

مطالعه زیست تخریب پذیری و اثرات زیست محیطی نانو چندسازهای سلولزی تحت شرایط کمپوست کنترل شده

شوبو صالح پور^۱، مهدی جنوبی^{۲*}، مسعود احمدزاده^۳ و فاطمه رفعیان^۴

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲- نویسنده مسئول، استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، پست الکترونیک: mehdi.jonoobi@ut.ac.ir

۳- استاد، گروه گیاه پزشکی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۴- دانش آموخته دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۶ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۶

چکیده

هدف از این مطالعه بررسی تخریب زیستی نانو چندسازهای ساخته شده از پلی وینیل الکل و نانو الیاف سلولزی تحت شرایط کمپوست کنترل شده و ارزیابی کیفیت کمپوست نهایی بود. فیلم‌های نانو چندساز بر پایه پلی وینیل الکل با مقادیر ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی و با استفاده از نیتروژن مایع، خشک کردن انجمادی و پرس داغ تهیه شدند. نمونه‌ها به مدت ۱۵۰ روز در داخل کمپوست تولیدی از پسماندهای آلی شهر کرج دفن گردیدند. تخریب زیستی نمونه‌ها به وسیله آزمون‌های بصری، کاهش وزن، میکروسکوپ الکترونی و طیف‌سنجی فرورسرخ مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین اثرات سمیت نمونه‌های کمپوست به وسیله آزمون رشد گیاه (شاهی و اسفناج) ارزیابی گردید. مطالعه زیست تخریب پذیری فیلم‌های نانو چندسازها در طول کمپوست کردن نشان داد که مقدار تخریب فیلم‌های نانو چندسازها به مقدار نانو الیاف سلولزی بستگی دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان داد، با افزایش مقدار نانو الیاف سلولزی مقدار تخریب (خلل و فرج و ترک) در سطح نمونه‌ها افزایش یافت. آزمون سمیت با استفاده از رشد گیاه نشان داد که نمونه‌های کمپوست حاوی پلی وینیل الکل و نانو الیاف سلولزی، اثر بازدارندگی بر رشد هیچ‌یک از دو گیاه نداشت.

واژه‌های کلیدی: پلی وینیل الکل، نانو الیاف سلولزی، زیست تخریب پذیری، اثرات سمیت، کمپوست.

مقدمه

از ۴۲ درصد از کل مواد پلاستیکی جهان در صنایع بسته بندی مصرف می‌شود. بخش بسته بندی مواد غذایی با به کارگیری حدود ۴۷ درصد از این مواد بزرگ ترین مصرف کننده مواد پلاستیکی به شمار می‌آید (Shah et al., 2008; Andrarry, 1990). رشد مصرف پلاستیک‌ها و انباشتگی روزافزون زباله‌های جامد و پلاستیکی به دلیل مقاومت آنها در برابر تخریب زیستی، اثرات زیان آوری روی محیط زیست

پلاستیک‌های سنتزی با دامنه وسیعی از خواص (قیمت پایین، استحکام بالا، خواص مکانیکی مناسب، شفافیت، سبکی و عدم نفوذپذیری به عوامل محیطی مانند رطوبت هوا و مقاومت به میکروارگانیسم‌ها) کمتر از صدسال است که شروع به جایگزین شدن با مواد طبیعی نموده و امروزه جزء جدایی ناپذیر زندگی بشر شده‌اند (Andrarry, 1990). بیش

بیولوژیکی عمدتاً با استفاده از آزمون سمیت^۲ ارزیابی می‌شود (Rudnik, 2008). طبق آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) سمیت به معنی اثرات سمی مواد شیمیایی روی گیاهان، جانوران و جمعیت‌های انسانی یا جوامع است. هدف از سم‌شناسی محیط زیست، تعیین میزان غلظت مواد شیمیایی موجود در محیط است که در اثر آن ارگانسیم‌های موجود آسیب ببینند. با در نظر داشتن مواد پلیمری قابل تبدیل به کمپوست، سم‌شناسی محیط زیست به قابلیت سمیت محیطی باقیمانده‌ها، مایع تراوش شده یا فرار حاصل از پلاستیک هنگام تخریب زیستی یا کمپوست کردن اشاره کرد (Rudnik, 2008). آزمون‌های اثرات سمیت مواد پلیمری قابل تبدیل به کمپوست بر محیط زیست عبارت از گیاه، جانداران خاک، کرم‌های خاکی، جانوران آبی، جلبک سبز و میکروب‌ها هستند Mohamad Sadeghi & Miri, (2014).

پلی وینیل الکل یکی از پلیمرهای سازگار با طبیعت و محلول در آب بوده که دارای خواص بسیار عالی و امولسیون‌کننده در محیط می‌باشد (Silvério *et al.*, 2013). این پلیمر توانایی تشکیل فیلم‌های شفاف، زیست‌تخریب‌پذیر و انعطاف‌پذیر را با پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی مطلوب دارد و به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان لیف و فیلم در صنعت کاغذ و صنعت پارچه‌سازی، همچنین به‌عنوان بهبوددهنده رزین ترموست و در ساخت چند لایه‌ها به‌کار می‌رود (Silvério *et al.*, 2013). پلی وینیل الکل، جزء معدود پلیمر وینیلی محلول در آب است که استعداد تخریب زیستی کامل را در حضور میکروارگانسیم‌های دارد (Campos *et al.*, 2011). درجه پلیمریزاسیون (DP) و درجه صابونی شدن^۴ (هیدرولیز، DS) عوامل مؤثر بر تجزیه بیولوژیکی پلی وینیل الکل هستند Leja & Lewandowicz., (2010). سازوکار تخریب پلی وینیل الکل شامل دو مرحله است: مرحله اول گسست پیوند کربن-کربن پلیمر پلی وینیل الکل توسط آنزیم‌های خارج

و آلودگی دارد (Vegter *et al.*, 2014). اغلب زباله‌ها به روش دفن کردن و بازیافت مدیریت می‌شوند و مقدار کمی از آنها سوزانده می‌شود. معمولاً سوزاندن ضایعات پلاستیکی با تولید حجم قابل توجهی گاز دی‌اکسیدکربن همراه است که موجب افزایش گرمایش جهانی می‌شود و گاهی اوقات با تولید گازهای سمی، آلودگی زیست محیطی را تشدید می‌کند (Muller, 2003). از سوی منابع نفتی جهان محدود و رو به پایان است. به‌منظور حل این مشکلات، در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای جایگزینی مواد پلاستیکی با مواد زیست‌تخریب‌پذیر با ویژگی‌های مشابه و قابل کمپوست انجام شده است (Yavuz & Babac, 2003). واژه زیست‌تخریب‌پذیر مطابق استاندارد ASTM D 5488-94d به معنی قابلیت تجزیه ساختار شیمیایی یک ماده به مواد ساده‌تر مثل دی‌اکسید کربن، آب، متان و زیست‌توده است که در اثر فعالیت آنزیمی میکروارگانسیم‌ها انجام می‌شود. پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به دلیل وجود پیوند گروه‌های عاملی تخریب‌پذیر مثل پیوند استری و آمیدی در ساختار شیمیایی آنها، پس از مدتی بر اثر فرایندهای تخریب که عمدتاً آب‌کافت آبی یا آنزیمی است به پلیمرهای با زنجیر کوتاه‌تر و انحلال‌پذیر در آب تبدیل و طی فرایند نهایی به چرخه کربن وارد می‌شوند (Ramesh Babu *et al.*, 2010). چهار محیط اصلی زیست‌تخریب‌پذیری برای فراورده‌های پلیمری وجود دارد که عبارت‌اند از: خاکی، آبی، دفن در زباله‌ها و کود. هر محیطی حاوی میکروارگانسیم‌های مختلفی است و شرایط خاص خود را برای تجزیه دارد. کمپوست زباله‌های جامد معمولاً به‌عنوان یک روش مناسب برای دفع زباله‌های سبز و زباله‌های زیست محیطی محسوب می‌شود. علاوه بر این، بسیاری از مواد مانند زباله‌های صنعت مواد غذایی، مواد بسته‌بندی ساخته شده از کاغذ، مقوا و چوب و پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر برای کمپوست مناسب هستند (Bastioli, 1998; Kapanen & Itävaara, 2001). کیفیت کمپوست پس از تخریب مواد قابل تجزیه

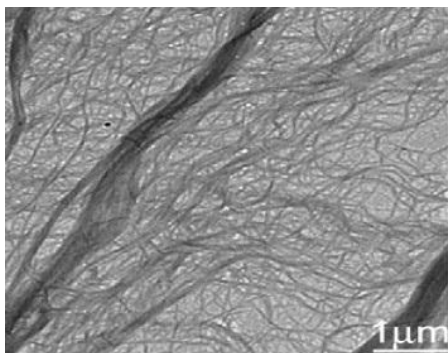
2-Toxicity

3-United States Environmental Protection Agency

4-Ecotoxicological

1- Biomass

الیاف روی صفحه کربن قرار داده شد و در دمای محیط آزمایشگاه خشک شد. تصویر میکروسکوپی مربوط به ابعاد نانو الیاف سلولزی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپی مربوط به ابعاد نانو الیاف سلولزی

فراورش نانو چندسازه‌ها

ابتدا ۱۰ گرم پلی وینیل الکل به ۱۲۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شده و با استفاده از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰۰ rpm در دمای ۵۰°C به مدت ۲ ساعت فرایند حل شدن انجام گردید. پس از حل شدن کامل پلیمر، برای تهیه نانو چندسازه‌ها، محلول پلیمری حاصل با مقادیر معینی از سوسپانسیون نانو الیاف سلولزی (۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی) مخلوط شد. سپس، مخلوط حاصل در داخل پتری دیش‌های پلاستیکی ریخته شد و با استفاده از نیتروژن مایع (۱۹۶°C-) منجمد شدند. بلافاصله نمونه‌ها در یک فریزر با دمای ۸۰°C- به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شدند. سپس با استفاده از یک خشک کن انجمادی مدل Iyotrap با دمای ۴۷°C- و مقدار خلأ ۰/۱ میلی متر جیوه به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. بعد از خشک شدن، نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه با دمای ۱۵۰°C پیش پرس شدند و شکل‌گیری فیلم‌ها توسط پرس داغ با دمای ۱۵۰°C و فشار ۱۵۰ KPa به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. در نهایت با استفاده از پرس سرد با فشار ۱۰۰ KPa و دمای ۲۰°C به مدت یک دقیقه خنک شدند.

سلولی است و مرحله دوم جذب سلولی قطعات پلی وینیل الکل با وزن مولکولی پایین تر که در داخل سلول رخ می‌دهد، است (Chiellini et al., 1999; Corti et al., 2002). در زمینه زیست تخریب پذیری فیلم‌های حاصل از پلی وینیل الکل (Matsumura et al., 1993; Chiellini et al., 2003; Fusako, 2009; Campos et al., 2011; Mollasalehi, 2013)، پلی وینیل الکل، نشاسته، کربوکسی متیل سلولز و نانو رس (Azahari, et al, 2011)، Taghizadeh & Sabour, 2013) و پلی وینیل الکل و نانو کریستال سلولز (Roohani et al., 2014) مطالعات متعددی انجام شده است. با مروری بر پژوهش‌های انجام شده، مشخص شده در زمینه زیست تخریب پذیری آمیزه‌های پلی وینیل الکل با نانو الیاف سلولزی و تأثیر این نانو مواد روی رفتار تخریب زیستی پلی وینیل الکل اطلاعات کمی در دسترس است؛ بنابراین هدف از این مطالعه بررسی تخریب زیستی پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌ها تحت در شرایط کمپوست کنترل شده است. همچنین اثرات سمیت نمونه‌های کمپوست با آزمون رشد گیاه (اسفناج و شاهی) بررسی شد.

مواد و روش

در این تحقیق، نانو الیاف سلولزی (CNF) به صورت یک ژل سفید با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر از شرکت نانو نوین پلیمر (ساری، ایران) خریداری شد. پلی وینیل الکل (PVA) با وزن مولکولی $145000 \text{ g.mol}^{-1}$ به عنوان ماده زمینه پلیمری از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

تصویربرداری الکترونیکی عبوری^۱

به منظور بررسی اندازه نانو الیاف میکروسکوپ الکترونی عبوری (مدل Hitachi HT-7700 ساخت ژاپن) از ولتاژ ۱۰۰ Kw استفاده شد. برای آماده سازی نمونه‌ها برای تصویربرداری، یک قطر از محلول رقیق شده نانو

1- Transmission Electron Microscope (TEM)

تخریب زیستی در حالت دفن در کمپوست

آزمون تخریب زیستی پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن در شرایط هوازی (کمپوست) مطابق با استاندارد ASTM D5338 انجام شد. ابتدا ۲۰ کیلوگرم کمپوست بالغ (سه ماه) حاصل از ضایعات جامد شهری از کارخانه تولیدکننده کمپوست واقع در استان کرج تهیه شد. برای نمونه برداری ابتدا طول توده سطحی به صورت مقاطع عرضی در نواحی مشخص تا عمق توده برش داده شده و از هر مکان سه ناحیه در فواصل یک سوم سطح، وسط و یک سوم از کف انتخاب شد. پس از عملیات نمونه برداری، نمونه‌ها به آزمایشگاه حفاظت پردیس کشاورزی و منابع طبیعی تهران منتقل شد. سپس نمونه‌ها در یک سطل پلاستیکی تمیز باهم مخلوط شدند تا نمونه کاملاً همگن به دست آید. نمونه‌های فیلم مطابق با استاندارد در ابعاد $۱۰ \times ۵ \times ۰/۳$ میلی‌متر (ضخامت \times عرض \times طول) با ۱۰ عدد تکرار برای هر نمونه تهیه شدند و در داخل شیشه‌های پیرکس حاوی ۱۵۰ گرم کمپوست دفن گردیدند. شیشه‌های حاوی نمونه‌ها و نمونه شاهد (کمپوست بدون نمونه) در دمای ۵۰°C در انکوباتور به مدت ۱۵۰ روز (از ۱۵ دی تا ۱۵ خرداد) نگهداری شدند. در طول زمان آزمایش (هر ۷ روز) کمپوست‌ها با آب مقطر مرطوب نگاه داشته شدند.

خواص فیزیکی و شیمیایی کمپوست

قبل از شروع آزمون زیست تخریب پذیری، خصوصیات شیمیایی کمپوست (درصد کربن، نیتروژن و میزان شوری) تعیین گردید. ابتدا ۳۰ گرم کمپوست در آون با دمای ۱۰۳°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس نمونه خشک شده از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. برای تعیین میزان شوری (EC)، دوغ آب ۱ به ۱۰ از نمونه کمپوست تهیه شده و بعد با استفاده از دستگاه هدایت سنج (EC215, HANNA instruments) بررسی شد. همچنین برای تعیین نسبت کربن به نیتروژن ابتدا مقدار نیتروژن از روش نیتروژن

کل (روش کلدال) اندازه‌گیری شد (Fourti *et al.*, 2008). برای تعیین مقدار کربن، ۱۰ گرم نمونه کمپوست به مدت ۴ ساعت در داخل کوره با دمای ۶۰۰°C قرار گرفتند. در پایان خاکستر باقی مانده توزین شد. سپس از طریق رابطه ۱، درصد کربن محاسبه شد.

$$(۱) \quad ۱/۸ (\text{خاکستر} - ۱۰۰) = (\%) \text{ درصد کربن}$$

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

مطالعه ریخت شناسی سطح عرضی فیلم‌های پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن قبل و بعد از تخریب زیستی توسط میکروسکوپ روبش الکترونی مدل Zeiss Ultra 55 ساخت کشور آلمان انجام شد. در آماده‌سازی نمونه‌ها برای تصویربرداری از سطح عرضی، ابتدا نمونه روی پایه چسباندن شد. آنگاه پایه‌ها در دستگاه پوشش‌دهنده (SC762 sputter, Quorum-Technologies, Ashford, Kent, UK) به مدت ۴ دقیقه با طلا پوشش داده شد. پس از پوشش‌دهی سطح با طلا، در ولتاژ ۱ KV ریزنگاره‌هایی موازی از سطح نمونه‌ها تهیه گردید.

کاهش وزن

به منظور تعیین میزان تخریب، نمونه‌ها در فواصل زمانی معین (۱۴ روز) از زیر کمپوست خارج شدند، سپس برای رسیدن به وزن خشک به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون با دمای ۵۰°C خشک شدند و یک ساعت داخل دسیکاتور قرار گرفتند. پس از توزین، نمونه‌ها دوباره در داخل کمپوست قرار گرفتند. کاهش وزن نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد.

$$(۲) \quad \text{کاهش وزن } (\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times ۱۰۰$$

که W_i و W_f به ترتیب بیانگر وزن خشک اولیه و وزن خشک پس از دفن در کمپوست می‌باشند. آزمون با ۱۰ تکرار برای هر یک از نمونه‌ها انجام شد.

۵۵ درصد رشد داده شدند. وزن خشک نهال گیاهان پس از خشک شدن در خشک کن انجمادی تعیین شد.

روش آماری

تجزیه واریانس داده‌های به دست آمده با استفاده از نرم افزار آماری SPSS 11.5 انجام شد و مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد ($P < 0.05$) انجام گردید. برای ترسیم نمودار از نرم افزار Excel استفاده شد.

نتایج

آزمون بصری

مرحله ابتدایی تخریب نمونه‌ها توسط تغییرات فیزیکی (تغییر رنگ) روی فیلم‌های PVA خالص و نانو چندسازه‌های آن پس از ۱۵۰ روز دفن در کمپوست تعیین شد (شکل ۲).

آزمون میکروسکوپی الکترونی روبشی

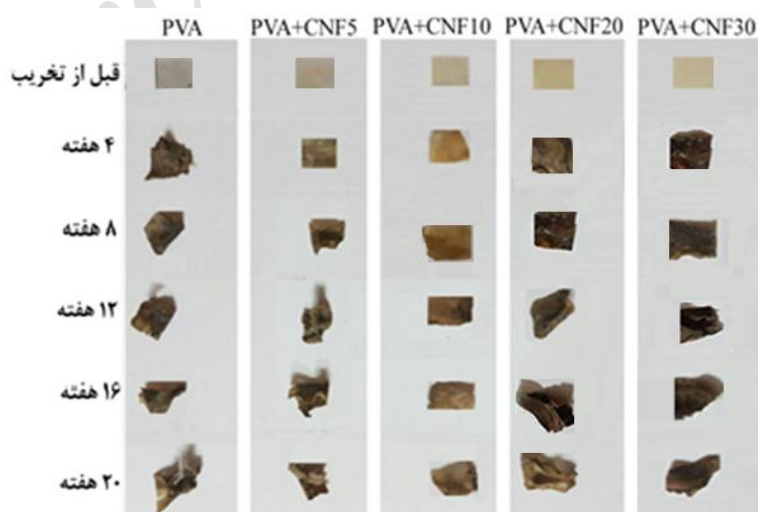
مورفولوژی سطوح عرضی پلی وینیل الکل خالص و نانو چندسازه‌های آنها با ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی قبل و بعد از تجزیه بیولوژیکی در شکل ۳ نشان داده شده است.

طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FTIR)

به منظور بررسی تغییرات گروه‌های عاملی موجود در ماده زمینه پلیمری و نانو ذرات افزوده شده، از طیف‌سنجی فروسرخ استفاده شد. بدین منظور، طیف FTIR پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن قبل و بعد از تخریب در محدوده عدد موج $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ و با تفکیک پذیری 4 cm^{-1} با استفاده از طیف‌سنج فروسرخ (FTIR Tensor-27, Bruker Optics Inc., Billerica, MA) تهیه شد.

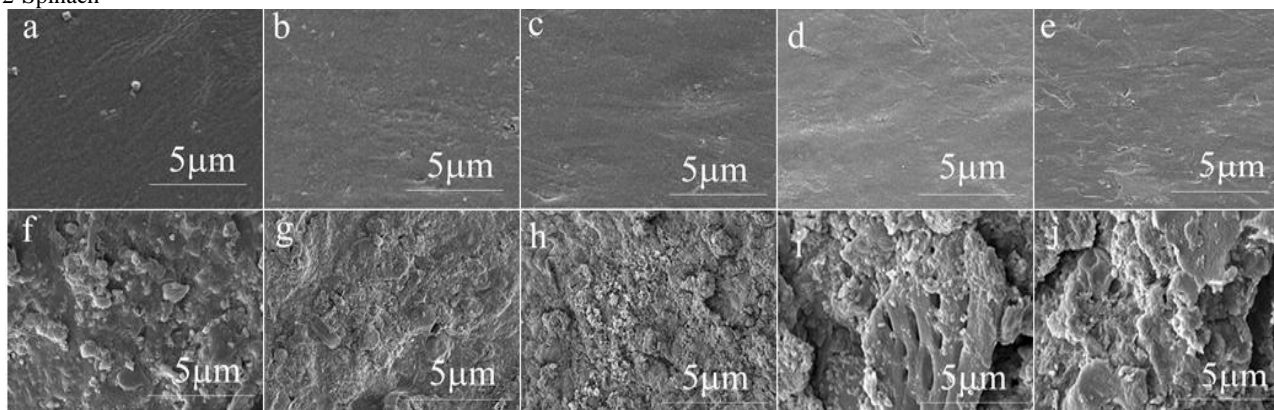
آزمون سمیت مواد بر محیط زیست (آزمون رشد گیاه)

اثرات کمپوست تولیدشده از زباله‌های شهری بر رشد گیاه (شاهی^۱ و اسفناج^۲) با توجه به روش استاندارد ASTM E1598-94 بررسی شد. برای مطالعات سمیت کمپوست، مخلوطی با نسبت ۱:۱ (حجمی/حجمی) از نمونه‌های کمپوست بعد از تخریب زیستی و خاک استریل شده در داخل فنجان‌های پلاستیکی (۱۰۰ میلی‌لیتر با قطر ۷/۵ سانتی‌متر) قرار داده شد. سپس ۴۰ دانه از شاهی و ۴۰ دانه از اسفناج در هریک از فنجان‌های پلاستیکی در عمق ۰/۵ سانتی‌متر کاشته شد. گیاهان در شرایط کنترل شده به مدت ۱۶ روز (۱۶ ساعت نور/۸ ساعت تاریکی) در دمای 20°C و رطوبت نسبی



شکل ۲- تغییرات فیزیکی در فیلم‌های پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن در طول تخریب

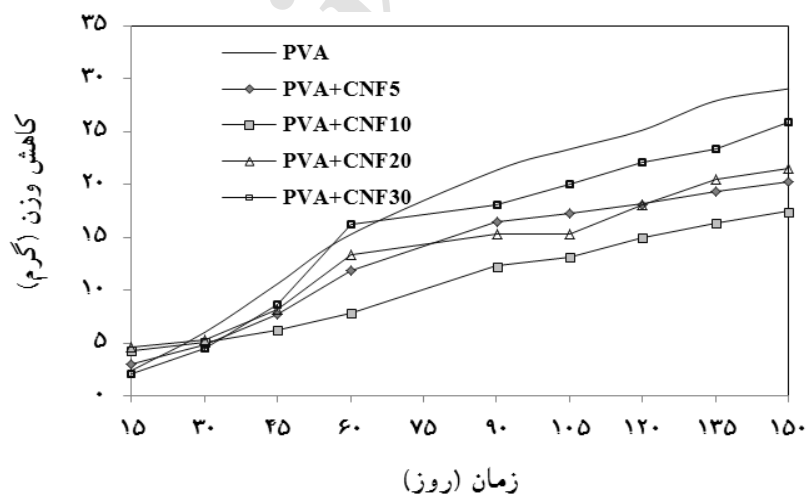
1-Cress
2-Spinach



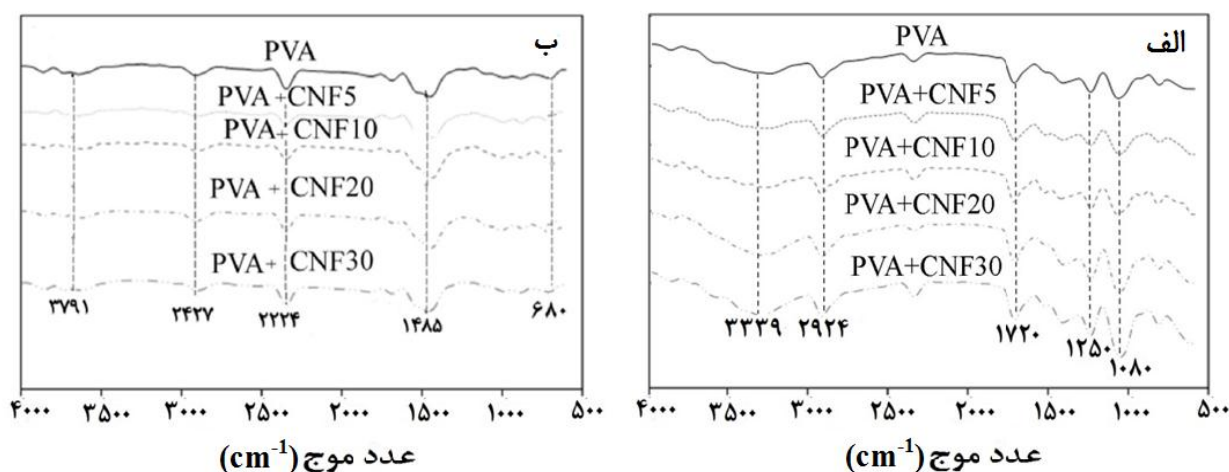
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح عرضی فیلم‌های (a) PVA خالص، (b) PVA+CNF5، (c) PVA+CNF10، (d) PVA+CNF20 و (e) PVA+CNF30 قبل از تخریب و از سطح عرضی فیلم‌های (f) PVA خالص، (g) PVA+CNF5، (h) PVA+CNF10، (i) PVA+CNF20 و (j) PVA+CNF30 بعد از تخریب در کمپوست

طیف‌سنجی فرسرخ قبل و بعد از تجزیه بیولوژیکی
الگوی طیف‌سنجی فرسرخ الگوی فیلم‌های
PVA خالص و نانو چندسازه‌های آن پس از ۱۵۰ روز دفن
در کمپوست در شکل ۵ نشان داده شده است.

کاهش وزن نمونه‌ها در طول کمپوست کردن
منحنی کاهش وزن نمونه‌ها در طول کمپوست کردن با
گذشت زمان در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۴- کاهش وزن فیلم‌های پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن در طول تخریب



شکل ۵- تأثیر محتوای نانو الیاف سلولزی روی الگوی طیف سنجی فروسرخ فیلم های PVA خالص و نانو چندسازه ها آن قبل (الف) و بعد از ۱۵۰ روز دفن در کمپوست بالغ (ب)

جدول ۱- خواص شیمیایی کمپوست (شاهد) و کمپوست حاوی فیلم های پلی وینیل الکل خالص و نانو چندسازه های آن قبل و بعد از تخریب

بعد از تخریب		قبل از تخریب		نمونه
C/N	EC	C/N	EC	
۰/۲±۲۰/۲۰	۰/۱±۰/۲۸	۰/۳±۱۶/۱۰	۰/۴±۰/۳۰	کمپوست
۰/۱±۲۳/۳۰	۰/۱±۰/۲۴	۰/۳±۱۶/۱۰	۰/۴±۰/۳۰	کمپوست+(PVA)
۰/۱±۲۵/۶۰	۰/۳±۰/۱۹	۰/۳±۱۶/۱۰	۰/۴±۰/۳۰	کمپوست+(PVA+CNF۵)
۰/۳±۲۶/۱۰	۰/۱±۰/۱۷	۰/۳±۱۶/۱۰	۰/۴±۰/۳۰	کمپوست+(PVA+CNF۱۰)
۰/۲±۲۸/۳۰	۰/۲±۰/۱۶	۰/۳±۱۶/۱۰	۰/۴±۰/۳۰	کمپوست+(PVA+CNF۲۰)
۰/۲±۲۹/۷	۰/۱±۰/۱	۰/۳±۱۶/۱	۰/۴±۰/۳	کمپوست+(PVA+CNF۳۰)

خواص شیمیایی کمپوست

نتایج خواص شیمیایی کمپوست (شاهد) و کمپوست حاوی فیلم های پلی وینیل الکل خالص و نانو چندسازه های آن قبل و بعد از تخریب زیستی در جدول ۱ ارائه شده است.

سمیت

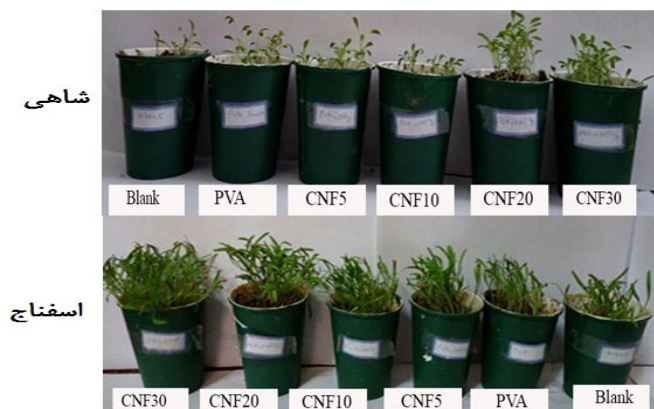
اثرات سمیت کمپوست تولیدشده روی رشد بذر شاهی و اسفناج در شکل ۶ ارائه شده است

بحث

این پژوهش با هدف مطالعه رفتار زیست تخریب پذیری

نانو چندسازه های حاصل از اختلاط نانو الیاف سلولزی و پلی وینیل الکل در شرایط کمپوست کنترل شده و ارزیابی کیفیت کمپوست بود. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، بعد از ۳۰ روز تغییرات مورفولوژیکی در نمونه ها ظاهر شد. این تغییرات مورفولوژیکی ناشی از حمله میکروبی است که یکی از عوامل مهم برای شکستن زنجیره پلیمرها و تجزیه بیولوژیکی است. با افزودن ۵ و ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی به پلی وینیل الکل میزان تخریب پلی وینیل الکل پس از ۱۵۰ روز دفن کاهش یافت، این حالت را می توان به مقاومت بیشتر نانو چندسازه ها در

مقایسه با PVA خالص نسبت داد.



شکل ۶- رشد گیاه شاهی و اسفناج در کمپوست‌های حاوی فیلم‌های پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن

منافذ بسیار عمیقی را نمایان ساخته‌اند. منافذ و ترک‌ها روی سطح نشان‌دهنده قابلیت حمله باکتری‌ها و ریز جانداران موجود در کمپوست بر ساختار فیلم‌ها است که باعث از بین رفتن تدریجی آن می‌شود. میزان کاهش وزن فیلم‌های PVA خالص و نانو چندسازه‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوالیاف سلولزی در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاهش وزن نمونه‌ها در طی زمان از یک روند خطی پیروی می‌کند و با افزایش زمان دفن به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. همچنین نتایج نشان داد، با افزودن ۵ و ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی، درصد افت وزن نمونه‌ها نسبت به پلی وینیل الکل خالص کاهش یافت. براین اساس، پس از ۲۰ هفته دفن در کمپوست بیشترین مقدار کاهش وزن در پلی وینیل الکل خالص برابر ۲۶ درصد و کمترین آن در نانو چندسازه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی برابر ۱۷ درصد مشاهده شد. نانو الیاف سلولزی با طولانی‌تر کردن مسیر انتشار مولکول‌های آب، راه عبور آنها را پریپیچ و خم کرده و شرایط لازم را برای رشد و حمله میکروارگانیسم‌ها به تعویق می‌اندازد (Rhim *et al.*, 2009). درحالی‌که با افزایش درصد وزنی نانو الیاف سلولزی میزان افت وزن نانو چندسازه‌ها به دلیل کلوخه شدن ذرات و دسترسی بیشتر میکروارگانیسم‌ها به

نانو الیاف سلولزی، در بستر پلیمری، مسیری پریپیچ و خمی را فراهم می‌کند که سرعت نفوذ میکروارگانیسم‌ها را کندتر می‌سازد، در نتیجه میزان تخریب زیستی را کاهش می‌دهد. درحالی‌که با افزایش درصد وزنی نانو الیاف سلولزی میزان تخریب نانو چندسازه‌ها افزایش یافت، این موضوع در ارتباط با توده شدن نانو الیاف سلولزی در ماتریس پلیمری است که منجر به ایجاد مناطق غیریکنواخت و دسترسی میکروارگانیسم‌ها به نواحی پلیمری عاری از نانو الیاف سلولزی می‌گردد (Deepa *et al.*, 2014). همان‌طور که در شکل ۳a دیده می‌شود، فیلم‌های PVA خالص قبل از تخریب دارای یک سطح صاف بودند؛ اما بعد از ۱۵۰ روز دفن در کمپوست تغییرات در سطح فیلم‌های پلی وینیل الکل ایجاد شد (شکل ۳f). سطح فیلم‌های نانو چندسازه PVA+CNF۲۰، PVA+CNF۱۰، PVA+CNF۵ و PVA+CNF۳۰ قبل از فرایند تخریب نیز نسبتاً صاف و بدون ترک بوده است (شکل ۳b-e)؛ اما بعد از ۱۵۰ روز تغییرات جزئی (ترک و منافذ) در سطح فیلم‌های PVA+CNF۵ و PVA+CNF۱۰ ایجاد شد. درحالی‌که درصد ترک‌ها و عمق و تعداد منافذ در نانو چندسازه‌های با ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی بیشتر بودند (شکل ۳g-z). البته تا جایی که تصاویر سطحی آنها شیارها و

چندسازه‌های با ۳۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی بود که تفاوت معنی داری در سطح اعتماد ۹۵ درصد با نمونه‌های شاهد (کمپوست بدون نمونه) داشت. همچنین نتایج نشان داد با افزایش سطح نانو الیاف سلولزی، درصد جوانه‌زنی و ارتفاع گیاهان به طور معنی داری افزایش یافت. دلیل افزایش درصد جوانه‌زنی را می‌توان به کاهش شوری کمپوست حاوی فیلم‌های PVA خالص و چندسازه‌های آن نسبت داد. شوری عامل اصلی محدود کردن استفاده از کمپوست است (Alvarenga *et al.*, 2007). همچنین یکی از عوامل اصلی تعیین‌کننده ارتفاع گیاه، تأمین عناصر غذایی موردنیاز گیاه است. کمپوست با تأمین تدریجی عناصر غذایی، این عمل را به خوبی انجام داده و باعث افزایش ارتفاع گیاه شده است. همچنین از جمله دلایل تأثیر کمپوست حاوی فیلم‌های PVA خالص و چندسازه‌های آن بر ارتفاع گیاه و وزن خشک آن می‌توان به تأثیر مثبت کاربرد این ماده بر خواص فیزیکی کمپوست اشاره کرد که موجب بهبود ساختمان خاک، افزایش خلل و فرج و تهویه خاک می‌شود.

منابع مورد استفاده

- Alvarenga, P., Palma, P., Gonçalves, A.P., Fernandes, R.M., Cunha-Queda, A.C., Duarte, E. and Vallini, G., 2007. Evaluation of chemical and ecotoxicological characteristics of biodegradable Organic residues for application to agricultural land. *Environment International*, 33: 505-513.
- Andrary, A.L., 1989. Environmental degradation of plastics under land and marine exposure conditions. *Proceedings of the Second International Conference on Marine Debris 2-7 April 1989. Honolulu. Hawaii.*
- Azahari, N.A., Othman, N. and Ismail, H., 2011. Biodegradation studies of polyvinyl alcohol/corn starch blend films in solid and solution media. *Journal of Physical Science*, 22(2): 15-31.
- Bastioli, C., 1998. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. *Polymer Degradation and Stability*, 59: 263-272.
- Campos, A.D., Marconato, J.C. and Martins-Franchetti, S.M., 2011. Biodegradation of blend films PVA/PVC, PVA/PCL in soil and soil with landfill leachate. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54 (6): 1367-1378.

زنجیره‌های پلیمری افزایش یافت (Deepa *et al.*, 2014). الگوی طیف‌سنجی مادون قرمز الگوی فیلم‌های PVA خالص و نانو چندسازه‌های آن قبل و بعد از ۱۵۰ روز دفن در کمپوست در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پیک جذب شده در 2924 و 3339 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل آزاد و گروه‌های C-H پلی وینیل الکل می‌باشد (Gohil *et al.*, 2006, Mansur *et al.*, 2008). پیک‌های جذب شده در ناحیه 1720 و 1250 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل C=O و کشش غیرمتقارن C-O است. با بررسی الگوهای قبل از تخریب و مقایسه آنها با الگوی بعد از تخریب، مشخص می‌شود شدت جذب گروه‌های OH و C-H فیلم‌های پلی وینیل الکل خالص و نانو چندسازه‌های آن بعد از ۱۵۰ روز دفن در کمپوست کاهش یافت. جذب پایین نشان‌دهنده کاهش گروه‌های OH و تأیید کننده تخریب پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌هاست (Qiu., 2012). به طوری که با مقایسه دقیق الگوی فیلم‌های PVA خالص و نانو چندسازه‌های آن مشخص می‌شود که پس از ۱۵۰ روز دفن در کمپوست پیک‌های مربوط به گروه‌های کربونیل (1720 cm^{-1}) حذف شد. حذف پیک در محدوده cm^{-1} نشان‌دهنده حذف گروه‌های آلدهید است (Taghizadeh & Sabour., 2013). همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، نسبت C/N کمپوست حاوی فیلم‌های پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های با ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی به ترتیب ۴۳، ۶۲، ۶۳، ۷۱ و ۸۹ درصد افزایش نشان دادند. به طوری که میزان شوری کمپوست (شاهد) بعد از ۱۵۰ روز $28 \mu\text{S} / \text{cm}$ بود. درحالی‌که در نمونه‌های کمپوست حاوی فیلم‌های پلی وینیل الکل خالص و نانو چندسازه‌ها میزان شوری کاهش یافت. شکل ۶ نشان داد که نمونه‌های کمپوست حاوی پلی وینیل الکل و نانو الیاف سلولزی اثر بازداری روی رشد هیچ‌یک از دو نمونه گیاهی نداشته است. بر اساس نتایج مقایسه میانگین، بیشترین درصد جوانه‌زنی و ارتفاع گیاهان (شاهی و اسفناج) مربوط به نمونه‌های کمپوست حاوی نانو

- Manchester, 156 p.
- Muller, R.J., 2003. Biodegradability of Polymers: Regulations and methods for testing. Ed. A. Steinbuchel, CPL Press. UK. 365p.
- Qiu, K., 2012. Biobased and biodegradable polymer nanocomposites. Ph.D. Thesis, Faculty of the Graduate School, Cornell University, 184 p.
- Ramesh Babu N.G., Anitha, N. and Hema Kalai Rani R., 2010. Recent trends in biodegradable products from biopolymers. *Advanced Biotech*, 9: 30-34.
- Rhim, J.W., Hong, S.I. and Ha, C.S., 2009. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT Food Science and Technology*, 42: 612-617.
- Roohani, M., Kord, B., Motie, N. and Sharari, M., 2014. Biodegradation behaviors off cellulose nanocrystals-PVA nanocomposites. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 5(2): 1-13.
- Rudnik, E., 2008. Compostable polymer materials, first Ed., Elsevier Ltd, 211p.
- Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A. and Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26: 246-265.
- Silverio, H.A., Flauzino Neto, W.P. and Pasquini, D., 2013. Effect of incorporating cellulose nanocrystals from corncob on the tensile, thermal and barrier properties of polyvinyl alcohol nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2013: 1-9.
- Standard practice for conducting early seedling growth tests, Annual Book of ASTM Standards, E 1598.
- Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, Annual Book of ASTM Standards, D5338-98, 1998.
- Vegter, A.C., Barletta, M., Beck, C., Borrero, J., Burton, H., Campbell, M.L., Costa, M.F., Eriksen, M., Eriksson, C. and Hamann, M., 2014. Global research priorities to mitigate plastic pollution. *Impacts on marine wildlife*, 25 (3): 225-247.
- Yavuz, H. and Babac, C., 2003. Preparation and Biodegradation of Starch/Polycaprolactone Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 11 (3): 107-113
- Chiellini, E., Corrti, A., Danone, S. and Splaro, R., 2003. Biodegradation of polyvinyl alcohol based materials. *Progress in Polymer Science*, 28 (6): 963-1014.
- Deepa, B., Abraham, E., Pothan, L.A., Cordeiro, N., Faria, M. and Thomas, S., 2016. Biodegradable nanocomposite films based on sodium alginate and cellulose nanofibrils. *Materials*, 9: 2-11.
- Fourti, O., Jedidi, N., and Hassen, A., 2008. Behavior of main microbiological parameters and of enteric microorganisms during the composting of municipal solid wastes and sewage sludge in a semi Industrial composting plant. *American Journal of Environmental Sciences*, 4(8): 103-10.
- Fusako, k. and Hu, X., 2009. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84: 227-237
- Gohil, J.M., Bhattacharya, A. and Ray, P., 2006. Studies on the cross-linking of polyvinyl alcohol. *Journal of Polymer Research*, 13: 161-169.
- Kapanen, A. and Itavaara, M., 2001. Ecotoxicity tests for compost applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 49: 1-16.
- Leja, K. and Lewandowicz, G., 2010. Polymer biodegradation and biodegradable polymers—a review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19: 255-266.
- Mansur, H.S., Sadahira, C.M., Souza, A.N. and Mansur, A.A.P., 2008. FTIR spectroscopy characterization of polyvinyl alcohol hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Material Science and Engineering C*, 28: 539-548.
- Matsumura S., Kurita H. and Shimokobe H., 1993. Anaerobic biodegradability of polyvinyl alcohol. *Biotechnology Letters*, 15:749-754.
- Mir Mohamad Sadeghi, G. and Miri, A., 2014. Compostable polymers materials, first Ed., Amirkabir University Publications, Tehran, 326 p. (In Persian).
- Mollasalehi, S., 2013. Fungal biodegradation of polyvinyl alcohol in soil and compost environment Ph.D Thesis, Faculty of Life Sciences, University of

Biodegradation and ecotoxicological impact of cellulose nanocomposites under controlled composting conditions

Sh. Salehpour¹, M. Jonoobi^{2*}, M. Ahmadzadeh³ and F. Rafieian⁴

1-Ph.D., Student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2*- Assistant Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran, Email: mehdi.jonoobi@ut.ac.ir

3-Prof., Department of Plant Protection, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

4-Ph.D., of Food Science and Technology, Department of Food Science and Technology, Isfahan University of Technology, Iran

Received: Oct., 2017

Accepted: Feb., 2018

Abstract

The biodegradability of cellulose nanofiber-PVA nanocomposites were studied under controlled composting conditions and the quality of the compost was evaluated. The nanocomposite based on PVA with 5, 10, 20 and 30% wt of CNF was prepared by using liquid nitrogen and freeze drying techniques. Specimens were buried in compost obtained from municipal solid waste of a compost Factory, Karaj municipality, Iran, for 150 days. The biodegradability of materials was assessed by visual observation, weight loss, scanning electron microscopy (SEM) and chemistry and transparency (FTIR). The ecotoxicological impact of compost samples was evaluated via plant growth tests with cress and spinach. Biodegradation studies of the films during municipal solid waste confirmed that the biodegradation time of PVA/CNF films greatly depends on the CNF content. The SEM analysis showed that the biodegradability of the films at the surface of the samples (deep pores and cracks) was increased with increased the CNF content. By considering the ecotoxicological test using plants growth, it seems that all nanocomposite and pure PVA did not generate a negative effect on germination or development of the vegetal species.

Keywords: Poly (vinyl alcohol), cellulose nanofibers, biodegradability, ecotoxicological, compost.