterií to jsou *Alcaligenes faecalis* a γ -*proteobacteria*. Mezi grampozitivní PVA – degradéry lze zahrnout *Bacillus megaterium*, *Paenibacillus amylolyticus*, *Microbacterium barkem* a *Streptomyces venezuelae*. [31]

2.3 Biodegradace PVA směsnými kulturami

Studie zabývající se biologickým rozkladem PVA ve vodném prostředí za přítomnosti mikrobiálního inokula z čistírenských kalů ukázaly, že dlouhodobá adaptace mikrobiální populace je významným parametrem pro účinné odstranění polymeru. [31, 35]

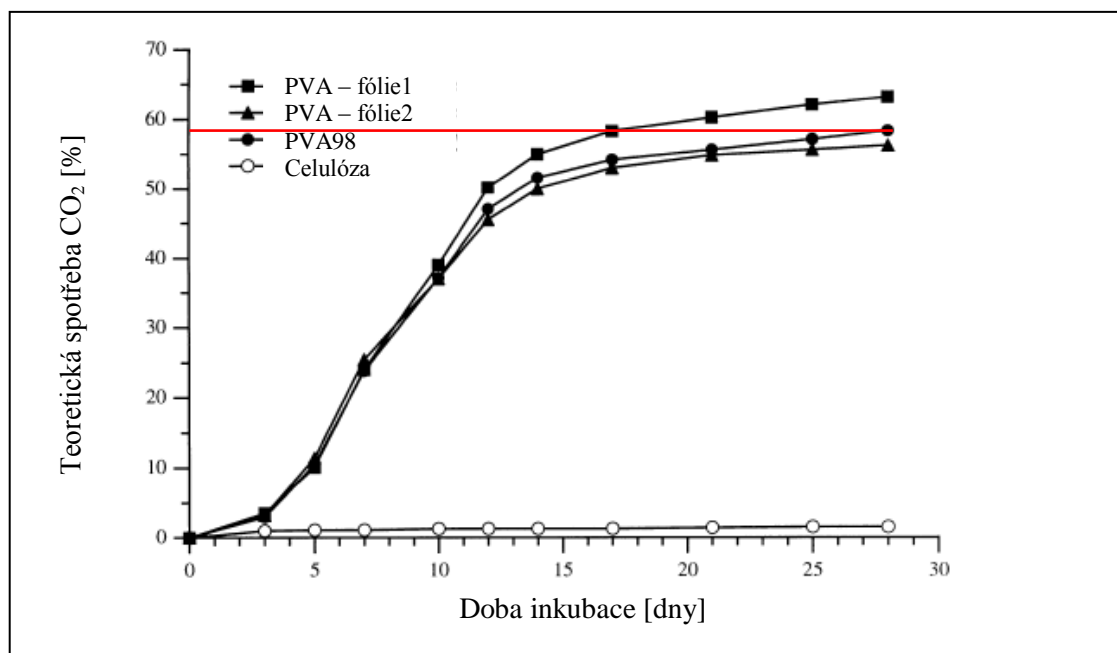
Studii zabývající se se rozkladem PVA směsnými kulturami byla publikována celá řada. Například Chiellini a kol. [31] se ve své práci zabývali aerobní biodegradací PVA ve vodném prostředí. Ve většině případů, bylo významné úrovně biologického rozkladu dosaženo za přítomnosti vhodně adaptovaných PVA degradačních mikroorganismů. Poměrně omezené úrovně rozkladu PVA se stupněm hydrolyzy 98 %, 13 % po 21 dnech bylo dosaženo při testech prováděných v kapalném minerálním médiu inokulovaným aktivovaným kalem z výroby papíru. Tyto výsledky byly ovlivněny především krátkou dobou inkubace. Významnější úrovně biodegradace bylo dosaženo až po 70 dnech, bylo rozloženo, jak je možno vidět na Obr. 10 téměř 51 % PVA 98.



Obr. 10: Časový průběh mineralizace PVA 98 ve vodném prostředí inokulovaném aktivovaným kalem z papírenského průmyslu. [31]

Nicméně, v další studii Chielliniho a kol. [42] byly již, biodegradací testy prováděny za přítomnosti adaptovaného aktivovaného kalu. Inokulum bylo oproti předcházejícím experimentům obohaceno o definované množství PVA (PVA o koncentraci 250 mg/l), který zde slouží jako jediný zdroj uhlíku a energie. Při tomto experimentu bylo rozloženo, jak je

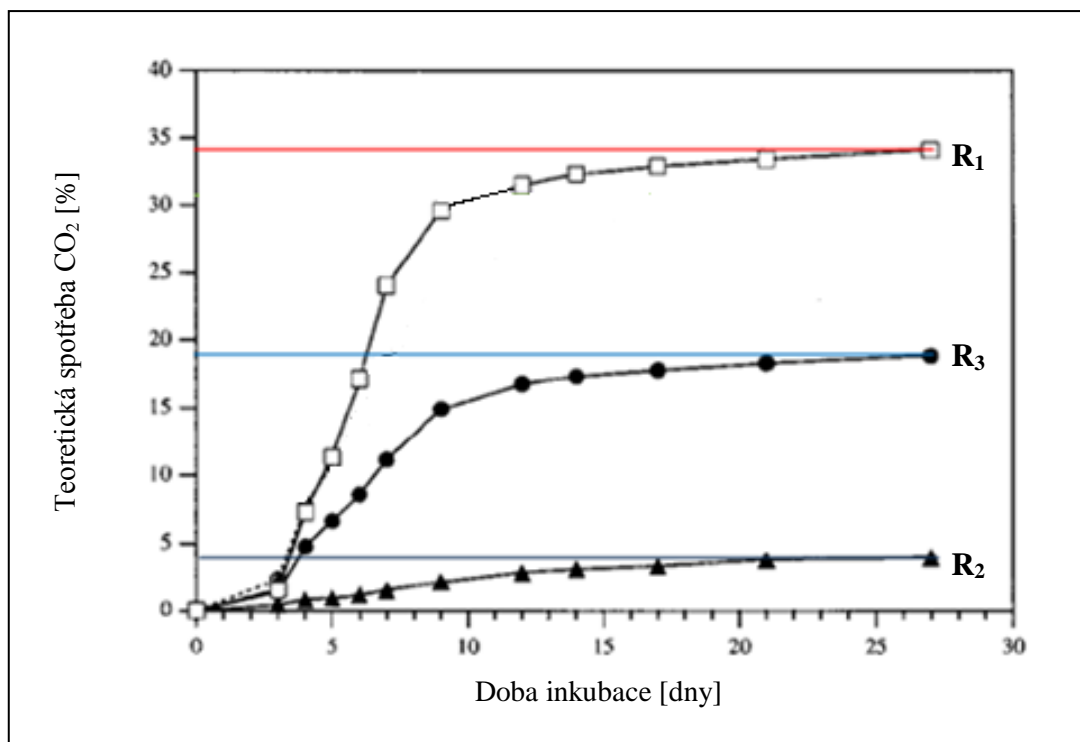
možno vidět na Obr. 11 téměř 60 % přítomného PVA, přičemž rozklad probíhal po dobu 28 dní.



Obr. 11: Průběh biodegradčních křivek PVA 98 za přítomnosti vhodně adaptovaného inokula. [42]

2.4 Biodegradace PVA za přítomnosti montmorillonitu

Součástí výzkumu Chielliniho a kol. [35] byla také práce studující vliv jílového minerálu – MMT na biologický rozklad PVA ve vodném prostředí za přítomnosti na PVA adaptovaného mikrobiálního inokula. V testech byl použit PVA se stupněm hydrolyzy 98 %. Rozsah mineralizace byl hodnocen na základě množství CO_2 uvolněného z testovaných sloučenin. Tedy byly prováděny v souladu s normou ASTM D 5209-92. Experimenty byly prováděny ve 120 ml kultivačního minerálního média. Byly připraveny 4 série vzorků označené R_1 , R_2 , R_3 a C_3 . Vzorek R_1 obsahoval pouze přídavek PVA98 bez přítomnosti MMT, koncentrace PVA činila 0,65 g/l. V suspenzi R_2 byl sledován biologický rozklad PVA nasorbovaného na MMT, kdy suspenze obsahovala 49,2 mg PVA nasorbovaného na 1 g MMT. Suspenze R_3 obsahovala, jak 49,2 mg PVA nasorbovaného na 1 g MMT, tak i 0,65 g/l PVA98. [35]



Obr. 12: Mineralizace vzorků PVA98 v kultivačním médiu po 28 dnech inkubace. [35]

Z Obr. 12 je zřejmé, že po 27 dnech inkubace dosáhla mineralizace vzorku R₁, tedy PVA98 - 34 %, což je nejvíce z testovaných vzorků. Hodnota mineralizace suspenze R₂, s obsahem PVA98 adsorbovaného na MMT dosáhla pouze 4 %, což prokazuje negativní vliv na schopnost biologického rozkladu PVA V suspenzi R₃ byla naměřena hodnota mineralizace 19 %. [35]

Z hodnot celkového organického uhlíku (TOC) suspenze R₁ vyplývá, že došlo k biologickému rozkladu více než 90 % přítomného PVA98. Množství PVA adsorbované na MMT bylo vyhodnoceno pomocí gelové permeační chromatografie. Pro přehlednost jsou hodnoty uvedeny v Tab. 3. [35]

Tab.3: Hodnoty PVA adsorbovaného na MMT před započítáním a po ukončení biodegradačních testů. [35]

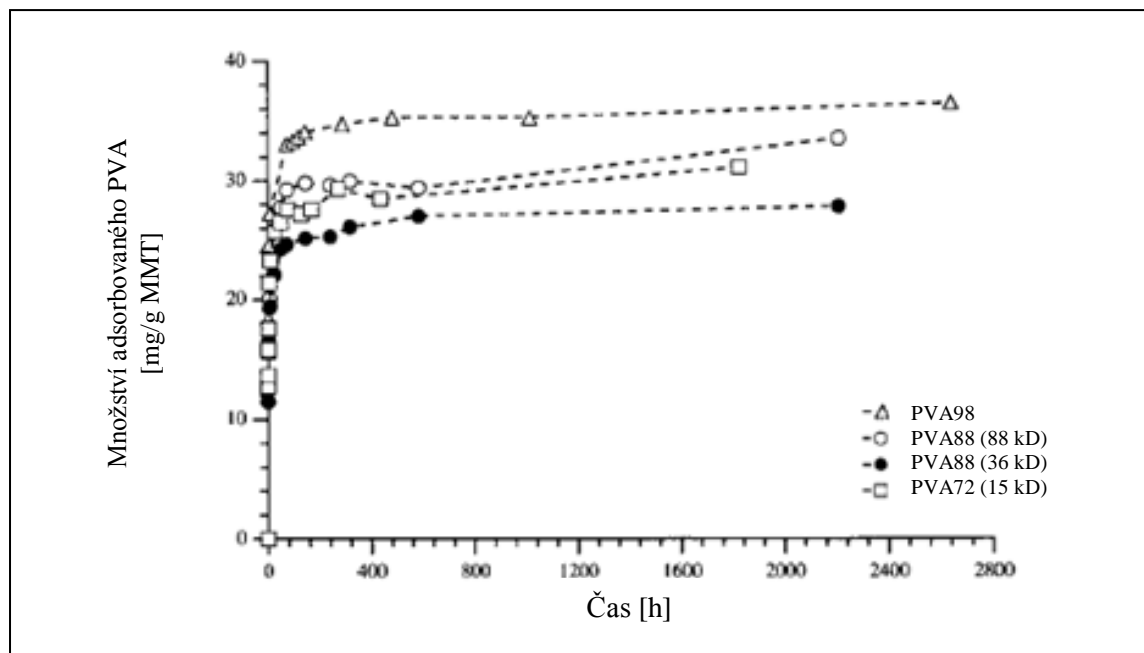
| | Počáteční koncentrace PVA adsorbovaného na MMT [mg] | Konečná koncentrace PVA adsorbovaného na MMT [mg] |
|--|---|---|
| R₂ - 49,2 mg PVA adsorbovaného na 1 g MMT | 49,2 | 47 |
| R₃ - 49,2 mg PVA adsorbovaného na 1 g MMT a 0,65 mg/ml PVA98 | 49,2 | 43 |

Výsledné hodnoty dokazují, že množství PVA je téměř shodné s výchozími hodnotami. Dle čeho lze usuzovat, že při adsorpci PVA na MMT dochází k inhibici biologického rozkladu, alespoň za daných inkubačních podmínek. [35]

Avšak je třeba dodat, že míra mineralizace PVA adsorbovaného na MMT v suspenzi R₂ (4 %), narůstá konstantně s časem. Autoři se domnívají, přestože je rozklad pomalý, tak lze předpokládat, že při delší inkubaci vzorku může docházet k biodegradaci PVA i na povrchu anorganických nosičů, jakými jsou právě jílové minerály. [35]

2.5 Sorpce PVA na montmorillonit

Chiellini a kol. [35] se rovněž zabývali mírou a rozsahem adsorpce a desorpce PVA na pevné látky. Jedním z použitých vzorků byl jílový minerál – montmorillonit (MMT). V experimentu byly použity vzorky PVA se stupněm hydrolyzy 72,5 %, 88 % a 98 %. Z testovaných látek byla nejvyšší schopnost adsorpce zaznamenána právě u MMT, přičemž množství adsorbovaného PVA závisí téměř lineárně na výchozí koncentraci PVA v roztoku. Dále byla také zaznamenána přednostní adsorpce PVA s nižší molekulovou hmotností, což je nejspíše zapříčiněno lamelární strukturou MMT, kde přednostně lépe difundují menší molekuly. Rychlost adsorpce se mírně zvyšuje s rostoucím stupněm hydrolyzy. Toto chování ukazuje na aktivní úlohu přítomných hydroxylových skupin polymeru při procesu adsorpce (viz Obr. 13). Byl zkoumán také vliv teploty na rychlost adsorpce, a to sice při teplotách 20°C a 50°C. Při teplotě 50°C došlo k nasorbování 41,2 mg/g během dvou dní, což je více než za 6 týdnů při teplotě 20°C. [35]



Obr. 13: Rychlost adsorpce PVA na MMT v závislosti na stupni hydrolyzy polymeru.

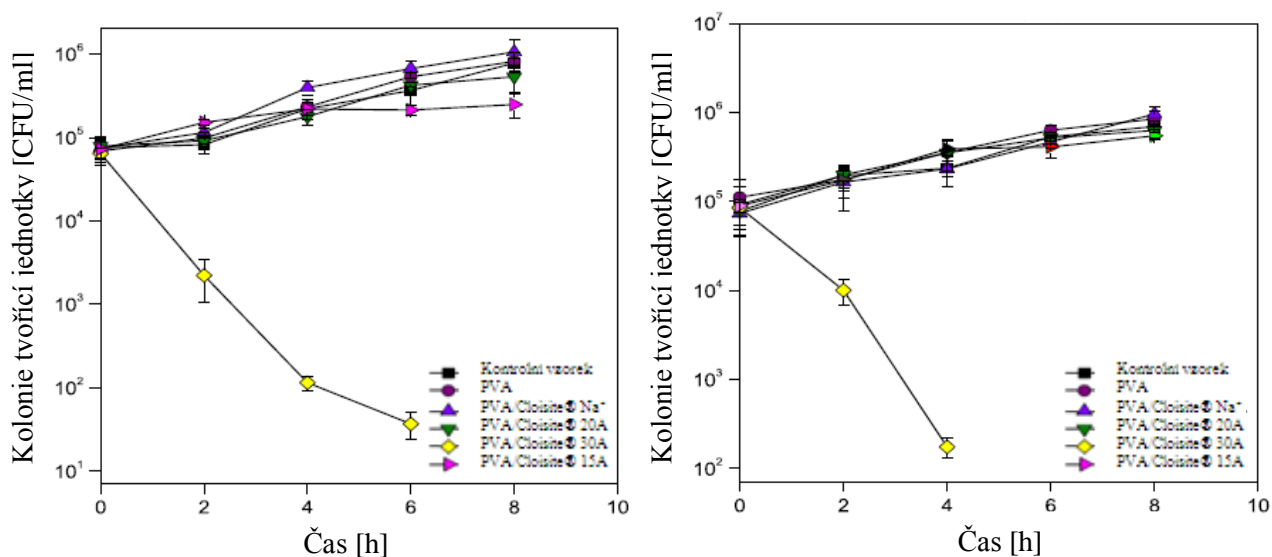
[35]

Při desorpčních testech byly vzorky suspendovány ve vodě a jiných organických rozpouštědlech, do doby dokud nebylo dosaženo rovnovážného stavu. Při suspendování MMT ve vodě při teplotě 20 °C nebylo zaznamenáno žádné detekovatelné množství uvolněného PVA do prostředí, což naznačuje, že proces adsorpce je téměř nevratný. Toto tvrzení bylo následně vyvráceno, navýšením teploty na 70 °C, kdy došlo k desorpci 1 % PVA zpět do vodného prostředí, což dokazuje, že adsorpce je reversibilní proces. Značné desorpce PVA z MMT bylo dosaženo v 30% roztoku amoniaku, kdy došlo k desorpci 48,2 % PVA během 3 dnů. Ještě vyšší schopnost desorpce – 89 % PVA98, byla zaznamenána v roztoku 48% HF, která umožňuje téměř kvantitativní obnovení nasorbovaného polymeru. [35]

2.6 Antimikrobiální aktivita nanokompozitů na bázi PVA/MMT

Liu a kol. [24] se zabývali vlivem modifikovaného a přírodního MMT na antimikrobiální aktivitu nanokompozitů na bázi PVA, přičemž samotné PVA nevykazuje žádné antimikrobiální účinky. Kompozity byly tvořeny fólií z PVA a třemi komerčně dostupnými nanofilty, prodávanými pod obchodním názvem Cloisite®, konkrétně byly použity – Cloisite® 20A, Cloisite® 30B a přírodní MMT – Cloisite® Na⁺. Antimikrobiální aktivita byla zkoumána na těchto bakteriálních kulturách, z nichž dvě byly grampozitivní – *Staphylococcus aureus* a *Listeria monocytogenes*, a dvě gramnegativní – *Salmonella typhimurium* a *E-coli* O157:H7.

Jak je možno vidět na Obr. 14 největší antimikrobiální aktivitu vykazoval kompozit s obsahem Cloisite® 30B, přičemž mimořádnou aktivitu jevil vzhledem ke gram pozitivním bakteriím. Naopak, Cloisite® Na⁺ nevykazoval téměř žádnou antimikrobiální aktivitu. Z Obr. 14 je zřejmé, že v řádu 6 (viz. Obr. 14A), respektive 4 (viz. Obr. 14B) hodin došlo k výraznému poklesu jednotek tvořících kolonií (CFU/ml). [24] Inhibiční schopnost nanojílů Cloisite® 30B by mohla mít negativní vliv na biodegradční testy prováděné v přítomnosti mikrobiálního inokula.



Obr. 14: Antimikrobiální aktivita PVA a PVA/nanojíl kompozitů vůči gram pozitivním bakteriím (A) *Staphylococcus aureus* a (B) *Listeria monocytogenes*. [24]

Tyto výsledky korespondují s výsledky studie Honga a kol. [43], kteří se zabývali antimikrobiální aktivitou samotných nanojílů. Ze závěrů studie vyplývá, že nejvyšší antimikrobiální aktivitu vykazuje modifikovaný MMT – Cloisite® 30B, poté Cloisite® 20A a téměř žádnou aktivitu nevykazuje Cloisite® Na⁺. V této studii byly použity shodné bakteriální kultury jako v práci Liua kol. [24]

3 SHRnutí LITERÁRNÍ REŠERŽE A CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Z literární studie plyne, že stupeň biologického rozkladu PVA závisí zejména na stupni hydrolýzy, na použitém inokulu, kdy nezbytnou podmínkou pro efektivní odstranění polymeru je použití inokula adaptovaného na rozklad PVA a dále také na podmínkách prostředí, což prokázala celá řada studií. Avšak již méně informací je známo o schopnosti biologického rozkladu ve vztahu PVA/Jíl. V této spojitosti z literární studie vyplývá, že přírodní MMT – Cloisite Na⁺ má nepříznivý vliv na biologický rozklad PVA, kdy studie Chielliniho a kol. [35] prokázala negativní vliv sorpce na biologický rozklad tohoto polymeru. Studie Liua a kol. [24] zase poukazuje na možnou toxicitu organicky modifikovaných MMT, zejména u jílového nanoplňiva typu Cloisite 30B. Na základě těchto poznatků byla snaha tyto materiály nahradit. Z toho důvodu byly proto použity i kaolíny a zeolity, přičemž použité zeolity se vyznačují částicemi v nanoměřítku.

Cílem diplomové práce je sledování biologického rozkladu polyvinylalkoholu se stupněm hydrolýzy 72 % a 88 %, za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů – Kaolín Sedlec (čistý), Kaolín Střeleč (odpadní), zeolity a komerčně vyráběná nanoplňiva ze skupiny organicky modifikovaných montmorillonitů (OMMT) – Cloisite[®] Na⁺, Cloisite[®] 20A a Cloisite[®] 30B, které patří mezi standardně používané nanoplňiva. Pro sledování průběhu biologického rozkladu bude použit přístroj Micro-Oxymax. Vzhledem k sorpčním schopnostem a velkému vnitřnímu (i vnějšímu) povrchu jílových minerálů bude sledován také případný vliv sorpce na biologický rozklad PVA.

V rámci této práce budou také připraveny nanokompozitní fólie, kdy na místo konvenčních plniv budou použity jílová plniva, která se vyznačují relativně nízkou cenou a svou nezávadností v životním prostředí. Připravené fólie budou taktéž podrobeny biodegradačním testům na respirometru Micro-Oxymax a bude provedena základní charakterizace.

Na základě dosažených výsledků poté zhodnotit možnost použití těchto jílových minerálů jako plniv, vhodných pro přípravu ve vodě rozpustných kompozitních fólií na bázi PVA/JÍLOVÝ MINERÁL/KERATINOVÝ HYDROLYZÁT.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V následující kapitole je uvedena charakteristika použitých materiálů jak při biodegradačních, respektive sorpčních pokusech, tak také charakteristika jednotlivých složek použitých pro přípravu „nanokompozitních“ fólií. Dále je charakterizován biologický materiál, použité chemikálie, roztoky a přístroje použité při práci v laboratoři a při jednotlivých stanovení. Na závěr je uvedena metodika prováděných experimentů a postup přípravy nanokompozitních fólií.

4.1 Použité materiály

PVA

Sloviol 88 – 8: Stupeň hydrolyzy 88 %, obsah acetátových skupin 12 %, viskozita 8 mPa.s, v práškové formě, výrobce - Novácké chemické závody a.s., SR. Obsah uhlíku stanoven experimentálně: 52,70 %.

Sloviol 72 – 10: Stupeň hydrolyzy 72 %, obsah acetátových skupin 28 %, viskozita 10 mPa.s, v práškové formě, výrobce - Novácké chemické závody a.s., SR. Obsah uhlíku stanoven experimentálně: 52,57 %.

Jílové minerály

Kaolin – Sedlec 1A: Vyznačuje se vysokou čistotou a nízkým obsahem oxidů železa a titanu. Těžební oblast: Karlovarský kraj. Velikost částic: 63 % < 2 μ m; 24 % 2-5 μ m; 10 % 5-10 μ m; 3,5 % 10-20 μ m; 0,2 % >20 μ m, 0,005 % >60 μ m. Pevnost 2,5 MPa. Výrobce je společnost Sedlecký kaolin a.s., ČR.

Kaolin – Střeleč: Jedná se o odpadní kaolín, který se využívá jako zdroj křemenného písku ve slévárenském a sklářském průmyslu. Těžební oblast: obec Střeleč. Velikost částic: ~90 % < 45 μ m. Výrobce je společnost Sklopísek Střeleč a.s., ČR. [44]

Zeolity: Vzorky zeolitů byly připraveny v rámci DP Jana Kattauera (2015), které byly připraveny syntézou výše uvedených kaolínů. Bližší specifikace je součástí práce [45].

Cloisite Na⁺: Hlavní složka – jílový minerál montmorillonit. Velikost částic: 16-22 μ m. Hydrofilní. Výrobce je společnost Southern Clay Products, USA. [23]

Cloisite 20A: Hlavní složka – organicky modifikovaný jílový minerál montmorillonit. Velikost částic: 14-18 μm . Silně hydrofóbní. Výrobce je společnost Southern Clay Products, USA. [23]

Cloisite 30B: Hlavní složka – organicky modifikovaný jílový minerál montmorillonit. Velikost částic: 14-18 μm . Silně hydrofóbní. Výrobce je společnost Southern Clay Products, USA. [23]

Keratinový hydrolyzát

Připraven na FT UIP pod vedením doc.Ing. P.Mokrejše, Ph.D. Postup přípravy je uveden v publikacích [46, 47]. Obsah uhlíku stanoven experimentálně: 37,90 %, pH vodného roztoku 7,81.

4.2 Biologický materiál

Aerobní aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod – Malenovice

Aktivovaný kal zbavený hrubých nečistot filtrací přes síto byl 3x dekantován pitnou vodou a následně provzdušňován ve fermentoru. Po 24 hodinách provzdušňování byla stanovena sušina aktivovaného kalu. Takto zpracovaný kal byl před zahájením experimentu centrifugován při 3000 ot/min po dobu 10 minut a biomasa byla suspendována v roztoku biomédia.

Aerobní laboratorně adaptovaný aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod – Malenovice

Aktivovaný kal zbavený hrubých nečistot filtrací přes síto byl 3x dekantován pitnou vodou a následně byl po dobu 24 hodin provzdušňován ve fermentoru. Takto zpracovaný kal byl poté centrifugován při 3000 ot/min po dobu 10 minut a biomasa byla suspendována v roztoku biomédia. Následně bylo přidáno PVA, tak aby koncentrace v reaktoru byla 50 mg/l. Poté byly v časových intervalech odebírány vzorky, které byly následně filtrovány přes předem provařený a vysušený filtr, a analyzovány na obsah DOC. Poté co hodnoty DOC klesly pod ~ 10 mg/l byl proveden, z důvodu kontroly adaptace opakovaný přídavek PVA, opět o koncentraci 50 mg/l. Před samotným pokusem na přístroji MicroOxymax byl kal centrifugován při 3000 ot/min po dobu 10 minut za účelem odstranění zbytkového PVA. Sušina AAK v pokuse byla 1 g/l.

4.3 Použité chemikálie a roztoky

Použité chemikálie:

V laboratorních pokusech byly použity chemikálie čistoty p.a. od společnosti: Penta, Sigma – Aldrich s.r.o.

Glycerol, kyselina chlorovodíková, benzoan sodný, heptahydrát síranu hořečnatého, chlorid vápenatý, hexahydrát chloridu železitého, síran amonný, dihydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan draselný, dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného, kyselina boritá, heptahydrát síranu zinečnatého, heptahydrát síranu železnatého, tetrahydrát síranu manganatého, pentahydrát síranu mědnatého, heptahydrát síranu kobaltnatého, tetrahydrát molybdenanu amonného, azid sodný, chlorid hořečnatý, bromid draselný.

Příprava zásobního roztoku biomédia:

Před samotnou přípravou minerálního média byla destilovaná voda provzdušňována po dobu 24 hodin, tak aby byla dostatečně nasycena vzdušným kyslíkem.

K přibližně 800 ml předem provzdušněné destilované vody bylo přidáno po 1 ml zásobního roztoku A, B, C a F, poté bylo přidáno 5 ml zásobního roztoku D a 20 ml zásobního roztoku E. Následně byl roztok doplněn provzdušněnou destilovanou vodou po rysku a důkladně promíchán.

Zásobní roztok A: 22,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 1 litru destilované vody.

Zásobní roztok B: 27,5 g CaCl_2 bylo rozpuštěno v 1 litru destilované vody.

Zásobní roztok C: 0,25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 1 litru destilované vody.

Zásobní roztok D: 10,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bylo rozpuštěno v 1 litru destilované vody.

Zásobní roztok E: fosfátový pufr o pH 7,2

Složení fosfátového pufru:

| | |
|--------|--|
| 8,2 g | KH_2PO_4 |
| 21,8 g | K_2HPO_4 |
| 44,7 g | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |

Jednotlivé navážky byly rozpuštěny v 1 litru destilované vody.

Zásobní roztok F: roztok stopových prvků

| | |
|----------|--|
| 0,75 g | H ₃ BO ₃ |
| 3,00 g | FeSO ₄ •7H ₂ O |
| 0,10 g | ZnSO ₄ •7H ₂ O |
| 0,50 g | MnSO ₄ •4H ₂ O |
| 0,05 g | CuSO ₄ •5H ₂ O |
| 0,1813 g | CoSO ₄ •7H ₂ O |
| 0,05 g | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O |

Jednotlivé navážky byly rozpuštěny v 1 litru destilované vody.

Zásobní roztoku benzoanu sodného v biomédiu o koncentraci 2000 mg/l:

Pro přípravu roztoku o objemu 100 ml bylo naváženo s přesností 0,1 mg ~ 200 mg benzoanu sodného. Navážené množství bylo následně rozpuštěno v minerálním médiu.

Zásobní roztok PVA 88-08 v biomédiu o koncentraci 2000 mg/l:

Pro přípravu roztoku o objemu 200 ml bylo naváženo s přesností 0,1 mg ~ 400 mg PVA 88-08. Navážené množství bylo následně rozpuštěno v minerálním médiu.

Zásobní roztok PVA 88-08 o koncentraci 200 mg/l:

Pro přípravu roztoku o objemu 1000 ml bylo naváženo s přesností 0,1 mg ~ 200 mg PVA 88-08. Navážené množství bylo následně rozpuštěno v destilované vodě.

Zásobní roztok PVA 72-10v biomédiu o koncentraci 2000 mg/l:

Pro přípravu roztoku o objemu 200 ml bylo naváženo s přesností 0,1 mg ~ 400 mg PVA 72-10. Navážené množství bylo následně rozpuštěno v minerálním médiu.

Zásobní roztok PVA 72-10 o koncentraci 200 mg/l:

Pro přípravu roztoku o objemu 1000 ml bylo naváženo s přesností 0,1 mg ~ 200 mg. Navážené množství bylo následně rozpuštěno v destilované vodě.

10% zásobní roztok PVA 88-08 (w/w):

Pro přípravu 10% roztoku o objemu 1000 ml bylo naváženo s přesností 0,1 mg ~ 100 g PVA 88-08. Navážené množství bylo následně rozpuštěno v destilované vodě.

5% zásobní roztok PVA 88-08 (w/w):

Pro přípravu 5% roztoku o objemu 1000 ml bylo naváženo s přesností 0,1 mg ~ 50 g PVA 88-08. Navážené množství bylo následně rozpuštěno v destilované vodě.

4.4 Použité přístroje

Respirometr Micro-Oxymax, Columbus Instruments (Ohio, USA)

Analyzátor TOC 5000A Shimadzu Corporation (Japonsko)

Spektrofotometr Nicolet i S10 (Thermo Scientific, USA)

Laboratorní centrifuga Rotanta 460 (Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Německo)

Laboratorní analytické váhy Sartorius (Německo)

pH metr pH/mV/ION 735, WTW inoLab s pH elektrodou SenTix[®] 81 (Německo)

Sušárna HERATHERM OGS60 (Thermo Scientific, USA)

Sušárna Mora VT4815 (ČR)

Magnetická míchačka MM-7 s regulací teploty (LAVAT a.s., ČR)

Magnetická míchačka MM-4 (LAVAT a.s., ČR)

Magnetická míchačka MR-1000 (Heidolph Instruments GmbH, Německo)

Elektromagnetická míchačka s regulací teploty (Cole-Parmer InstrumentCo., USA)

Vícemístná míchačka Variomag HP15S (H+P Labortechnik GmbH, Německo)

a běžné laboratorní sklo

4.5 Metodika stanovení**4.5.1 Stanovení sušiny**

Pro stanovení sušiny bylo odebráno 10 ml suspenze aktivovaného kalu a následně zfiltrováno na vakuovém filtračním zařízení, přes předem vysušený a zvážený filtrační papír (červená páska). Poté byl filtr i se vzorkem vysušen do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C po dobu cca 2 hodin. Po vysušení a následném vychladnutí v exsikátoru byl vzorek zvážen na analytických vahách s přesností 0,1 mg. Stanovení sušiny bylo provedeno 3x vedle sebe. Výsledek je uveden v g.l⁻¹.

4.5.2 Stanovení pH

Hodnota pH byla stanovena na přístroji pH/mV/ION 735, Ion Lab WTW, kdy před samotným měřením byla pH elektroda SenTix[®] 81 kalibrována pomocí tlumivých roztoků o pH 4 a pH 7. Výsledky se vyjadřují na dvě desetinná místa.

4.5.3 Stanovení celkového organicky vázaného uhlíku

Stanovení celkového organicky vázaného uhlíku - TOC bylo prováděno pomocí analyzátoru Shimadzu 5000A. Stanovení celkového uhlíku TC je založeno na přeměně uhlíku obsaženého v analyzovaném vzorku na oxid uhličitý, k oxidaci uhlíku dochází ve spalovací trubici opatřené platinovým katalyzátorem při teplotě 670 – 680 °C. Nosný plyn, v tomto případě O₂, poté unáší vzniklý oxid uhličitý do infračerveného detektoru, kde je signál vyhodnocen jako plocha píku, která je přímo úměrná koncentraci TC v analyzovaném vzorku. Při stanovení anorganického uhlíku je vzorek nastříknut v proudu kyslíkuna inertní nosič s kyselinou fosforečnou, kde dochází k vytěsnění vzniklého oxidu uhličitého. Vyhodnocení je obdobné jako u TC. Hodnota TOC se získá z rozdílu hodnot TC a IC. Výsledky se vyjadřují v mg/l.

4.5.4 Sledování biologického rozkladu pomocí přístroje MicroOxymax

Biologická rozložitelnost PVA za přítomnosti směsného mikrobiálního inokula z městské ČOV Malenovice byla stanovena na respirometru MicroOxymax dle normy ASTM D 5209-92. [48] Příprava zásobního roztoku aktivovaného kalu spočívala v odběru předem stanoveného objemu aktivovaného kalu, který byl vypočítán na základě aktuální sušiny kalu, tak aby výsledná sušina byla 5 g/l. Poté byl odebraný objem aktivovaného kalu centrifugován při 3000 ot/min po dobu 10 minut. Následně byl odlit supernatant a biomasa aktivovaného kalu byla suspendována v roztoku biomédia. Zkoušená směs obsahovala inokulum o koncentraci 500 mg/l, (anorganické) biomédium ,a rozkládanou látku – PVA o koncentraci 200 mg/l a příslušný jílový minerál o koncentraci 200 mg/l. Objem reakční směsi je 50 ml, přičemž v případě slepého pokusu bylo dávkováno 45 ml biomédia a 5 ml mikrobiálního inokula, kterým byl aerobní aktivovaný kal z městské ČOV Malenovice. Směs se zkoušeným vzorkem obsahovala 40 ml biomédia, 5 ml PVA, 5 ml inokula a s přesností 0,1 mg~ 10 mg jílového minerálu. Směs se míchá v uzavřené skleněné baňce a kontinuálně se zaznamenává spotřeba O₂ a množství vyprodukovaného CO₂. Rozklad se sleduje po dobu cca 28 dnů. Stanovení biologického rozkladu bylo stanoveno 2 – 3 krát

vedle sebe. Procento biologického rozkladu bylo vypočteno jako poměr substrátové produkce CO₂ a teoretické produkce CO₂. Před započítáním biodegradačních testů byla stanovena sušina zásobního roztoku aktivovaného kalu, dále pH a DOC slepého pokusu a standardu. Po ukončení bylo stanoveno pH, sušina a DOC testovaných suspenzí.

4.5.5 Sledování biologického rozkladu pomocí přístroje MicroOxymax – inokulum adaptovaný aktivovaný kal

Biologická rozložitelnost PVA za přítomnosti adaptovaného aktivovaného kalu (kap.4.2) byla prováděna obdobně, respektive koncentrace PVA a jílových minerálů byla totožná jako v případě neadaptovaného inokula. Zkoušená směs obsahovala MO inokulum o koncentraci 1000 mg/l, PVA o koncentraci 200 mg/l a příslušný jílový minerál o koncentraci 200 mg/l. Adaptovaný aktivovaný kal byl připraven dle postupu uvedeného v kapitole 6.2. Před samotným pokusem byl AAK centrifugován při 3000 ot/min po dobu 10 minut z důvodu odstranění zbytkového PVA. Poté byl suspendován ve 2 l biomédia, spolu s přídavkem PVA. Směs se zkoušeným vzorkem obsahovala 50 ml AAK s přídavkem PVA a~ 10 mg jílového minerálu s přesností 0,1 mg. Směs se míchá v uzavřené skleněné baňce a kontinuálně je přístrojem zaznamenávána spotřeba O₂ a množství vyprodukovaného CO₂. Rozklad byl sledován po dobu cca 28 dnů. Stanovení biologického rozkladu bylo stanoveno 2 – 3 krát vedle sebe. Procento biologického rozkladu bylo vypočteno jako poměr substrátové produkce CO₂ a teoretické produkce CO₂. Před započítáním biodegradačních testů byla stanovena sušina zásobního roztoku aktivovaného kalu, dále pH a DOC slepého pokusu a standardu. Po ukončení bylo stanoveno pH, sušina a DOC testovaných vzorků.

4.5.6 Postup vyhodnocení biodegradačních pokusů:

Stupeň biologického rozkladu testovaných vzorků byl stanoven na základě produkce CO₂ v čase. Procento biologického rozkladu bylo vypočteno jako poměr substrátové produkce CO₂ a teoretické produkce CO₂. Teoretická produkce CO₂ byla vypočtena dle vztahu /3/

$$Th_{CO_2} = \frac{m_{vz.} \times \frac{TOC}{100}}{M_C} \quad /3/$$

Kde:

$m_{vz.}$ navážka vzorku [mg]

TOC množství uhlíku v testovaném vzorku [%]

M_C molární hmotnost uhlíku [$g \cdot mol^{-1}$]

Následně bylo dle vztahu /4/ vypočteno procento biologického rozkladu testovaných vzorků na základě produkce CO_2 v čase:

$$D_{CO_2} = \frac{(n_{CO_2VZ} - n_{CO_2SL})}{Th_{CO_2}} \times 100 \quad /4/$$

Kde:

n_{CO_2VZ} množství vyprodukovaného CO_2 připadající na rozklad vzorku [mol]

n_{CO_2SL} množství vyprodukovaného CO_2 endogenní respirací [mol]

Th_{CO_2} teoretické množství vyprodukovaného CO_2 [mmol]

4.5.7 Sorpční testy

Do kádinky k 100 ml destilované vody bylo přidáno ~200mg PVA s přesností 0,1 mg. Ve druhé kádince bylo smočeno ~10 mg jílového minerálu (adsorbentu) v 45 ml destilované vody. Po smočení bylo k suspenzi jílového minerálu dávkováno 5 ml roztoku PVA a následně mícháno na elektromagnetické míchačce (370 ot/min). Okamžik smísení je roven t_0 . V časových intervalech bylo odebíráno 10 ml suspenze, která byla následně zfiltrována přes filtr promytý vařící destilovanou vodou. Poté byl filtrát analyzován na obsah DOC na přístroji Shimadzu 5000A (Shimadzu Corporation, Japonsko).

4.6 Příprava fólií na bázi PVA/JÍL/KERATINOVÝ HYDROLYZÁT

Počáteční příprava kompozitních fólií byla navržena na základě studie Sapalidise a kol. [13]. Pro přípravu fólií byl použit PVA se stupněm hydrolyzy 88 % - Sloviol 88-08. Byla připravena série kompozitních fólií s obsahem jílových minerálů – 2 %, keratinového hydrolyzátu – 8 % a glycerolu – 12 %. Glycerol se přidává jako změkčovadlo a tepelný stabilizátor. Schematické znázornění postupu výroby je uvedeno na Obr. 16. Pracovní objem pro přípravu fólií činil 40 ml. Fólie byly míchány a zahřívány na vodní lázni při teplotě 80 °C. Míchací aparatura je uvedena na Obr. 15.



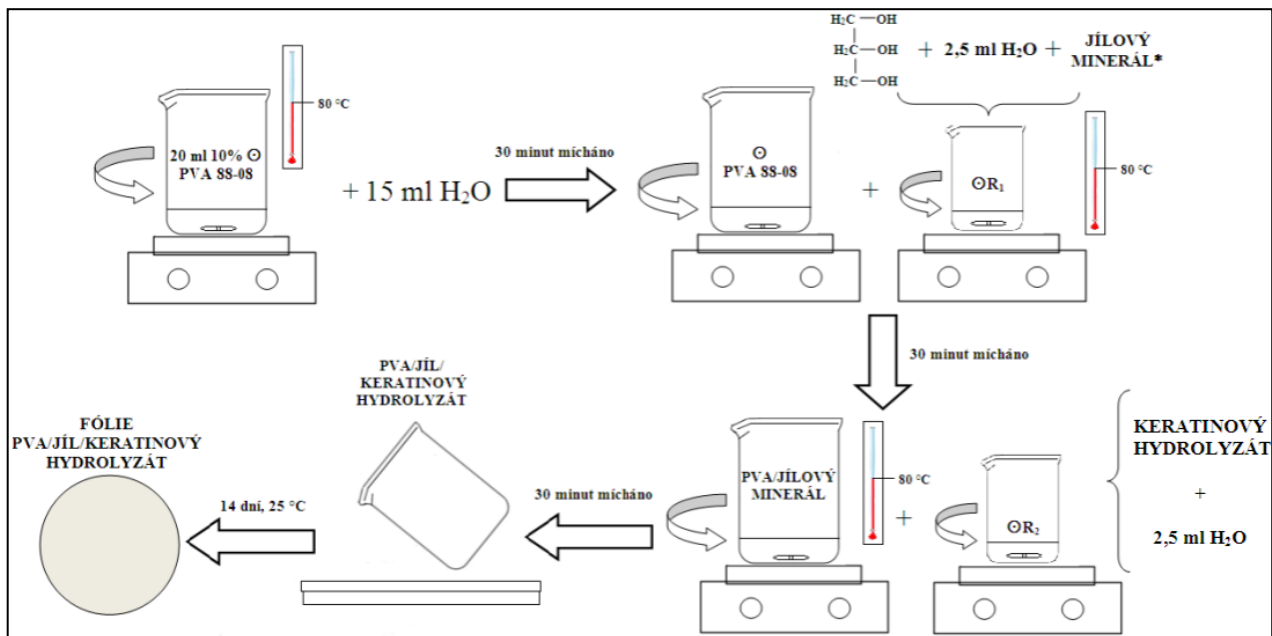
Obr. 15: Míchání směsi na vodní lázni při teplotě 80 °C

Postup přípravy byl následující:

Postup přípravy fólii je schématicky znázorněn na Obr. 16. 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 (R_1). 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 (R_2). 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.

Schéma přípravy fólií:



*Roztok R₁ vystaven působení ultrazvuku po dobu 30 minut.

Obr. 16: Schéma přípravy kompozitních fólií.

4.6.1 FTIR spektroskopie

Spektra v infračervené oblasti byla měřena na spektrofotometru Nicolet iS10. Principem je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, kdy dochází ke změnám rotačně – vibračních stavů molekuly v závislosti na změnách dipólmomentu molekuly. Pro vyhodnocení bylo nutné změřit i spektra jednotlivých složek fólií. Byla zvolena technika lisování tablet. Pro přípravu tablet bylo naváženo ~ 180 mg s přesností 0,1 mg vysušeného KBr. Navážka KBr byla následně smíchána s ~ 1 mg s přesností 0,1 mg vzorku. Po smíchání byly složky rozetřeny v achátové misce, až do doby dokud nedošlo k důkladné homogenizaci látek. Tablety byly poté lisovány pod vysokým tlakem. Samotné měření probíhalo oproti čisté tabletě z KBr.

4.6.2 Stanovení rozpustnosti nanokompozitních fólií

Stanovení rozpustnosti probíhalo v Erlenmayerových baňkách o objemu 200 ml, kdy do baňek bylo dávkováno 200 ml destilované vody. Poté byly do baňky přidány zkušební tělíčka o rozměru 2 x 2 cm o hmotnosti ~ 40 mg s přesností 0,1 mg. Rozpustnost byla stanovena na základě DOC, kdy odběr vzorků suspenze probíhal v časových intervalech 2 minu-

ty až do úplného rozpuštění fólie. Následně byla suspenze zfiltrována přes filtr promytý vařící destilovanou vodou a analyzována na obsah DOC.

4.6.3 Stanovení nasákavosti nanokompozitních fólií

Stanovení nasákavosti fólií probíhalo v exsikátoru s relativní vlhkostí vzduchu 33 ± 1 %, které bylo docíleno nasyceným roztokem chloridu vápenatého. Před zahájením pokusu byly fólie ponechány po dobu 24 hodin v exsikátoru, tak aby došlo k jejich důkladnému vysušení. Zkušební tělíska o rozměru 2 x 2 cm byly zváženy na analytických vahách s přesností 0,1 mg a na Petriho miskách uloženy do exsikátoru. Fólie byly v časových intervalech 24 hodin váženy až do ustálení rovnováhy.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 VÝSLEDKOVÁ A DISKUZNÍ ČÁST

V následujících podkapitolách jsou uvedeny a diskutovány výsledky prováděných experimentů, která jsou vyhodnocována dle jednotlivých tematických částí. V první části uvádím vyhodnocení biodegradčních experimentů. Experimenty byly prováděny na respirometru Micro-Oxymax. Bylo provedeno 6 experimentů, kdy doba trvání jednotlivých experimentů byla cca 28 dní. Za standard byl v této práci označován PVA bez přítomnosti jílových minerálů. V další části jsou uvedeny výsledky sorpčních experimentů, kdy byly prováděny krátkodobé sorpční experimenty a jeden dlouhodobý experiment. V rámci této práce byly také připraveny kompozitní směsné fólie s obsahem PVA 88-08, glycerolu, keratinového hydrolyzátu a příslušného jílového minerálu. Pro přípravu fólií byla navržena technika lití do formy. V poslední části této kapitoly je popsán postup výroby kompozitních fólií a jejich stručná charakterizace, kdy byla stanovena nasákavost a rozpustnost fólií. Na závěr byla změřena infračervená spektra na spektrofotometru Nicoletti S10. Jednotlivé výsledky jsou vyjádřeny formou tabulek a obrázků.

5.1 Sledování biologického rozkladu pomocí respirometru Micro-Oxymax

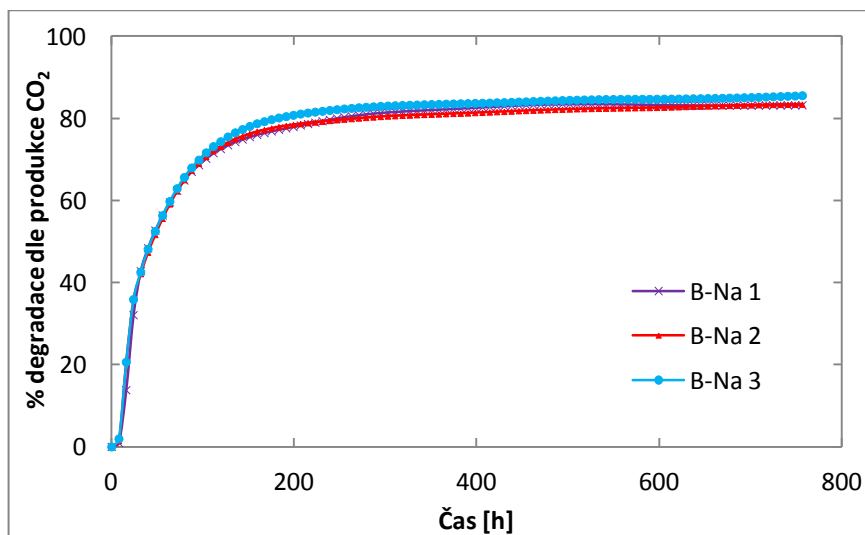
Sledování biologického rozkladu PVA za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů ve vodném aerobním prostředí probíhalo na respirometru Micro-Oxymax. Respirometr Micro-Oxymax je přístroj, který kontinuálně zaznamenává spotřebu kyslíku a produkci oxidu uhličitého. Sledování biologického rozkladu probíhá na základě změn složení plyné fáze, kde dochází ke změnám obsahu O_2 a CO_2 , ke kterým dochází v důsledku probíhajících mikrobiálních procesů v uzavřeném respirometru. V uzavřeném respirometru je vzduch z jednotlivých reakčních baněk čerpán do detektorů a odtud vrácen zpět do reakčních baněk. Pro detekci množství vyprodukovaného CO_2 slouží detektor pracující na principu infračervené spektroskopie. Detektor pro sledování spotřeby O_2 je založen na principu paramagnetické rezonance. Přítomný kyslík a oxid uhličitý je periodicky měřen v časových intervalech a koncentrační změny jsou přepočítávány a vyjádřeny jako spotřeba kyslíku a produkce oxidu uhličitého. [49]

Pomocí respirometru Micro-Oxymax byl sledován biologický rozklad PVA se stupněm hydrolyzy 72 % a 88 %, kdy koncentrace v reakční baňce byla ~200 mg/l. Biologický rozklad byl sledován za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů, které byly dávkovány

přímo do reakčních baněk - navážka byla ~10 mg s přesností 0,1 mg, což odpovídá koncentraci 200 mg/l. Jako inokulum byl použit neadaptovaný a laboratorně adaptovaný aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod, kdy koncentrace v samotném pokuse byla v případě neadaptovaného kalu 500 mg/l, v testu s laboratorně adaptovaným kalem byla koncentrace 1000 mg/l. Experiment probíhal po dobu 28 dní. Stanovení probíhalo 2-3 x vedle sebe. Před zahájením experimentu byla stanovena hodnota DOC a pH standardu a slepého pokusu.

5.1.1 Vliv jílových minerálů na respiraci mikrobiálního inokula

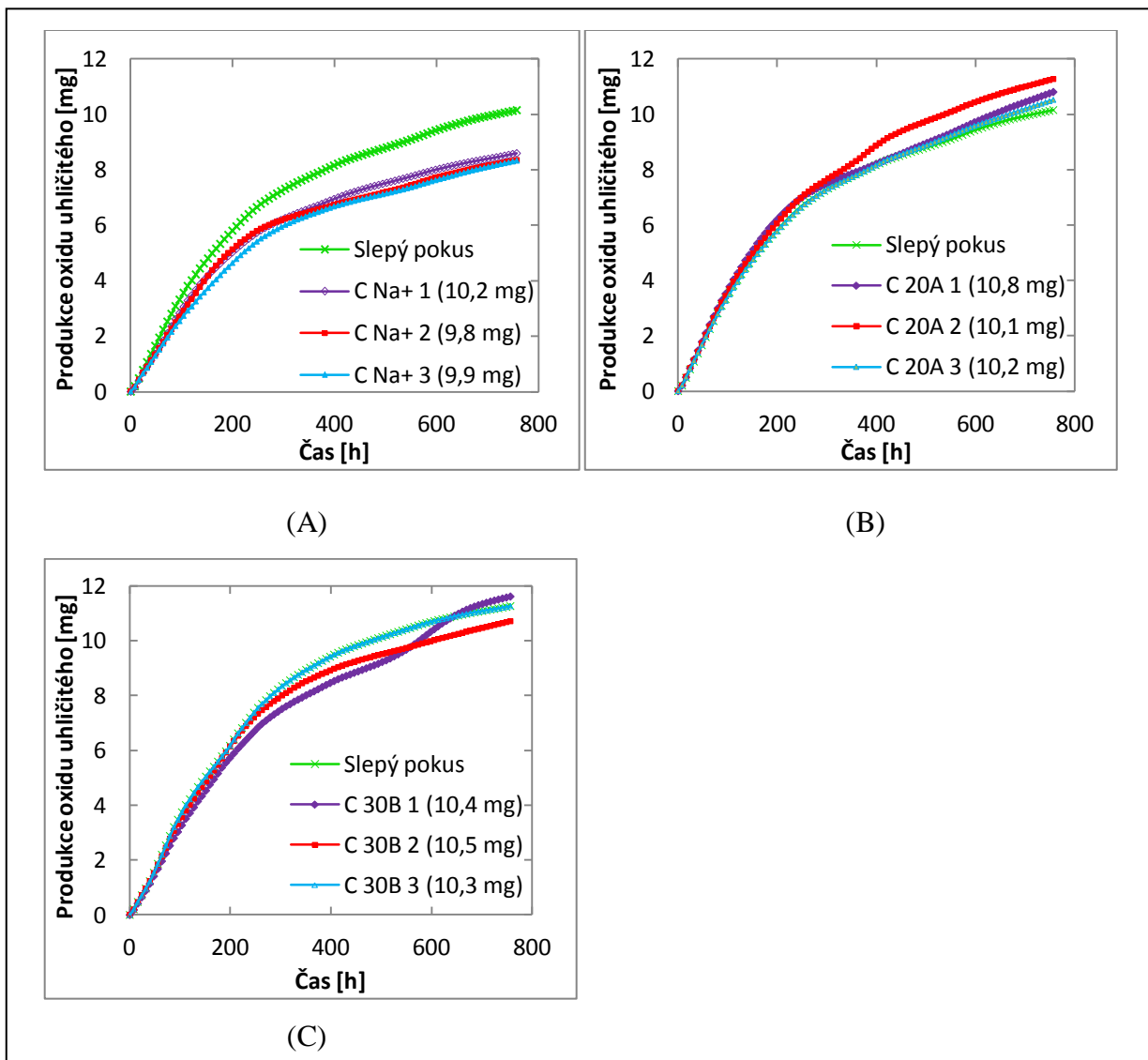
V tomto pokuse byl sledován vliv jílových minerálů na respiraci mikrobiálního inokula. Jako mikrobiální inokulum byl použit aktivovaný kal z čistírny odpadních vod v Malenovicích. Koncentrace jílových minerálů činila 200 mg/l. Koncentrace mikrobiálního inokula v samotném pokuse byla 500 mg/l. Jako srovnávací látka byl použit benzoan sodný o koncentraci 200 mg/l. Experiment probíhal po dobu 31 dní. Před zahájením experimentu bylo stanoveno pH slepého pokusu a standardu, taktéž byla stanovena hodnota DOC. Po ukončení experimentu bylo u jednotlivých reakčních suspenzí stanoveno taktéž pH, hodnota DOC a také sušina jednotlivých suspenzí. V průběhu experimentu nedocházelo k významným změnám pH, kdy se hodnota pohybovala kolem $7,0 \pm 0,5$.



Obr. 17: Grafické znázornění průběhu produkce CO₂ za přítomnosti standardu B-Na.

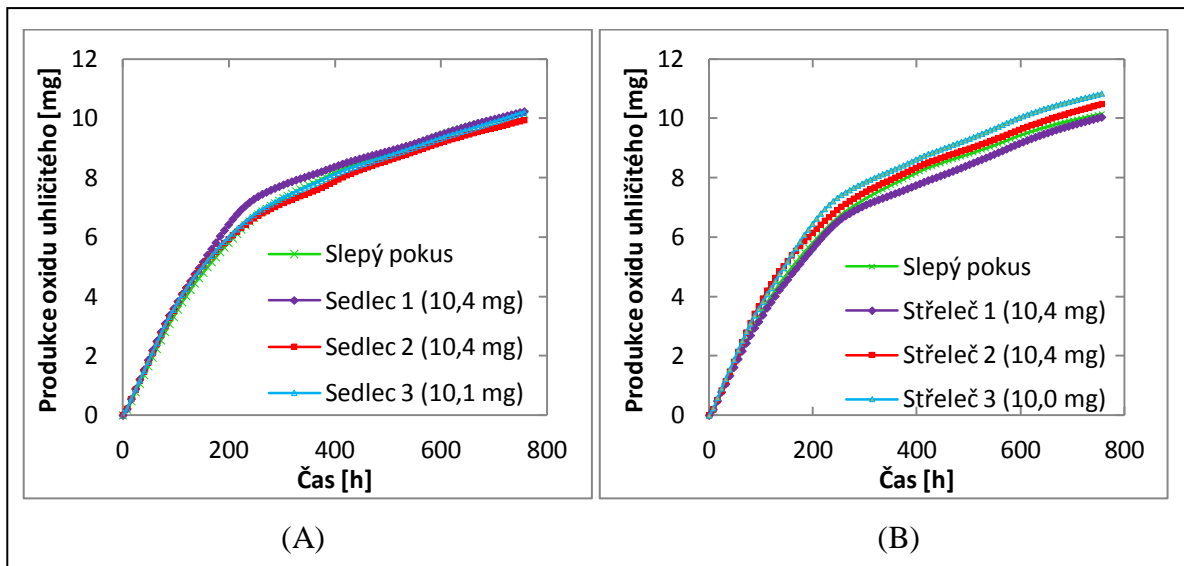
Na Obr. 17 je možné vidět průběh biologického rozkladu benzoanu sodného. Benzoan sodný je dobře biologicky rozložitelná látka a v tomto pokuse sloužila jako srovnávací látka, kdy během doby inkubace bylo rozloženo $(84,1 \pm 1,3)$ %. Poměrně vysokou konečnou

hodnotou biologického rozkladu bylo prokázáno dostatečné mikrobiální oživení aktivovaného kalu.

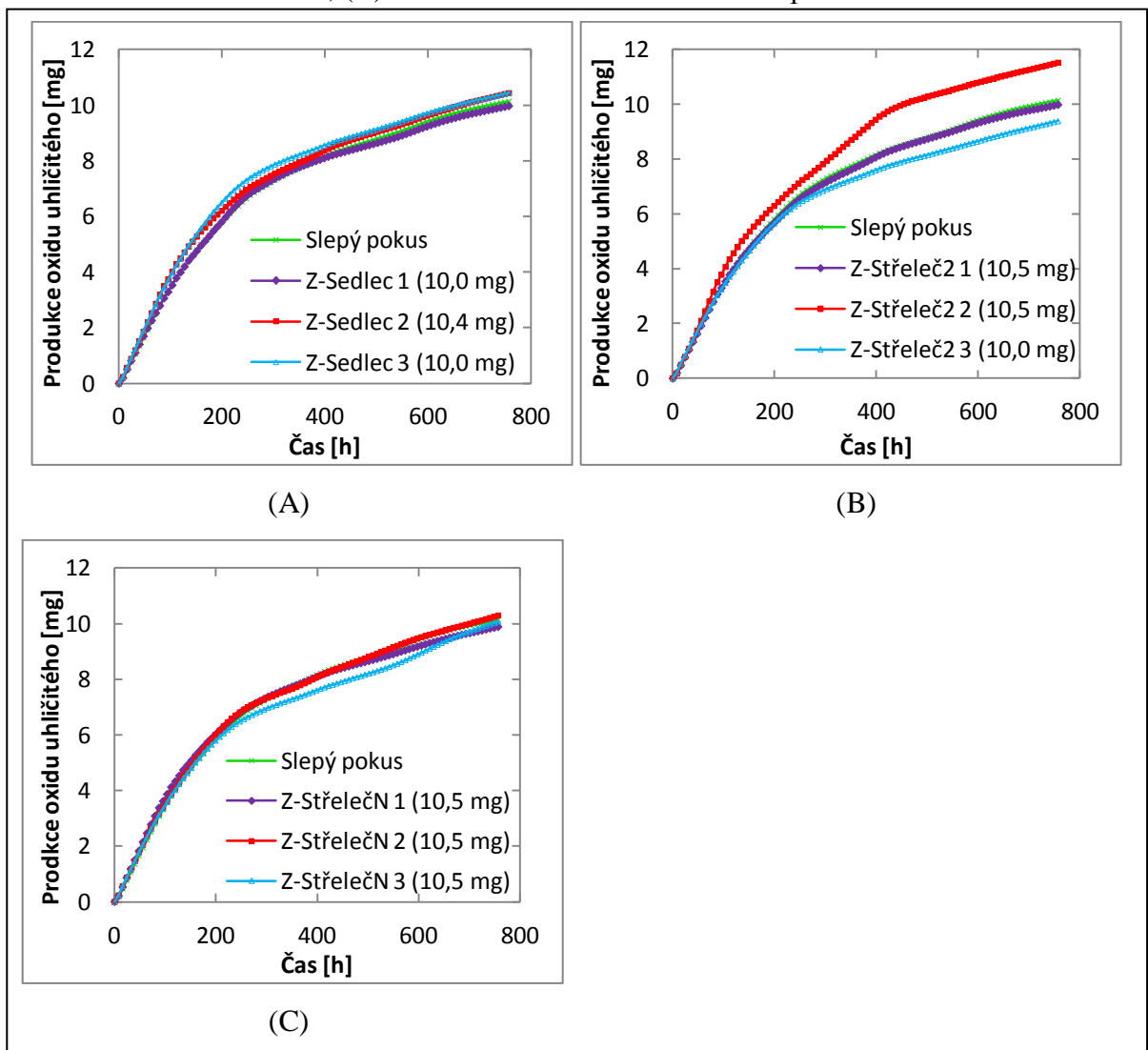


Obr. 18: Respirace mikroorganismů aktivovaného kalu za přítomnosti: (A) – MMT Cloisite Na⁺, (B) - OMMT Cloisite 20A, (C) – OMMT Cloisite 30B hodnocená dle produkce CO₂.

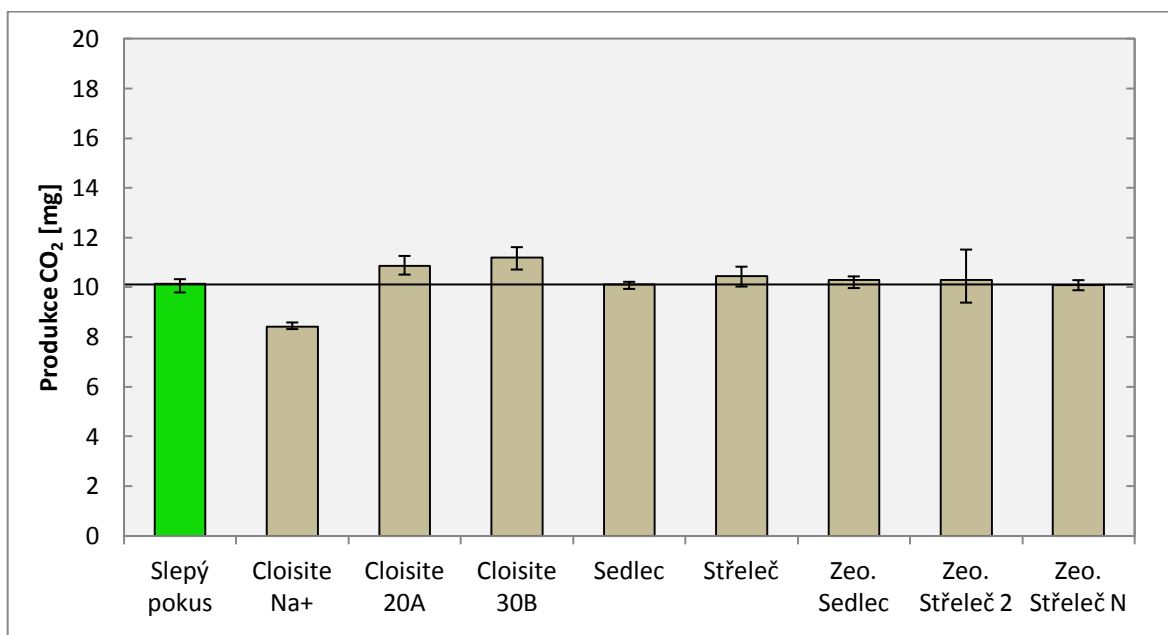
Na Obr. 18 (B), kde je znázorněna respirace aktivovaného kalu za přítomnosti OMMT – Cloisite 20A je možné vidět, že průběh produkce CO₂ u stanovení č. 2 dosáhl vyšších hodnot, než ostatní stanovení. Lze se domnívat, že k tomu došlo z důvodu nehomogenního rozptýlení organického modifikátoru v jílovém minerálu Cloisite 20A.



Obr. 19: Respirace mikroorganismů aktivovaného kalu za přítomnosti: (A) – kaolínu Sedlece, (B) – kaolínu Střelče hodnocená dle produkce CO₂.



Obr. 20: Respirace mikroorganismů aktivovaného kalu za přítomnosti: (A) – zeolitu Sedlece, (B) – zeolitu Střelče 2, (C) - zeolitu Střelče N hodnocená dle produkce CO₂.



Obr. 21: Respirace inokula za přítomnosti jílových minerálů.

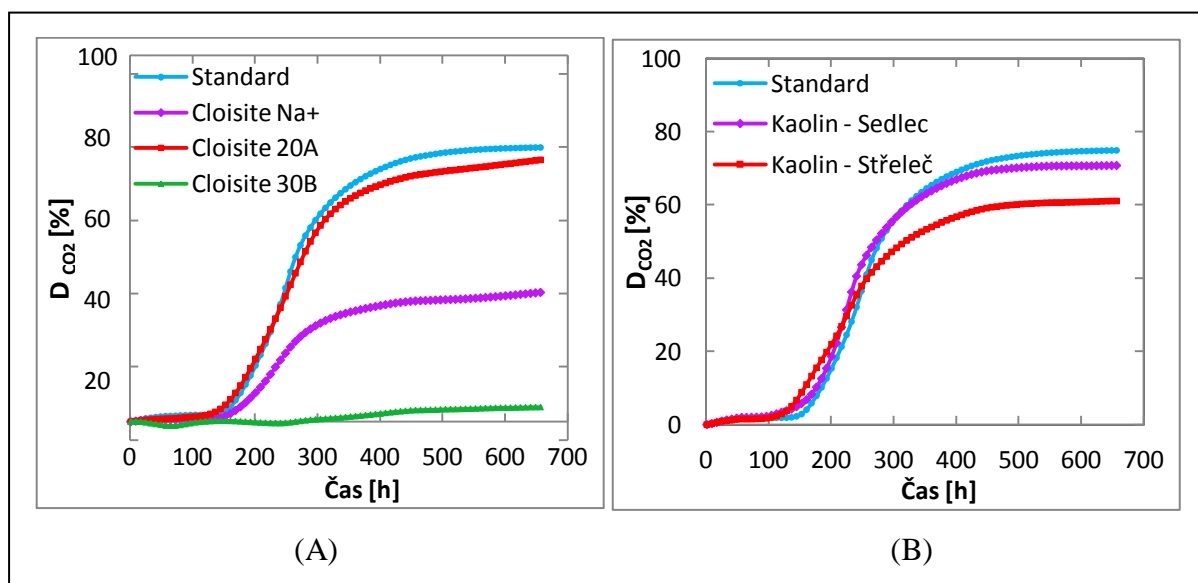
Na Obr. 21 je možné vidět, že přítomnost jílových minerálů neměla negativní vliv na respiraci inokula. Dosažené výsledky jsou v souladu se studií [50], kdy nebyla prokázána akutní ani chronická toxicita silikátových nanočástic, vůči životaschopnosti mikroorganismů aktivovaného kalu, avšak při zvýšené koncentraci těchto nanočástic (> 50 mg/l), může docházet k inhibici biologického odstranění dusíku na ČOV a to z důvodu snížené činnosti denitrifikačních enzymů, kdy studie uvádí, že byl zaznamenán pokles účinnosti z ~80 % na ~52 %. Hodnota vyprodukovaného množství oxidu uhličitého během 32 dní inkubace, i přesto, že se jedná v případě zeolitů o nanočástice [45], dosáhla u většiny vzorků ~10 mg CO₂. Výjimkou jsou jílové minerály ze skupiny MMT, respektive organicky modifikovaných montmorillonitů (OMMT), tedy jílové minerály Cloisite Na⁺, Cloisite 20A a Cloisite 30B. Cloisite Na⁺ měl negativní vliv na respiraci, kdy došlo k poklesu respirace o téměř 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. [51] Kromě Cloisite Na⁺ nemají testované jílové minerály negativní vliv na respiraci mikroorganismů aktivovaného kalu, i přesto, že Cloisite 20A a Cloisite 30B mají dle dostupné literatury biocidní účinky. Právě 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 30B obsahují organický modifikátor, který obsahuje poměrně dlouhé uhlovodíkové řetězce (C₁₈-C₁₄), mohl by být nárůst

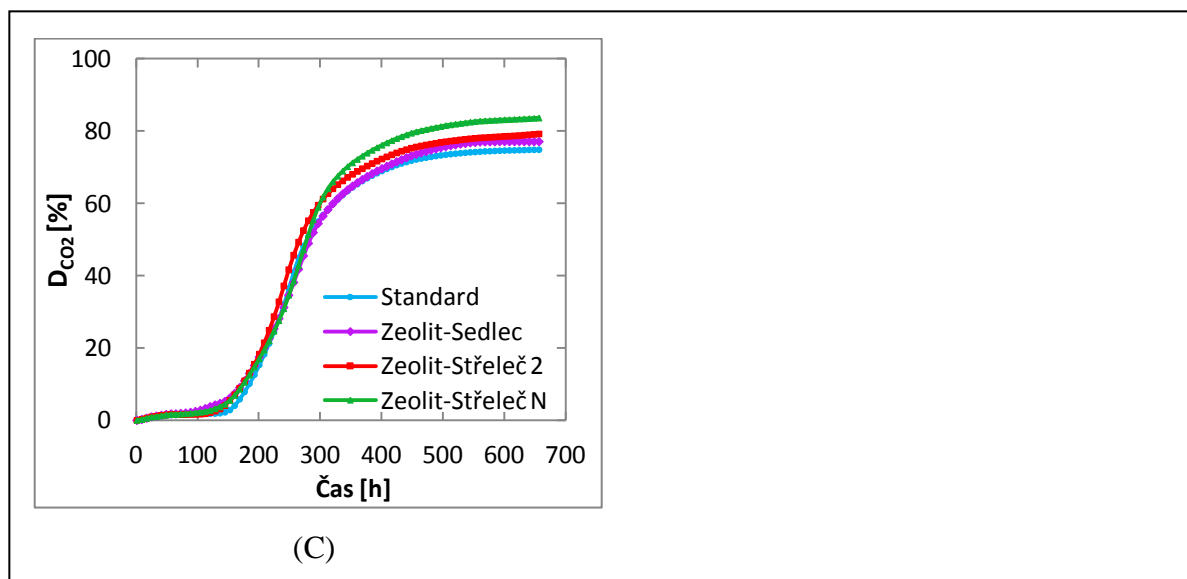
respirace způsoben biodegradací těchto modifikátorů. Výsledky respirace mikroorganismů AK za přítomnosti jílových minerálů Cloisite Na⁺, Cloisite 20A a Cloisite 30B jsou poměrně překvapivé, vzhledem k tomu, že se neprojevily mikrobicidní účinky u OMMT – Cloisite 20A a Cloisite 30B, tak jak ve svých studiích uvádějí Hong a Liu [24, 43]. Naopak přírodní MMT – Cloisite Na⁺, který je používán velmi často jako nanoplnivo, se jeví jako nevhodný.

Po prostudování vlivu jílových minerálů na respiraci mikroorganismů aktivovaného kalu bylo zahájeno studium biologického rozkladu PVA 88-08 a PVA 72-10 za přítomnosti jílových minerálů, přičemž jako inokulum byl použit neadaptovaný a laboratorně adaptovaný AK. Vzorčky PVA se vzájemně liší stupněm hydrolyzy a molekulovou hmotností, kdy PVA 88-08 obsahuje 12 % zbylých acetátových skupin a PVA 72-10 28 % zbylých acetátových skupin.

5.1.2 Biologický rozklad PVA 88-08 v přítomnosti neadaptovaného AK

V průběhu experimentu byl sledován biologický rozklad PVA se stupněm hydrolyzy 88 %. Rozklad standardu probíhal dle předpokladů plynoucích z literární rešerše. Po 28 dnech inkubace došlo k rozkladu 75 % PVA, kdy doba trvání lagové fáze byla 176 hodin. Na následujících obrázcích 22 A-C je již uveden průběh biologického rozkladu za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů.

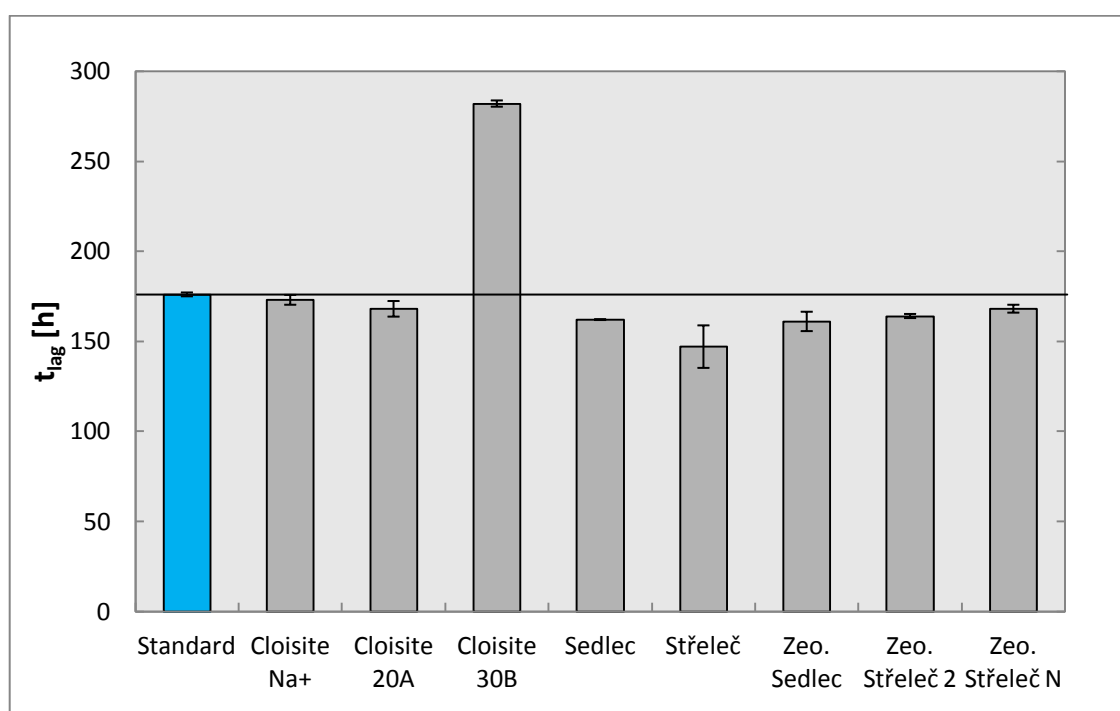




Obr. 22: Průběh biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti (A): MMT-Cloisite Na⁺ a OMMT-Cloisite 20A a Cloisite 30B, (B): Kaolínu Sedlece a Střelče, (C): Zeolitu Sedlece, zeolitu Střelče 2 a zeolitu Střelče N – inokulum neadaptovaný AK.

Na Obr. 22 A je znázorněn průběh biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti přírodního MMT – Cloisite Na⁺ a organicky modifikovaného MMT (OMMT) – Cloisite 20A a Cloisite 30B. Standard dosáhl 75% stupně rozkladu, obdobného stupně rozkladu PVA bylo dosaženo i za přítomnosti jílu Cloisite 20A, kdy stupeň rozkladu PVA dosáhl 71 %. U Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B byly zaznamenány výrazně nižší hodnoty. Rozklad PVA 88-08 za přítomnosti přírodního MMT Cloisite Na⁺ dosáhl o 40 % nižšího stupně rozkladu v porovnání se standardem. Nejnižších hodnot rozkladu PVA 88-08 bylo dosaženo v přítomnosti jílového minerálu Cloisite 30B, kdy byly rozloženy jen 4 % PVA. Otázkou je, zda-li pokles biologického rozkladu PVA za přítomnosti Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B byl zapříčiněn biocidními účinky Cloisite 30B nebo sorpcí PVA na tyto jílové minerály. Tyto skutečnosti byly ověřeny sorpčními testy (viz kapitola 5.2). Z nichž vyplývá, že u OMMT Cloisite 30B je nízká úroveň rozkladu zapříčiněna biocidními účinky organického modifikátoru, neboť sorpce nebyla prokázána. Naopak u přírodního MMT Cloisite Na⁺ byla prokázána sorpce v rozsahu 40 %. Procento nasorbovaného PVA (viz Obr. 36 B) odpovídá procentu poklesu biologického rozkladu PVA, kdy došlo k rozkladu 35 % PVA. V přítomnosti Kaolínu Sedlece bylo rozloženo 71 % PVA. Zatímco za přítomnosti Střelče došlo k 10% poklesu, tedy k rozkladu 61 % PVA. Vzhledem k tomu, že kaolín Střeleč byl odpadní, tak mohl být pokles rozkladu PVA způsoben přítomností nečistot nebo jiných inhibičních látek. Grafické znázornění průběhu biologického rozkladu PVA 88-08 je možné vidět na Obr. 22 B. Na Obr. 22 C je možné vidět průběh biologického rozkladu PVA

88-08 za přítomnosti zeolitů. Rozklad byl sledován za přítomnosti 3 různých druhů zeolitů, pro jejichž přípravu byly použity již zmíněné kaolíny. Pro výrobu Sedleckého zeolitu byl jako výchozí surovina použit Kaolín Sedlec 1A. Pro výrobu zeolitu Střeleč 2 a zeolitu Střeleč N byl výchozí surovinou kaolinitický jíl - Kaolín Střeleč (odpadní). Jak je vidět, rozklad PVA 88-08 za přítomnosti zeolitů dosáhl obdobného, respektive vyššího stupně rozkladu, než samotný standard - PVA 88-08 bez přítomnosti jílových minerálů. Obdobného stupně rozkladu jako u standardu bylo dosaženo i u PVA za přítomnosti zeolitu Sedlece 1A a zeolitu Střelče 2, kdy stupeň rozkladu dosáhl 77 %, respektive 79 %. Nejvyššího stupně rozkladu PVA 88-08 bylo dosaženo za přítomnosti zeolitu Střeleč N, kdy po 28 dnech inkubace bylo rozloženo 84 % PVA.

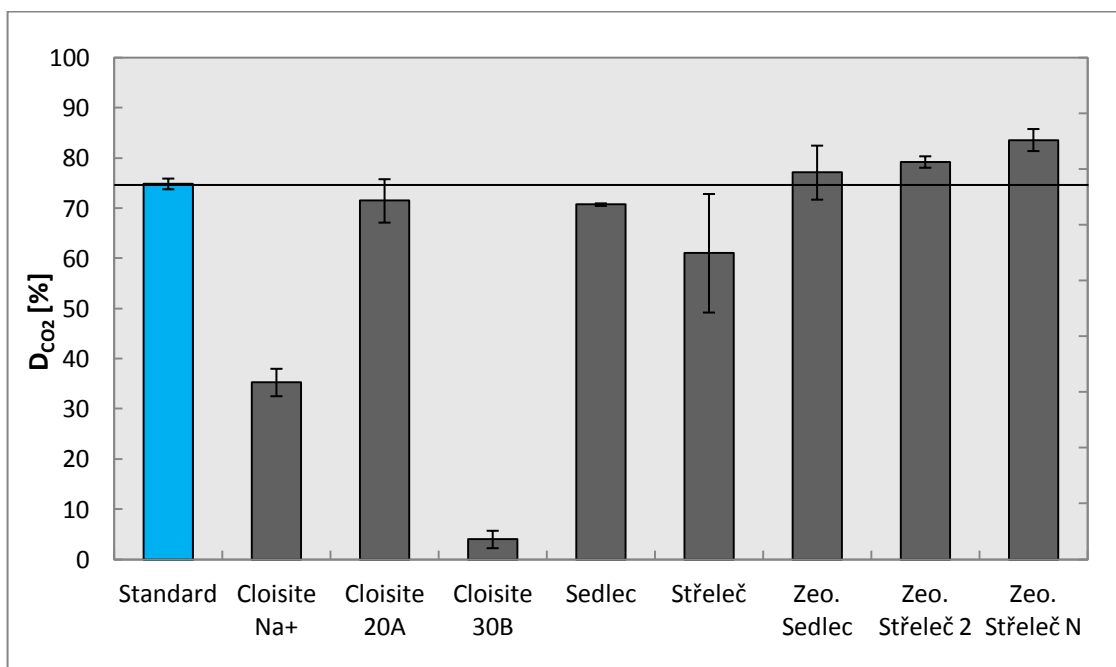


Obr. 23: Vliv jílových minerálů na lagovou fázi rozkladu PVA 88-08.

Na Obr. 23 je vyjádřena doba lagové fáze v hodinách zaznamenaná při rozkladu PVA 88-08. Jak je vidět lagová fáze u většiny vzorků byla v rozmezí 160 až 180 hodin. Lagová fáze u PVA bez přítomnosti jílových minerálů byla 176 hodin. Jak je vidět, tak u ostatních vzorků s výjimkou Cloisite 30B byla doba lagové fáze kratší. Dlouhá doba lagové fáze – 282 hodin, při rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti Cloisite 30B, by mohla být způsobena biocidními účinky tohoto jílového minerálu, kdy byla potřeba delší doba adaptace, vzhledem k vysoké citlivosti PVA degradujících mikroorganismů na přítomnost biocidních látek. Z Obr. 23 vyplývá, že při rozkladu PVA 88-08 neadaptovaným inkulem byl pozor-

ván mírně pozitivní vliv jílových minerálů, kdy došlo ke zkrácení lagové fáze. Z výsledků vyplývá, že při biologickém rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti zeolitů nejen, že dochází k zvýšení procenta biologicky odbouraného PVA, ale dochází také ke zkrácení doby lagové fáze při rozkladu.

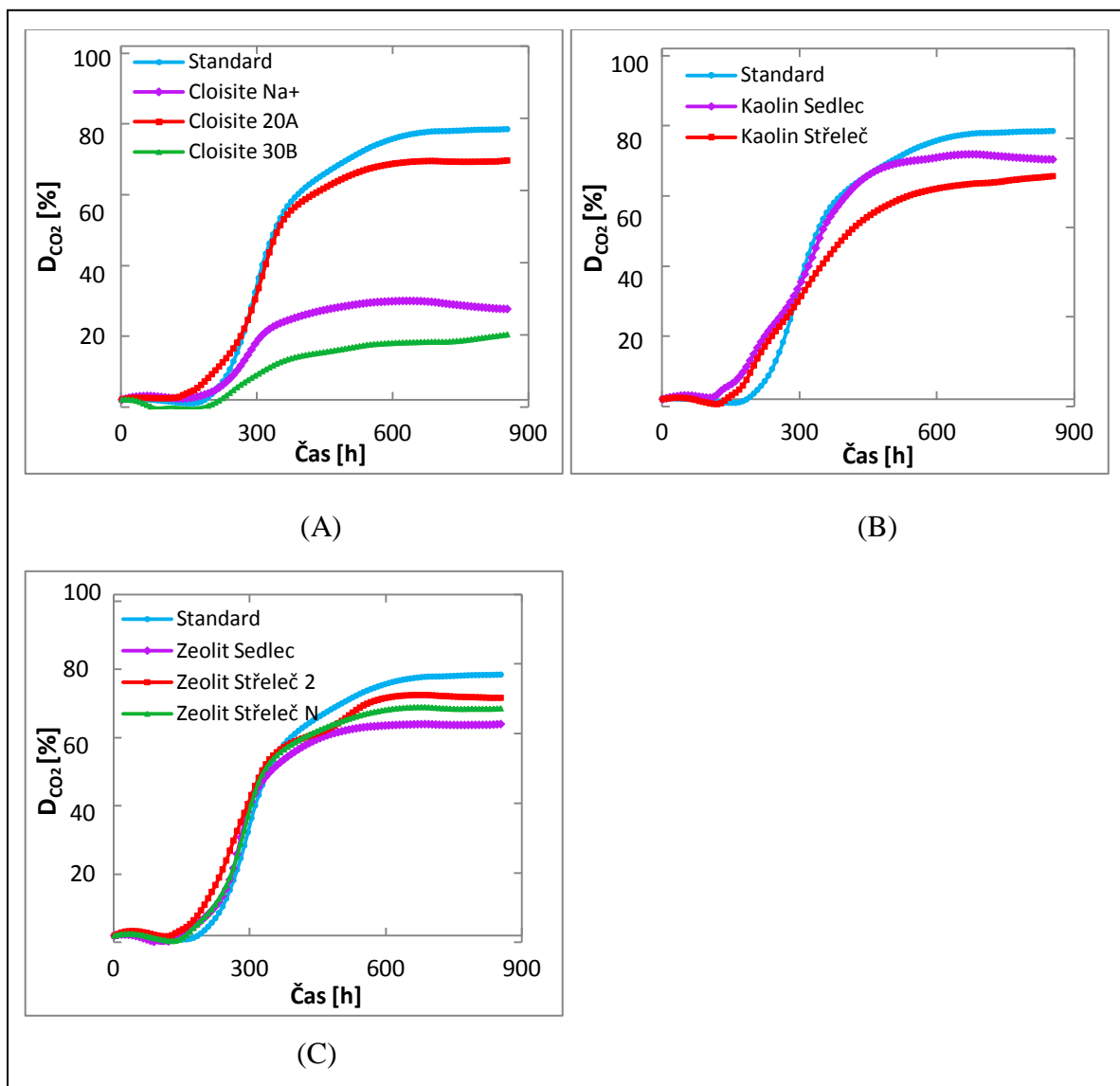
Data jsou sumarizována na Obr. 24. Z obrázku vyplývá, že přítomnost zeolitů má pozitivní vliv na rozklad PVA 88-08 v neadaptovaném prostředí, kdy došlo k nárůstu procenta biologického rozkladu, v porovnání se standardem. Jak je vidět, tak výsledná úroveň rozkladu PVA za přítomnosti kaolínu Střeleč je zatížena relativně velkou experimentální chybou, kdy se hodnoty rozkladu u jednotlivých stanovení pohybují v rozsahu 50 – 70 %.



Obr. 24: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů – neadaptované inkulum.

5.1.3 Biologický rozklad PVA 72-10 v přítomnosti neadaptovaného AK

V tomto případě byl studován rozklad PVA 72 – 10, tedy o nižším stupni hydrolyzy, to znamená vyšším obsahu acetátových skupin, vyšší viskozitě a také molekulové hmotnosti. V průběhu experimentu, který probíhal po dobu 36 dní, došlo k rozkladu 76 % standardu, kdy doba lagové fáze byla 237 hodin. Na následujících obrázcích 25 A-C je již uveden průběh biologického rozkladu za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů.



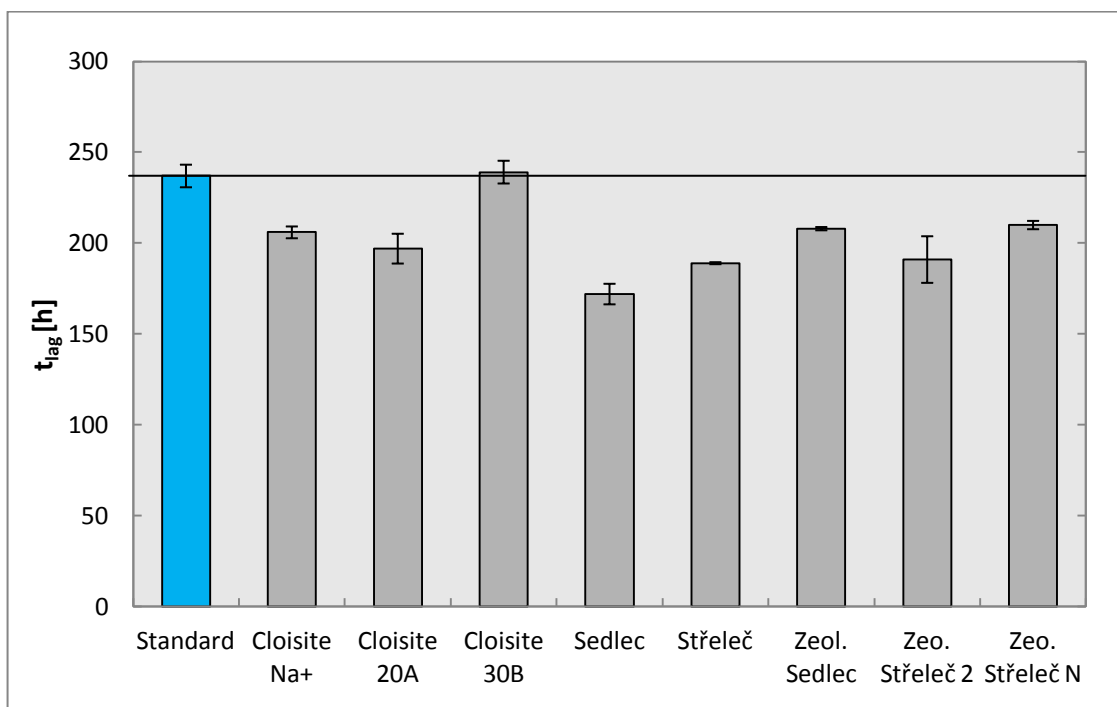
Obr. 25: Průběh biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti (A): MMT-Cloisite Na⁺ a OMMT-Cloisite 20A a Cloisite 30B, (B): Kaolínu Sedlece a Střelče, (C): Zeolitu Sedlece, zeolitu Střelče 2 a zeolitu Střelče N – inokulum neadaptovaný AK.

Na Obr. 25 A je možné vidět průběh biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti přírodního MMT – Cloisite Na⁺ a také OMMT – Cloisite 20A a Cloisite 30B. Z testovaných vzorků byl nejvyšší stupeň rozkladu PVA 72-10 zaznamenán za přítomnosti

nanojílů Cloisite 20A, kdy bylo rozloženo 68 % PVA. U ostatních dvou vzorků byl rozklad podstatně nižší. Za přítomnosti Cloisite Na⁺ bylo rozloženo o 50 % než u standardu. Nejnižší stupeň rozkladu PVA byl zaznamenán u nanojílů Cloisite 30B, kdy došlo k rozkladu 18 % PVA, nízká úroveň rozkladu byla zapříčiněna biocidními účinky organického modifikátoru, neboť sorpce nebyla prokázána. Naopak u přírodního MMT Cloisite Na⁺ byla prokázána sorpce v rozsahu 44 %. Procento nasorbovaného PVA (viz Obr. 36 A) odpovídá přibližně procentu poklesu biologického rozkladu PVA, kdy došlo k rozkladu 26 % PVA. Na základě těchto výsledků lze tvrdit, že silně negativní vliv na biologický rozklad PVA 72-10 byl prokázán za přítomnosti přírodního MMT - Cloisite Na⁺ a OMMT - Cloisite 30B.

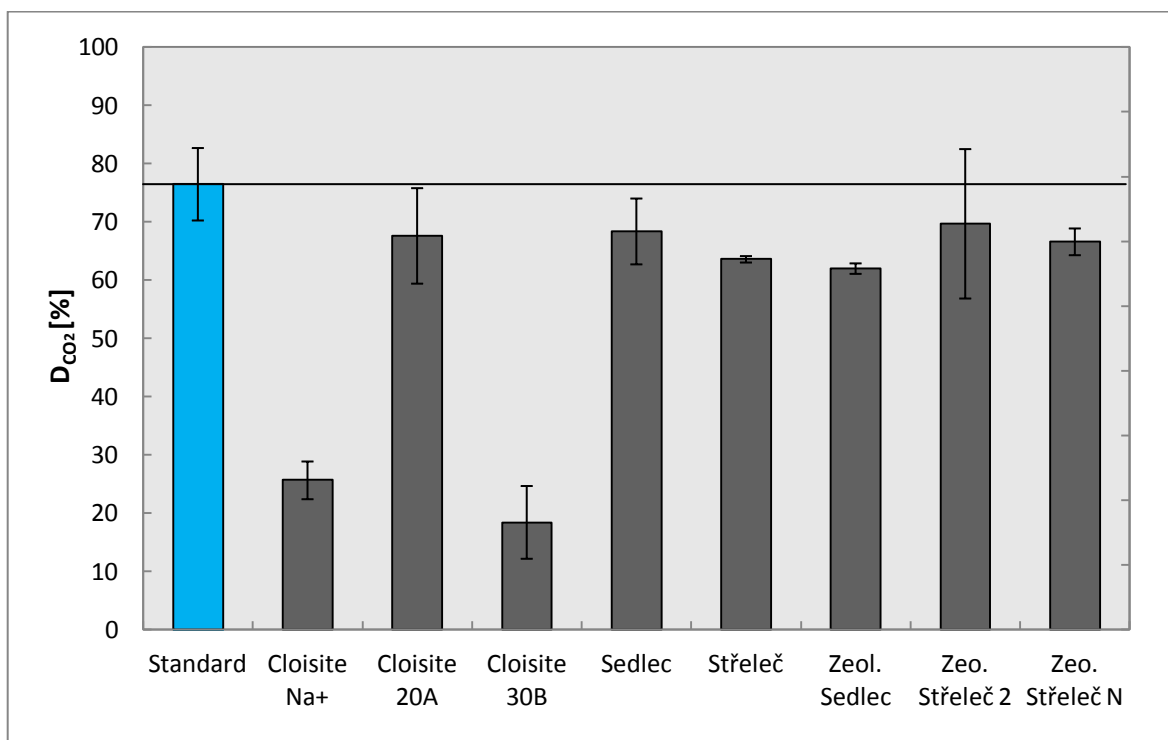
Konečná hodnota rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti kaolínu Sedlece dosáhla 68 %. Za přítomnosti odpadního kaolínu Střelče bylo rozloženo 64 % PVA 72-10, což odpovídá téměř 11% poklesu schopnosti biologického rozkladu v přítomnosti kaolínu Sedlece, při rozkladu za přítomnosti kaolínu Střelče byl pokles 17% oproti hodnotám zaznamenaným u standardu.

Na Obr. 25 C je možné vidět průběh biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti zeolitů. Rozklad byl sledován za přítomnosti 3 různých druhů zeolitů. Byl pozorován mírný pokles schopnosti biologického rozkladu PVA 72-10. Konečná hodnota rozkladu standardu dosáhla 76 %. Po 36 dnech inkubace bylo rozloženo 70 % PVA 72-10 v přítomnosti zeolitu Střelče 2. 67 % PVA 72-10 bylo rozloženo za přítomnosti zeolitu Střelče N. Nejnižší stupeň rozkladu PVA byl zaznamenán v přítomnosti zeolitu Sedlece, kdy hodnota rozkladu dosáhla 62 %. Pokles schopnosti biologického rozkladu PVA v přítomnosti zeolitu Sedlec odpovídá téměř 20 % oproti standardu. V přítomnosti zeolitu Střelče 2 byl pokles 9 % a v přítomnosti zeolitu Střelče N 13 %.



Obr. 26: Vliv jílových minerálů na lagovou fázi rozkladu PVA 72-10.

Na Obr. 26 je uvedena doba lagové fáze při rozkladu PVA 72-10. Lagová fáze u standardu dosáhla 237 hodin. U ostatních vzorků s výjimkou nanojílu Cloisite 30B byla zaznamenána kratší doba lagové fáze. U většiny vzorků došlo k adaptaci na prostředí a zahájení biologického rozkladu po 190-210 hodinách. Jak je vidět z Obr. 26, tak při rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů došlo opět ke zkrácení lagové fáze. Nejrychleji došlo k zahájení rozkladu za přítomnosti kaolínů, zejména v případě Sedleckého kaolínu. K zahájení biologického rozkladu došlo o 65 hodin dříve v porovnání s PVA bez přítomnosti jílových minerálů, což odpovídá zkrácení doby lagové fáze o 27 %.

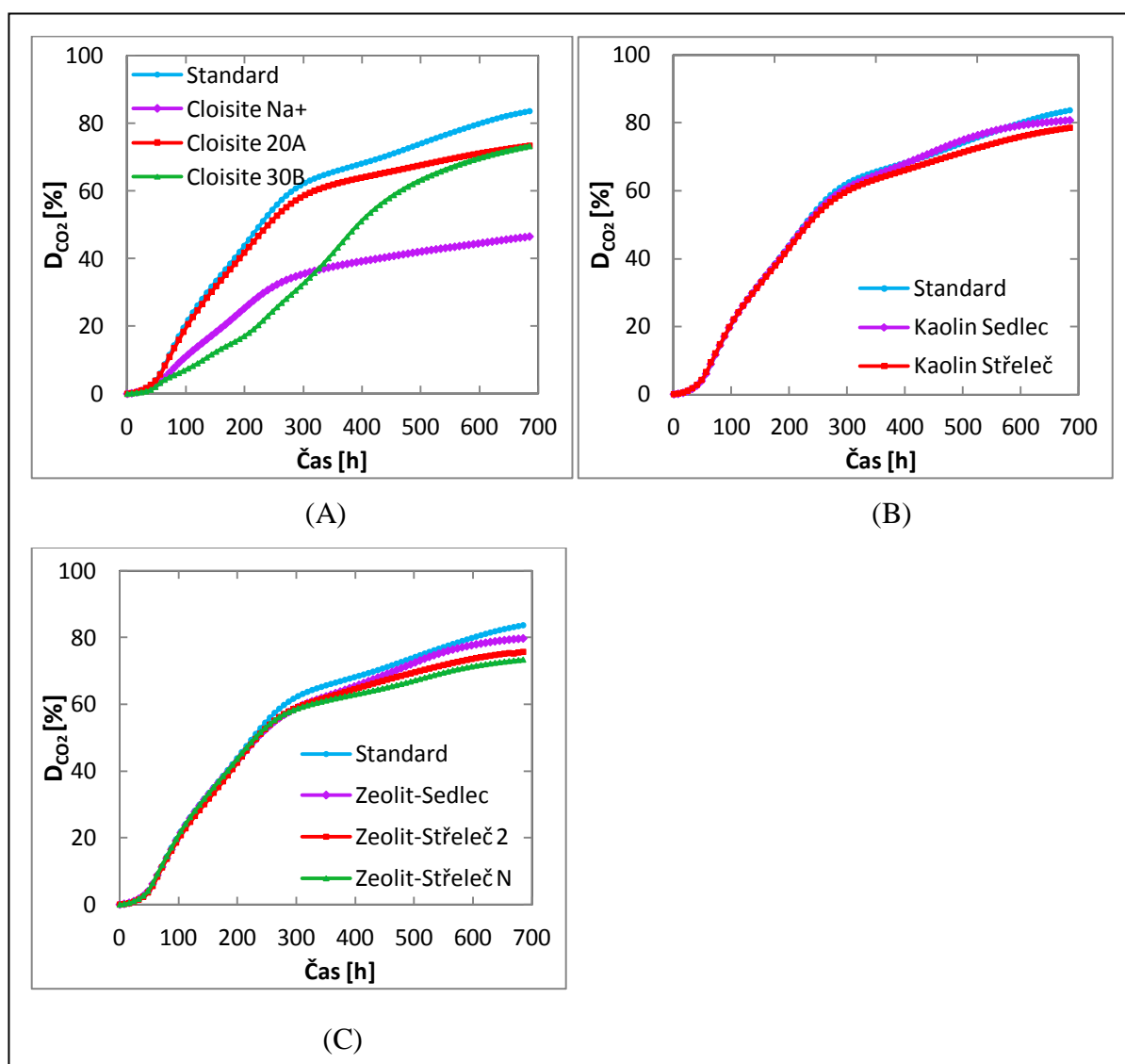


Obr. 27: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů – neadaptované inkulum.

Na Obr. 27 jsou shrnuty výsledky biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti studovaných jílových minerálů. Jak je vidět, tak přítomnost jílových minerálů měla negativní vliv na rozklad a to zejména z již popsaných důvodů za přítomnosti MMT Cloisite Na⁺ a OMMT Cloisite 30B. Nutno zmínit, že výsledky rozkladu PVA v suspenzích s OMMT Cloisite 20A a zeolitem Střeleč 2 byly zatíženy relativně velkou experimentální chybou v rozsahu 15 - 25 %.

5.1.4 Biologický rozklad PVA 88-08 v přítomnosti adaptovaného AK

V rámci tohoto pokusu byl sledován biologický rozklad PVA 88-08 za přítomnosti jílových minerálů, přičemž jako inokulum byl použit laboratorně adaptovaný aktivovaný kal, kdy dle poznatků plynoucích z literární rešerše je použití adaptovaného inokula jedním z hlavních faktorů mající vliv na konečnou úroveň rozkladu. Koncentrace inokula v samotném pokusu byla 1000 mg/l. Za použití laboratorně adaptovaného kalu bylo rozloženo 84 % standardu, přičemž došlo ke zkrácení lagové fáze na cca 60 hodin.



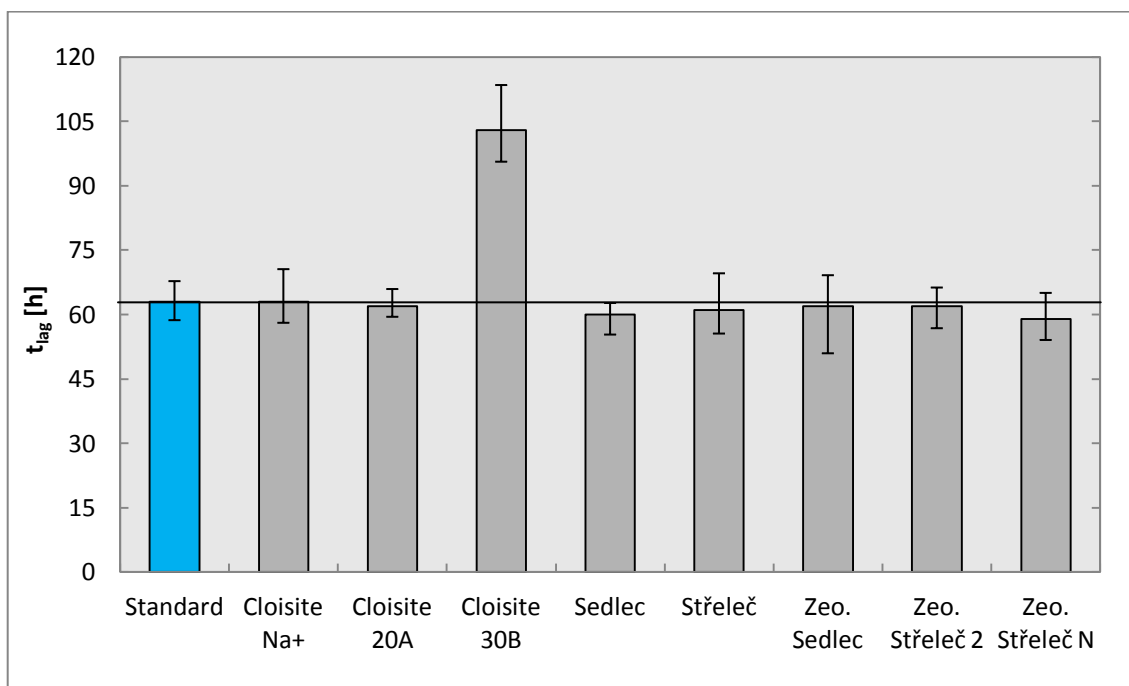
Obr. 28: Průběh biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti (A): MMT-Cloisite Na⁺ a OMMT-Cloisite 20A a Cloisite 30B, (B): Kaolínu Sedlece a Střelče, (C): Zeolitu Sedlece, zeolitu Střelče 2 a zeolitu Střelče N – inokulum adaptovaný AK.

Na Obr. 28 A je vidět průběh biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti přírodního MMT – Cloisite Na⁺ a OMMT – Cloisite 20A a Cloisite 30B. Jako inokulum byl použit

laboratorně adaptovaný aktivovaný kal. Konečná hodnota rozkladu zaznamenaná v tomto experimentu u standardu dosáhla 84 %. Konečné hodnoty degradace PVA za přítomnosti OMMT - Cloisite 20A a Cloisite 30B jsou totožné – 73 %. V případě suspenze s obsahem nanojílu Cloisite 30B bylo prokázáno, že inokulum adaptované na rozklad PVA 88-08 je méně citlivé na biocidní účinky organického modifikátoru tohoto jílového minerálu, čímž byly potvrzeny poznatky z literární studie, že adaptace mikroorganismů AK na rozklad PVA je jedním z důležitých parametrů pro účinné odstranění PVA. Za použití neadaptovaného inokula bylo rozloženo za přítomnosti tohoto jílového minerálu pouze 4 % PVA 88-08, v případě adaptovaného inokula je to neporovnatelně vyšší hodnota, již zmíněných 73 %. Podíváme-li se na konečnou hodnotu rozkladu PVA v suspenzi s obsahem Cloisite Na⁺, zde došlo opět k téměř 40% poklesu oproti rozkladu zaznamenanému u standardu. Toto chování bylo způsobeno již zmíněnou sorpcí PVA (viz kapitola 5.2) na tento jílový minerál, kdy byla prokázána sorpce v rozsahu 40 %. Procento sorpce odpovídá poklesu biologického rozkladu PVA za přítomnosti tohoto jílového minerálu.

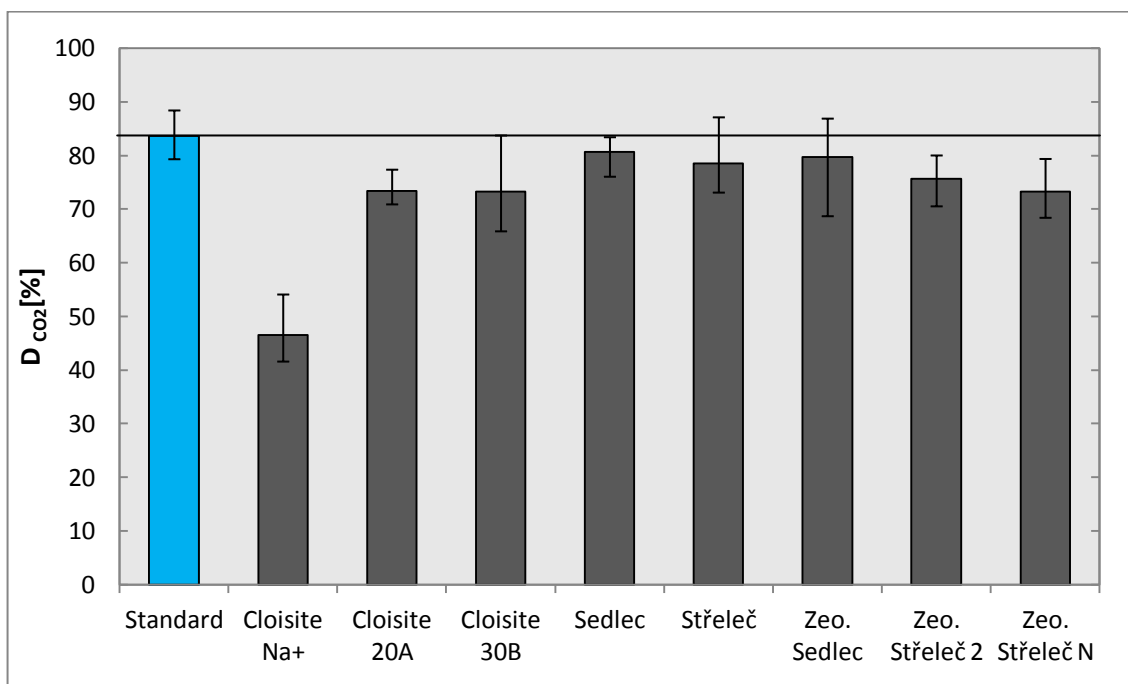
Jak je možné vidět na Obr. 28 B, tak průběh křivek biologického rozkladu standardu a suspenzemi s testovanými vzorky kaolínu Sedlece a kaolínu Střelče je téměř shodný. Konečná hodnota biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti kaolínu Sedlece dosáhla 81 % a za přítomnosti kaolínu Střelče bylo rozloženo 78 % PVA 88-08.

Z průběhu rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti zeolitů bylo nejvyšší hodnoty dosaženo u zeolitu Sedlece, kdy rozklad dosáhl 80 %. V případě biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti zeolitu Střelče 2 a zeolitu Střelče N byly hodnoty srovnatelné a to 76 %, respektive 73 %. Na Obr. 28 C je možné vidět, že průběh biologického rozkladu je téměř identický.



Obr. 29: Vliv jílových minerálů na lagovou fázi rozkladu PVA 88-08.

Na Obr. 29 jsou uvedeny hodnoty, respektive časy lagové fáze pro jednotlivé reakční suspenze. Jak je zřejmé, tak doba lagové fáze biologického rozkladu PVA 88-08 je shodná u téměř celého spektra testovaných jílových minerálů, kdy se doba lagové fáze pohybovala kolem 60 hodin. Výjimkou je pouze jílový minerál Cloisite 30B, kdy doba lagové fáze překročila 100 hodin. Přičemž jak je možné vidět na Obr. 28A znázorňující průběh biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti OMMT, tak konečná hodnota rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti Cloisite 30B je shodná s konečnou hodnotou u suspenze obsahující nanojíl Cloisite 20A. Na základě toho lze tvrdit, že k potlačení biocidních účinků organického modifikátoru jílového minerálu Cloisite 30B je zapotřebí delšího časového úseku, avšak bez ovlivnění konečného stupně rozkladu, alespoň v tomto případě za daných podmínek inkubace.

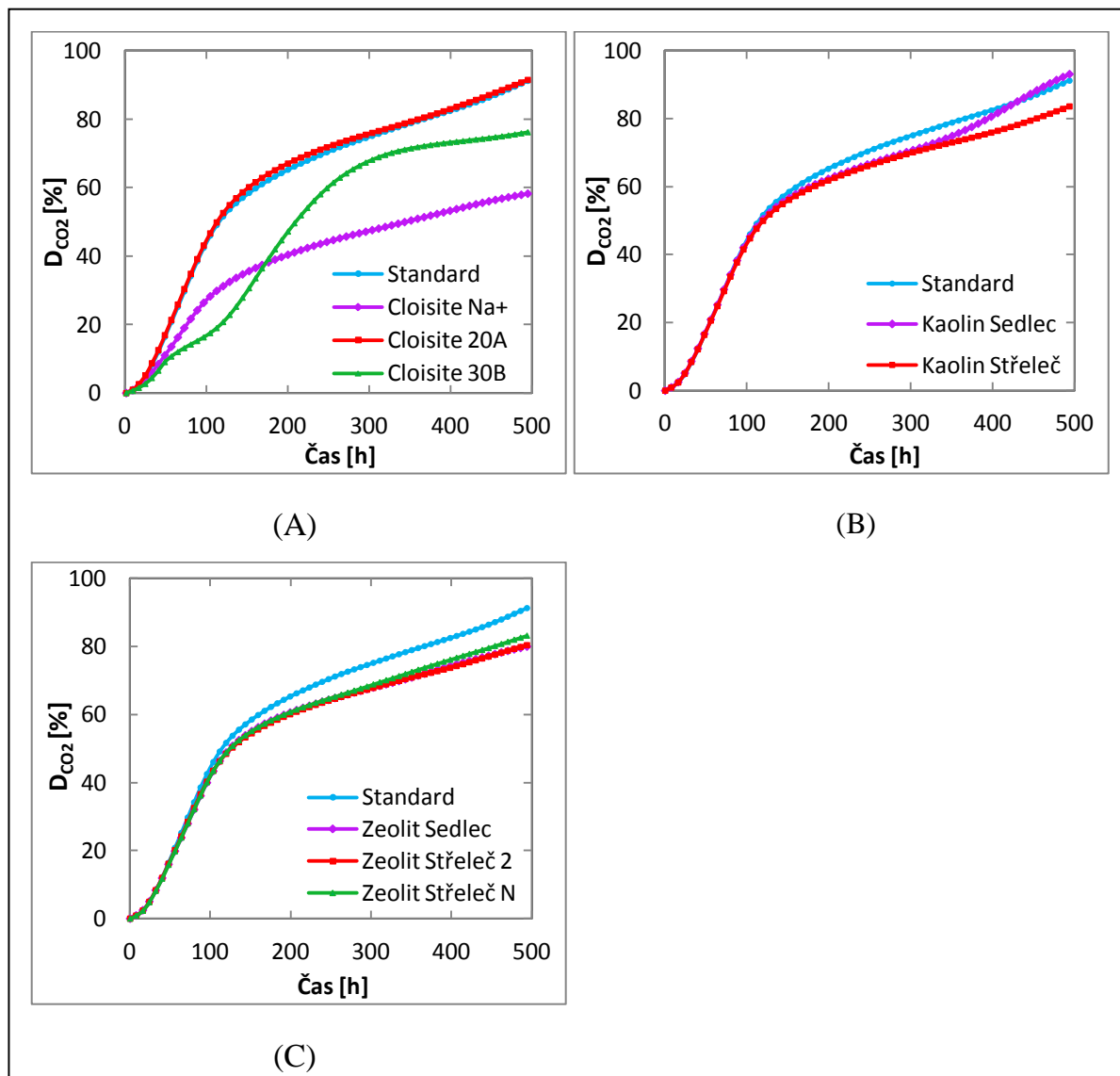


Obr. 30: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů – inokulum AAK.

Data jsou sumarizována na Obr. 30. Z něj vyplývá, že za přítomnosti jílových minerálů došlo k poklesu schopnosti biologického rozkladu PVA 88-08. Avšak je možné pozorovat, že laboratorně adaptované inokulum je méně citlivé na biocidní účinky organického modifikátoru Cloisite 30B, kdy hodnota rozkladu dosáhla téměř 75 %, zatímco za použití neadaptovaného inokula došlo k rozkladu pouze 4 % PVA (viz. Obr. 22 A) obsaženého v suspenzi.

5.1.5 Biologický rozklad PVA 72-10 v přítomnosti adaptovaného AK

V rámci tohoto pokusu byl sledován vliv jílových minerálů na biologický rozklad PVA 72-10 v přítomnosti laboratorně adaptovaného inokula. Průběh biologického rozkladu je možné vidět na Obr. 31 A-C, kdy byly zaznamenány nejvyšší hodnoty rozkladu PVA, přičemž těchto hodnot bylo dosaženo během nejkratší doby inkubace. Během 21 dní došlo k rozkladu 91 % standardu, přičemž došlo ke zkrácení lagové fáze na cca 30 hodin.



Obr. 31: Průběh biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti (A): MMT-Cloisite Na^+ a OMMT-Cloisite 20A a Cloisite 30B, (B): Kaolínu Sedlece a Střelče, (C): Zeolitu Sedlece, zeolitu Střelče 2 a zeolitu Střelče N – inokulum adaptovaný AK.

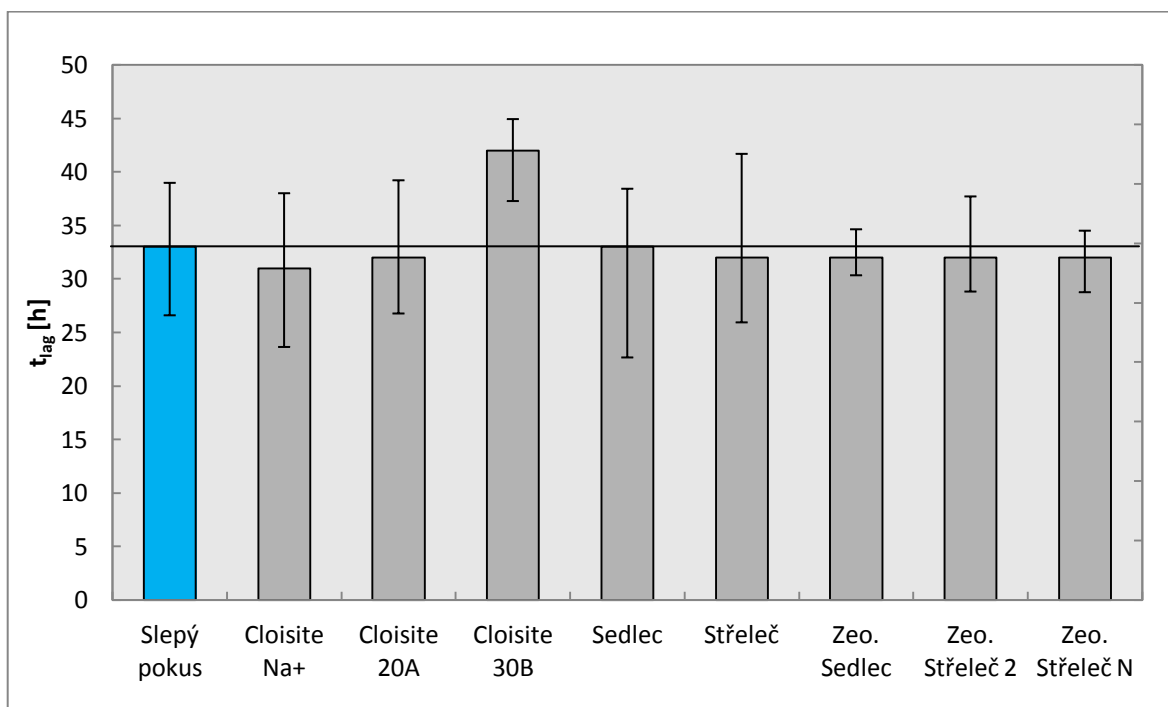
Na Obr. 31 A je vidět průběh biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti MMT – Cloisite Na^+ a OMMT – Cloisite 20A a Cloisite 30B za použití adaptovaného inokula. Jak je vidět, tak inokulum adaptovaného aktivovaného kalu potvrdilo, že použití adaptovaného inokula je jedním z důležitých parametrů při biologickém rozkladu PVA. Hodnoty biologického rozkladu jsou vyšší, než v případě inokula adaptovaného na PVA 88-08 použitého v předchozím experimentu, kdy došlo k rozkladu 84 % standardu PVA 88-08. Použití adaptovaného inokula zvýšilo hodnoty biologického rozkladu v průběhu kratší doby inkubace, kdy po 3 týdnech inkubace došlo k rozkladu 91 % standardu, tato hodnota je o 16 % vyšší než v pokuse s neadaptovaným inokulum. Hodnota rozkladu PVA 72-10 za přítom-

nosti Cloisite 20A byla shodná s hodnotou rozkladu zaznamenanou u PVA bez přítomnosti jílových minerálů, kdy je možné vidět, že průběh křivek znázorňující biologický rozklad je téměř identický. 76 % PVA 72-10 bylo rozloženo v suspenzi s obsahem Cloisite 30B, přičemž rozklad charakterizuje dvoustupňový průběh. Zaznamenaná hodnota rozkladu je značně vyšší, než v předchozích experimentech s neadaptovaným inokulem. Na základě toho lze tvrdit, že adaptované inokulum je méně citlivé na biocidní účinky organického modifikátoru nanojílu Cloisite 30B. Při biologickém rozkladu za přítomnosti nanojílu Cloisite Na⁺ bylo rozloženo o 31 % méně, než je tomu u standardu, tedy 58 % PVA 72-10 obsaženého v reakční baňce.

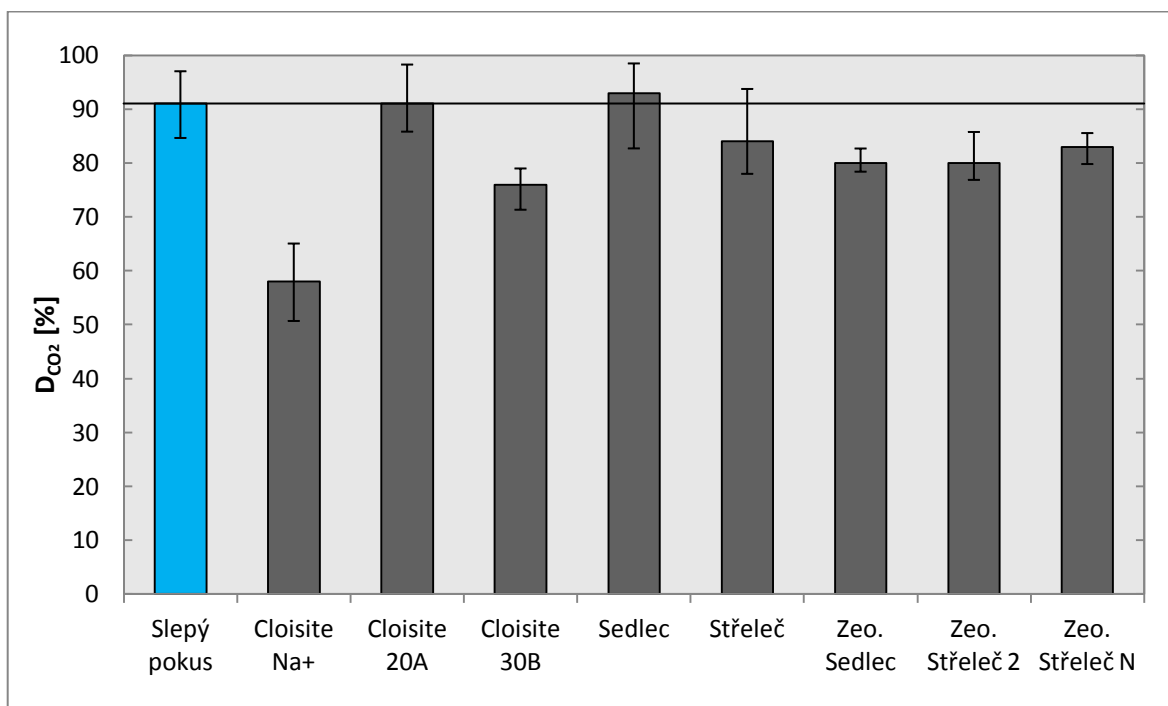
Na Obr. 31 B je uveden průběh biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti Sedleckého kaolínu a kaolínu Střelče. Jak je možné vidět, tak rozklad za přítomností kaolínů probíhal z počátku obdobně. Avšak u Sedleckého kaolínu došlo po ~320 hodinách inkubace k zvýšení konečné úrovně rozkladu na 93 %, oproti 84 %, které byly zaznamenány u PVA 72-10 za přítomnosti kaolínu Střelče.

Na Obr. 31 C je znázorněn průběh biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti jílových minerálů ze skupiny zeolitů. Jak je možné vidět, tak v prvních 120 hodinách docházelo k strmému nárůstu křivek, kdy během této doby došlo k rozkladu ~50 % PVA 72-10 přítomného v rekčních suspenzích. Jednotlivé křivky znázorňující biologický rozklad za přítomnosti zeolitů mají téměř identický průběh. V suspenzích s obsahem Sedleckého zeolitu a zeolitu Střelče 2 došlo k 80 % rozkladu PVA 72-10. V přítomnosti zeolitu Střelče N došlo k rozkladu vyššímu o 3 %, tedy na konečných 83 %.

Na následujícím Obr. 32 je zobrazena doba lagové fáze pro jednotlivá stanovení. Z obrázku vyplývá, že doba lagové fáze při rozkladu PVA 72-10 byla téměř shodná u všech testovaných jílových minerálů, s výjimkou suspenze obsahující nanojíl Cloisite 30B. U valné většiny došlo k zahájení rozkladu PVA 72-10 po 31-33 hodinách. U suspenze obsahující Cloisite 30B došlo k zahájení rozkladu po 42 hodinách. Přestože rozklad PVA 72-10 adaptovaným inokulem za přítomnosti OMMT – Cloisite 30B dosáhl podstatně vyšších hodnot, než v případě neadaptovaného inokula, tak je stále potřeba delší doby adaptace mikroorganismů na následný rozklad.



Obr. 32: Vliv jílových minerálů na lagovou fázi rozkladu PVA 72-10.



Obr. 33: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů – inokulum AAK.

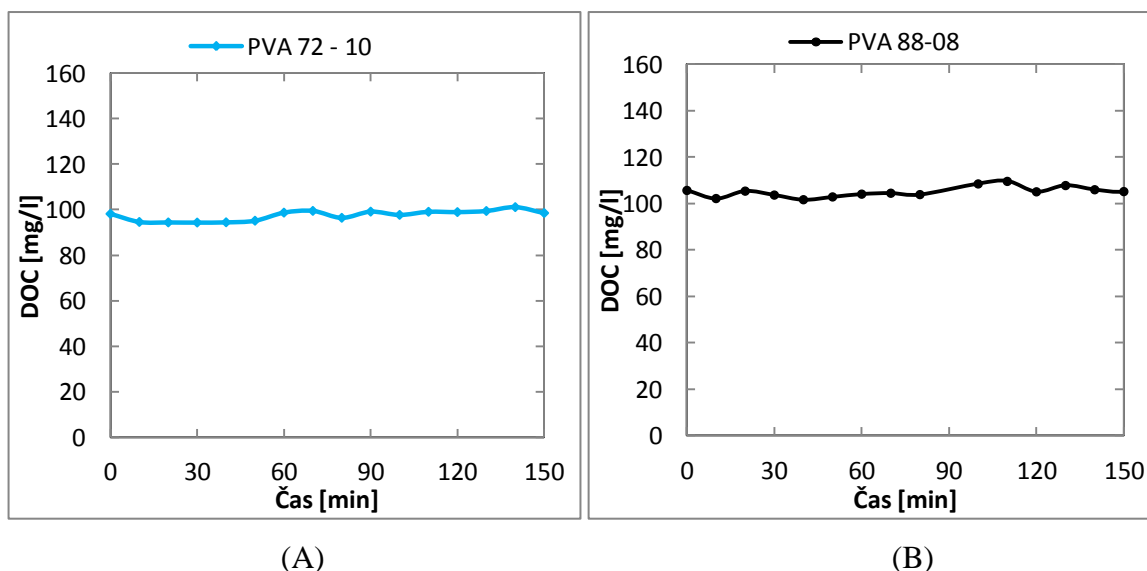
Jak je vidět na Obr. 33, tak za použití laboratorně adaptovaného inokula došlo v přítomnosti jílových minerálů k rozkladu cca 80 % PVA obsaženého v jednotlivých suspenzích. Přičemž za přítomnosti kaolínu Sedlece a OMMT Cloisite 20A dosáhl rozklad PVA hodnot přes 90 %. Použití laboratorně adaptovaného inokula vedlo k odstranění cca o 10 % více

PVA 72-10 obsaženého v suspenzi, ve srovnání s hodnotami rozkladu zaznamenaných v experimentu s neadaptovaným inokulem (viz. 5.1.3).

5.2 Sorpce PVA na studované jílové minerály

Sorpční experimenty byly prováděny, tak aby měly vypovídající hodnotu k prováděným biodegradacním pokusům. Byly tedy voleny shodné koncentrace PVA (200mg/l) a příslušného jílového minerálu (200 mg/l) – přímá navážka ~ 10 mg s přesností 0,1 mg. Na více-
poziční míchače bylo mícháno 15 totožných baněk se suspenzí PVA/jílový minerál. Objem suspenze činil 50 ml. V různých časových intervalech bylo odebráno 10 ml suspenze. Odebraný objem byl zfiltrován přes filtr promytý vařící destilovanou vodou. Poté byl filtrát analyzován na obsah DOC. Z hodnot byla vyhodnocena případná míra sorpce. U vzorků, kde byla sorpce nepotvrzena, je uveden průběh hodnot DOC. Pro přehlednost jsou výsledky vyhodnoceny graficky. U vzorků kaolínů a zeolitů byla sorpce sledována po dobu 150 minut, kdy odběr jednotlivých vzorků probíhal v časových intervalech 10 minut. U vzorků Cloisite® probíhal odběr vzorků po dobu 45 minut, v časových intervalech 3 minuty.

Kinetika sorpce PVA na Kaolín Sedlec 1A

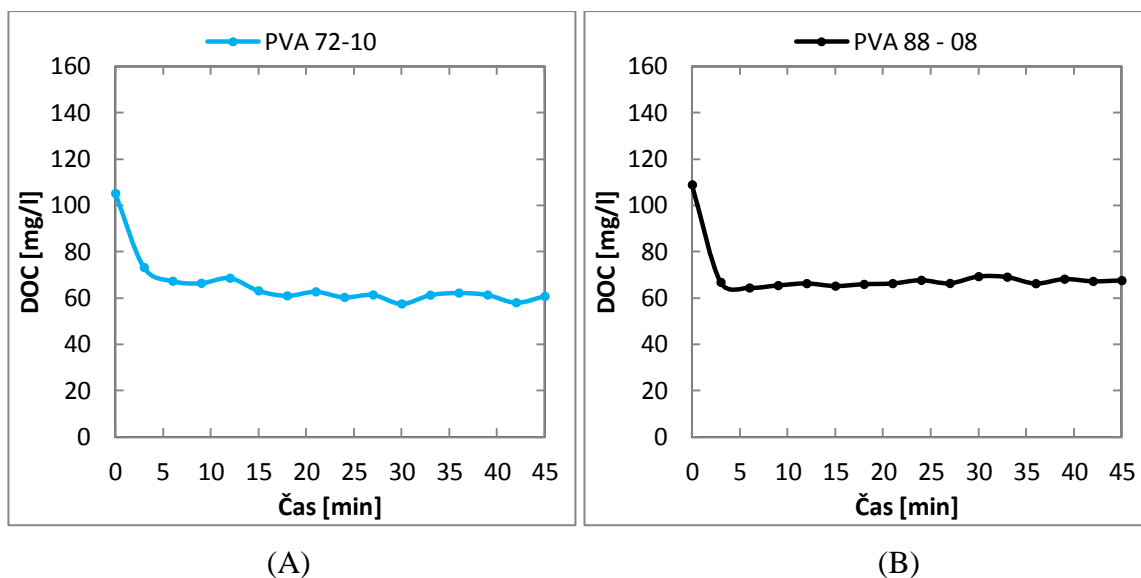


Obr. 34: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Kaolín Sedlec 1A (B) – PVA 88-08 na Kaolín Sedlec 1A.

Jak je možno vidět na Obr. 34 A a B, tak hodnoty DOC se v průběhu 150 minut u PVA 72-10, respektive PVA 88-08 neměnily. Množství DOC na počátku, tedy v čase t_0 u PVA 72-10 činilo 98,25 mg/l. Po 150 minutách nedošlo k poklesu DOC, kdy hodnota činila 98,60 mg/l. Taktéž tomu bylo u PVA 88-08 kdy počáteční hodnota DOC činila 105,70 mg/l, po

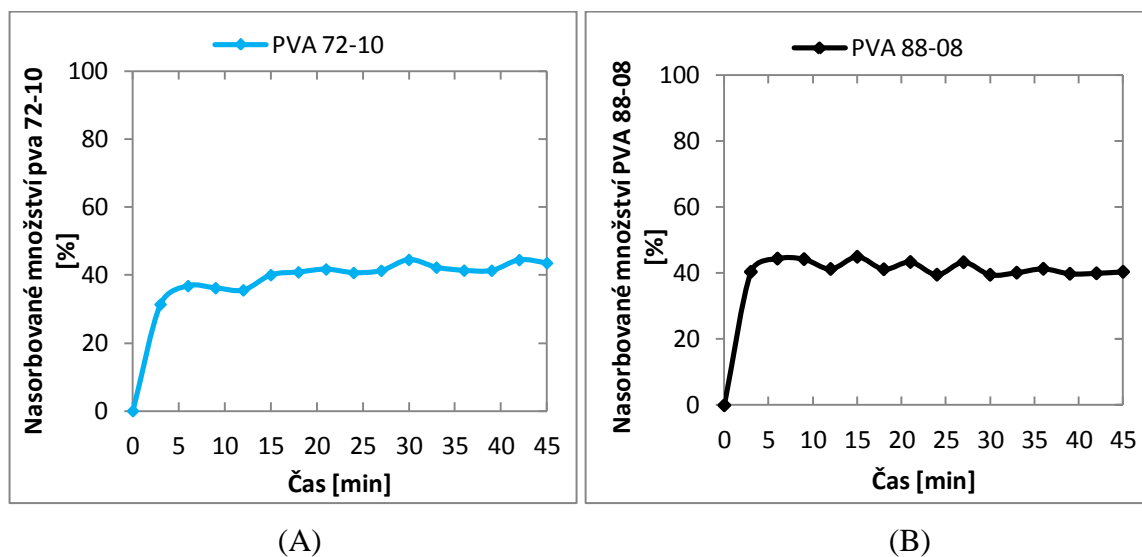
150 minutách byla hodnota téměř shodná – 107,00 mg/l. Na základě těchto výsledků lze tvrdit, že k sorpci PVA na Kaolín Sedlec 1A nedochází. Obdobné výsledky byly zaznamenány i u ostatních studovaných jílových minerálů, jejichž grafické vyhodnocení je uvedeno v příloze I. Sorpce PVA byla zaznamenána pouze u jednoho ze studovaných jílových minerálů, a to sice u přírodního MMT – Cloisite Na⁺.

Kinetika sorpce PVA na MMT - Cloisite Na⁺



Obr. 35: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Cloisite Na⁺ (B) – PVA 88-08 na Cloisite Na⁺.

Na Obr. 35 A je možné vidět průběh hodnot DOC při sledování sorpce PVA 72-10 na jílový minerál Cloisite Na⁺, kdy k poklesu hodnot DOC došlo téměř ihned, jelikož v průběhu 3 minut byl zaznamenán pokles z původních 105,1 mg/l na hodnotu 73,1 mg/l. Po 45 minutách byla konečná hodnota DOC 60,7 mg/l. Obdobně tomu bylo v případě sledování průběhu sorpce PVA 88-08 na tento jílový minerál. Z Obr. 35 B je zřejmé, že k sorpci došlo taktéž velmi rychle, přičemž zde hodnota zaznamenaná po 3 minutách, která činila 66,7 mg/l je téměř shodná s konečnou hodnotou DOC, která činila 67,2 mg/l.



Obr. 36: (A) - Průběh sorpce PVA 72-10 na Cloisite Na⁺ v průběhu 45 minut (B) Průběh sorpce PVA 88-08 na Cloisite Na⁺ v průběhu 45 minut.

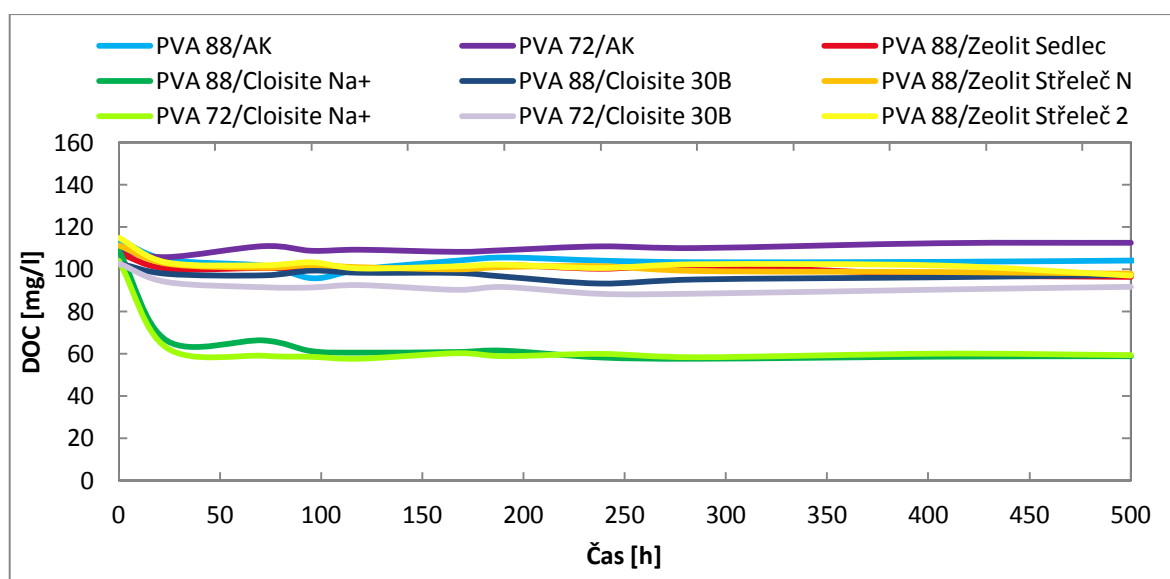
Jak je možné vidět na Obr. 36 A, tak po 45 minutách došlo k adsorpci téměř 44 % PVA 72-10 obsaženého v roztoku. Z obrázku je patrné, že sorpce je téměř okamžitá. Na Obr. 36 B je možné vidět, že v případě PVA 88-08 došlo k adsorpci cca 40 % PVA obsaženého v roztoku. Tento jílový minerál obsahuje v mezivrstevním prostoru vyměnitelné kationty sodíku, kdy ve vodném prostředí dochází k expanzi molekul vody mezi jednotlivé vrstvy jílu, následkem čehož dochází k rozšiřování mezivrstevního prostoru jílového minerálu. V hydratované formě dochází k oslabení sil a oddálení jednotlivých vrstev – interkalaci, popřípadě k exfoliaci, kdy dochází k oddělení jednotlivých vrstev jílového minerálu, což by mohlo být důvodem pozorované sorpce.

Z výsledků sorpčních experimentů vyplývá, že k sorpci PVA 72-10 a PVA 88-08 na ostatní druhy jílových minerálů nedocházelo, přičemž velký vnitřní povrch a vrstevnatá struktura jílových minerálů by nasvědčovala, že ano. K sorpci nedocházelo zřejmě z důvodu velké velikosti molekul PVA, jelikož se vzorky PVA 72-10 a PVA 88-08 se vyznačují vysokou viskozitou, tím pádem i vysokou molekulovou hmotností, která neumožňuje vstup molekul PVA do vstupních oken (pórů) jílových minerálů.

5.2.1 Dlouhodobý sorpční experiment

Pro větší vypovídající hodnotu k biodegradacním testům a z důvodu potvrzení výsledků dosažených v krátkodobých sorpčních experimentech byl proveden dlouhodobý sorpční test, který byl prováděn po dobu 21 dní. Experiment byl proveden taktéž z důvodu vyloučení případné resorpce PVA v průběhu delšího časového úseku. Byl sledován také případ-

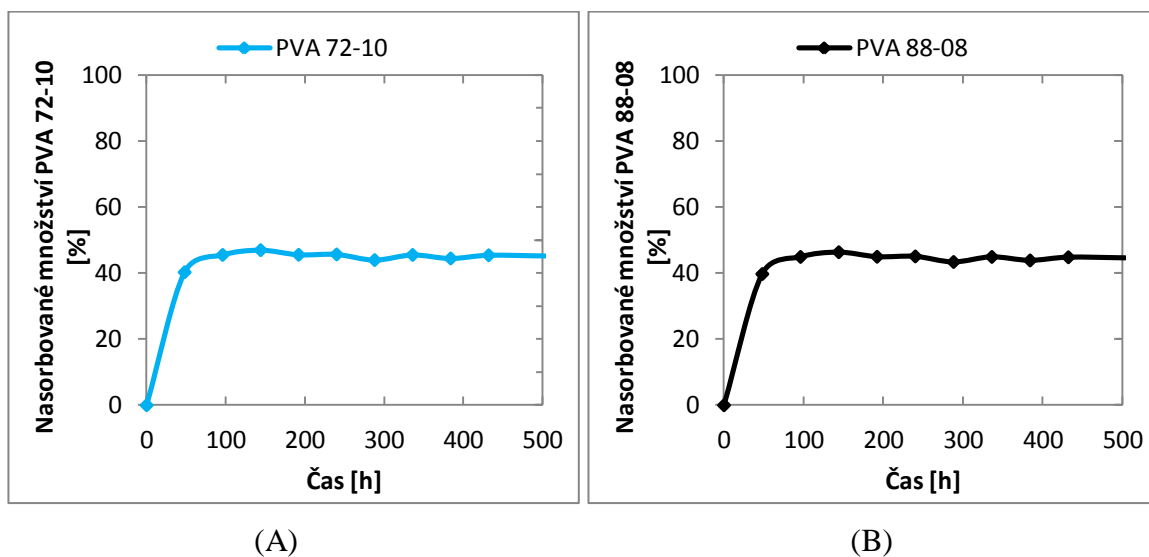
ný vliv sorpce PVA na aktivovaný kal (AK) a to z důvodu rozdílné přípravy zásobního roztoku AK v biodegradačních experimentech s adaptovaným inokulem, kdy bylo PVA dávkováno k suspenzi aktivovaného kalu a následně byla suspenze dávkována do reakční baňky s jílovým minerálem. Tudiž mohlo docházet k sorpci PVA na aktivovaný kal, tím pádem už by rozklad PVA neovlivňovala přítomnost jílových minerálů. Po delší časový úsek byl také sledován vliv sorpce PVA na jílové minerály Cloisite Na⁺, Cloisite 30B a zeolity.



Obr. 37: Průběh hodnot DOC u jednotlivých reakčních suspenzí.

Z Obr. 37 je zřejmé, že i v průběhu delšího časového úseku byla sorpce prokázána pouze u nanojílu Cloisite Na⁺, přičemž v průběhu času nedochází k resorpci zpět do prostředí. Na následujícím Obr. 38 je vidět průběh sorpce PVA 72-10 (A) a PVA 88-08 (B) v časovém úseku 21 dní. Hodnoty dlouhodobého experimentu jsou v souladu s výsledky dosaženými v krátkodobých sorpčních experimentech, kdy v případě PVA 72-10 byla zaznamenána sorpce v rozsahu 45 %, což je hodnota srovnatelná s výsledkem dosaženým v krátkodobém sorpčním pokuse, kdy byla sorpce PVA 72-10 44 %.

V případě PVA 88-08 došlo během 21 dní k sorpci cca 45 % PVA obsaženého v roztoku. Tato hodnota je mírně vyšší, než hodnota zaznamenaná v krátkodobých experimentech, kdy došlo k sorpci 40 % PVA 88-08 obsaženého v roztoku. Pro vyslovení přesných závěrů by bylo nutné testy opakovat.



Obr. 38: Průběh sorpce PVA 72-10 na Cloisite Na⁺ v průběhu 21 dní (B) Průběh sorpce PVA 88-08 na Cloisite Na⁺ v průběhu 21 dní.

5.3 Příprava a charakterizace kompozitních fólií

V předchozí části byl studován vliv jílových minerálů na biologický rozklad samotného PVA, kdy byl zaznamenán vliv, jak pozitivní, tak negativní. Otázkou je zda-li se tyto vlivy projeví i u směsných fólií na bázi PVA/Jílový minerál a snadno rozložitelných látek jako je například keratinový hydrolyzát. Použití snadno rozložitelných plniv je v současnosti trendem, za účelem snížení celkových výrobních nákladů. Poměr PVA/Jíl v předchozích experimentech byl 1:1, v tomto případě je poměr 40:1. Počáteční návrh fólií se odvíjel od poznatků publikovaných ve studii Sapolidise [13]. Na základě toho bylo navrženo následující složení: PVA/Jíl 10 %/Glycerol 10 % (% vztažena na navážku PVA). Pro přípravu fólií byla navržena technika lití do formy. Pracovní objem fólií činil 40 ml. Na počátku byl připraven 10 hm.% roztok PVA 88-08, kdy bylo dávkováno 0,4 g PVA do 35 ml destilované vody a společně mícháno po dobu 6 hodin při teplotě 90 °C. Současně byl připraven 10% roztok glycerolu o objemu 5 ml, ke kterému byl po 10 minutách přidáno 10 hm.% jílového minerálu. Po 30 minutách míchání byla suspenze přidána k roztoku PVA. Následně byla vzniklá suspenze míchána po dobu 30 minut při teplotě 80 °C. Poté byla směs vystavena působení ultrazvuku po dobu 30 minut. Následně byla směs vylita na Petriho misku a ponechána vysušit do konstantní hmotnosti, po dobu cca 14 dní při laboratorní teplotě ~25 °C. Při tomto postupu přípravy fólií docházelo ke vzniku špatně zpracovatelné směsi, kdy vlivem působení teploty 90 °C došlo ke zvýšení viskozity PVA, následkem čehož byla směs obtížně zpracovatelná. Fólie byla vylita do silikonové formy o rozměrech 124 x

68mm. Výsledná fólie byla křehká, špatně tvarovatelná a viditelně nehomogenní. Proto byl navržený postup upraven a to následovně.

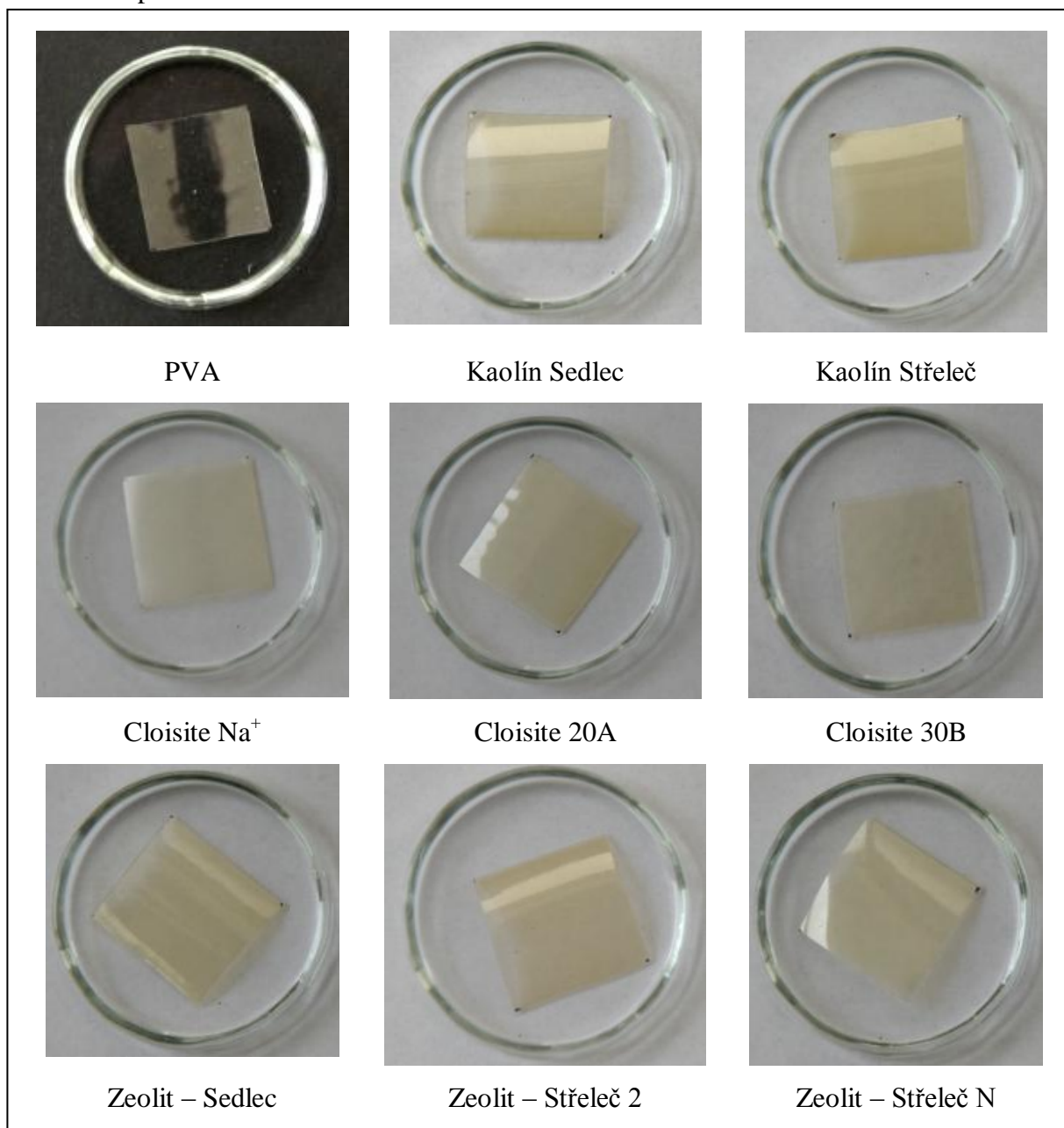
Byla zkrácena doba zahřívání, a to z důvody snížení viskozity výsledné směsi, kdy byla doba zahřívání zkrácena na 2 hodiny. Takto připravená směs byla již lépe zpracovatelná, avšak výsledné vlastnosti byly stále špatné a navíc docházelo k tvorbě vzduchových bublin. K jejich odstranění byla fólie po vylití do formy umístěna na vibrační stůl, přičemž i při opakovaných pokusech s různou intenzitou vibrací byl tento postup neúčinný. Za účelem zlepšení výsledných vlastností bylo upraveno hmotnostní zastoupení jednotlivých složek směsi, přičemž špatné mechanické vlastnosti byly přičítány zejména vysokému obsahu jílového minerálu. Z tohoto důvodu bylo navrženo následující složení: PVA/Jíl 5 %/Glycerol 15 % (% vztažena na navážku PVA). Pracovní objem pro přípravu fólií byl stále 40 ml. Navýšení množství glycerolu bylo z důvodu lepšího rozptýlení jílového minerálu v polymerní matrici PVA a také z důvodu změkčení fólie. I když byla fólie viditelně kvalitnější, tak stále nesplňovala požadované vlastnosti.

Následující postupy přípravy byly prováděny ve stejném složení, kdy byla snaha navržený postup různě modifikovat - regulací teploty, optimalizací doby zahřívání nebo prodloužením doby působení ultrazvuku. Jako optimální čas zahřívání PVA bylo navrženo 30 minut při teplotě 80 °C. Prodloužení doby působení ultrazvuku nemělo vliv na homogenizaci jílového minerálu v polymerní matrici. I když došlo k zlepšení procesních vlastností, výsledná fólie byla stále nehomogenní. Z tohoto důvodu byla působení ultrazvuku, před přidáním ke směsi PVA, vystavena jen suspenze Glycerol/Jílový minerál, což se ukázalo jako pozitivní. Fólie připravené tímto postupem byly důkladně vysušeny ve formě, kdy byla použita polyethylenová Petriho miska o průměru 14 cm, kdy vzniklá fólie měla tloušťku cca 0,195 mm.

V poslední fázi byly připraveny fólie s hmotnostním zastoupením jílového minerálu 4 %, 2 % a 1 %. Jako optimální se jevila varianta s hmotnostním zastoupením jílového minerálu 2 %. Pro zajištění lepší disperze a homogenizace byla snížena hmotnostní koncentrace PVA roztoku z 10 % na 5 %. Jako forma byla použita polyethylenová Petriho miska o průměru 9 cm, kdy výsledná tloušťka fólií byla cca 0,270 mm.

V této fázi byla již do fólií přidávána poslední složka, kterou byl keratinový hydrolyzát. Fólie měla následující složení: PVA/ 2 % Jíl/ 8 % Keratinový hydrolyzát/ 12 % Glycerol. Keratinový hydrolyzát byl před přidáním ke směsi PVA/Jílový minerál/Glycerol důkladně

rozpuštěn po dobu 30 minut ve 2,5 ml destilované vody, tak aby ve výsledné směsi bylo hmotnostní zastoupení keratinového hydrolyzátu 8 %. Z tohoto důvodu bylo nutné snížení objemu suspenze Glycerol/Jíl z 5 ml na 2,5 ml, tak aby byl zachován požadovaný objem 40 ml. Před přidáním keratinového hydrolyzátu ke směsi byla snížena teplota zahřívání z 80 °C na 40 °C, aby se zamezilo vysrážení keratinového hydrolyzátu. Výsledné fólie měly tedy následující procentuální zastoupení složek: 78 % PVA/ 2 % Jíl/ 8 % Keratinový hydrolyzát/ 12 % Glycerol. Shrnutí závěrečného postupu a schematické znázornění je uvedeno v kapitole 4.6.

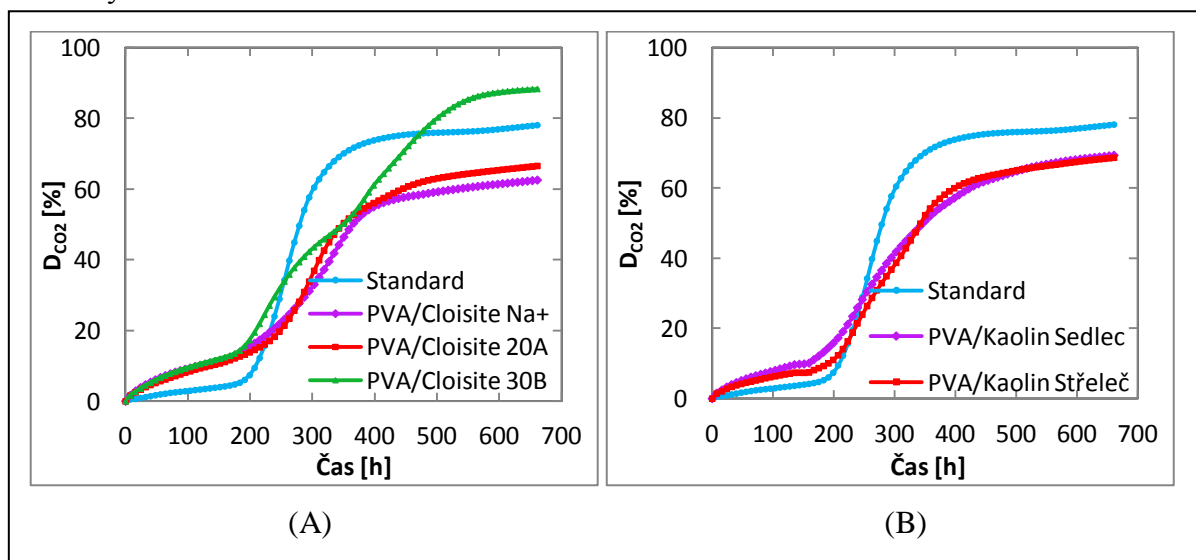


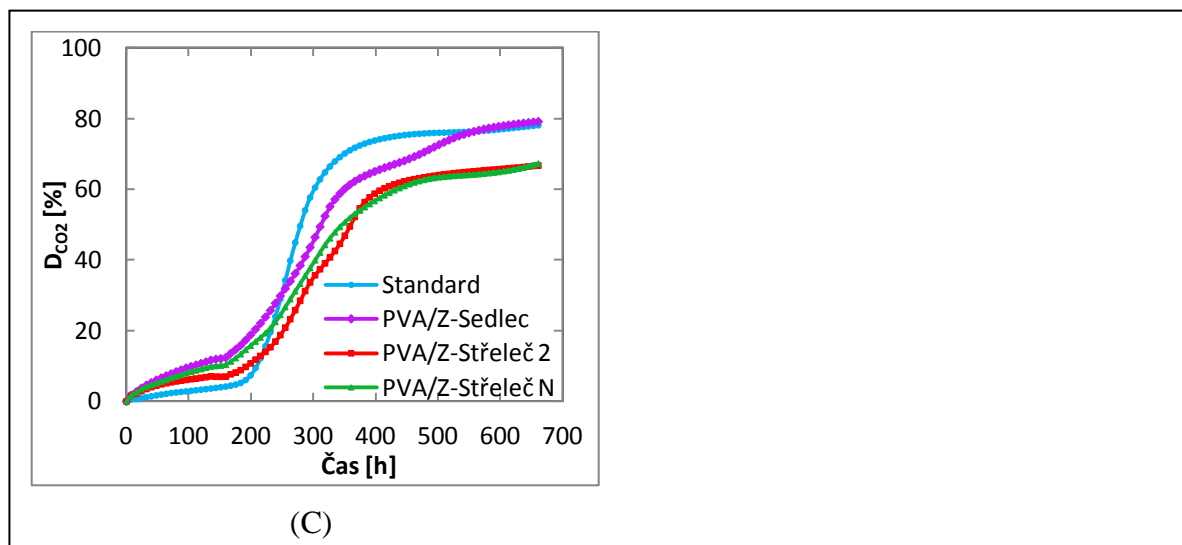
Obr. 39: Snímky připravených směsných nanokompozitních fólií o hmotnostním zastoupení – 78 % PVA/2 % Jíl/8 % Keratinový hydrolyzát/12 % Glycerol.

Na Obr. 39 jsou uvedeny snímky jednotlivých směsných fólií. Jak je vidět, tak fólie z PVA byla čirá. U fólií s obsahem jílových minerálů lze pozorovat zabarvení dle výchozích surovin, přičemž u fólií s obsahem kaolínu Střelče a zeolitu Střelče 2 lze pozorovat nádech zabarvení do růžova. Z jednotlivých snímků je patrné, že výsledné fólie měly hladký a lesklý povrch. Výjimkou byly fólie s obsahem přírodního MMT Cloisite Na⁺ a OMMT Cloisite 30B, kdy vzniklé fólie měly matný a mírně zdrsňelý povrch. Pokud bych měl zhodnotit výsledné vlastnosti, tak dle mého názoru bylo nejlepších vlastností dosaženo u fólií s obsahem zeolitů, jak opticky, tak také dle tvárnosti a s tím související pevností. Nicméně, pro posouzení technologicko-uživatelských vlastností by bylo třeba provést řadu testů (tlakové, tahové a ohybové zkoušky).

5.3.1 Biologický rozklad fólií na bázi PVA/Jíl/Keratinový hydrolyzát/Glycerol

V tomto pokuse byl sledován biologický rozklad směsných fólií na bázi PVA/Jíl/Keratinový hydrolyzát/Glycerol. Fólie použity v tomto experimentu byly připraveny dle postupu uvedeném v kapitole 4.6. Připravené fólie byly důkladně vysušeny a následně byly nastříhány na zkušební tělíska o rozměru cca 0,5 x 0,5 cm o hmotnosti ~10 mg s přesností 0,1 mg. Poté bylo do reakčních baněk s naváženými tělísky dávkováno 45 ml minerálního média a 5 ml inokula. Jako inokulum byl použit neadaptovaný aktivovaný kal o koncentraci ~500 mg/l. Experiment probíhal po dobu 28 dní. Před zahájením experimentu bylo stanoveno množství DOC a pH standardu a slepého pokusu. Po ukončení pokusu byla stanovena sušina, pH a DOC jednotlivých reakčních suspenzí. V průběhu experimentu nedocházelo k žádným významným změnám pH, kdy se hodnota pohybovala v rozmezí 6,5 – 7,5. Na následujících Obr. 40 A-C, je již znázorněn průběh biologického rozkladu směsných fólií.



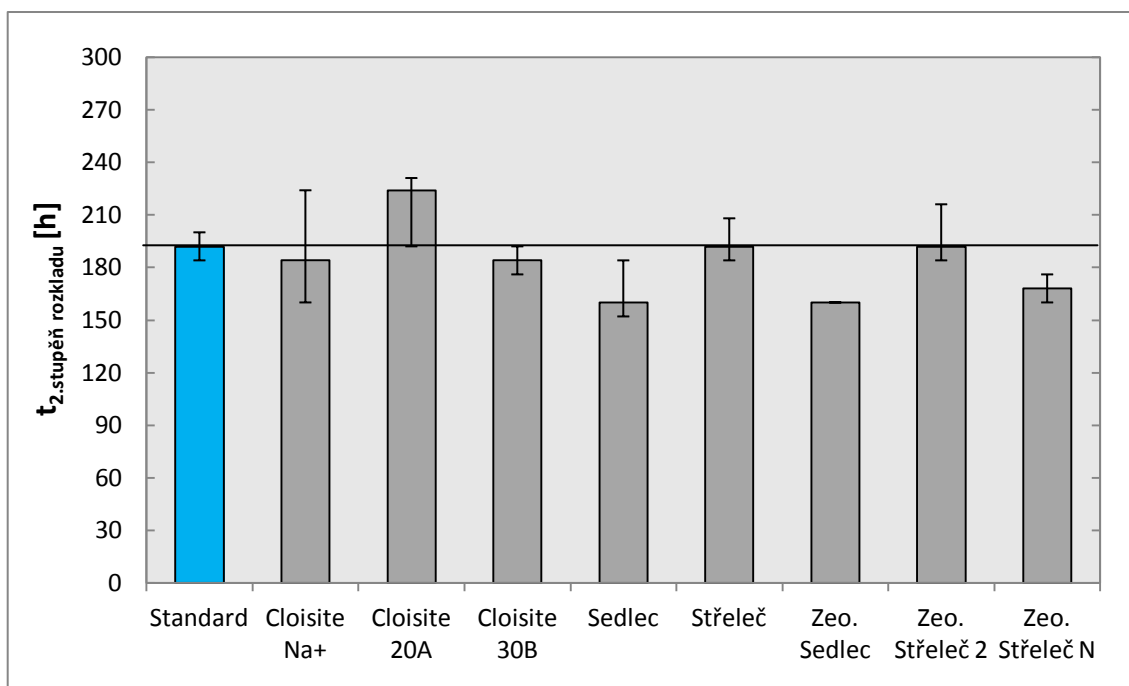


Obr. 40: Průběh biologického rozkladu směsných fólií s obsahem jílových plniv a keratinového hydrolyzátu, kdy jako jílová plniva byly použity: (A) – MMT Cloisite Na⁺ a OMMT – Cloisite 20A a 30B, (B) – Kaolínů Sedlece a Střelče, (C) – zeolitu Sedlece a zeolitů Střelče 2 a Střelče N.

Na Obr. 40 A je možné vidět průběh biologického rozkladu směsných nanokompozitních fólií, kdy jako jílová nanoplňiva byly použity OMMT – Cloisite 20A a Cloisite 30B a MMT – Cloisite Na⁺. Z obrázku je zřejmé, že nejvyšší stupeň rozkladu byl zaznamenán u fólií s nanoplňivem Cloisite 30B, kdy došlo k rozkladu ~88 %. Vzhledem k tomu, že Cloisite 30B v předchozích experimentech projevoval biocidní účinky a byla zaznamenána nízká úroveň rozkladu, tak vysoká úroveň rozkladu směsné fólie s tímto nanoplňivem je 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 bylo prokázáno ve studii Kratiny [52]. Hodnoty dosažené při rozkladu fólií s plnivem Cloisite Na⁺ a Cloisite 20A přibližně totožné, kdy bylo rozloženo 63 %, respektive 67 %. Na Obr. 40 B je vidět průběh biologického rozkladu nanokompozitních fólií s obsahem kaolínu Sedlece a kaolínu Střelče, kdy byla zaznamenána téměř identická hodnota a to 69 %. Z Obr. 40 C je zřejmé, že z fólií s obsahem zeolitů se nejlépe rozkládala fólie s obsahem Sedleckého zeolitu, kdy došlo k biologickému rozkladu 79 %. U dalších dvou fólií s plnivem zeolit Střeleč 2 a zeolit Střeleč N došlo k rozkladu ve stejném rozsahu, kdy bylo rozloženo ~ 67 %.

Pro průběh křivek je charakteristický dvoustupňový rozklad. Obvykle dochází v prvním stupni k zahájení biologického rozkladu snadno rozložitelných substrátů, což jsou v tomto případě glycerin a keratinový hydrolyzát. Lze se také domnívat na základě výsledků před-

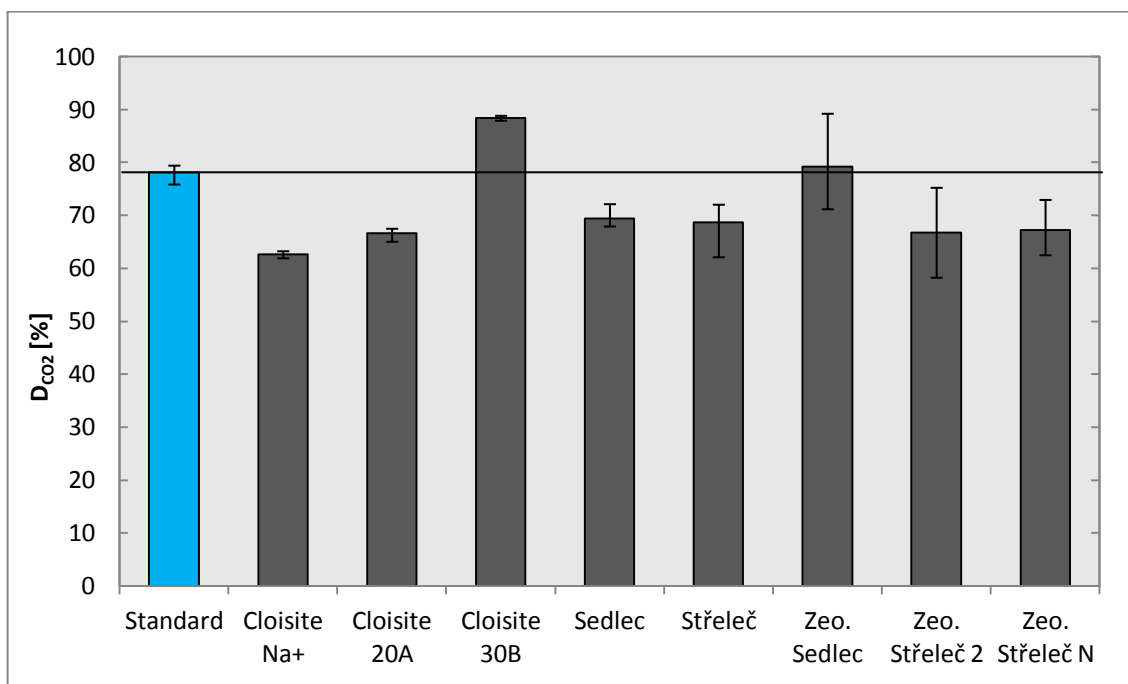
chozích diplomových prací, že v druhém stupni docházelo k rozkladu již samotného PVA 88-08.



Obr. 41: Čas zahájení druhého stupně biologického rozkladu směsných fólií.

Na Obr. 41 je uveden čas zahájení druhého stupně rozkladu, který odpovídá času započetí biologického rozkladu PVA 88-08. 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.

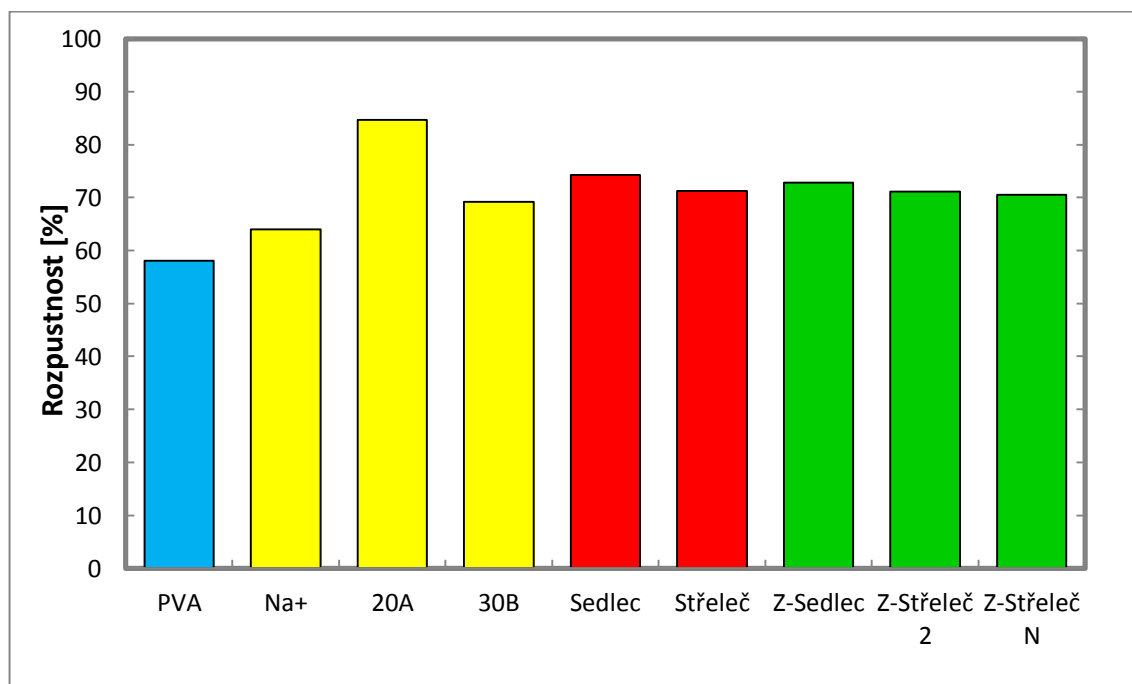
Jak je vidět na Obr. 42, tak u většiny fólií byl zaznamenán pokles schopnosti biologického rozkladu PVA ve formě směsných fólií. Snížení úrovně rozkladu by mohlo být způsobeno sorpcí, kdy během technologického postupu výroby fólií mohlo dojít k nasorbování jak PVA, tak i případně keratinového hydrolyzátu, vzhledem k vysoké teplotě při přípravě fólií, kdy jak je známo, tak teplota má významný vliv na průběh sorpce.



Obr. 42: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu směsných fólií na bázi PVA/Jíl/vý minerál/Keratinový hydrolyzát.

5.3.2 Stanovení rozpustnosti nanokompozitních fólií

Doba rozpouštění fólii ovlivňuje konečné využití fólii v jednotlivých odvětvích průmyslu či zemědělství a právě z tohoto důvodu byla studována rozpustnost námi fólií ve vodném prostředí. Rozpustnost nanokompozitních fólií na bázi PVA/Jíl/Keratinový hydrolyzát/Glycerol byla prováděná v Erlenmayerových baňkách o objemu 200 ml. Rozpustnost byla sledována po dobu 20 minut, kdy byla v čase t_0 do baňky přidány zkušební tělíska o rozměru 2 x 2 cm o hmotnosti ~40 mg, s přesností 0,1 mg. Od tohoto momentu byly v časových intervalech 2 minuty odebrány vzorky, které byly následně filtrovány a analyzovány na obsah DOC. V průběhu experimentu byla zachována konstantní rychlost míchání u všech druhů fólií. Hodnoty uvedené na Obr. 43 byly odečteny po ustálení rovnováhy.



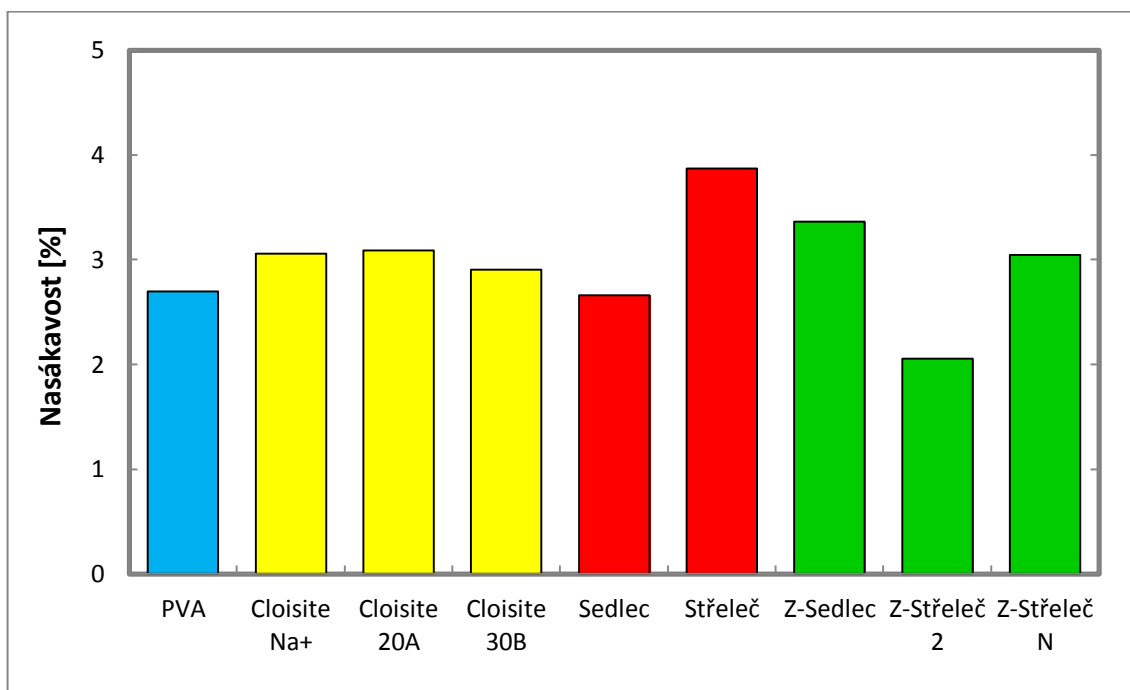
Obr. 43: Shrnutí výsledků rozpustnosti kompozitních fólií s obsahem vybraných druhů jílových plniv.

Z výsledků vyplývá, že fólie obsahující jílová plniva a keratinový hydrolyzát zvyšují rozpustnost, v porovnání s fólií připravené pouze z PVA. Přičemž k ustálení rovnováhy došlo v intervalu 12-14 minut. Výjimkou jsou fólie s obsahem MMT – Cloisite Na⁺ a OMMT – Cloisite 30B, což by mohlo být způsobeno případnou nehomogenitou těchto fólií. Z výsledků také vyplývá, že PVA fólie s obsahem jílových plniv a keratinového hydrolyzátu zvyšují a urychlují rozpustnost ve srovnání s čistou PVA fólií.

5.3.3 Stanovení nasákavosti nanokompozitních fólií

Vzhledem k tomu, že PVA již samo o sobě je poměrně hydrofobní, což může způsobit problémy při skladování fólií, tak je snaha povrch fólií hydrofobizovat. K čemuž lze použít různé hydrofobní přípravky, které obvykle nejsou přívětivé k životnímu prostředí. Z námi studovaných jílových minerálů jsou silně hydrofobní OMMT, avšak očekávaný hydrofobní účinek se průběhu experimentu neprojevil. Stanovení nasákavosti bylo prováděno v exsikátoru s relativní vlhkostí vzduchu 33±1 %, která byla zajištěna pomocí nasyceného roztoku chloridu vápenatého. Experiment probíhal po dobu 5 dní, do ustálení rovnováhy. Z výsledků uvedených na Obr. 44 plyne, že u všech testovaných fólií byla zaznamenána přibližně stejná hodnota nasákavosti, která byla v rozmezí 2,5-3,0 %, přičemž výjimkou byla fólie s obsahem kaolínu Střelče, kde byla zaznamenána nasákavost ~4 %. Naopak nejnižší nasákavost byla zaznamenána u fólií obsahujících zeolit Střeleč 2, kde byla zazna-

menána nasákavost kolem 2 %. Na základě toho by mohl být tento zeolit potenciálně použit pro hydrofobizaci fólií a tedy zvýšení odolnosti proti vlhkosti. Avšak bylo by nutné se tímto blíže zabývat a dále to studovat.



Obr. 44: Shrnutí výsledků nasákavosti kompozitních fólií s obsahem vybraných druhů jílových plniv.

5.3.4 FTIR analýza připravených směsí

Připravené fólie byly podrobeny FTIR analýze. Ukázka spektra je uvedena na Obr. 45, kde je znázorněno spektrum fólie složené z PVA/Cloisite 20A/Keratinového hydrolyzátu/Glycerolu a také spektra jednotlivých složek fólie. Z obrázku je zřejmé, že na spektru fólie nedocházelo ke vzniku nových pásů, tudíž nedocházelo k významným změnám ve struktuře. Nicméně v předcházejících pracích byl zaznamenán vznik vodíkových vazeb mezi PVA a bílkovinným hydrolyzátem, což ale z námi naměřených spekter nelze určit.

Na jednotlivých spektrech jsou uvedeny charakteristické vlnočty, které přísluší následujícím funkčním skupinám:

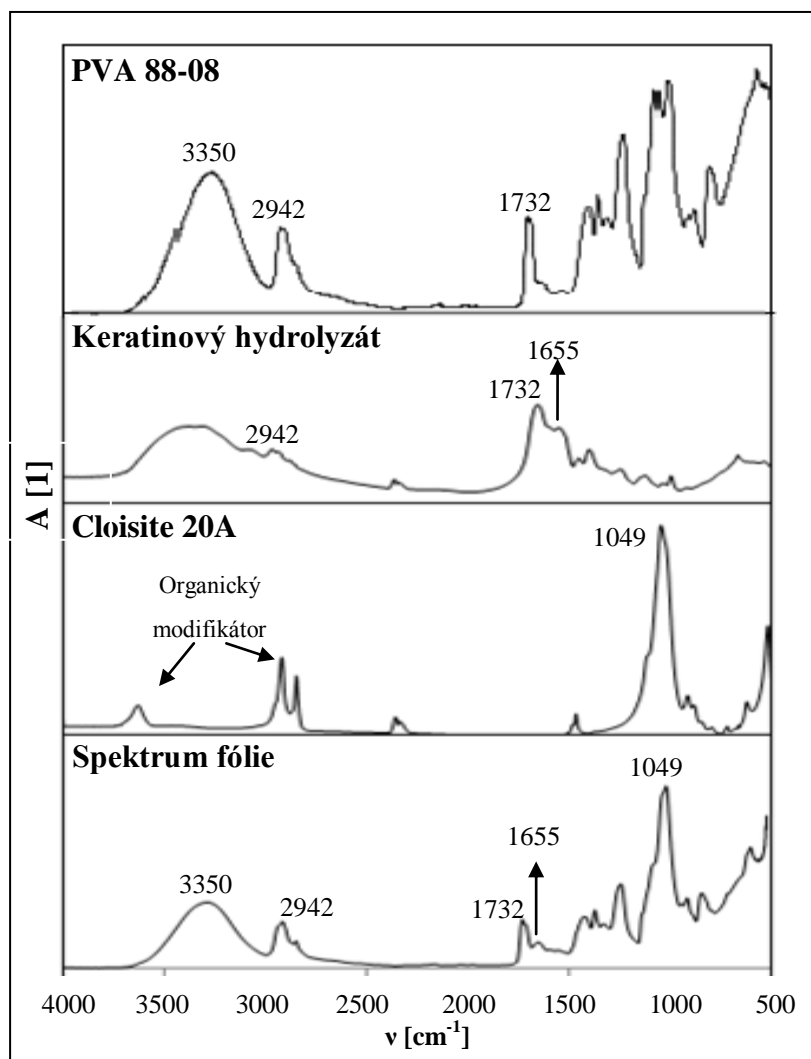
1049 cm^{-1} – vlnočet charakteristický pro funkční skupinu Si-O-Si

1655 cm^{-1} – vlnočet charakteristický pro karbonylovou skupinu –CO-NH nebo amidovou skupinu –CO-NH₂

1732 cm^{-1} - vibrace pásu karbonyl acetátové skupiny

2942 cm^{-1} - vlnočet charakteristický pro C-H

3350 cm^{-1} – vlnočet charakteristický pro hydroxylovou skupinu -OH



Obr. 45: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Cloisite 20A/Keratinový hydrolyzát/Glycerol.

Vzhledem k tomu, že FTIR spektra ostatních fólií jsou téměř shodná, tak jsou uvedena v Příloze II na Obr. 52-58. Jednotlivá spektra se liší pouze v oblasti významných pásů charakteristických pro jednotlivé typy jílových minerálů. I přestože námi naměřená spektra nenaznačují žádné významnější interakce, tak je potřeba se tímto dále zabývat a podrobněji studovat.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo sledování biologického rozkladu PVA za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů. Pro sledování biologického rozkladu byl použit respirometr Micro - Oxymax, kdy jednotlivé experimenty bylo prováděny v souladu s normou ASTM D 5209 - 92. Jako inokulum byl použit neadaptovaný aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod v Malenovicích a také laboratorně adaptovaný aktivovaný kal.

V první části byl sledován biologický rozklad PVA se stupně hydrolyzy 88 % (Sloviol 88 - 08) a 72 % (Sloviol 72 - 10). Vzorky PVA se od sebe liší stupněm hydrolyzy, zbytkovým obsahem acetátových skupin, molekulovou hmotností a také viskozitou. Biologický rozklad byl sledován za přítomnosti jílových minerálů blíže studovaných v rámci literární rešerše, přičemž použité zeolity a komerčně vyráběné nanojíly Cloisite[®] se vyznačují velikostí částic o rozměrech „nano“. Poměr PVA/Jílový minerál v průběhu experimentu byl 1:1. Z výsledků a obrázků uvedených v příloze III vyplývá, že nebyl zaznamenán výraznější vliv stupně hydrolyzy PVA na biologický rozklad za přítomnosti studovaných jílových minerálů a také je zřetelně vidět pozitivní vliv laboratorně adaptovaného inokula na biologický rozklad PVA.

Na základě výsledků, lze tvrdit, že výrazně negativní vliv na biologický rozklad PVA byl zaznamenán za přítomnosti přírodního MMT Cloisite Na⁺ a to jak v prostředí neadaptovaného, tak i laboratorně adaptovaného inokula. Průběhu experimentu docházelo k sorpci PVA na Cloisite Na⁺, kdy byla zaznamenána sorpce v rozsahu 45 % u PVA 72 – 10 a 40 % u PVA 88 - 08, přičemž z výsledků dlouhodobého sorpčního experimentu vyplývá, že v průběhu delšího časového úseku nedochází k resorpci. Sorpce PVA na Cloisite Na⁺ ve vodném prostředí je tedy nevratný proces, přičemž procento nasorbovaného PVA odpovídá procentu poklesu biologického rozkladu PVA. Nutno také zmínit možný negativní vliv samotného sodného kationtu Na⁺ na mikrobiální populaci AK, vzhledem k tomu, že ve vodném prostředí dochází k uvolnění interkalovaných kationtů obsažených v mezivrstevním prostoru MMT. V důsledku toho dochází k následné adsorpci gramnegativních bakterií tvořících mikrobiální oživení AK. [51] Negativní vliv na biologický rozklad byl také pozorován v přítomnosti OMMT Cloisite 30B a to v neadaptovaném prostředí, kdy došlo k rozkladu 4 % PVA 88-08 a 18 % PVA 72-10. Nízká úroveň rozkladu PVA byla zapříčiněna biocidními účinky organického modifikátoru tohoto jílového minerálů. Naopak laboratorně adaptovaného inokulum již bylo méně citlivé na biocidní účinky, kdy došlo

k rozkladu cca 75 % PVA. Z uvedených výsledků také vyplývá, že při biologickém rozkladu PVA dochází ke zkrácení doby lagové fáze za přítomnosti kaolínů, a to zejména za přítomnosti kaolínu Sedlece. Také lze pozorovat pozitivní vliv zeolitů na biologický rozklad PVA 88-08 v neadaptovaném prostředí, kdy hodnoty rozkladu dosáhly cca 80 %.

V další části této práce byla snaha o přípravu „nanokompozitních“ fólií na bázi PVA/Jílové minerály/Keratinový hydrolyzát/Glycerol, kdy jako plniva byly použity studované jílové minerály a keratinový hydrolyzát. Byť byly pro přípravu fólií použity nanočástice (MMT/OMMT/Zeolity), tak nejspíše docházelo k tvorbě aglomerátů, avšak struktura fólií nebyla dále studována. Z toho to důvodu by bylo potřeba se přípravou fólií dále zabývat a uvedený postup modifikovat, tak aby bylo docíleno lepší homogenizace jílového minerálu v polymerní matici a byla zamezena tvorba aglomerátů.

Cílem této práce bylo také zhodnotit možnosti využití uvedených jílových minerálů pro přípravu ve vodě rozpustných kompozitních fólií. Z výsledků biologického rozkladu připravených fólií nelze vyvodit jednoznačné závěry vzhledem k tomu, že byl proveden jeden experiment, přičemž nebylo dosaženo důkladné homogenizace jednotlivých složek fólie. Avšak na základě výsledků uvedených v první části lze usuzovat, že nepříznivý vliv na průběh biologického rozkladu vykazují jílové minerály Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B, a to i přesto, že u fólie s obsahem Cloisite 30B byla zaznamenána nejvyšší úroveň rozkladu, kde ale mohlo dojít ke zkreslení hodnot, z důvodu rozkladu organického modifikátoru tohoto jílového minerálu. Obecně byl zaznamenán pokles schopnosti biologického rozkladu o 10 % v porovnání se standardem.

V poslední části byly připravené fólie podrobeny FTIR analýze, kdy nebyly zaznamenány žádné významné změny ve struktuře, přičemž jednotlivá spektra se liší pouze v oblasti významných pásů charakteristických pro jednotlivé typy jílových minerálů. Na závěr byla stanovena nasákavost a rozpustnost fólií, kdy bylo prokázáno, že přídavek jílu a keratinového hydrolyzátu zvyšují rozpustnost fólií.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. OLAD, A. Polymer/Clay Nanocomposites, kap. 7. In: NANOCOMPOSITES, A. I. D. I. A. O. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. InTech, 2011, s. 113-38 [cit. 2015-03-25]. ISBN 978-953-307-202-9. Dostupné z: http://cdn.intechopen.com/pdfs/14377/InTechPolymer_clay_nanocomposites.pdf
2. PLACHÁ, D. S. G. MARTYNKOVÁ a M. VALÁŠKOVÁ. Význam jílu a jílových minerálů v nanotechnologiích. *Chemické listy*. Vysoká škola báňská - Technická univerzita: Centrum nanotechnologií, 2010, č. 104, s. 582-84 [cit. 2015-04-24].
3. NEL, A. et al. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 2006, č. 311, s. 622-27.
4. SPIRIDON, Y. et al. Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinyl alcohol) with starch. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, č. 93, s. 1884-90 [cit. 2015-01-25].
5. SINHA, R. S. a M. OKAMOTO. Biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposites: open a new dimension for plastics and *Macromolecular Rapid Communications*. 2003, č. 24, s. 815-40 [cit. 2015-01-24].
6. OKAMOTO, K. S. S. RAY a M. OKAMOTO. 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. 2015-01-25]. Dostupné z: <http://www.toyota-ti.ac.jp/Lab/Zairyu/5z50/publications/039.pdf>
7. TETTO, J. A. et al. Biodegradable poly(e-caprolactone)/clay nanocomposites. *ANTEC'99*. 2003, s. 1628-32 [cit. 2015-01-25].
8. LEE, S. R. et al. Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. *Polymer*, 2002, č. 43, s. 2495-500 [cit. 2015-01-25].
9. ÖZMIHÇI, F. *Polypropylene - Natural Zeolite Composite Films*. Izmir Institute of Technology (Turecko). Disertační práce. Material Science and Engineering, Izmir Institute of Technology. 123 s. [cit. 2015-04-25].
10. ČESKÁ GEOLOGICKÁ SLUŽBA. *On-line Geologická encyklopedie* [online]. 2007

- [cit. 2014-11-06]. Dostupné z: http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove_mineraly
- 11 WEISS, Z. a M. KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití..* Praha: Karolinum, 2005 [cit. 2014-11-06]. ISBN 80-246-0868-5.
- 12 WEBER, L. W. Profiles in toxicology:Georgius Agricola. *Toxicological sciences* [online]. Mnichov: 2002, č. 69, s. 292-94 [cit. 2014-11-08]. Dostupné z: <http://toxsci.oxfordjournals.org/content/69/2/292.full.pdf+html>
- 13 SAPALIDIS, A. A. F. K. KATSAROS a N. K. KANELLOPOULOS. PVA / Montmorillonite Nanocomposites:Development and Properties. In: *InTech* [online]. Řecko: 2011 [cit. 2015-02-26]. DOI 10.5772/18217
- 14 MARTINEC, L. *Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kompozitních materiálech.* 2013. Diplomová práce. Západačeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní. 89 s. [cit. 2015-02-25].
- 15 RAY, S. S. a M. BOUSMINA. 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. 2015-01-24].
- 16 MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals: Department of Geological Sc.* Bloomington: 1999, č. 34, s. 39-49 [cit. 2014-11-13].
- 17 ČAPEK, L. et al. Využití zeolitů a mesoporézních materiálů v heterogenních katalytických reakcích. *Chemagazín.* Pardubice: 2011, č. 4, s. 8-11 [cit. 2014-11-26]. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_cl1.pdf
- 18 AUERBACH, S. M. K. A. CARRADO a P. K. DUTTA. *Handbook of Layered Materials* [online]. CRC Press, 2004 [cit. 2015-01-28]. ISBN 0-8247-5349-6. Dostupné z: https://www.google.cz/books?id=xqTdrzG5DgIC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- 19 KOŠOVÁ, G. Úloha anorganických a organických látek při syntéze zeolitů. *Chemické listy.* Praha: Akademie věd České republiky, 2005, č. 99, s. 411-20 [cit. 2014-11-27].

- 20 KORINEKOVÁ, M. a T. HAVLÍK. Heavy metals removal from solutions by sorption on zeolites. *Acta Metallurgica Slovaca*. Košice: 2006, č. 12, s. 208-13 [cit. 2014-11-27].
- 21 CIULLO, P. A. *Industrial minerals and their uses: A handbook and formulary*. np, 1996 [cit. 2014-11-07]. ISBN 9780815514084.
- 22 VELEBIL, D. *Minerály pod nohama, v průmyslu a ve sbírkách: Hlavní minerály jejich vznik, výskyt a použití*. Academia, 2012 [cit. 2014-11-27]. ISBN 978-80-200-2093-2.
- 23 *High quality nanomaterials and nano-equipment* [online]. 2010 [cit. 2014-11-15]. Dostupné z: http://www.neunano.com/index.php?option=com_content&view=article&id=73&Itemid=84
- 24 LIU, G. et al. Effects of nanoclay type on physical and antimicrobial properties of PVOH - based nanocomposite *LWT - Food Science and Technology*. Elsevier, 2014, č. 57, s. 562-68 [cit. 2014-12-01].
- 25 Application of the Taguchi Approach to Investigate the Effects of Clay Content and Saponification *Journal of vinyl and additive technology*, 2013, s. 276-84 [cit. 2014-12-23].
- 26 KAWAI, F. a X. HU. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2009, č. 84, s. 227-37 [cit. 2014-12-03].
- 27 DUCHÁČEK, V. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití* [online]. 3. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2011 [cit. 2014-12-03]. ISBN 978-80-7080-788-0. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-978-80-7080-788-0/anotace/
- 28 KOVAČIČ, Ľ. *Plasty: vlastnosti, spracovanie, využitie..* Bratislava: Alfa, 1974, 339 s. [cit. 2014-12-03].
- 29 DEMERLIS, C. C. a D. R. SCHONEKER. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology*. West Point: Pergamon, 2003, č. 41, s. 319-26 [cit. 2014-12-03].
- 30 CORTI, A. R. SOLARO a E. CHIPELLINI. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture *Polymer Degradation and*

- Stability*. Pisa: Elsevier, 2002, č. 75, s. 447-58 [cit. 2014-12-04].
- 31 CHIELLINI, E. et al. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. *Progress in polymer science*. Pisa (Italy): Elsevier, 2003, č. 28, s. 963-1014 [cit. 2014-12-16].
- 32 JAYASEKARA, R. et al. Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for *Journal of Polymers and the Environment*. 2005, č. 3, s. 231-51 [cit. 2014-12-29].
- 33 QIU, K. *Biobased and biodegradable polymer nanocomposites*. 2012. Disertační práce. Cornell University [cit. 2014-12-17].
- 34 SOLARO, R. A. CORTI a E. CHIELLINI. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis. *Polymers for advanced technologies*. Pisa (Italy): 2000, č. 11, s. 873-78 [cit. 2014-12-17].
- 35 CHIELLINI, E. et al. Adsorption/Desorption of Polyvinyl Alcohol on solid substrates and relevant biodegradation. *Journal of Polymers and the Environment*. Plenum publishing corporation, 2000, č. 8, s. 67-79 [cit. 2014-12-22].
- 36 SEDLAŘÍK, V. *Biologická rozložitelnost směsných plastových fólií ve vodném prostředí*. Zlín: 2003. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí [cit. 2014-12-17].
- 37 JULINOVÁ, M. *Hodnocení degradace polymerních materiálů v biotickém prostředí: Determination of biodegradation of* Zlín: 2005. Teze disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí [cit. 2014-12-17].
- 38 NORD, F. F. Dehydrogenation ability of Fusarium lini B. *Naturwissenschaften*, 1936, č. 24, s. 793 [cit. 2014-12-29].
- 39 SUZUKI, T. Some characteristics of Pseudomonas O-3 which utilizes polyvinyl alcohol. *Agricultural and Biological Chemistry*. 1973, č. 37, s. 747-56 [cit. 2014-12-29].
- 40 WATANABE, Y. et al. Purification and properties of a polyvinyl alcohol - degrading enzyme produced by a strain of *Archives of Biochemistry and Physics*, 1976, č. 174, s. 575-81 [cit. 2014-12-29].

- 41 SAKAI, K. N. HAMADA a Y. WATANABE. Studies on the poly(vinylalcohol) - degrading enzyme. Part VI, Degradation mechanism of *Agricultural and Biological Chemistry*. 1986, č. 50, s. 989-96 [cit. 2014-12-17].
- 42 CHIELLINI, E. S. ROBERTO a C. ANDREA. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions. *Polymer Degradation and Stability*. Pisa (Italy): 1998, č. 64, s. 305-12 [cit. 31-12-2014].
- 43 HONG, S. I. a J. W. RHIM. Antimicrobial Activity of Organically Modified Nano-Clays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 2008, č. 11, s. 5818-24 [cit. 2015-01-02].
- 44 *Sklopísek Střeleč, a.s.* [online]. 2010 [cit. 2015-04-15]. Dostupné z: <http://www.glassand.eu/files/Katalog.pdf>
- 45 KATTAUER, J. *Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů*. 2015. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, UIOZP [cit. 2015-05-01].
- 46 MOKREJŠ, P. S. SUKOP a O. KREJČÍ. Charakterizace keratinových hydrolyzátů připravených z kuřecího peří. *Chemické Listy*. 2014, č. 108, s. 26-31 [cit. 2015-03-26].
- 47 MOKREJŠ, P. et al. Optimalizace podmínek enzymové hydrolyzy kuřecího peří. *Chemické listy*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Ústav inženýrství polymerů, 2013, č. 107, s. 709-12 [cit. 2015-04-25].
- 48 ASTM D 5209-92. *Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic material*, American Society for Testing and Materials, USA. 1993.
- 49 DŘÍMAL, P. a J. HOFFMANN. Laboratorní přístroje a postupy: Autimatizovaný systém kontinuálního sledování aerobního rozkladu *Chemické listy* [online]. 2008, č. 102, s. 139-47 [cit. 2015-04-10]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_02_139-147.pdf
- 50 ZHENG, X. Y. SU a Y. CHEN. 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. 2015-05-05].
- 51 MALACHOVÁ, K. et al. Activity of antibacterial compounds immobilised on

- . montmorillonit. Applied Clay Science, 2009, č. 43, s. 364-68 [cit. 2015-05-06].
- 52 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. 2015-04-30].

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|-----------------------------|---|
| PVA | Polyvinylalkohol |
| MMT | Montmorillonit |
| OMMT | Organicky modifikovaný montmorillonit |
| CO ₂ | Oxid uhličitý |
| OM | Organický modifikátor |
| FTIR | Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| PBS | Polybutylsukcinát |
| PCL | Polykaprolaktam |
| AK | Aktivovaný kal |
| AAK | Adaptovaný aktivovaný kal |
| MM | Minerální médium |
| UIOŽP | Ústav inženýrství ochrany životního prostředí |
| UIP | Ústav inženýrství polymerů |
| D _{CO₂} | Procento biologického rozkladu dle produkce CO ₂ |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obr. 1: Struktura základních stavebních jednotek – (A) tetraedr, (B) oktaedr. [11]..... | 14 |
| Obr. 2: Schematické znázornění struktury jílového minerálu složeného z vrstev 2:1. [13] | 15 |
| Obr. 3: Struktura tetraedru SiO ₄ : (A)- pohled shora (B) - pohled z boku. [18]..... | 17 |
| Obr. 4. Struktura montmorillonitu. [10] | 18 |
| Obr. 5 Strukturní vzorec organického modifikátoru - dimethyl-dihydrogen-HT- kvartérní chlorid amonný [23] | 20 |
| Obr. 6 Strukturní vzorec organického modifikátoru - methyl-T-bis-2-hydroxyetyl kvartérní chlorid amonný [23] | 20 |
| Obr. 7: Tautomerizace nestabilního vinylalkoholu na acetaldehyd. [27]..... | 21 |
| Obr. 8: Strukturní vzorec polyvinylalkoholu: (A) – částečně hydrolyzovaný PVA (B) – plně hydrolyzovaný PVA. [29] | 21 |
| Obr. 9: Schéma biologického rozkladu PVA za využití SAO a β-diketonové hydrolázy (BDH). [31] | 24 |
| Obr. 10: Časový průběh mineralizace PVA 98 ve vodném prostředí inokulovaném aktivovaným kalem z papírenského průmyslu. [31] | 25 |
| Obr. 11: Průběh biodegradčních křivek PVA 98 za přítomnosti vhodně adaptovaného inokula. [42] | 26 |
| Obr. 12: Mineralizace vzorků PVA98 v kultivačním médiu po 28 dnech inkubace. [35] | 27 |
| Obr. 13: Rychlost adsorpce PVA na MMT v závislosti na stupni hydrolyzy polymeru. [35]..... | 29 |
| Obr. 14: Antimikrobiální aktivita PVA a PVA/nanojíl kompozitů vůči grampozitivním bakteriím (A) <i>Staphylococcus aureus</i> a (B) <i>Listeria</i> <i>monocytogenes</i> . [24]..... | 30 |
| Obr. 15: Míchání směsi na vodní lázni při teplotě 80 °C | 40 |
| Obr. 16: Schéma přípravy kompozitních fólií. | 41 |
| Obr. 17: Grafické znázornění průběhu produkce CO ₂ za přítomnosti standardu B-Na. | 45 |
| Obr. 18: Respirace mikroorganismů aktivovaného kalu za přítomnosti: (A) – MMT Cloisite Na ⁺ , (B) - OMMT Cloisite 20A, (C) – OMMT Cloisite 30B hodnocená dle produkce CO ₂ | 46 |

| | |
|--|----|
| Obr. 19: Respirace mikroorganismů aktivovaného kalu za přítomnosti: (A) – kaolínu Sedlece, (B) – kaolínu Střelče hodnocená dle produkce CO ₂ | 47 |
| Obr. 20: Respirace mikroorganismů aktivovaného kalu za přítomnosti: (A) – zeolitu Sedlece, (B) – zeolitu Střelče 2, (C) - zeolitu Střelče N hodnocená dle produkce CO ₂ | 47 |
| Obr. 21: Respirace inokula za přítomnosti jílových minerálů..... | 48 |
| Obr. 22: Průběh biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti (A): MMT-Cloisite Na ⁺ a OMMT-Cloisite 20A a Cloisite 30B, (B): Kaolínu Sedlece a Střelče, (C): Zeolitu Sedlece, zeolitu Střelče 2 a zeolitu Střelče N – inokulum neadaptovaný AK..... | 50 |
| Obr. 23: Vliv jílových minerálů na lagovou fázi rozkladu PVA 88-08..... | 51 |
| Obr. 24: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů – neadaptované inokulum..... | 52 |
| Obr. 25: Průběh biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti (A): MMT-Cloisite Na ⁺ a OMMT-Cloisite 20A a Cloisite 30B, (B): Kaolínu Sedlece a Střelče, (C): Zeolitu Sedlece, zeolitu Střelče 2 a zeolitu Střelče N – inokulum neadaptovaný AK..... | 53 |
| Obr. 26: Vliv jílových minerálů na lagovou fázi rozkladu PVA 72-10..... | 55 |
| Obr. 27: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů – neadaptované inokulum..... | 56 |
| Obr. 28: Průběh biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti (A): MMT-Cloisite Na ⁺ a OMMT-Cloisite 20A a Cloisite 30B, (B): Kaolínu Sedlece a Střelče, (C): Zeolitu Sedlece, zeolitu Střelče 2 a zeolitu Střelče N – inokulum adaptovaný AK..... | 57 |
| Obr. 29: Vliv jílových minerálů na lagovou fázi rozkladu PVA 88-08..... | 59 |
| Obr. 30: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů – inokulum AAK..... | 60 |
| Obr. 31: Průběh biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti (A): MMT-Cloisite Na ⁺ a OMMT-Cloisite 20A a Cloisite 30B, (B): Kaolínu Sedlece a Střelče, (C): Zeolitu Sedlece, zeolitu Střelče 2 a zeolitu Střelče N – inokulum adaptovaný AK..... | 61 |
| Obr. 32: Vliv jílových minerálů na lagovou fázi rozkladu PVA 72-10..... | 63 |

| | |
|---|----|
| Obr. 33: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti vybraných druhů jílových minerálů – inokulum AAK..... | 63 |
| Obr. 34: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Kaolín Sedlec 1A (B) – PVA 88-08 na Kaolín Sedlec 1A. | 64 |
| Obr. 35: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Cloisite Na ⁺ (B) – PVA 88-08 na Cloisite Na ⁺ | 65 |
| Obr. 36: (A) - Průběh sorpce PVA 72-10 na Cloisite Na ⁺ v průběhu 45 minut (B) Průběh sorpce PVA 88-08 na Cloisite Na ⁺ v průběhu 45 minut..... | 66 |
| Obr. 37: Průběh hodnot DOC u jednotlivých reakčních suspenzí. | 67 |
| Obr. 38: Průběh sorpce PVA 72-10 na Cloisite Na ⁺ v průběhu 21 dní (B) Průběh sorpce PVA 88-08 na Cloisite Na ⁺ v průběhu 21 dní..... | 68 |
| Obr. 39: Snímky připravených směsných nanokompozitních fólií o hmotnostním zastoupení – 78 % PVA/2 % Jíl/8 % Keratinový hydrolyzát/12 % Glycerol..... | 70 |
| Obr. 40: Průběh biologického rozkladu směsných fólií s obsahem jílových plniv a keratinového hydrolyzátu, kdy jako jílová plniva byly použity:(A) – MMT Cloisite Na ⁺ a OMMT – Cloisite 20A a 30B, (B) – Kaolínů Sedlece a Střelče, (C) – zeolitu Sedlece a zeolitů Střelče 2 a Střelče N..... | 72 |
| Obr. 41: Čas zahájení druhého stupně biologického rozkladu směsných fólií. | 73 |
| Obr. 42: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu směsných fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzát..... | 74 |
| Obr. 43: Shrnutí výsledků rozpustnosti kompozitních fólií s obsahem vybraných druhů jílových plniv. | 75 |
| Obr. 44: Shrnutí výsledků nasákavosti kompozitních fólií s obsahem vybraných druhů jílových plniv. | 76 |
| Obr. 45: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Cloisite 20A/Keratinový hydrolyzát/Glycerol..... | 77 |
| Obr. 46: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na OMMT – Cloisite 20A (B) – PVA 88-08 na OMMT – Cloisite 20A..... | 92 |
| Obr. 47: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na OMMT – Cloisite 30B (B) – PVA 88-08 na OMMT – Cloisite 30B..... | 92 |
| Obr. 48: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Kaolín Střelč (B) – PVA 88-08 na Kaolín Střelč..... | 93 |

| | |
|--|-----|
| Obr. 49: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Zeolit Sedlec (B) – PVA 88-08 na Zeolit Sedlec..... | 93 |
| Obr. 50: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Zeolit Střeleč 2 (B) – PVA 88-08 na Zeolit Střeleč 2..... | 94 |
| Obr. 51: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Zeolit Střeleč N (B) – PVA 88-08 na Zeolit Střeleč N..... | 94 |
| Obr. 52: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Cloisite Na ⁺ /Keratinový hydrolyzát/Glycerol..... | 95 |
| Obr. 53: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Cloisite 30B/Keratinový hydrolyzát/Glycerol..... | 96 |
| Obr. 54: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Kaolín Sedlec 1A/Keratinový hydrolyzát/Glycerol..... | 97 |
| Obr. 55: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Kaolín Střeleč/Keratinový hydrolyzát/Glycerol..... | 98 |
| Obr. 56: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Zeolit Sedlec/Keratinový hydrolyzát/Glycerol..... | 99 |
| Obr. 57: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Zeolit Střeleč 2/Keratinový hydrolyzát/Glycerol..... | 100 |
| Obr. 58: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Zeolit Střeleč N/Keratinový hydrolyzát/Glycerol..... | 101 |
| Obr. 59: Porovnání biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti jílových minerálů v prostředí neadaptovaného inokula a laboratorně adaptovaného inokula..... | 102 |
| Obr. 60: Porovnání biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti jílových minerálů v prostředí neadaptovaného inokula a laboratorně adaptovaného inokula..... | 102 |

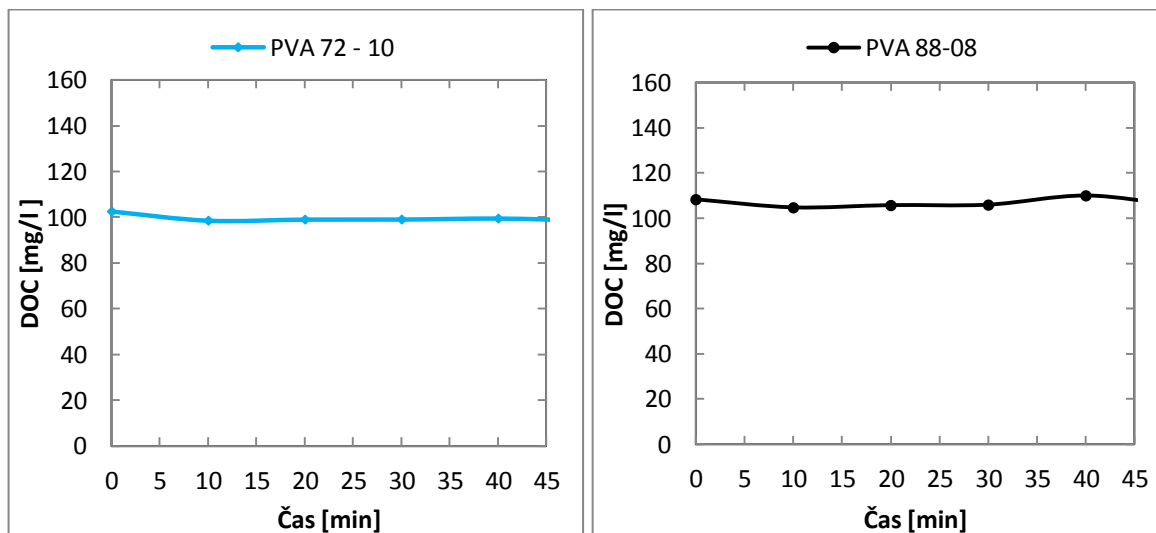
SEZNAM TABULEK

| | |
|--|-----------|
| <i>Tab1:Obsah jednotlivých oxidů ve vybraných vzorcích kaolinů. [11].....</i> | <i>16</i> |
| <i>Tab. 2: Základní charakteristika studovaných nanojílů – Cloisite® Na⁺, Cloisite® 20A, Cloisite® 30B. [24].....</i> | <i>19</i> |
| <i>Tab.3: Hodnoty PVA adsorobaného na MMT před započítím a po ukončení biodegradačních testů. [31].....</i> | <i>27</i> |

SEZNAM PŘÍLOH

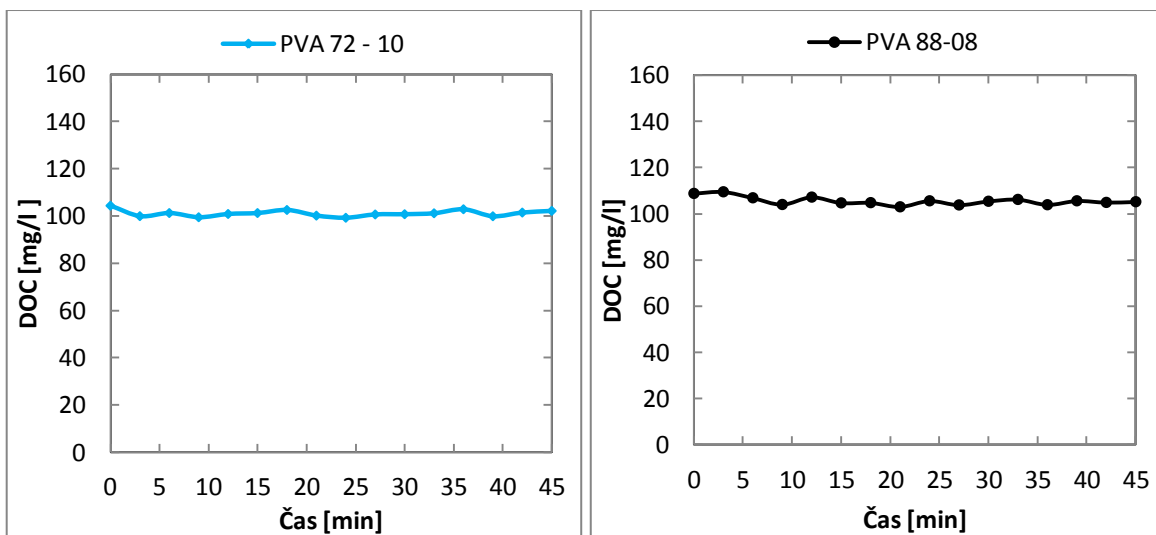
PŘÍLOHA I: Průběh hodnot DOC v sorpčních experimentech

Kinetika sorpce PVA na OMMT – Cloisite 20A

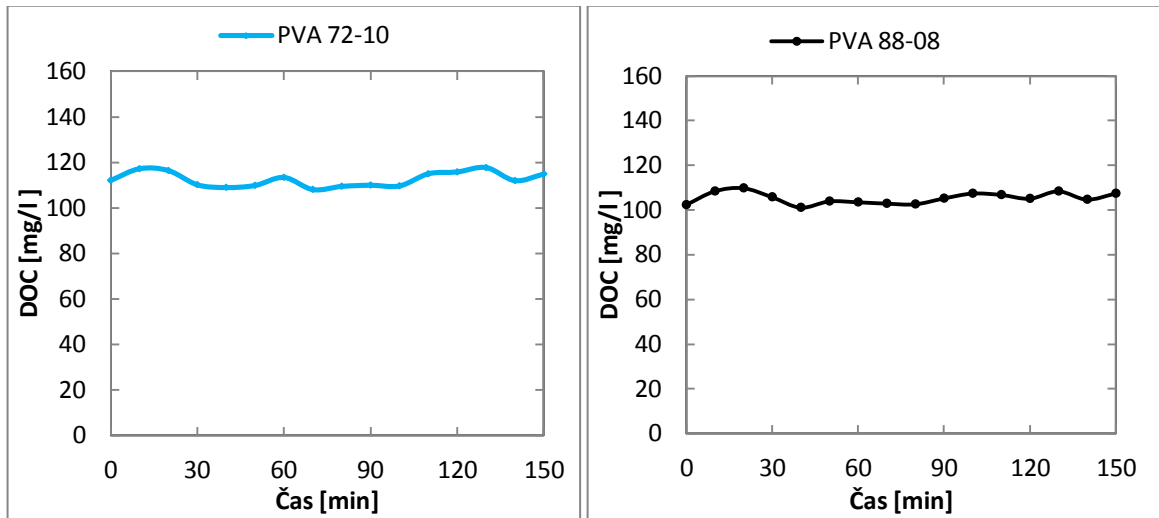


Obr. 46: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na OMMT – Cloisite 20A (B) – PVA 88-08 na OMMT – Cloisite 20A.

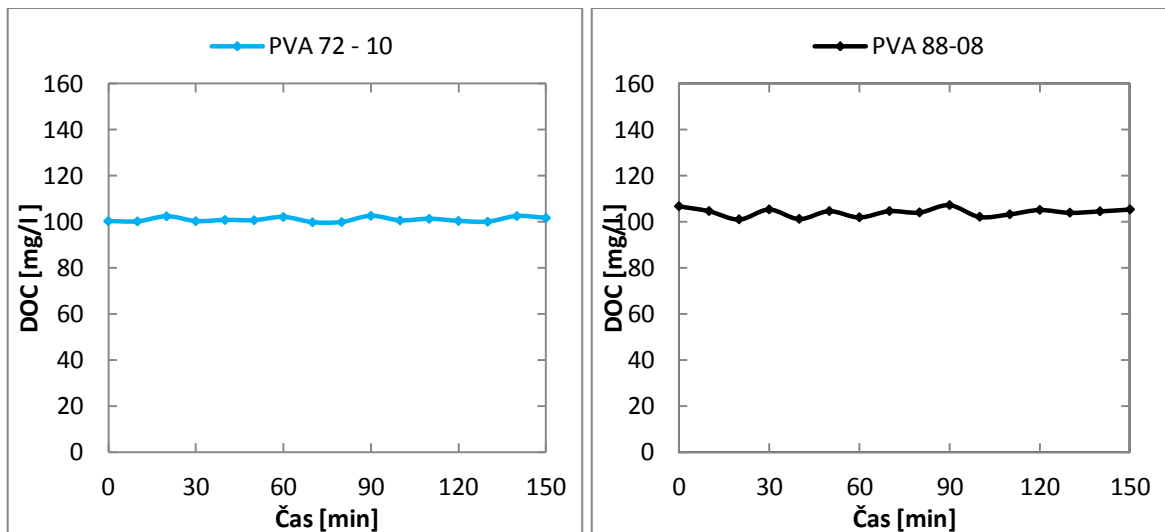
Kinetika sorpce PVA na OMMT – Cloisite 30B



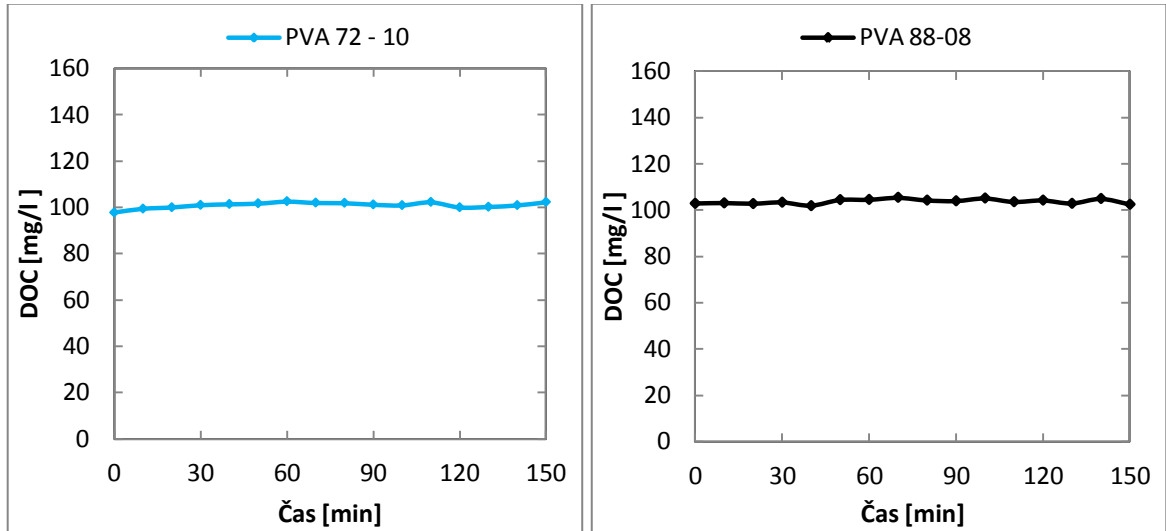
Obr. 47: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na OMMT – Cloisite 30B (B) – PVA 88-08 na OMMT – Cloisite 30B.

Kinetika sorpce PVA na Kaolín Střeleč

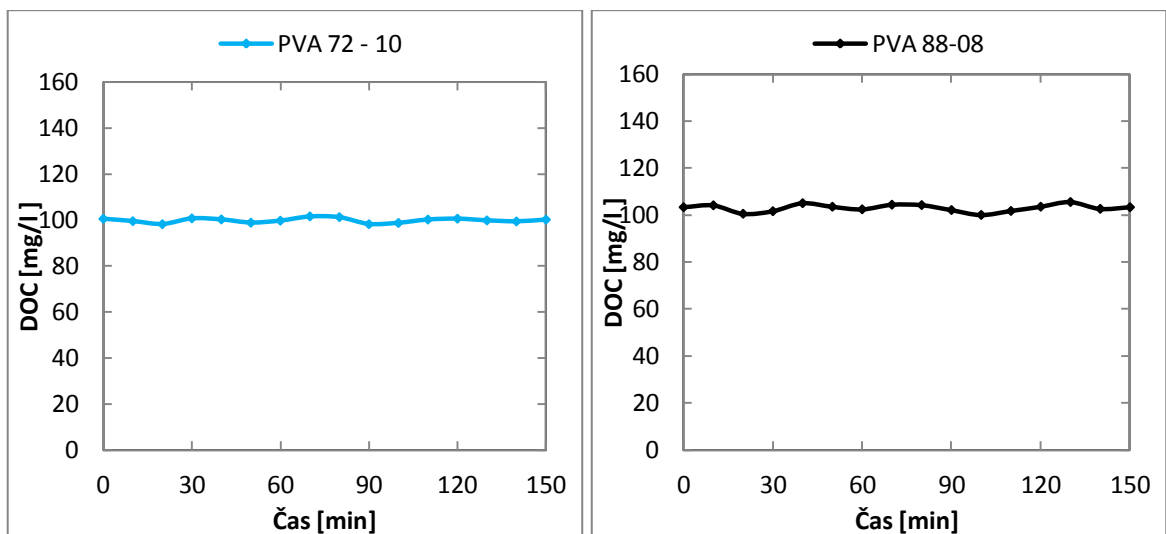
Obr. 48: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Kaolín Střeleč
(B) – PVA 88-08 na Kaolín Střeleč.

Kinetika sorpce PVA na Zeolit Sedlec 1A

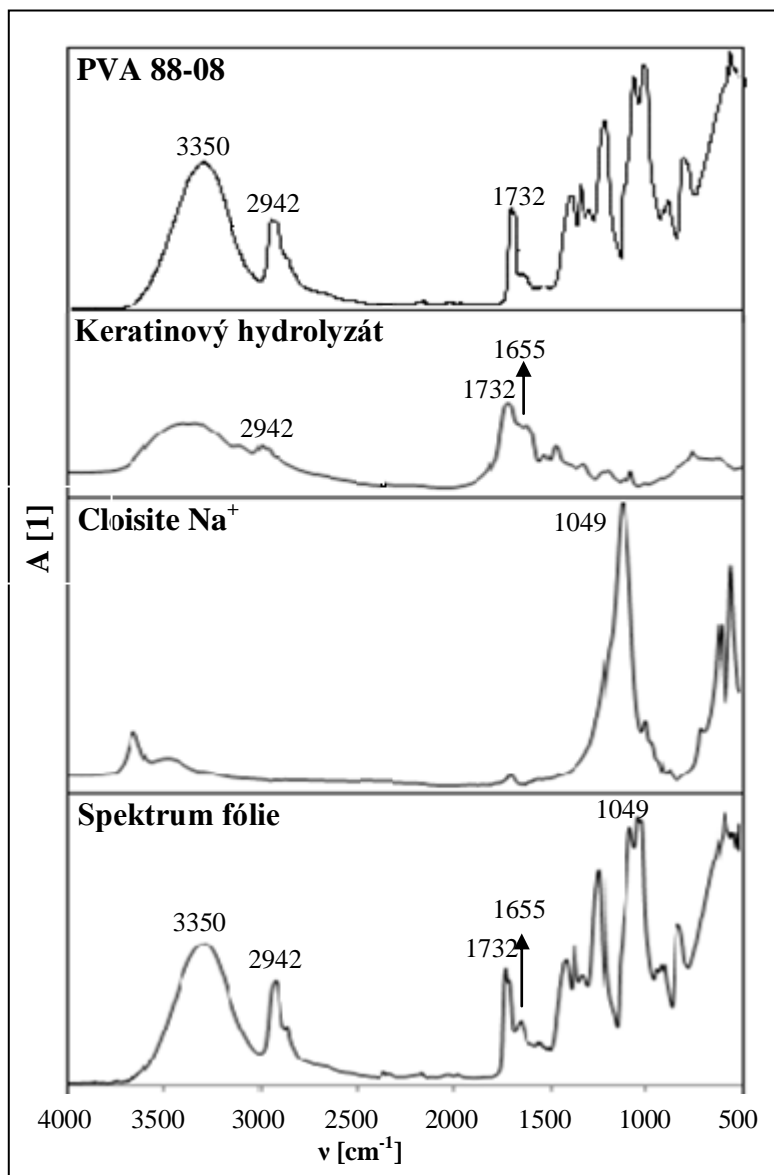
Obr. 49: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Zeolit Sedlec
(B) – PVA 88-08 na Zeolit Sedlec.

Kinetika sorpce PVA na zeolit Štěleč 2

Obr. 50: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Zeolit Štěleč 2
(B) – PVA 88-08 na Zeolit Štěleč 2.

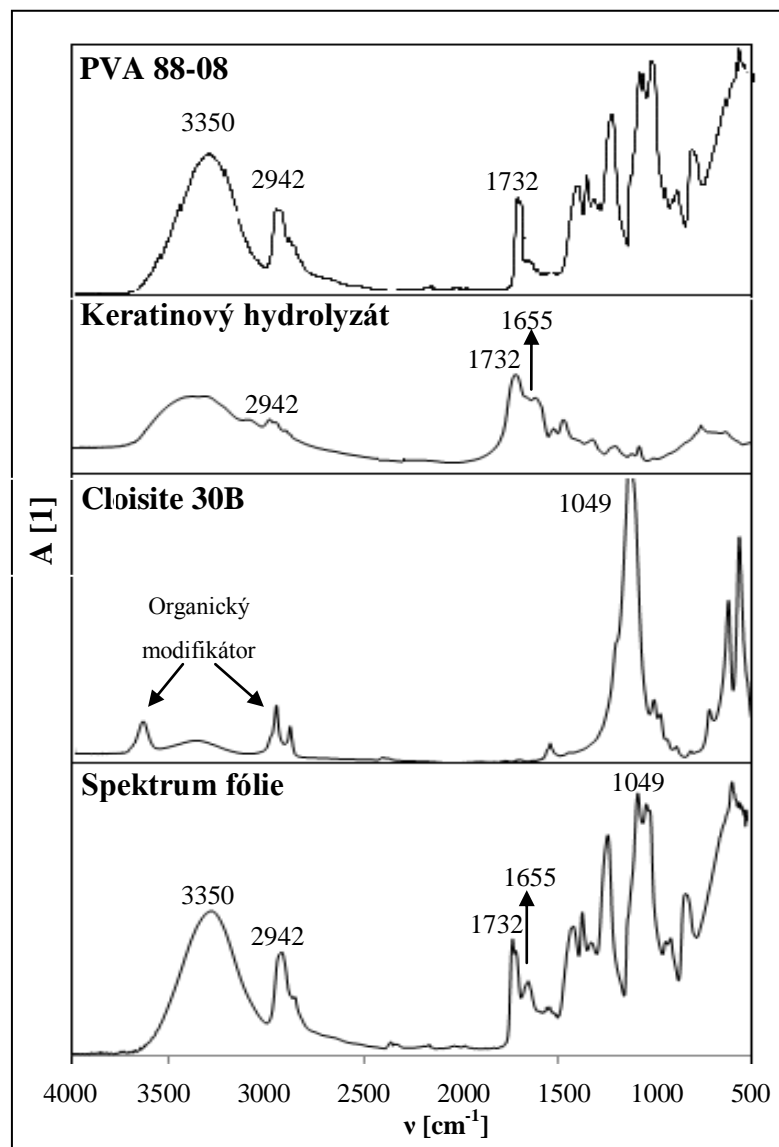
Kinetika sorpce PVA na zeolit Štěleč N

Obr. 51: Průběh hodnot DOC při sledování sorpce: (A) – PVA 72-10 na Zeolit Štěleč N
(B) – PVA 88-08 na Zeolit Štěleč N.

PŘÍLOHA II: FTIR spektra směsných fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzát/Glycerol**FTIR spektrum směsné fólie složené z PVA/Cloisite Na⁺/Keratinový hydrolyzát/Glycerol**

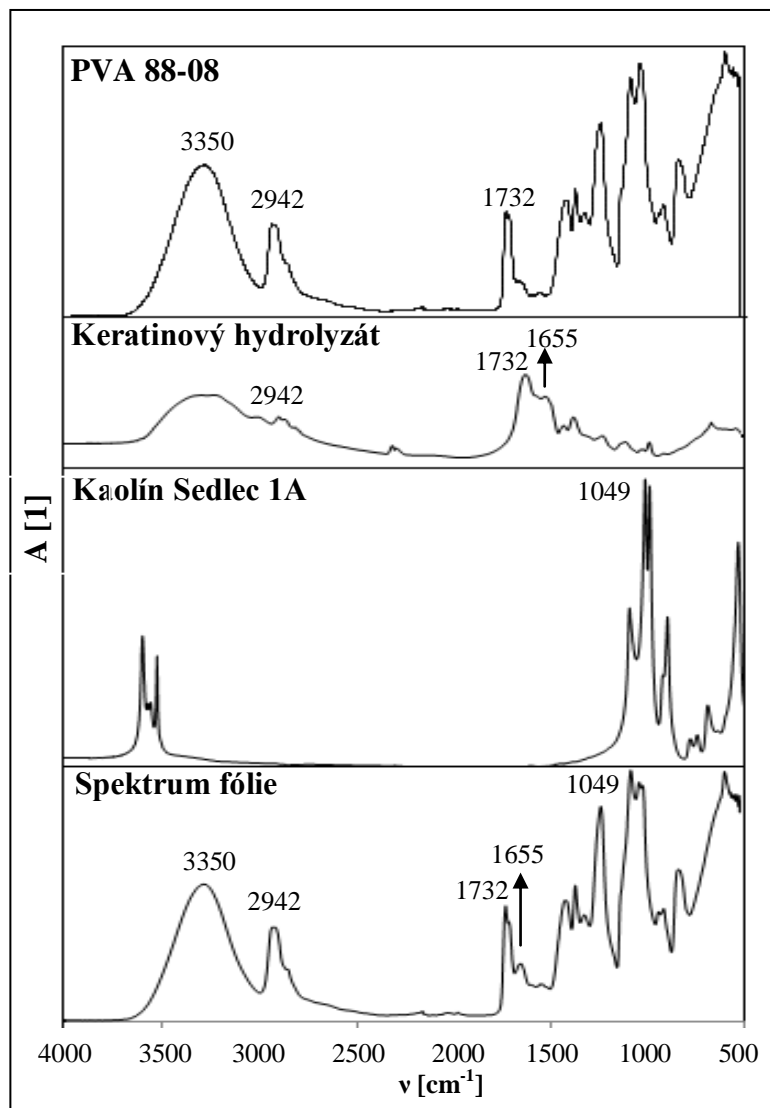
Obr. 52: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Cloisite Na⁺/Keratinový hydrolyzát/Glycerol.

FTIR spektrum směsné fólie složené z PVA/Cloisite 30B/Keratinový hydrolyzát/Glycerol



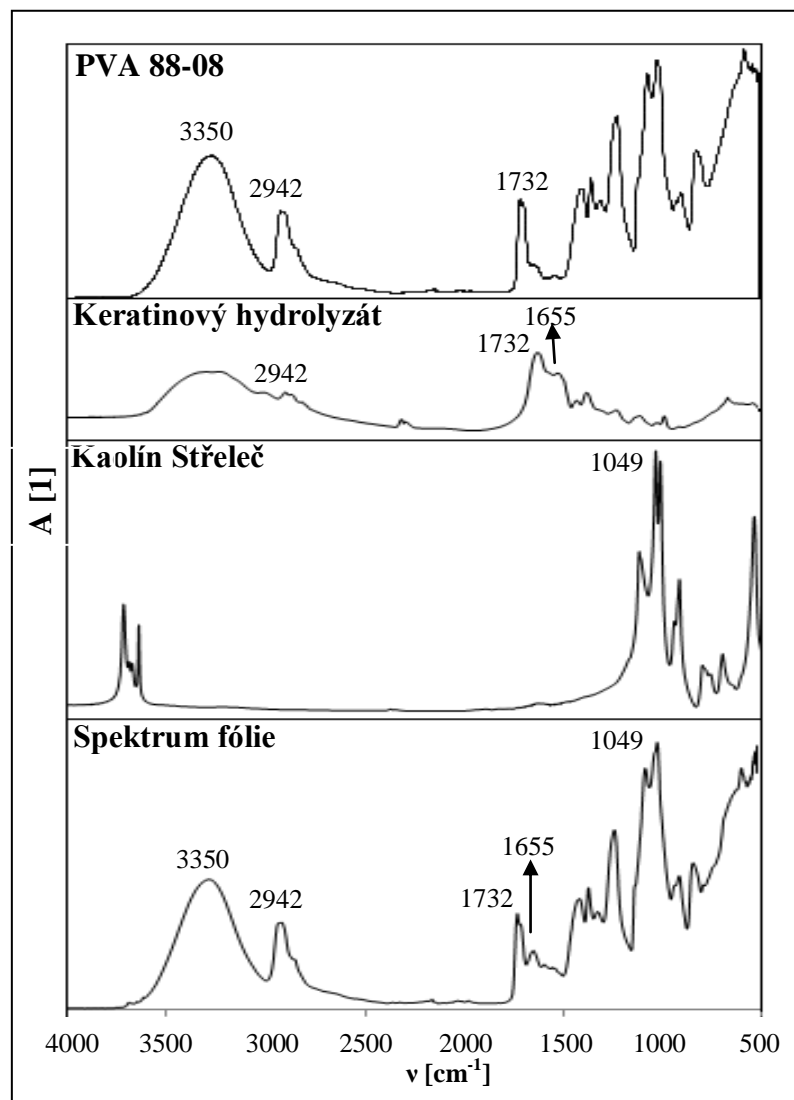
Obr. 53: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Cloisite 30B/Keratinový hydrolyzát/Glycerol.

FTIR spektrum směsné fólie složené z PVA/Kaolín Sedlec 1A/Keratinový hydrolyzát/Glycerol



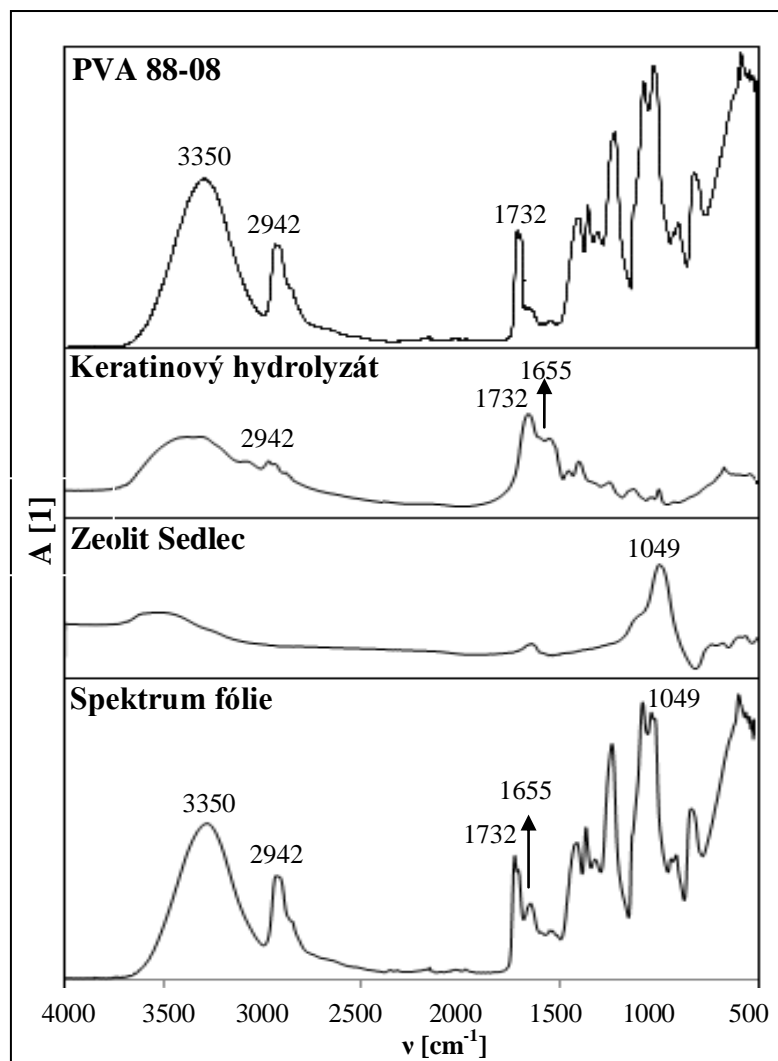
Obr. 54: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Kaolín Sedlec 1A/Keratinový hydrolyzát/Glycerol.

FTIR spektrum směsné fólie složené z PVA/Kaolín Střeleč/Keratinový hydrolyzát/Glycerol



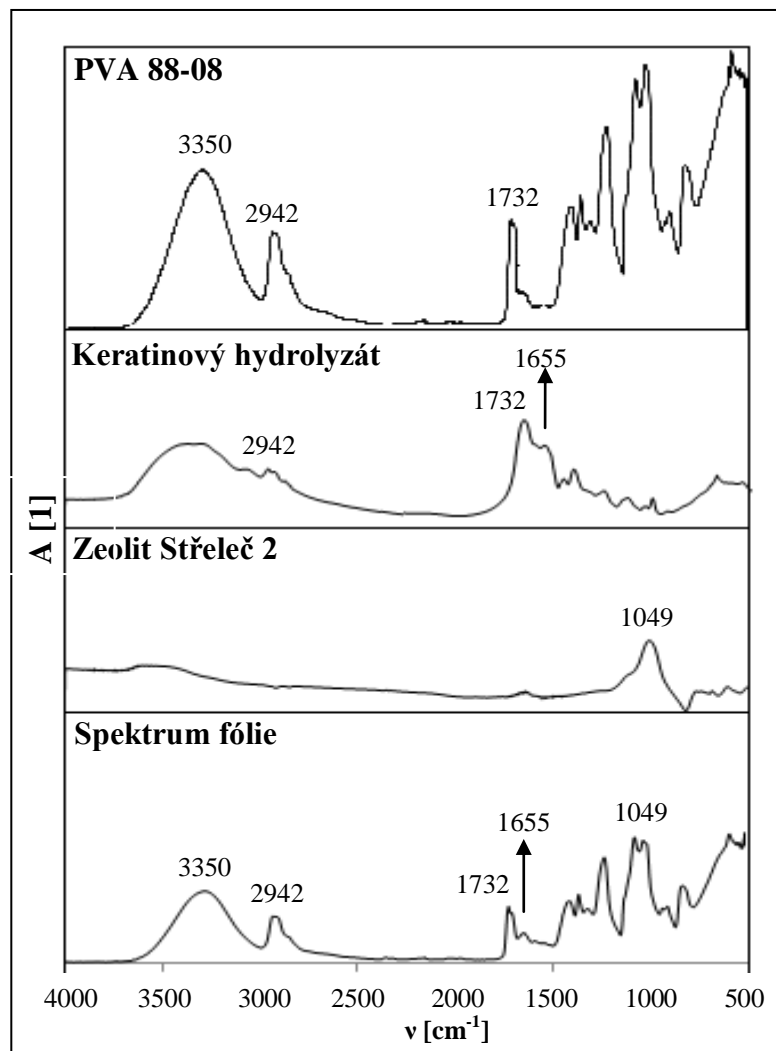
Obr. 55: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Kaolín Střeleč/Keratinový hydrolyzát/Glycerol.

FTIR spektrum směsné fólie složené z PVA/Zeolit Sedlec/Keratinový hydrolyzát/Glycerol



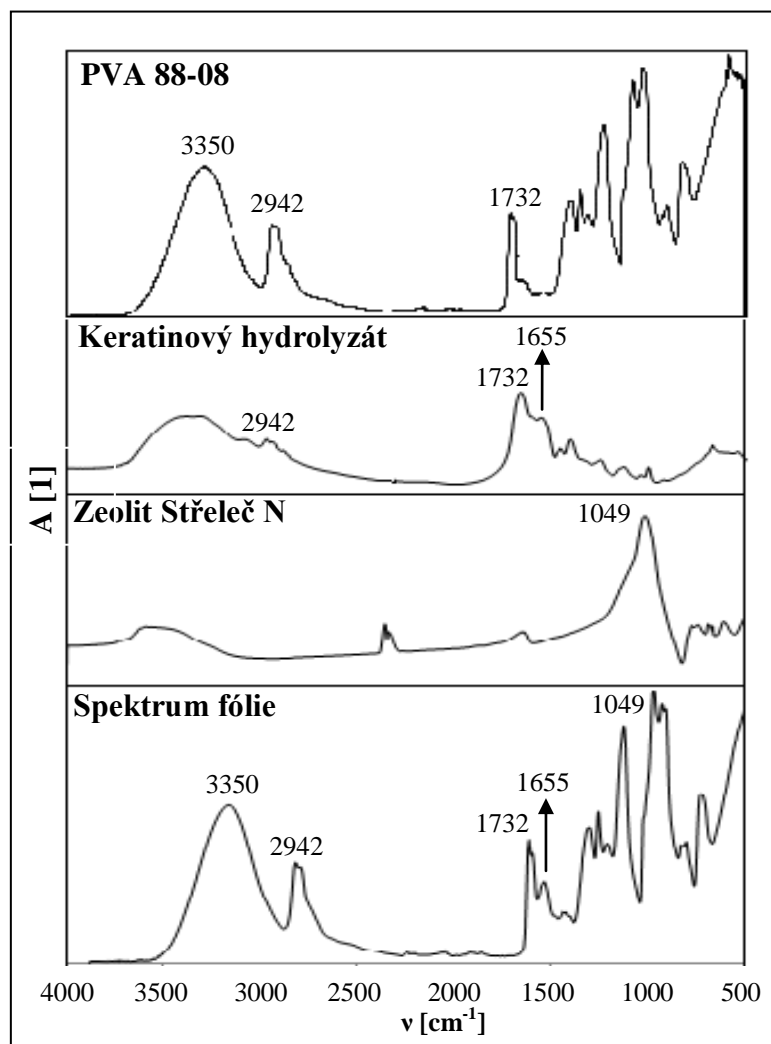
Obr. 56: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Zeolit Sedlec/Keratinový hydrolyzát/Glycerol.

FTIR spektrum směsné fólie složené z PVA/Zeolit Střeleč 2/Keratinový hydrolyzát/Glycerol



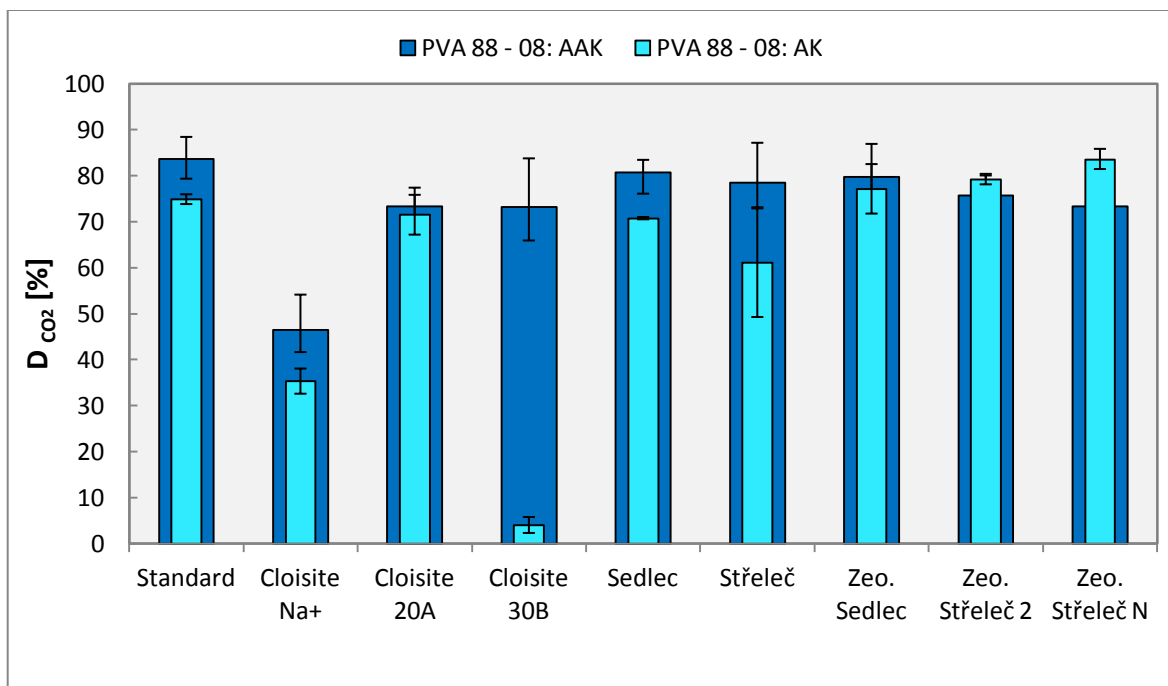
Obr. 57: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Zeolit Střeleč 2/Keratinový hydrolyzát/Glycerol.

FTIR spektrum směsné fólie složené z PVA/Zeolit Střeleč N/Keratinový hydrolyzát/Glycerol

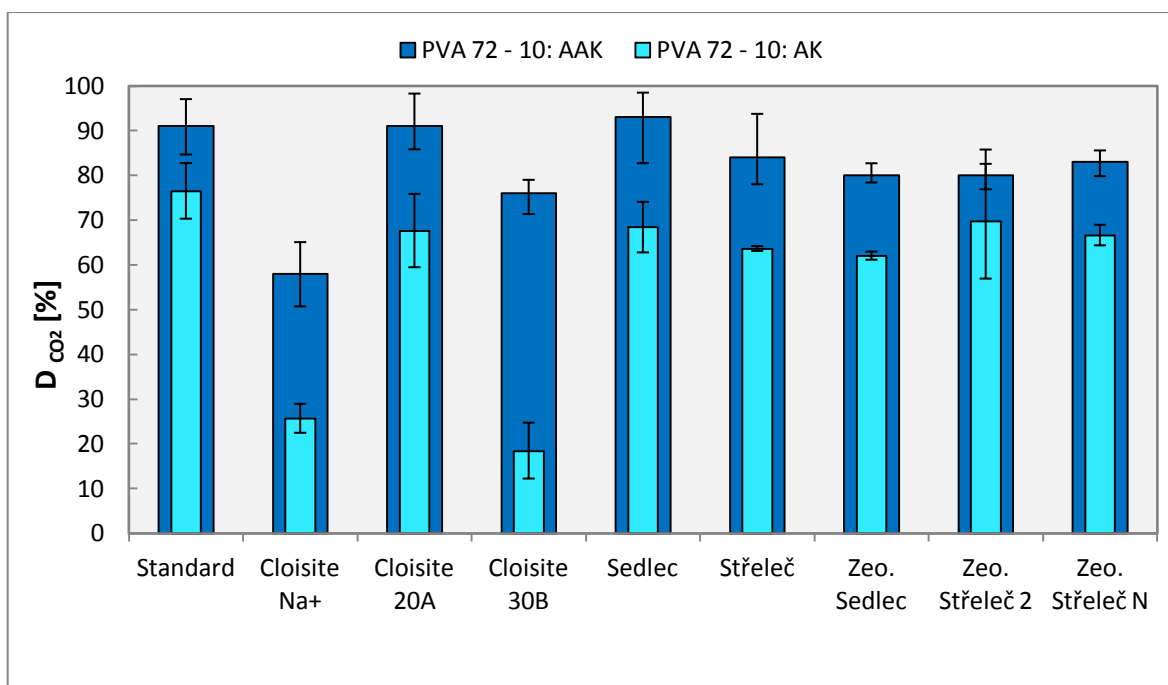


Obr. 58: FTIR spektrum směsné fólie PVA/Zeolit Střeleč N/Keratinový hydrolyzát/Glycerol.

PŘÍLOHA III: Srovnání biologického rozkladu PVA za přítomnosti jílových minerálů v prostředí neadaptovaného a laboratorně adaptovaného inokula.



Obr. 59: Porovnání biologického rozkladu PVA 88-08 za přítomnosti jílových minerálů v prostředí neadaptovaného inokula a laboratorně adaptovaného inokula.



Obr. 60: Porovnání biologického rozkladu PVA 72-10 za přítomnosti jílových minerálů v prostředí neadaptovaného inokula a laboratorně adaptovaného inokula.