Biodegradabilní kompozitní materiály na bázi pšeničného B-škrobu s upotřebením v zemědělství

BIODEGRADABLE COMPOSITES BASED ON WHEAT B-STARCH FOR AGRICULTURE APPLICATIONS

Evžen Šárka[1], Zdeněk Kruliš[2], Jiří Kotek[2], Lubomír Růžek[3], Jaroslav Koláček[1], Kateřina Hrušková[1], Zdeněk Bubník[1]

[1]Ústav chemie a technologie sacharidů, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, VŠCHT Praha,
[2]Ústav makromolekulární chemie AV ČR, [3] Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, ČZU v Praze

Biodegradabilní plasty s upotřebením v zemědělství

Polymerní materiály jsou využívány v zemědělství zejména při náhradě klasických skleníků, dále jako balicí fólie, jako komponenty potrubí pro zavlažování, mulčovací fólie, plastové květináče či velké kontejnery a jsou aplikovány v nových technologiích. Spotřeba plastů pro zemědělství se podílí zatím jen asi 2 % celkové spotřeby v Evropě a asi 4 % v USA, větší množství se spotřebovává např. v zemích přiléhajících ke Středozemnímu moři (Španělsko 8 %, Izrael 12 %), kde je zemědělství mnohem intenzivnější. Zejména nové technologie na bázi polyethylenu mají významný dopad na pěstování zeleniny a drobného bobulového ovoce (1).

Primárním důvodem pro zavádění biodegradabilních plastů je omezení vzniku skleníkových plynů, vznikajících při spalování plastů vyrobených z fosilních zdrojů. Proto se při výrobě bioplastů využívá rostlinný organický materiál. Produkce biomasy na Zemi se odhaduje celkově na asi 170 mld. t, z čehož se dosud využívá jen velmi malý podíl, asi 4 % (2).

Recyklace plastů v zemědělských podmínkách není ekonomicky proveditelná, je technicky obtížná (vzhledem k jejich znečištění), a tak plasty končí často jako odpad. Biodegradabilita a využití zemědělských polymerních materiálů jsou témata, která tak v posledních letech narůstají na významu. Sacharidy jako důležitá součást rostlinné tkáně (především celulosa a škrob), jak v nativní podobě, tak i po vhodné chemické modifikaci, nacházejí uplatnění jako suroviny pro výrobu bioplastů – jako plniva či komponenty kompozitních fólií. Ze zemědělských surovin se vyrábějí i alifatické polyestery, např. polymer kyseliny mléčné (PLA) a polyhydroxyalkanoáty (PHA). Zvláštní skupinou rozložitelných plastů jsou polymery, umožňující řízené uvolňování hnojiv a pesticidů. Při jejich výrobě je aktivní látka rozpouštěna, dispergována nebo enkapsulována v polymerní matrici (1).

Roční světová produkce bioplastů je asi 1 000 kt, tedy méně než 0,5 % celkové výroby plastů. V současnosti však již dochází k významnému nárůstu výroby těchto materiálů, a to o 30 % za rok. 40 % těchto materiálů využívá škrob (3).

Biodegradabilní plasty na bázi škrobu

Možnost využití škrobu do biodegradabilních plastů vychází z biologické rozložitelnosti tohoto polysacharidu jako uhlíkatého zdroje, kromě toho škrob patří mezi levné obnovitelné suroviny.

Škrob je hlavním zásobním polysacharidem rostlin. Největší podíl světové produkce připadá na kukuřičný škrob, v České republice se vyrábějí dva druhy škrobu: ročně asi 25 tis. t pšeničného škrobu a 33–34 tis. t škrobu bramborového (4).

Škrob je výchozím materiálem pro technologie vyrábějící např. hydrolyzační produkty, deriváty či roubované kopolymery škrobu, vznikající reakcí volného radikálu molekuly škrobu s vinylovým nebo akrylovým monomerem, který umožňuje další polymeraci (1).

Aplikace výchozího škrobového materiálu do bioplastu může být provedena dvojím způsobem – ve formě *plniva* (může být zachována i struktura škrobového zrna) nebo je škrob začleněn přímo do matrice kompozitu, kdy hovoříme o tzv. *termoplastickém škrobu*.

Plniva v polymerních materiálech mají různou úlohu – ovlivňují vlastnosti, jako např. pevnost, elektrickou či tepelnou vodivost, dále také cenu, a v našem případě navíc umožňují nebo zlepšují mikrobiální rozklad bioplastu v půdě.

Plastifikace (nativního nebo modifikovaného) škrobu se provádí přídavkem vody nebo jiných plastifikátorů (např. glycerolu), vyrábí se obvykle s využitím extruze, která umožňuje pracovat s nižším obsahem vody ve směsi. Pro dosažení vhodných cílových vlastností konečného materiálu mohou kompozity obsahovat i další polymery, např. polyethylen, polyoly či polyvinylalkohol (5).

Hledání nových aplikací pro pšeničný B-škrob

Pšeničný škrob má dva odlišné typy škrobových zrn – větší zrna, označovaná též jako A-škrob, a menší zrna B-škrobu. Tato zrna se liší tvarem, chemickým složením, ultrastrukturou amylopektinu, způsobem jeho uložení ve škrobovém zrnu a dalšími rezultujícími vlastnostmi (6).

Při zpracování pšeničné mouky na škrob se dvě velikostní skupiny škrobových zrn při rafinaci oddělují, takže výsledným produktem je komerční škrob s hlavní frakcí zrn 10–40 μm a vedlejší produkt s menšími škrobovými zrny. Tento B-škrob má horší jakost – vyšší obsah proteinů (7) a vyšší obsah lipidů a pentosanů (8).

Klasicky se nesušený vedlejší produkt používá jako surovina pro výrobu lihu, přídavek do krmiv pro hospodářská zvířata, nebo se aplikuje jako náhražka mléka v krmivech pro telata. Aktuální možností je využívat tento vedlejší produkt společně

s dalším výstupy závodu i pro výrobu bioplynu. Zabývali jsme se i možností využití B-škrobu jako složky lepidel (9).

V současné době již některé škrobárny pšeničný B-škrob suší, což vyžaduje poněkud vyšší energetickou náročnost a jinou technologii než při sušení A-škrobu. Škrobové mléko se zahustí na co nejvyšší sušinu, mísí se s usušeným produktem a poté nechá sušit v kontinuální pneumatické sušárně. Postup s recyklem je tedy podobný jako při sušení lepku.

Usušený B-škrob lze využít např. jako pojivo ve slévárenství a k výrobě vlnitých lepenek (10). Jeho využitelnost je však dosud omezená a hledají se další možnosti jeho použití (6).

Novou aplikací jemnozrnného pšeničného škrobu je užití pro výrobu plastových materiálů. Právě oblasti přípravy a testování biodegradovatelných plastů na bázi B-škrobu se Ústav chemie a technologie sacharidů ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie AV ČR v poslední době věnuje.

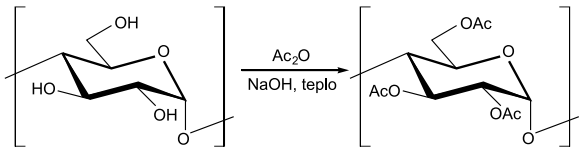
Výhodou jemnozrnného škrobu je, že menší zrna se v plastu lépe dispergují a jsou přístupnější pro mikroorganismy. Např. bylo zjištěno, že škrobová zrna menší velikosti zlepšují tažné vlastnosti polyethylenových filmů plněných škrobem. Speciální jemné frakce pšeničného škrobu by měly vytvářet podstatně tenčí filmy než kukuřičný škrob (11).

Experimentální práce

Hydrofobní škrob

Špatná odolnost plastů vůči vodě a nízká pevnost vytvořených fólií vyrobených z nativního škrobu jsou omezující faktory pro praktické použití. Esterifikace škrobu umožňuje zvýšit tepelnou odolnost, hydrofobicitu a krystalinitu těchto materiálů (12). Vysocesubstituované acetáty škrobu podléhají v porovnání s nativním škrobem menší degradaci a nabobtnání (13).

Acetylace B-škrobu (Soltex P6, o průměrné velikosti škrobových zrn 5,9 μm, výrobce Amylon, a. s., Havlíčkův Brod) byla prováděna v laboratoři Ústavu chemie a technologie sacharidů VŠCHT Praha reakcí s acetanhydridem za katalýzy NaOH při teplotách nad 100 °C:



Tento způsob přípravy umožňoval dosáhnout v poměrně krátkém čase (v hodinách) relativně vysokého stupně substituce (DS) 2,0–3,0.

Kinetika heterogenní reakce acetylace B-škrobu určuje společně s dalšími faktory efektivitu výroby této suroviny. Bylo jí proto věnováno několik výzkumných prací (14–16). Byla předpokládána *(pseudo)monomolekulární reakce* podle rovnice:

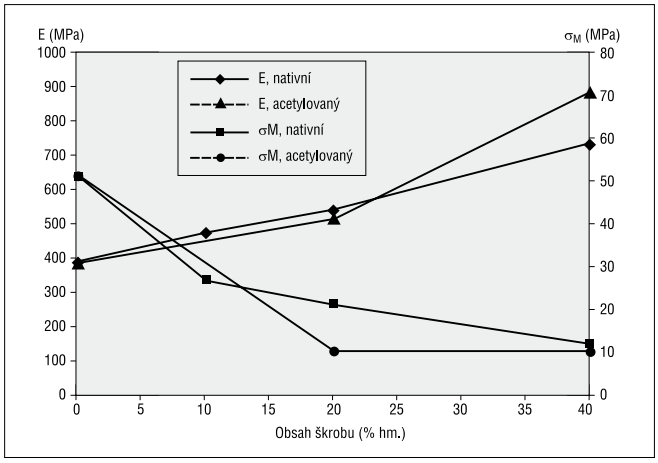
$$R_{Ac} = B \,.\, exp\,(-\, k_1' \,.\, \tau) \qquad [1],$$

kde R_{Ac} označuje rychlost reakce, B je konstanta, k_1' kinetická konstanta, τ doba reakce.

Po integraci této diferenciální rovnice a zavedení stupně substituce DS má rovnice tvar:

$$DS = B' \,.\, [1 - exp\,(-\, k_1' \,.\, \tau)] \qquad [2].$$

Obr. 1. Závislost modulu pružnosti E a mezi pevnosti v tahu σM kompozit PCL/nativní(acetylovaný) B-škrob na obsahu B-škrobu; acetylovaný škrob měl DS = 2,0

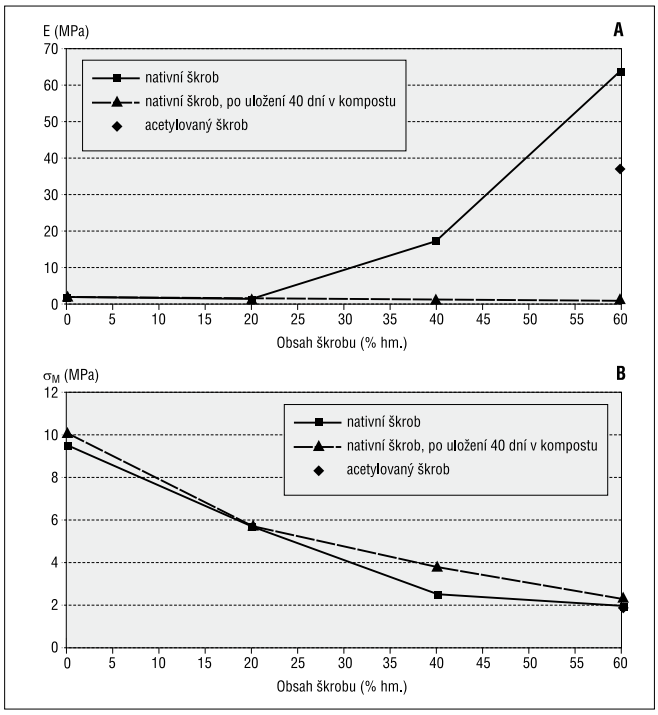


Příprava kompozit a testování vlastností fólií

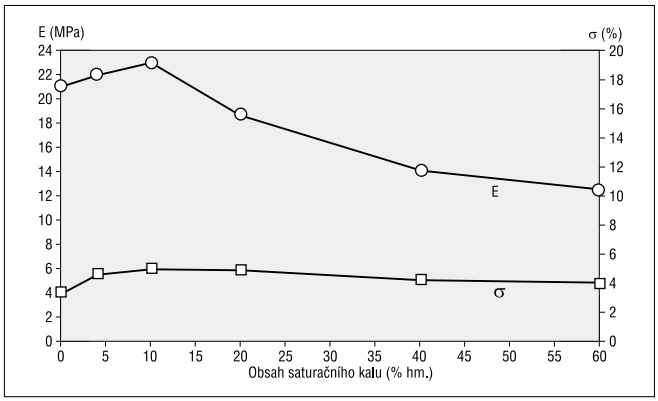
Kompozity byly připraveny v Ústavu makromolekulární chemie AV ČR mícháním v tavenině poly-(ε-kaprolaktonu) (PCL) nebo kopolymeru ethylen vinylacetátu (EVA) s jednotlivými škrobovými plnivy o obsahu 10, 20 a 40 % hm. v laboratorním hnětači W50 EHT plastografu Brabender při teplotě komory 110 °C a frekvenci otáček hnětáků 60 min^{-1} po dobu 8 min. Hmota byla zpracována na fólie o různé tloušťce, obvykle 0,5 mm (14).

Z fólií byla vyseknuta zkušební tělesa tvaru oboustranných lopatek (typ 5 dle ČSN EN ISO 527-3). Po upnutí do pneumatických čelistí trhacího stroje Instron 5800 byla tělesa zatěžována konstantní rychlostí 50 $mm.min^{-1}$ za laboratorní teploty.

Obr. 2. Závislost modulu pružnosti E (A) a mezi pevnosti v tahu σM (B) kompozit EVA/nativní(acetylovaný) B-škrob na obsahu B-škrobu; acetylovaný škrob měl DS = 1,5



Obr. 3. Změna vlastností termoplastického B-škrobu po přídavku saturačního kalu



Ze závislostí napětí – poměrné prodloužení byly vyhodnoceny následující charakteristiky: modul pružnosti *E*, mez kluzu σ_y, mez pevnosti σ_M, poměrné prodloužení na mezi kluzu ε_y a poměrné prodloužení při přetržení ε_b. Mimo to byla prověřována nasákavost (odolnost materiálu vůči vodě).

Škrob jako plnivo vybraných kompozitů

Závislost fyzikálních parametrů kompozitů PCL/B-škrob a EVA/B-škrob na obsahu B-škrobu jsou zobrazeny na obr. 1 a 2. Modul pružnosti narůstal s rostoucím obsahem škrobu. Ostatní veličiny s rostoucím obsahem plniva naopak klesaly. Toto chování souhlasí s daty Koeniga a Huanga (17) a Rosy et al. (18) pro jiné druhy škrobů. Acetylace škrobu ovlivňuje makroskopické mechanické chování kompozit: modul pružnosti významně narůstal při použití acetylovaného škrobu. V porovnání s nativním škrobem acetylovaný B-škrob vykazoval vyšší pevnost.

Mechanické chování fólií EVA/B-škrob a EVA/acetylovaný B-škrob bylo mnohem lepší, než tomu bylo u PCL. Pevnost v tahu fólií EVA/ acetylovaný B-škrob (60/40) byla srovnatelná s pevností fólií obsahujících stejný podíl nativního škrobu.

Plastifikace škrobu ve vodném prostředí

Naše zkušenosti s plastifikací jsou shrnuty v článku Kotka et al. (3), který prakticky potvrzuje, že plastifikační účinek glycerolu lze zvýšit přídavkem kyseliny citronové. V porovnání s hydroxylovými skupinami glycerolu dosahují karboxylové skupiny kyseliny citronové pevnějších vodíkových vazeb s dalšími složkami (19).

Vlastnosti termoplastického škrobu lze rovněž ovlivnit přídavkem minerálního plniva, např. uhličitanu vápenatého nebo saturačního kalu, který byl již úspěšně odzkoušen jako plnivo polyethylenu. Saturační kal nepůsobí jen jako pevné plnivo, ale pravděpodobně některé jeho složky (cukr, citráty) podporují plastifikaci. Modul pružnosti a mez kluzu se zvýšila přídavkem 5 % (sušeného) saturačního kalu.

Povrchová úprava fólií obsahujících nativní škrob

Odolnost těchto fólií oproti vodě lze zvýšit povrchovou acetylaci. Z termoplastického škrobu v poměru B-škrob/glycerol (65:35) byly zpracovány fólie o tloušťce 0,2 mm a 0,65 mm. Fólie byly „fritovány“ při různých reakčních časech v acetanhydridu při teplotě 110 °C. Docházelo ke značnému protažení a deformaci fólií pravděpodobně vlivem zvětšení hmotnosti vlivem chemické reakce. Fólie byly sice pevné, ale značně křehké.

Studium biodegradability

Vyrobené plasty byly uloženy ve směsném substrátu, vyrobeném a umístěném ve dvou kompostérech AL-KO K390 umístěných ve venkovním prostředí. Šlo o dvouletý substrát ze zeleného komunálního odpadu, bílé vrchovištní rašeliny a jílovité výkopové zeminy. U kompozitů byl sledován hmotnostní úbytek a změna drsnosti povrchu pomocí 3D obrazové analýzy.

Výsledky pro kompozity PCL/B škrob a PCL/acetylovaný B-škrob byly zveřejněny v (14). Fólie PCL/nativní B-škrob se zcela rozložily po 2 měsících, acetylace škrobu zmenšila rychlost degradace, byla zjištěna vyšší drsnost povrchu. U fólií EVA/nativní B-škrob byl rozklad pomalejší a hmotnostní úbytek narůstal s vyšším obsahem škrobu, což je dáno tím, že polymer EVA na rozdíl od PCL není biodegradabilní. Matrice polymeru EVA se po působení půdních mikroorganismů jevila neporušená. Fólie EVA/acetylovaný B-škrob nevykazovaly znaky degradace ani po 40 dnech kompostování.

V některých případech probíhala biodegradace velmi rychle, např. u acetylovaných fólií již po uložení 18 dnů v kompostu. Z obr. 4. vyplývá, že fólie po delší době acetylace zanechaly větší zbylé části, tedy podléhaly rozkladu poněkud pomaleji.

Důsledek degradace materiálů na vlastnosti půdy

Byl hodnocen stav kompostu před a po uložených kompozitech. Sledovány byly veličiny přiléhajícího substrátu: sušina, pH, elektrická vodivost, uhlík organické půdní hmoty (C_{org}), uhlík mikrobiální biomasy (MBC), bazální respirace (BR), metabolický kvocient (BR/MBC.1000), respirační poměr (NR/BR), respirační poměr (NGR/BR), aktivita dehydrogenas a aktivita arylsulfatasy.

První výsledky byly uvedeny v práci (14). Nebylo zjištěno zhoršení vlastností kompostu vlivem vložení fólií, nedošlo ani k výraznému snížení pH a zvýšila se stabilita substrátu (NGR/BR). Po vyjmutí kompozit byl ve všech případech substrát plně použitelný pro pěstování rostlin.

Závěr

Byla odzkoušena metodika laboratorní přípravy vysoce acetylovaného škrobu a metodika přípravy kompozitů, které obsahovaly B-škrob. Bylo potvrzeno, že škrob jako plnivo v nativní či modifikované formě zhoršoval mechanické vlastnosti vyrobených fólií na bázi PCL a EVA. V současné době pokračuje další výzkum s použitím aditiv, které umožní tyto negativní vlastnosti korigovat a současně zachovat potřebnou biodegradabilitu.

Byly ověřeny mechanické vlastnosti biodegradabilních fólií termoplastického škrobu, ve kterých může pozitivní roli sehrát saturační kal jako plnivo. Byly provedeny zkoušky povrchové acetylace fólií termoplastického škrobu, kde docházelo k značné deformaci fólie.

Výsledky testu biologického odbourávání kompozitů v kompostu potvrdily předpoklad, že skladbou receptury kompozitu (koncentrace nativního a modifikovaného škrobu) lze významně ovlivnit rychlost biodegradace. Po vyjmutí kompozit byl ve všech případech substrát plně použitelný pro pěstování rostlin.

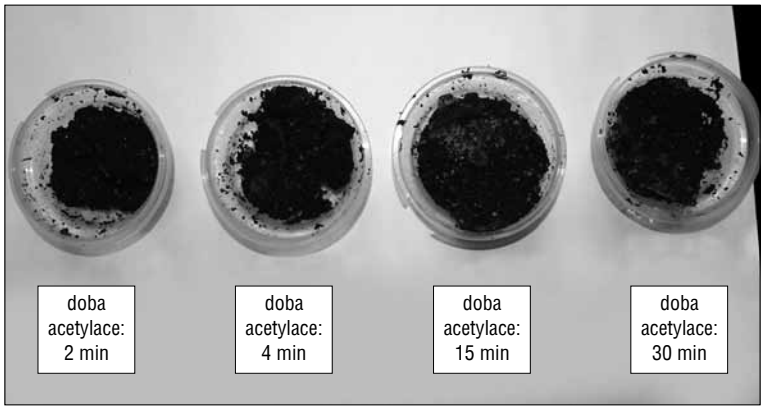
Příspěvek byl zpracován v rámci řešení grantového projektu GAČR 525/09/0607 „Biodegradabilní kompozitní materiály na bázi B-škrobu s upotřebením v zemědělství" a výzkumného záměru MSM 6046070901 „Setrvalé zemědělství, kvalita zemědělské produkce, přírodní a krajinné zdroje".

Souhrn

Byly připraveny kompozity smícháním poly-(ε-kaprolaktonu) nebo kopolymeru ethylen-vinylacetátu (EVA) s B-škrobem nebo acetylovaným B-škrobem o stupni substituce 1,5–2,0. Ze závislostí napětí – poměrné prodloužení u jednotlivých fólií byl vyhodnocen modul pružnosti a mez kluzu.
Vlastnosti termoplastického škrobu lze pozitivně ovlivnit přídavkem kyseliny citronové nebo saturačního kalu. Byla rovněž studována povrchová acetylace fólií termoplastického škrobu. S výjimkou kompozitu EVA/acetylovaný škrob byly všechny připravené fólie rozloženy do dvou měsíců. Bylo hodnoceno chemické složení kompostu před a po uložených kompozitech.

Klíčová slova: pšeničný škrob, B-škrob, acetylovaný škrob, poly-(epsilon-kaprolakton), kopolymer ethylen-vinylacetátu, biodegradabilní plasty.

Obr. 4. Směs zbytků povrchově acetylovaných fólií a kompostového substrátu



Literatura

1. Chiellini, E. et al.: Biobased polymeric materials for agriculture applications. In Chiellini, E.; Solaro, R. (Eds.): *Biodegradable polymers and plastics*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003, s.185–210.
2. Ayong le Kama, A. D.: Sustainable growth, renewable resources and pollution. *J. Econ. Dynam. Control*, 25, 2001 (12), s. 1911–1918.
3. Kotek, J.; Kruliš, Z.; Šárka, E.: Wheat B-starch based polymeric materials. In Řápková, R.; Čopíková, J.; Šárka, E. (Eds.): *Proceedings of the 7th International Conference on Polysaccharides-Glycoscience*. Praha: ČSCH, 2011, s. 37–39.
4. Šárka, E.: Technologie škrobu a výrobků ze škrobu. In Kadlec, P. et al.: *Co byste měli vědět o výrobě potravin? Technologie potravin*. Ostrava: KEY Publishing, 2009, s. 495–509.
5. Willet, J. L.: Starch in polymer compositions. In Bemiller, J.; Whistler, R.: *Starch: Chemistry and Technology*. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford: Academic Press, 2009, s. 715–743.
6. Šárka, E.; Bubník, Z.: Morfologie, chemická struktura, vlastnosti a možnost využití pšeničného B-škrobu. *Chem. listy*, 104, 2010 (5), s. 318–325.
7. Knight, J. W.; Olson, R. M.: Wheat starch: production, modification, and uses. In Whistler, L. R. (Ed.): *Starch: Chemistry and Technology*. New York: Academic Press, 1984, s. 491–505.
8. Galliard, T.; Bowler, P.; Towersey, P. J.: Minor components of wheat starch and their technological significance. In Pomeranz, Y. (Ed.): *Wheat is unique*. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1994, s. 251–262.
9. Šárka, E. et al.: Application of wheat B-starch as filler for adhesives. In Řápková, R.; Čopíková, J.; Šárka, E. (Eds.): *Proceedings of the 6th International Conference on Polysaccharides-Glycoscience*. Praha: ČSCH, 2010, s. 196–199.
10. Zwitserloot, W. R. M.: Production of wheat starch and gluten: Historical review and development into new approach. In Pomeranz, Y. (Ed.): *Wheat is unique*. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1994, s. 509–519.
11. Griffin, G. J. L.: Wheat starch in the formulation of degradable plastics. In Pomeranz, Y. (Ed.): *Wheat is unique*. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1994, s. 695–706.
12. Thakore, I. M. et al.: Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends. *Europ. Polym. J.*, 37, 2001 (1), s. 151–160.
13. Tuovinen, L. et al.: Starch acetate microparticles for drug delivery into retinal pigment epithelium – in vitro study. *J. Control. Release*, 98, 2004 (3), s. 407-413.
14. Šárka, E. et al.: Application of wheat B-starch in biodegradable plastic materials. *Czech J. Food Sci.*, 29, 2011 (3), s. 232–242.
15. Šárka, E. et al.: Preparation of acetates with high degree of substitution from wheat B-starch. *CD-ROM of Full Texts, 19th International Congress CHISA 2010*. Praha: ČSCHI-Orgit, 2010, 12 s.
16. Šárka, E. et al.: Effect of reaction time on the acetylation of wheat B-starch and characterization of the product. In Řápková, R.; Čopíková, J.; Šárka, E. (Eds.): *Proceedings of the 6th International Conference on Polysaccharides-Glycoscience*. Praha: ČSCH, 2010, s. 200–205,
17. Koenig, M. F.; Huang, S. T.: Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. *Polym.*, 36, 1995 (9), s. 1877–1882.
18. Rosa, D. S.; Lopes, D. R.; Calil, M. R.: The influence of the structure of starch on the mechanical, morphological and thermal properties of poly(ε-caprolactone) in starch blends. *J. Mater. Sci.*, 42, 2007 (7), s. 2323–2328.
19. Shi, R. et al.: Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydr. Polym.*, 69, 2007 (4), s. 748–755.

Šárka E., Kruliš Z., Kotek J., Růžek L., Koláček J., Hrušková K., Bubník Z.: Biodegradable Composites Based on Wheat B-starch for Agriculture Applications

B-starch or acetylated starch prepared from that material, with degree of substitution of 1.5–2.0 was used in biodegradable films after blending with poly-(ε-caprolactone) or ethylene vinyl acetate copolymer (EVA). Young modulus and yield stress of prepared films were derived from the stress-strain curves.
The properties of thermoplastic starch can be positively influenced by adding citric acid or carbonation mud. The surface acetylation of films from thermoplastic starch was studied as well. All prepared films degraded within 2 months with the exception of the EVA/acetylated starch. Chemical composition of the compost before and after film storage was evaluated.

Key words: wheat starch, B-starch, acetylated starch, poly-(epsilon-caprolactone), ethylene vinyl acetate copolymer, biodegradable plastics.

Kontaktní adresa – Contact address:

Ing. Evžen Šárka, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, FPBT, Ústav chemie a technologie sacharidů, Technická 5, 166 28 Praha 6 Dejvice, Česká republika, e-mail: evzen.sarka@vscht.cz