

Vývoj a charakterizace absorpčních materiálů z obnovitelných surovin pro zemědělské a environmentální aplikace

Lucie Polomíková

Bakalářská práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Lucie Polomíková**
Osobní číslo: **T18528**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Vývoj a charakterizace absorpčních materiálů z obnovitelných surovin pro zemědělské a environmentální využití**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na téma využití biopolymerních materiálů z obnovitelných surovin při výrobě hydrogelů a jejich možnosti aplikace.
2. Na základě literární rešerše navrhnete a otestujete různé metody přípravy hydrogelových forem aplikovatelných do půdy.
3. Otestujete vliv různých síťovacích činidel a dalších přídatných látek jako potenciálních hnojiv na retenční vlastnosti připravovaných hydrogelů.
4. Optimalizujete vybrané metody přípravy hydrogelových materiálů s ohledem na vlastnosti a využití, které by vedly ke zvýšení retenčních schopností půdy a zároveň měly tyto materiály schopnost postupného uvolňování živin do půdy.
5. Charakterizujete připravené materiály vhodnými fyzikálně-chemickými metodami.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Klein, M. and Poverenov, E. (2020), Natural biopolymer based hydrogels for use in food and agriculture. *J Sci Food Agric*, 100, 2337_2347, doi:10.1002/jsfa.10274
2. F. Nnadi and C. Brave (2011), ?Environmentally friendly superabsorbent polymers for water conservation in agricultural lands,? *J. Soil Environ. Manag.*, vol. 2, no. 7, pp. 206_211,.
3. W. Abobatta (2018), ?Impact of hydrogel polymer in agricultural sector,? *Adv. Agric. Environ. Sci. Open Access*, vol. 1, no. 2, pp. 59_64, doi: 10.30881/aaeo.00011.
4. Sabyasachi Behera & Prakash A. Mahanwar (2019). Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: a review, *Polymer Plastics Technology and Materials*, vol. 59, no.4, pp. 341_356, DOI: 10.1080/25740881.2019.1647239

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Mgr. Silvie Duřpeková, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **1. února 2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji 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. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – 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);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem 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.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a charakterizací absorpčních materiálů vyrobených z obnovitelných surovin, které by byly vhodné pro aplikaci do půdy, za účelem zvýšení retenčních vlastností půdy, zejména v období sucha. V teoretické části jsou popsány degrační změny půdy a faktory, které tyto změny způsobují, retence vody v půdě a materiály, které mohou být využity ke zvýšení retenčních schopností půdy. Připravovanými vzorky byly přírodní a biodegradabilní absorpční materiály na bázi PLA, pilin a pšeničné slámy. V experimentální části byly testovány především retenční a biodegradabilní vlastnosti materiálů a byla posouzena vhodnost použití pro zemědělské a environmentální aplikace. Získané výsledky naznačují perspektivní využití materiálů na bázi PLA a obnovitelných surovin s absorpčním potenciálem (piliny a pšeničná sláma) pro použití v zemědělství ke zvyšování retenčních schopností půdy.

Klíčová slova: absorpční materiály, piliny, pšeniční sláma, bobtnání, retence vody, biodegradace

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the preparation and characterization of absorbent materials made from renewable raw materials, which would be suitable for application to soil, in order to increase the retention properties of soil, especially in times of drought. The theoretical part describes the degradation and changes of the soil and the factors that caused these changes, water retention in soil and materials that can help increase the retention capacity of the soil. The prepared samples were natural and biodegradable absorbent materials based on PLA, sawdust and wheat straw. In the experimental part, the retention and biodegradable properties of materials were tested and the suitability for use in agricultural and environmental applications was assessed. The obtained results indicate the perspective use of PLA-based materials and renewable raw materials with absorption potential (sawdust and wheat straw) for use in agriculture to increase soil retention capacities.

Keywords: absorbent materials, sawdust, wheat straw, swelling, retention water, biodegradation

Mé poděkování patří především vedoucí mé bakalářské práce Ing. Mgr. Silvii Duřekové, Ph.D. za odborné vedení mé bakalářské práce, cenné rady, odborný dohled, trpělivost a čas. Dále bych chtěla poděkovat studující doktorandce na Centru polymerních systémů MDI. Dalile Rubicele Cruz Fabian za ukázkou přípravy vzorků a informace, které mi pomohly při provádění a měření experimentů. Velký dík patří také Centru polymerních systémů, kde jsem mohla provést jednotlivá měření.

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

OBSAH

ÚVOD.....	8
I TEORETICKÁ ČÁST.....	9
1 PŮDA A ZEMĚDĚLSTVÍ.....	10
1.1 DEGRADACE PŮDY	11
1.1.1 Sucho.....	11
1.1.2 Eroze půdy	13
1.1.3 Acidifikace půdy	14
1.1.4 Kontaminace půd	14
1.1.5 Utužení půd	15
1.1.6 Dehumifikace	15
1.1.7 Zastavování území	15
1.2 RETENCE VODY V PŮDĚ.....	16
1.2.1 Vliv zemědělství na retenci půdy	16
1.2.2 Schopnost retence půd v ČR	17
2 BIOPOLYMERNÍ MATERIÁLY ZVYŠUJÍCÍ RETENCI VODY V PŮDĚ.....	19
2.1 HYDROGELY.....	19
2.2 OBNOVITELNÉ ABSORPČNÍ MATERIÁLY	21
2.2.1 Celulóza.....	21
2.2.2 Hemicelulóza.....	22
2.2.3 Lignin	23
2.3 SUROVINY S VYSOKÝM OBSAHEM CELULÓZY, HEMICELULÓZY A LIGNINU	23
2.3.1 Piliny	24
2.3.2 Sláma.....	24
2.4 VLASTNOSTI ABSORPČNÍCH MATERIÁLŮ	25
2.4.1 Bobtnání a absorpční kapacita	25
2.4.2 Mechanické vlastnosti	25
2.4.3 Biodegradabilita	26
3 KYSELINA POLYMLÉČNÁ JAKO SOUČÁST BIODEGRADABILNÍCH A OBNOVITELNÝCH ABSORPČNÍCH MATERIÁLŮ	28
4 SÍŤOVACÍ LÁTKY VHODNÉ PRO PŘÍPRAVU BIODEGRADABILNÍCH A OBNOVITELNÝCH ABSORPČNÍCH MATERIÁLŮ	30
4.1.1 KYSELINA CITRONOVÁ	30
4.1.2 KYSELINA TRÍSLOVÁ	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
5 CÍLE PRÁCE	33
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ ABSORPČNÍCH MATERIÁLŮ	34

6.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	34
6.2	POUŽITÉ POMŮCKY A PŘÍSTROJOVÉ ZAŘÍZENÍ.....	34
6.3	SYNTÉZA A ČIŠTĚNÍ POLYLAKTIDU	35
6.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	36
7	CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH ABSORPČNÍCH MATERIÁLŮ	39
7.1	STUPEŇ BOBTNÁNÍ A SCHOPNOST REABSORPCE.....	39
7.2	RETENČNÍ KAPACITA PŮDY	40
7.3	RETENCE VODY V PŮDĚ	41
7.4	BIODEGRADACE	41
7.5	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	42
8	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	43
8.1	STUPEŇ BOBTNÁNÍ A SCHOPNOST REABSORPCE.....	43
8.2	RETENČNÍ KAPACITA PŮDY	48
8.3	RETENCE VODY	49
8.4	BIODEGRADACE	50
8.5	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	55
	ZÁVĚR	56
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	58
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	65
	SEZNAM OBRÁZKŮ	66
	SEZNAM TABULEK.....	68
	SEZNAM PŘÍLOH.....	69

ÚVOD

Během několika posledních let se v Evropě výrazně snížilo množství dešťových srážek a výjimku netvoří ani Česká Republika. V důsledku takového úbytku se mnohem častěji vyskytuje období sucha, které má ve velkém měřítku negativní environmentální dopady na biologickou rozmanitost a kvalitu půdy. Půda může přicházet o své produkční a retenční schopnosti, ale také se může v krajině snižovat celková biodiverzita. Dlouhodobé sucho má také vliv na změny fyzikálních a chemických vlastností půdy, čímž se zvyšuje i náchylnost k jednotlivým druhům degradace, jako je například zhutňování či vodní a větrná eroze. V zemědělství se vlivem sucha výrazně snižuje rostlinná produkce a dochází ke značným ztrátám pěstovaných rostlin. Proto se náš výzkum, vedle řady dalších, snaží najít vhodná řešení za účelem udržení kvality a zlepšení retenčních vlastností půdy. Mezi způsoby zvyšující retenci vody v krajině a půdě se řadí různé agrotechnologické úpravy krajiny včetně aplikace různých absorpčních materiálů do půdy. Hydrogely jsou materiály, které mají výbornou vlastnost absorpce vody (až stonásobnou k jejich původní hmotnosti) se schopností poutat srážkovou a závlahovou vodu a uvolňovat ji znovu rostlinám při jejím nedostatku v období sucha. Díky těmto vlastnostem se hydrogely staly v zemědělství velmi oblíbenými a hojně využívanými materiály.

V současné době se v zemědělství používají především hydrogely syntetické, většinou na bázi ropných produktů (zesíťovaného polyakrylátu nebo kopolymeru akrylamidpolyakrylátu), které jsou v půdě špatně rozložitelné a jejich nezávadnost k životnímu prostředí je diskutabilní. Proto je cílem vyvinout plně rozložitelné hydrogely z přírodních biodegradabilních materiálů, které jsou založeny na obnovitelných zdrojích a využívají udržitelných a inovativních výrobních procesů. Tyto ekologicky šetrné hydrogely by měly být v půdním prostředí snadno odbouratelné, netoxické se schopností zvyšovat její retenční kapacitu.

Cílem mé bakalářské práce bylo připravit a charakterizovat absorpční materiál na bázi obnovitelných a biodegradabilních surovin – polylaktidu a pilin/slámy, za účelem jeho potenciálního využití v zemědělství ke zlepšení půdních vlastností, zejména zvýšení retenční schopnosti půdy.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PŮDA A ZEMĚDĚLSTVÍ

Vzhledem k neustálému navyšování populace na naší planetě jsme nuceni využívat stále větší množství přírodních zdrojů. Jedním z hlavních přírodních zdrojů je i půda, která je považována za neobnovitelný přírodní zdroj. Její funkci můžeme rozdělit do tří sektorů: [1, 4]

- užitková
- ekologická
- kulturní.

Do první – užitkové sekce můžeme zařadit například zemědělství, lesnictví nebo hospodářství, kde půda slouží jako nepostradatelný přírodní zdroj pro pěstování plodin. [1]

Půda v krajině však plní dále také funkci ekologickou. Jednou z důležitých vlastností je například infiltrace vody do půdy (doplňování zásob podzemní vody a zpomalování povrchového odtoku), čímž přispívá k jejímu následnému zadržování a akumulaci. Dále funguje jako filtrační prostředí pro podzemní a povrchovou vodu (úprava pH, obohacení o minerální látky a zachycení nečistot). V neposlední řadě také plní funkce transformační a asanační, které zajišťují syntézu, přeměnu nebo rozklad látek. Půda je také nepostradatelná pro rostliny i živočichy, jež ji využívají ke své existenci jako prostředí pro život i reprodukci. [1]

Třetím sektorem je kulturní využití, což znamená čerpání informací o vývoji klimatu a vegetace či paleontologické nebo archeologické nálezy. Každá z funkcí existuje v odlišném rozsahu, nicméně veškeré využití a hospodaření s půdou by mělo být udržováno ve vzájemné rovnováze. Půda jako celek tvoří neustále vyvíjející se nestabilní systém, kde jsou všechny její frakce propojeny a navzájem ovlivňovány. Pokud by došlo k degradaci jedné z frakcí, mohlo by to následně ovlivnit ostatní funkce a obecně i kvalitu půdy. [1, 4]

Půda vzniká z povrchových zvětralin zemské kůry a ze zbytků organické hmoty. Tvorba půdy je velmi pomalá, avšak degradace či destrukce bývá naopak velmi rychlá a často nevratná. Jeden centimetr půdy může vznikat stovky až tisíce let. [8]

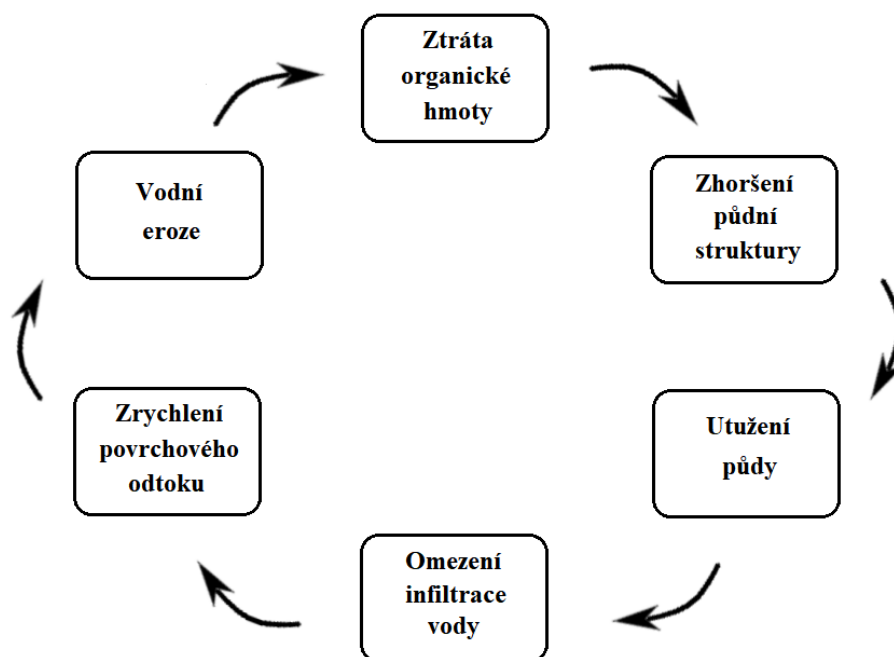
Velkým problémem současnosti je také úbytek půdy a snižování její kvality z důvodu intenzifikace průmyslu a rozšiřující se výstavbou. V roce 1882 bylo v krajině České republiky evidováno 5,35 milionu hektarů zemědělské půdy. V roce 2002 to bylo jen 4,27 milionu hektarů. V dnešní době, kdy se společnost i používané technologie neustále vyvíjí, dochází

k neustále se zvyšující produkci na menší rozloze orné půdy, což s sebou nese obrovské zatěžování půdy s negativními ekologickými dopady. Jedním z nejvýznamnějších negativních dopadů v zemědělství je degradace půdy. [7, 8]

1.1 Degradace půdy

Degradaci půdy můžeme považovat především ztrátu či omezení jejích schopností plnit své přirozené funkce, především úrodnost, využitelnost půdy a její ekologické funkce. Degradace půdy je často velmi rychlá a závažná, nicméně i půda má schopnost určité regenerace, která je však trvá velmi mnoho let. [1]

Degradace může být ovlivněna mnoha různými degradačními procesy. Ve světě, a také v České republice mezi ně patří sucho, vodní a větrná eroze půdy, acidifikace, dále pak kontaminace, utužení a dehumifikace půd. K degradačním procesům se často řadí také zastavování území. [1, 3]



Obrázek 1: Návaznost degradačních procesů. [8]

1.1.1 Sucho

Sucho je přírodní jev, způsobený nedostatečným množstvím vody v různých částech koloběhu vody (v atmosféře, půdě a podzemních strukturách nebo vodních tocích). Sucho je

podněcováno a často doprovázeno teplotami přesahujícími teplotní normály s vyšším počtem hodin slunečního záření. Sucho se projevuje negativními vlivy ve formě hospodářských a environmentálních ztrát, kterými rozumíme omezení biodiverzity, snížení jakosti vody, úbytek vodních útvarů, půdní erozi a jiné formy degradace půdy. [3, 14]

Dle Sobíška se rozlišují se čtyři druhy sucha: [7]

- meteorologické – definováno poměry srážek vztaženými k normálům na určitém místě ve stejném časovém intervalu,
- zemědělské (půdní) – nedostatek vláhy pro plodiny v půdním obalu Země,
- hydrologické – výrazné snížení průtoků ve vodních tocích a hladiny stojatých vod,
- socioekonomické – ovlivnění kvality života suchem. [6]

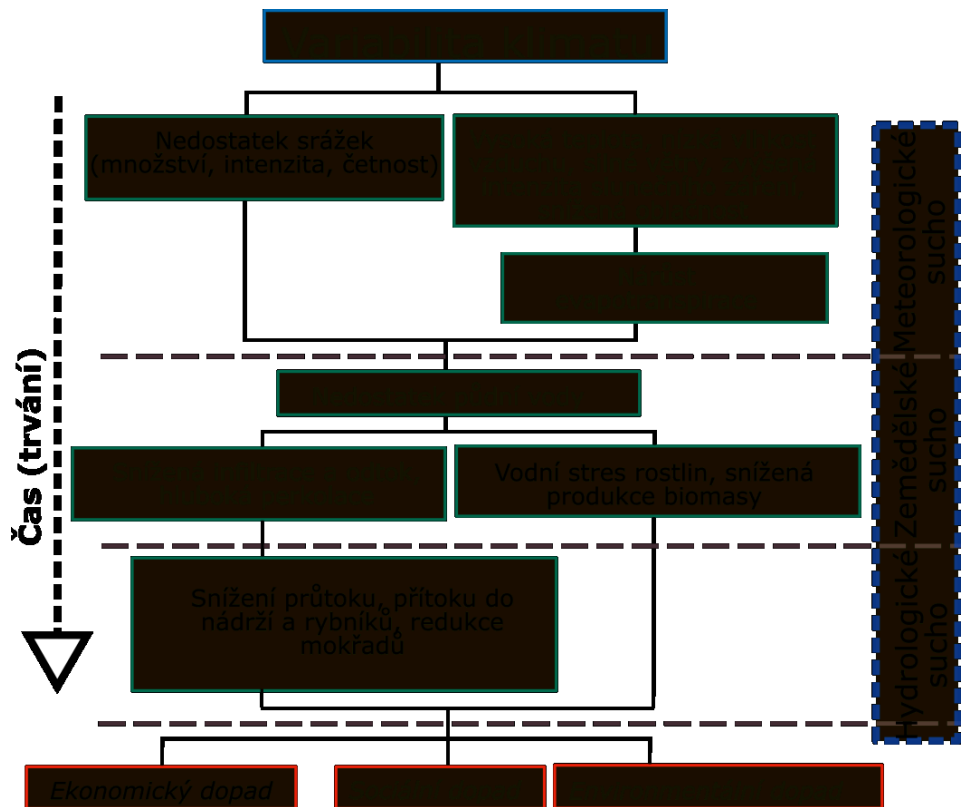
Meteorologickým suchem rozumíme přirozený jev, při němž můžeme sledovat dlouhodobý výrazný pokles srážek v rozlehlých oblastech vzhledem k průměrné hodnotě. Může být dále podpořeno vysokými teplotami, vysokou intenzitou slunečního záření a prouděním vzduchu či sníženou vlhkostí vzduchu. [6]

Zemědělské neboli půdní sucho je způsobeno dlouhodobým nedostatkem vody v půdní struktuře. Vyschlá půda pak následně není schopna zásobovat rostliny při růstu, dále není schopna pokrýt potřeby zemědělské produkce a její nedostatek se projevuje i u lesních porostů. Často navazuje na sucho meteorologické a mezi faktory, které mají vliv na zemědělské sucho jsou vedle srážek i sluneční záření, teplota vzduchu, rychlost a intenzita proudění větru, hladina podzemní vody, retenční schopnosti půdy a terénní reliéf krajiny. [6]

Hydrologické sucho se stejně jako ostatní projevuje při nedostatku srážek, kdy dochází k nedostatku zdrojů vody nad i pod povrchem Země. Vliv nedostatku srážek se na množství podzemních vod podepíše až se zpožděním. Při hydrologickém suchu dochází k poměrnému snížení průtoků vodních toků. [6]

Socioekonomické sucho je charakterizováno nedostatkem pitné či užitkové vody, kterou člověk využívá pro své potřeby a průmysl. Tento typ sucha výrazně ovlivňuje společnost, hospodářství a průmysl, ale také životní prostředí. [6]

Obrázek 1 ukazuje proces vlivu nedostatku vody a s ním vznikajícího sucha. Při delší době přetrvání sucha dochází k jeho projevu postupně v dalších částech koloběhu vody.



Obrázek 2: Vliv přetrvávání v jednotlivých částech koloběhu vody [6]

Sucho vzniklé meteorologickými vlivy, špatným způsobem hospodářství či degradací a zábořem půdy má značný dopad na krajinu. Špatně zvolený způsob a vysoká intenzita hospodaření na zemědělských a lesních půdách či na zastavěném území s sebou nese stále nižší schopnost infiltrace vody do půdy a její retence. Nedostatečná retence vody vede kromě sucha také k povodním či změně tepelného režimu v krajině. V takových oblastech dochází k celkovému narušení mikroklimatu. [1, 13]

Dlouhodobě přetrvávající období sucha mohou mít za následek nedostatečné množství pitné či užitkové vody pro potřeby obyvatel i ekosystémů. Sucho může také ovlivňovat různé biochemické procesy, jako například, snížení obsahu O_2 ve vodě, snížení jakosti a množství zdrojů pitné vody či rozvoj patogenních mikroorganismů ve vodě. [2]

1.1.2 Eroze půdy

Eroze je jeden z faktorů, který nejvíce přispívá k degradaci půdy. Eroze je soubor jevů, které mohou přispívat k rozrušování půdní vrstvy a následnému transportu a sedimentaci uvolněných kusů půdy pohybující se vodou, větrem či sněhem. K erozi může dojít také při obdělávání zemědělské půdy pomocí pluhů a těžké techniky nebo při odlesňování, kdy vznikají plošiny s již nevyužitelnou půdou. [9, 11]

Síla dešťových srážek a odtok vody, který následuje po jejich dopadu na povrch Země stojí za vznikem vodní eroze. Je ovlivněna sklonem, tvarem a délkou po spádnicí i vlastnostmi půdy (strukturou, texturou a vlhkostí). Vegetační kryt půdy může pozitivně ovlivňovat míru nasáknutí vody do půdy či zlepšovat její vlastnosti. [4, 8]

Erozi způsobenou větrem nazýváme eolickou, kdy příčinu lze najít v kinetické energii větru působící na zemský reliéf, která škodí půdě odnosem kusů půdy na jiná místa, kde se následně usadí. Vznik může pramenit v nedostatku vegetace, zanedbání diverzity plodin na větší ploše či nepřítomnost větrolamů, alejí a remízek. [1, 4]

Sněhová (nivální) eroze je zapříčiněna vysokotlakým a vysokorychlostním chováním sněhu, které podněcují ke tvorbě lavin. Ty pak mohou s sebou strhávat povrch půdy. [8]

Dle intenzity působení lze rozlišovat erozi normální (geologickou), kdy dochází k nepřetržitému přirozenému a samovolnému postupnému přeměňování krajiny, a zrychlenou, kterou má na svědomí člověk intenzifikací zemědělské produkce. [9]

Erozi půdy můžeme však zpomalit různými půdotvornými procesy a technickými opatřeními (správná volba plodin, pásové pěstování, optimalizace tvarů a velikostí obdělávané půdy a vymezení vegetačních pásů mezi nimi). Ty přispívají k samovolné regeneraci půdy. [8, 9]

1.1.3 Acidifikace půdy

Acidifikace neboli okyselování půdy je proces, při kterém dochází ke snížení pufrční kapacity půdy a její schopnosti absorpce, adsorpce a chemisorpce. Probíhá neustále a lidská činnost ji zrychluje. Mezi faktory způsobující okyselování půdy patří loužení kyselé matečné horniny, rozpad organické hmoty, dešťové srážky a používání značného množství průmyslových hnojiv při produkci výnosných plodin. Hlavním dopadem acidifikace je snížení hodnoty pH půdy, což má negativní dopad na pěstované plodiny. Dochází ke snížení a možnému nedostatku některých iontů, které plodiny potřebují ke svému růstu. [4, 5, 10]

1.1.4 Kontaminace půd

Ke kontaminaci půdy dochází při styku s těžkými kovy a pesticidy nebo po aplikaci nadměrného množství dusičnanů, fosforečnanů a jiných chemikálií. Vzhledem k intenzifikující a neustále se rozvíjející průmyslové činnosti, dopravě, používání agrochemikálií a pesticidů v zemědělství a dalším lokálním zdrojům, kterými jsou například odpadní vody,

skládky či přímé vypouštěním průmyslových odpadů, dochází k stále větší půdní kontaminaci. [4]

Kontaminanty v půdě narušují nejen její funkci, ale mohou se dále dostat do povrchových i podzemních vod a také do potravního řetězce. Obsah kontaminantů v půdě může pak negativně ovlivnit kvalitu pěstovaných plodin, snížit množství úrody nebo dokonce vyvolat různé zdravotní potíže u lidí, kteří přichází do styku s kontaminovanou půdou, vodou či potravinami. [4]

1.1.5 Utužení půd

Utužení půd, jiným názvem pedokompakce, je proces, který nastává při intenzivním hospodaření, kdy namáháme půdu těžkou zemědělskou technikou. Takové zatěžování půdy mění její pórovitost, prostupnost, retenční schopnosti a schopnosti infiltrace. To vše nakonec vede ke snížení úrodnosti, kvůli zhoršeným podmínkám pro vcházení a vývoj rostlin. Způsobů, kterými utužení půd vzniká je například utužování těžkými mechanismy za nevhodné vlhkosti, nevhodná kultivace ve formě orby na stejnou hloubku, vysoká závlaha, pěstování monokultur s chybějícími víceletými pícninami, acidifikace či dehumifikace. [4, 5, 11]

1.1.6 Dehumifikace

Dehumifikace se rozumí úbytek či celková ztráta organické hmoty, ke které dochází především působením větrné a vodní eroze. Obsah humusu se také značně snižuje intenzivním užíváním zemědělské půdy, který s sebou přináší zvýšení aerace i hydrotermických pochodů, čímž brání přeměně organických látek na potřebný humus. [4, 11]

1.1.7 Zastavování území

Zastavováním území dochází k novým výstavbám na dosud prázdné půdě nepropustnými materiály. Po takovém lidském zásahu do přirozené podoby půdy dochází k trvalé a nevratné ztrátě jejich přirozených vlastností a následně i jedinečných důležitých funkcí půdy. Zastavování krajiny může způsobovat různé ekologické problémy, jako například vznik tepelných ostrovů (pohlcení sluneční energie a tepla na zastavěné ploše), kde vznikají několikastupňové teplotní rozdíly nebo změna vodního cyklu, kdy se voda ve městech nedokáže ve velké míře odpařit a většina spadlých srážek odtéká do kanalizace v kontaminované formě. V zastavěném území také dochází ke snížení diverzity rostlin a živočichů a zvyšuje se riziko vzniku větrné a vodní eroze. [4]

1.2 Retence vody v půdě

V hydrologii je retence vody označována jako schopnost krajiny dočasně zadržovat vodu. Krajina má schopnost vodu zadržovat na vyskytující se vegetaci, ve vodních tocích či půdě. Vzhledem k zaměření mé bakalářské práce nás bude zajímat především retenční schopnost půdy, která je její velmi důležitou funkcí. [12]

Vzhledem k neustálé potřebě vody rostlinami i člověkem je žádoucí, aby se voda v krajině dokázala udržet i během období sucha, kdy se vyskytuje velmi malé množství dešťových srážek. Dobrá retenční schopnost půd může kladně ovlivňovat také příznivé mikroklima v krajině, regulaci odtoku či zvýšení biodiverzity vyskytujících se rostlin i živočichů. [12]

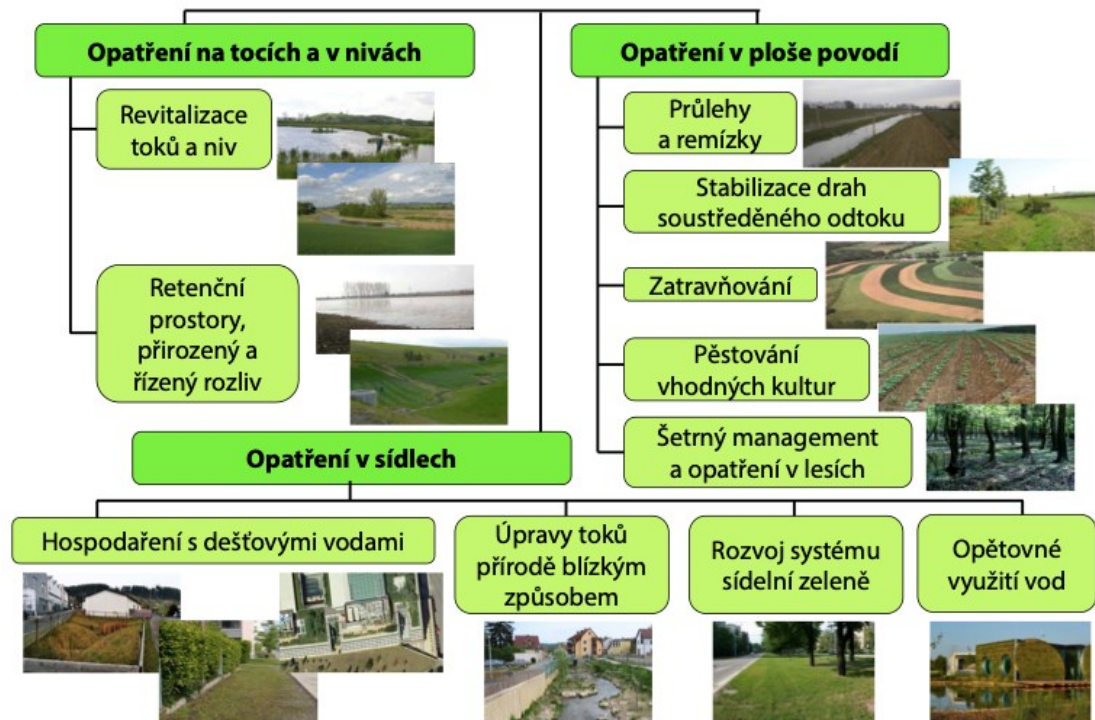
Retence vody je také velmi důležitá k ochraně před povodněmi, jelikož zpomaluje odtok vody v krajině. [12, 13]

1.2.1 Vliv zemědělství na retenci půdy

V současné době dochází vlivem intenzivního zemědělství k postupnému narušování struktury a následné degradaci půdy ve formě eroze. Ta bývá často zapříčiněna mimo jiné nevhodně zvoleným způsobem hospodaření na polích či v lesích. Negativní vlivy má také pěstování zemědělských plodin za účelem získání energie, které se často pěstují v obrovském měřítku na velkých plochách. [12]

Tyto, ale i mnohé další faktory mohou vést ke změně důležitých vlastností půdy, kdy jako nejzávažnější považujeme snížení retenčních schopností půdy a s tím úzce spojenou celkovou změnu vláhového režimu přírodní krajiny. Vzhledem ke stále častějšímu výskytu období sucha je nezbytné zavádět opatření, která by přispěla ke zlepšení retence vody v půdě. [12]

Retenci vody v půdě je možné zlepšit šetrným hospodařením se zemědělskou půdou a také použitím různých technologií a materiálů, které mají schopnost absorbovat a vázat vodu v půdě a následně ji v případě potřeby uvolňovat do okolí. Na obrázku 3 je znázorněn přehled opatření vedoucích ke zvýšení retence vody v krajině. Pomocné technologie zvyšující retenci mohou být zaváděny na tocích a nivách, v plochách povodí či v sídlech. [13, 14]



Obrázek 3: Komplexní podpora retence vody v krajině [14]

Hlavním cílem těchto opatření je, aby se vznikající povrchový odtok vody přemístil pod povrch zemské krajiny a dále se pak v těchto místech dokázala voda zadržovat. Dále je velmi důležité, aby se bral ohled na množství vody a lépe se s ní hospodařilo v krajině i zastavěných oblastech. Do popředí by se měla také dostat ochrana a snaha o zlepšení vlastností zemědělských i lesních půd. [12]

Z hlediska zaváděných opatření je za ziskem zvýšené retence v krajině, také možnost znovuoživení malých a slabých vodních toků a niv či rušení již nevyužitelných odvodňovacích zařízení. Dále pak mohou být v plochách povodí zakládány průlehy a remízky, které mohou snižovat erozi. Důležité pro vyšší retenční kapacitu je také zatrávňování či pěstování vhodných plodin. [13]

1.2.2 Schopnost retence půd v ČR

V České Republice se vyskytuje půda s celkovou schopností zadržování vody o objemu přes 8 miliard m^3 . Avšak v důsledku nesprávně zvoleného hospodaření a degradačních procesů půdy se retenční kapacita snížila na pouhých 5 miliard m^3 . [3]

K opětovnému zvýšení retence by mohlo dojít zvýšením obsahu půdní organické hmoty, pěstováním víceletých plodin a využíváním ochranných technologií při využívání

půdy. V případě dodržení těchto podmínek by se podle výpočtů Výzkumného ústavu meliorací a ochrany půdy mohla do deseti let retenční kapacita zvýšit až o více než 2 miliardy m². [3]

V naší republice řeší problematiku retence krajiny Adaptační strategie ČR pod záštitou Ministerstva životního prostředí, která zahrnuje různá adaptační opatření k přizpůsobení se změně klimatu v ČR. Jednou z alternativ pro zvyšování retence vody v půdě je použití různých absorpčních materiálů, které disponují vysokou schopností absorpce vody. Tyto materiály budou popsány v následující kapitole. [14]

2 BIOPOLYMERNÍ MATERIÁLY ZVYŠUJÍCÍ RETENCI VODY V PŮDĚ

Jednou z důležitých vlastností půdy je schopnost zadržovat vodu. V současnosti dochází stále častěji k její degradaci, a tím i ke snižování její kvality a ztrátě řady nepostradatelných funkcí. Proto existuje řada výzkumů, které se snaží vyvíjet materiály se schopností napomáhat půdě tyto důležité funkce zachovávat a zvyšovat její retenční kapacitu. V současné době je mnoho výzkumů zaměřeno především na použití biopolymerních a obnovitelných absorpčních materiálů, které se vyznačují výbornou absorpční kapacitou a jsou šetrné k životnímu prostředí. Tyto materiály jsou označovány jako přírodní hydrogely.

2.1 Hydrogely

Hydrogely jsou hydrofilní polymerní materiály s trojrozměrnou zesíťovanou strukturou, která jim umožňuje bobtnat a tím absorbovat a udržet mnohonásobně větší množství vody či jiných tekutin, než je jejich původní hmotnost. Mezi funkční hydrofilní skupiny, které umožňují hydrogelu vázat vodu ve své struktuře patří např. karboxylové (-COOH), amidové (-CONH₂), hydroxylové (-OH) či sulfonové (-SO₃H) skupiny. V řetězci polymeru jsou také hydrofobní části, které zajišťují pružnost a stabilitu hydrogelu ve vodném prostředí. [15]

Proces, při kterém hydrogely vznikají je označován jako gelace. Průběh gelace spočívá ve vytvoření koloidní disperzní soustavy (sol), která se a vlivem teploty, koncentrace, pH a mechanických podmínek, mění až na gel. [16]

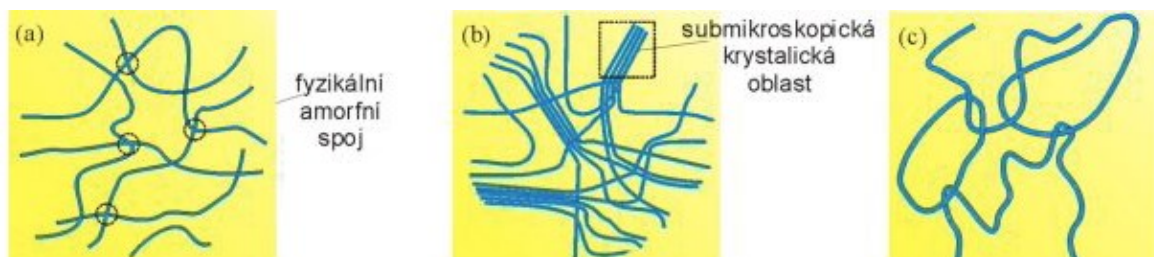
Vzniklé hydrogely pak dělíme na lyogely (obsahující disperzní prostředí) a xerogely, jež vznikají vysušením lyogelu (neobsahují disperzní prostředí). Dále hydrogely rozlišujeme na reverzibilní neboli vratné (neměnicí vlastnosti při vysušení a následujícím bobtnání) a ireverzibilní neboli nevratné (mění své strukturní a mechanické vlastnosti). [15]

Kromě vlastností, můžeme hydrogely také dělit podle jejich složení a rozlišovat tak dva typy připravovaných hydrogelů. Prvním typem jsou hydrogely vytvořené z přírodních polymerů a druhým jsou hydrogely syntetické. Materiály, které obsahují směs přírodních i syntetických, nazýváme hybridními. [15, 16]

Syntetické hydrogely mají delší životnost, vysokou schopnost absorpce, pevnost a odolnost velkým rozdílům teplot. Jsou také hůře biologicky odbouratelné a některé meziprodukty rozkladu mohou vykazovat toxicitu. Mezi syntetické polymery pro jejich výrobu řadíme polyvinylalkohol, polyethylenglykol nebo polyvinylpyrrolidon. [15, 16]

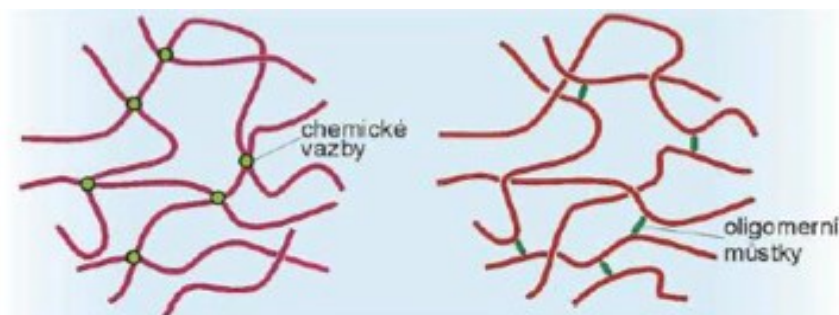
K přírodním polymerům na výrobu hydrogelů patří např. chitosan, celulóza, algináty, želatina, kolagen či kyselinu hyaluronová. Hydrogely vyrobené z přírodních surovin jsou vhodné pro použití v biomedicině, potravinářství nebo také v zemědělství kde napomáhají půdě udržovat optimální vlhkost. Velkou výhodou těchto materiálů je jejich obnovitelnost, netoxičnost, cenová dostupnost a rychlá biologická odbouratelnost, při které mohou půdě také předávat živiny a prvky, které jsou v nich obsaženy. Tím hydrogely také přispívají ke zvýšení kvality a úrodnosti půdy. [15, 16]

Absorpční schopnost hydrogelů je zajišťována fyzikálním či chemickým zesíťováním. Fyzikálním síťováním vznikají slabší sítě propletením řetězců mezi sebou, kdy jejich základ tvoří nekovalentní interakce mezi molekulami a kohezní energie. Není potřeba žádného síťovacího činidla a probíhá za působení okolních podmínek (ochlazení či ohřev). Mezi tyto nekovalentní interakce řadíme vodíkové můstky, Van der Waalsovy síly nebo interakce hydrofobní mezi polárními skupinami v řetězci. [20]



Obrázek 4: Fyzikálně síťovaný hydrogel: (a) amorfní, (b) obsahující submikroskopické krystalické části, (c) geometricky síťovaný [20]

Při chemickém síťování vznikají kovalentní vazby při polyadici či polykondenzaci. Síť v tomto případě vzniká řetězově v přítomnosti monomeru schopného intermolekulárních vazeb. Při chemickém síťování je nutná přítomnost síťovacího činidla nebo probíhá přímo polymerační reakcí funkčních skupin. Chemický způsob síťování je trvalý, kdežto fyzikální síťování můžeme považovat jako reverzibilní. [15, 16]



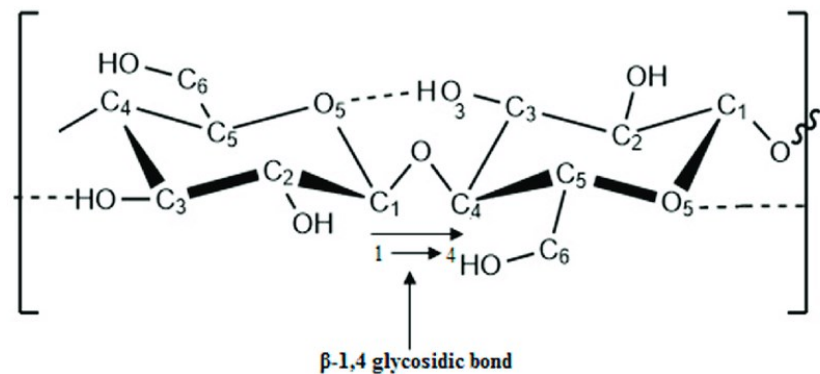
Obrázek 5: Chemicky síťované hydrogely [19]

2.2 Obnovitelné absorpční materiály

Mezi absorpční materiály, které mají schopnost absorbovat vodu o mnohonásobku své původní váhy a zároveň je považujeme za přírodní, netoxické, biodegradabilní a obnovitelné, můžeme zařadit polysacharidy (např. celulózu a její deriváty, škrob, chitosan, alginát, atd.) Právě díky polysacharidům dokáží hydrogely dosáhnout chemického či fyzikálního zesíťování. Tyto polysacharidy našly široké využití pro přípravu přírodních a biodegradabilních hydrogelů pro zdravotnické, potravinářské i zemědělské aplikace. Bylo dokonce prokázáno, že tyto hydrogely vykazují vyšší absorpční schopnost než hydrogely na bázi syntetických polymerů. [22]

2.2.1 Celulóza

Celulóza je považována za jeden z nejhojněji rozšířených biomateriálů a organických biopolymerů na Zemi. Obecně je celulóza v zásadě syntetizována rostlinami. Avšak k její produkci může dojít i činností některých hub a bakterií, kdy byla nejrozsáhleji studována u bakterie *Acedobacter xylinum*. Je důležitou složkou struktury, která vytváří primární buněčnou stěnu buněk a tkání rostlin. Celulóza je homopolymerem glukózy, která je spojena β -1,4-glykosidickou vazbou, která je tvořena kovalentní vazbou kyslíku uhlíku C1 na jedné glukózové jednotce a uhlíku C4 další glukózové jednotky. Tři hydroxylové skupiny, které se opakují v každé jednotce, jsou schopny vytvářet vodíkové můstky mezi řetězci a tím ovlivňují fyzikální strukturu celulózy. [23]



Obrázek 6: β -1,4-glykosidická vazba mezi glukózami v řetězci celulózy [24]

Celulóza je charakterizována jako tvrdý, vláknitý a ve vodě zcela nerozpustný polysacharid, který se vyznačuje vysokou pevností a dalšími vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Rostlinná celulóza je při komerčním využití nejčastěji izolována ze dřeva. Avšak pro toto použití je nutno ji zbavit ostatních složek (hemicelulózy, ligninu aj.). Celulóza poté nachází hojně využití v textilním, potravinářském a chemickém průmyslu a při výrobě papíru. [22, 23, 24]

V současnosti se celulóza pro svou schopnost vysoké absorpce vody objevuje jako surovina v mnoha výzkumech, které se zabývají přípravou hydrogelů a absorpčních materiálů na bázi celulózy či materiálů, které ji obsahují. Například Yusnaidar et al. [28] se zabývali syntézou suberabsorbentů vyrobených z celulózy získané z rýžové slámy. V jiném výzkumu se Karaaslan et al. [22] zabývali vyztuženými biokompatibilními hydrogely z dřevní hemicelulózy a celulóзовých nanovláken.

2.2.2 Hemicelulóza

Hemicelulóza je heteropolymer s postranními řetězci. Její řetězec je složen z xylanů, střídajících se glukózových, manózových nebo galaktózových jednotek. Hemicelulóza reprezentuje okolo 25-35 % lignocelulózové biomasy (dřeviny, obiloviny a travní porosty) a je řazena, stejně jako celulóza, mezi jeden z nejrozšířenějších obnovitelných polysacharidů v přírodě. [22]

Rozdíl mezi celulózou a hemicelulózou je v počtu sacharidových jednotek. U hemicelulózy se počet jednotek pohybuje mezi 50-3000, kdežto u celulózy mezi 7000-15000. Hemicelulóza se vyskytuje v buněčné stěně jednoletých rostlin a dřeva, kde je vedle nich

přítomna i celulóza a lignin. V buněčné stěně slouží jako pojivo mezi řetězci celulózy a vytváří vazby s ligninem. Hemicelulóza je na rozdíl od krystalické celulózy převážně amorfni, a proto častěji podléhá hydrolýze a je snadno rozpustitelná ve vodě. [22, 25]

2.2.3 Lignin

Lignin je vedle celulózy a hemicelulózy další velmi důležitou složkou, která tvoří lignocelulózovou biomasu. Lignin zajišťuje dřevnatění buněčných stěn. Můžeme ho také nalézt jako vedlejší produkt při výrobě a zpracování papíru či ethanolu. Lignin obsahuje mnoho funkčních skupin, mezi které patří např. karbonylová, karboxylová či fenolická a alkoholická hydroxylová skupina. Primárně se lignin skládá ze tří fenylypropanových jednotek (coniferyl, sinapylalkohol a p-kumaryl). Podobně jako u jiných obnovitelných biopolymerů má lignin řadu specifických vlastností. Řadíme mezi ně antioxidační a antimikrobiální účinky, vysokou pevnost a s ní spojenou nižší rozložitelnost. V buněčné stěně je významný pro vytváření silnější struktury a ve srovnání s celulózou a hemicelulózou má lignin schopnost odolávat biologickým útokům. Jako rostlinný zbytek je lignin velmi přispívající ke zvlhčování půdy, dále je hlavním zdrojem půdního humusu a je významný v půdní sanaci. [26, 27]

Lignocelulóza je se svou ideální polymerní strukturou, hydrofilní povahou a biologickou rozložitelností vhodná pro výrobu hydrogelů, které jsou následně využívány při aplikaci do půdy. Ve srovnání s materiály, kde byla použita pouze čistá celulóza, vykazuje přítomnost ligninu v polymerní hydrogelové síti vyšší pevnost materiálu a nižší rychlost biodegradace. Také se vyskytuje možnost zachovat u hydrogelů na bázi lignocelulózy strukturu po přiměřenou potřebnou dobu (např. období po čas jednoho růstu). [21, 22]

Lignocelulózu použil Muniyasamy et al. [29] k výrobě kompozitních materiálů, na kterých sledoval schopnost biodegradace.

2.3 Suroviny s vysokým obsahem celulózy, hemicelulózy a ligninu

V mé bakalářské práci byly ze surovin, které se vyznačují vysokým obsahem celulózy, hemicelulózy a ligninu, vybrány piliny a sláma. Jak sláma, tak i piliny jsou řazeny mezi přírodní, hojně dostupné a levné suroviny. Svým složením a schopností absorbovat do své struktury vodu mohou sloužit jako výchozí suroviny pro přípravu absorpčních materiálů.

Důležitou stavební jednotkou, kterou nalezneme ve dřevě i obilovinách je lignin, který dodává absorpčním materiálům důležité schopnosti a především pevnost. Kromě toho mohou po biologickém rozkladu sloužit také jako zdroj živin pro půdní mikroorganismy a zlepšovat tak kvalitu půdy.

2.3.1 Piliny

Piliny vznikají jako vedlejší či odpadní produkt při zpracování dřeva. Piliny mohou být využívány k mulčování půdy, jako palivo či jako surovina pro další výrobu. Obsah celulózy ve dřevě je uváděn okolo 50 %, dále je pak uváděn obsah hemicelulózy mezi 22-28 % a obsah ligninu mezi 26-35 %. Hemicelulóza tvoří ve dřevě obal celulózy a prostor mezi nimi vyplňuje lignin. [28, 49]



Obrázek 7: Piliny

2.3.2 Sláma

Sláma je označována za odpadní produkt zemědělského průmyslu, kdy jsou suché stonky obilnin zbaveny obilí a plevy. Sláma se podobně jako piliny používá jako biopalivo, další využití najdeme u slámy jako stavební materiál. Sláma obsahuje 30-40 % celulózy, 20-25 % hemicelulózy a 15-25 % je tvořeno ligninem (5-8 %) a dalšími látkami (popel a proteiny). [28]



Obrázek 8: Sláma [29]

2.4 Vlastnosti absorpčních materiálů

Využití absorpčních materiálů pro zemědělské a environmentální aplikace může poskytovat půdě a pěstovaným produktům mnoho výhod, jako například snížení nutnosti zavlažování a zpřístupnění vody rostlinám v půdě v období sucha či snížení eroze. Při použití absorpčních materiálů společně s hnojivem mohou tyto materiály mít pozitivní vliv na zvyšování účinnosti hnojiv, čímž se podporuje správná výživa a růst rostlin a zároveň se tak předchází nežádoucí solvataci hnojiva v půdě. [28]

K základním vlastnostem absorpčních materiálů, které jsou určeny k zemědělským aplikacím, patří vysoká absorpční schopnost, resp. vysoká absorpční kapacita, biodegradabilita, stabilita a odolnost vůči mechanickým vlivům. [17]

2.4.1 Bobtnání a absorpční kapacita

K bobtnání dochází při absorpci vody vysušeným hydrogelem neboli xerogelem v disperzním prostředí. Při prvotním styku xerogelu s molekulami vody dochází k navázání molekul vody či daného roztoku a jeho absorpci do polymerní sítě. Schopnost materiálu absorbovat vodu popisuje stupeň bobtnání, na jehož základě jsou hydrogely často definovány. [30, 31]

Rozlišujeme dva typy bobtnání. Prvním typem je omezené bobtnání, kdy materiál absorbuje kapalinu pouze do stavu elastického hydrogelu, kdy zastaví bobtnání a další kapalinu již nepřijme. Druhý typ je bobtnání neomezené, kdy se absorpce kapaliny nezastavuje a při pohlcení určitého množství kapaliny dochází k uvolnění makromolekul hydrogelu do prostředí a rozpadu hydrogelu. O tom, jaký druh bobtnání nastane, rozhodují mechanické vlastnosti materiálu, resp. druh síťování a jeho hustota v polymerní struktuře hydrogelu (viz kap. 2.5.2 Mechanické vlastnosti). [30, 31]

Rovnovážený stupeň bobtnání neboli maximální absorpční kapacita je charakterizován jako stav, kdy hydrogel absorbuje do své struktury maximální množství kapaliny, ale zároveň setrvává ve stavu, kdy není rozpuštěn. [31]

2.4.2 Mechanické vlastnosti

Schopnost nabobtnání hydrogelu je ovlivněna mechanickými vlastnostmi materiálu, které zároveň ovlivňují i rychlost uvolňování absorbované kapaliny do prostředí. Hydrogely

stejně jako další polymerní materiály můžeme charakterizovat jako materiály, s viskoelastickým chováním. Takové viskoelastické látky při mechanickém namáhání reagují zároveň jako viskózní kapaliny a lineární elastické látky. Poměr obou složek viskoelastického chování určuje odlišné vlastnosti hydrogelu. [17]

Elasticita (pružnost) a pevnost hydrogelů je tedy důležitou vlastností, která udává jejich stabilitu v prostředí. Vyšší pružnosti a pevnosti je možno dosáhnout fyzikálním nebo chemickým zesíťováním hydrogelů. Hydrogely síťované chemicky za vzniku kovalentních vazeb vykazují z důvodu nízkého počtu interakcí elastické chování. Při navyšování interakcí mezi molekulami v řetězci hydrogelu se navyšuje stabilita a pevnost polymerní sítě a snižuje se tak schopnost změny rozmístění molekul v hydrogelu. Rozlišná chemická síťovadla i doba, po kterou necháme materiály síťovat, rozhodují o míře zvýšení mechanických vlastností. [35]

Fyzikálně zesíťované hydrogely se vyznačují schopností obnovit své původní struktury. Pokud dochází k velmi slabým interakcím mezi hydrogelem a absorbovaným disperzním prostředím, vyskytuje se možnost přivést gel do původního stavu solu pouhým protřepáním z důvodu mechanického narušení těchto slabých interakcí. Jakmile sol uvedeme do klidného stavu, začínají molekuly opět interagovat mezi sebou a látka přechází do gelového stavu s původními viskozitními vlastnostmi. [35]

Čím menší je mechanická stabilita materiálu, tím vyšší je rychlost absorpce. Avšak mechanické vlastnosti nejsou jediným faktorem při absorpci látek do okolí. Dalšími důležitými faktory jsou teplota, pH, vlhkost a porozita okolí nebo také tlak obklopujícího prostředí. [17]

2.4.3 Biodegradabilita

Biodegradabilita neboli biologická odbouratelnost je proces, při kterém dochází k postupnému biochemickému rozkladu organických látek pomocí přirozeně se vyskytujících biologických činitelů (bakterií a mikroskopických hub). Biodegradace probíhá za aerobních či anaerobních podmínek. Aerobní biodegradace probíhá za přítomnosti kyslíku. Rozkladnými produkty při aerobní biodegradaci je pak voda, biomasa a oxid uhličitý. Naopak při anaerobní biodegradaci se látky rozloží bez přítomnosti kyslíku na vodu, oxid uhličitý, biomasu a metan. [18, 32, 33]

Při aerobním nebo anaerobním rozkladu můžeme pozorovat buď postupný úbytek hmotnosti nebo postupnou ztrátu funkcí materiálů. [17]

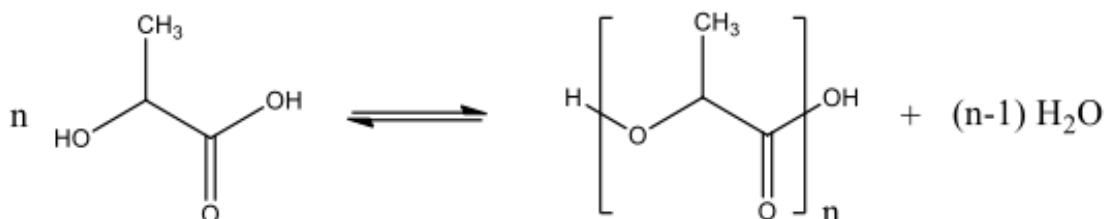
Biodegradace odlišných materiálů trvá v přírodě rozdílný čas. Například v případě slámy či dřeva trvá biodegradace mnohem déle než u celulózy či škrobu. Podobně má na biodegradaci vliv vlhkost a teplota, kdy při vyšších teplotách a vlhkosti probíhají biodegradční procesy vyšší rychlostí. Naopak, při nižších teplotách a nižší vlhkosti probíhá biodegradace pomaleji. V takových případech se ukazuje, že je biodegradace silně závislá nejen na chemické povaze materiálu, ale také na prostředí, ve kterém probíhá. V půdě může také docházet k úplnému rozkladu některých materiálů a látek. Zmíněnou biodegradční vlastnost půdy využíváme při mulčování, kdy se na povrch půdy nanáší vrstva odbouraného či odumřelého organického materiálu, která poté podněcuje půdu k tvorbě úrodného humusu. [33, 34]

3 KYSELINA POLYMLÉČNÁ JAKO SOUČÁST BIODEGRADABILNÍCH A OBNOVITELNÝCH ABSORPČNÍCH MATERIÁLŮ

Cílem mé bakalářské práce je vývoj a charakterizace absorpčních materiálů na přírodní bázi. Jedním z biodegradabilních a obnovitelných materiálů, který může sloužit k výrobě půdních absorbentů, je kyselina polymlečná neboli polylaktid.

Polylaktid (PLA) je biodegradabilní polymerní látka, která se řadí mezi polyestery. Skupina polyesterů je charakteristická vysokou pevností a pružností i při působení vyšších teplot. Monomerem této polymerní látky je kyselina mléčná (2-hydroxypropanová), kterou lze nalézt jako vedlejší produkt metabolismu rostlin i živočichů. [36, 37, 38]

PLA je čirá, bezbarvá látka s lineárním alifatickým polymerním řetězcem. Vzhledem k srovnatelným fyzikálním a mechanickým vlastnostem (pevnost a elasticita) PLA s běžně používanými polymery na bázi ropy, lze tento materiál použít při výrobě biodegradabilních absorpčních materiálů. PLA lze syntetizovat přímou polykondenzací kyseliny 2-hydroxypropanové nebo řetězovou polymerací s otevíráním kruhu. [37, 38]



Obrázek 9: Polykondenzace kyselina mléčné za vzniku PLA [41]

Biodegradace u PLA byl na počátku jeho využívání považována za nevýhodnou vlastnost, která bránila průmyslové výrobě. Avšak postupem času byla hydrolytická nestabilita a biodegradace PLA stále více žádaná a přeměnila se u PLA na největší přednost. Biodegradace PLA probíhá v první fázi hydrolyzou, za kterou následuje druhá fáze, kterou je bakteriální biodegradace nízkomolekulárních částí. Hydrolyzou dochází k postupnému snížení molekulové hmotnosti a rozpadu polymerního řetězce na menší oligomerní jednotky. První krok rozpadu může být za přítomnosti kyselin a zásad urychlen. Avšak stále je vysoce ovlivňován vlhkostí a teplotou, což jsou důležité faktory právě při rozkladu PLA v půdním prostředí. Druhá fáze je závislá na činnosti mikroorganismů, které začínají přispívat k biodegradaci až po snížení molekulové hmotnosti PLA. Mechanismus biodegradace PLA se od

ostatních biopolymerů liší probíhající hydrolyzou v prvním kroku reakce. U ostatních polymerů dochází k biodegradaci pouze činností mikroorganismů. [39]

PLA je biopolymer, který je považován za stále hojněji využívanou alternativu syntetických polymerů. Má velký potenciál pro využití v široké škále aplikací, kdy největší využití nachází v potravinářství v podobě obalových materiálů potravin (asi 70 %). V současnosti roste využití také v textilním průmyslu a biomedicíně. [40]

4 SÍŤOVACÍ LÁTKY VHODNÉ PRO PŘÍPRAVU BIODEGRADABILNÍCH A OBNOVITELNÝCH ABSORPČNÍCH MATERIÁLŮ

Chemické síťování může upravovat mechanické vlastnosti používaných polymerů za vzniku stabilnějších hydrogelů. Pomocí síťovacích činidel dochází k vytváření kovalentních vazeb v polymerní síti. Síťování hydrogelů probíhá reakcí funkčních skupin (-OH, -COOH, -NH₂) monomeru s funkčními skupinami síťovacích látek. Mezi často využívané chemické síťovadla pro celulózu, která je obsažena v použitém materiálu, patří kyselina akrylová, epichlorhydrin nebo etylenglykol diglycidyl ether. Vzhledem ke špatné biologické odbouratelnosti a potenciální tvorbě toxických meziproductů, které mohou negativně ovlivňovat životní prostředí, jsou tyto syntetické látky nahrazovány přírodními, které jsou snadno rozložitelné a neškodí půdě ani živým organismům. Mezi ně patří organické karboxylové kyseliny (kyselina citronová, tříslová, šťavelová, maleinová). Pro moji práci jsem zvolila kyselinu citronovou a tříslovou. [15, 36]

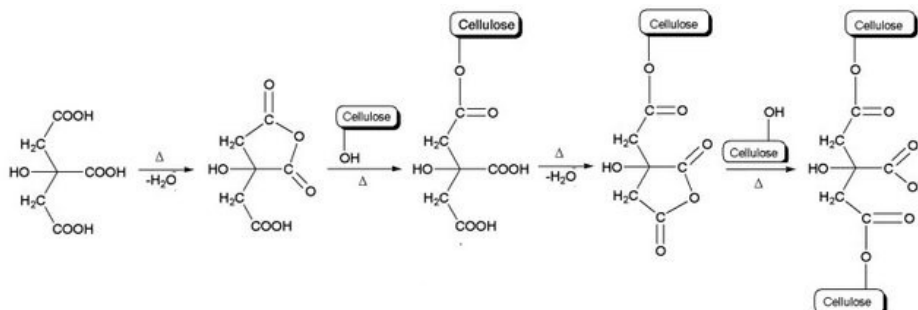
4.1.1 KYSELINA CITRONOVÁ

Kyselina citronová (CA) je přírodní, netoxická slabá trikarboxylová kyselina, která je hojně využívána jako přírodní konzervační látka a používá se v potravinářském průmyslu jako dochucovadlo. Vzniká jako meziproduct citrátového cyklu v biochemických procesech. Kyselinu citronovou lze velmi dobře využít jako síťovací činidlo monomerních materiálů obsahující hydroxylové skupiny -OH. V poslední době se využívá hojně jako síťovací činidlo u různých derivátů celulózy. [42, 43, 44]

Kyselina citronová reaguje ve dvou hlavních stupních reakce polyfunkčních karboxylových kyselin s celulózou, kdy dochází k navázání karboxylových (-COOH) skupin s hydroxylovou (-OH) skupinou celulózy pomocí esterifikace a následně její další reakce (esterifikace) s hydroxylovou skupinou jiné molekuly celulózy. Takto dochází k již zmíněnému zesíťování struktury mezi celulóзовými řetězci. [44]

Reakční mechanismus je založen na tvorbě meziproductu – anhydridu. Připojení kyseliny k -OH skupině celulózy pomocí esterifikace prvního cyklického anhydridu vede k odhalení nové jednotky karboxylové skupiny v CA, která má správný předpoklad k vytvoření

nové intramolekulární anhydridové skupiny se sousední -COOH skupinou CA. Další následující reakce tohoto anhydridu s hydroxylovou skupinou celulózy jiného řetězce vede k zesíťování. [44]



Obrázek 10: Esterifikace kyseliny citronové a celulózy [43]

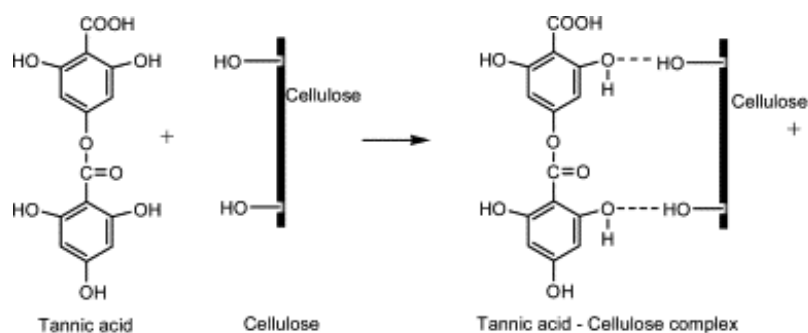
Výhodou při použití kyseliny citronové jako síťovacího činidla jsou její pozitivní vlastnosti, kterými jsou netoxičnost, snadná biologická odbouratelnost, nízká cena a snadná dostupnost. [43]

4.1.2 KYSELINA TŘÍSLOVÁ

Kyselina tříslová nebo jiným názvem taninová (TA) je přirozeně se vyskytující rostlinný polyfenol, který je možno nalézt skoro ve všech nadzemních částech rostlin: lusky Tara, ořechy z *Rhus semialata*, *Quercus infectoria* či sicilské listy škumpy. [45]

Kyselina tříselná je netoxická a snadno odbouratelná organická sloučenina, a proto je stejně jako kyselina citrónová vhodná pro přípravu biodegradabilních materiálů. Tato polyfenolová sloučenina obsahuje hydroxylové skupiny -OH, a proto je schopna reagovat s karboxylovými skupinami celulózy. [45, 47]

Reakce kyseliny tříslové a celulózy probíhá za vzniku vodíkových můstků mezi -OH skupinami kyseliny a celulózy. [46]



Obrázek 11: Reakce kyseliny tříslové a celulózy [46]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE PRÁCE

Cílem mé bakalářské práce byla příprava a charakterizace absorpčních materiálů z obnovitelných a biodegradabilních surovin, které by se daly využít v zemědělství a dalších environmentálních směrech za účelem zvýšení retence vody při aplikaci do půdy. Z ekologického hlediska by surovinami pro přípravu měly být přírodní, netoxické a snadno odbouratelné materiály, které by nezatěžovaly životní prostředí.

V rámci mé bakalářské práce byly stanoveny následující cíle:

- Příprava dvou typů absorpčních materiálů na bázi PLA a materiálů obsahujících celulózu (piliny, sláma);
- Stanovení bobtnavosti (absorpční kapacity) připravených materiálů ve vodném prostředí;
- Stanovení retenčních a biodegradabilních vlastností materiálů v půdě a kompostu;
- Sledování změn a porovnání vnitřní struktury připravených materiálů pomocí skenovací elektronové mikroskopie.

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ ABSORPČNÍCH MATERIÁLŮ

Tato kapitola popisuje materiály, pomůcky a přístrojové zařízení, které byly použity při provádění experimentu. Dále zde bude uveden postu přípravy vzorků.

6.1 Použité materiály

Jako výchozí materiál pro přípravu absorpčních materiálů byl použit polyester – polylaktid (PLA), který byl připraven syntézou (polykondenzační reakcí), při které dochází k polykondenzaci kyseliny mléčné (L(+)-LA 80% vodný roztok, C₃H₆O₃, Lach-Ner, ČR) za působení katalyzátoru Tin(II) 2-ethylhexanoát (Sn(Oct)₂, Sigma-Aldrich). Pro rozpuštění polylaktidu a vytvoření výchozí suspenze pro přípravu vzorků byl použit aceton (C₃H₆O, Normapur VWR chemicals).

Disperzním prostředím pro výrobu hydrogelů byla destilovaná voda, ve které bylo rozpuštěno síťovací činidlo. Jako síťovací činidlo byla použita kyselina citronová (Lach-Ner) a kyselina tříslivá (Sigma-Aldrich).

Jako materiál s absorpčními schopnostmi byly použity dřevěné piliny a mikronizovaná pšeničná sláma.

Dále byl pro testování biodegradace materiálu a stanovení retence vody v půdě použit zahradnický substrát (Kera Green s.r.o., pH 5,8 až 6,0) a zahradnický kompost (AGRO CS a.s., pH 6,0 až 8,5).

6.2 Použité pomůcky a přístrojové zařízení

Pro přípravu vzorků absorpčních materiálů byly použity kádinky o objemu 25, 50 a 100 ml, odměrné válce o objemu 10, 25, 50 a 100 ml, Petriho misky o průměru 8 až 20 cm, speciální silikonové formy pro formování vzorků na požadovaný tvar. Pro syntézu a čištění polylaktidu byla použita dvouhrdlá baňka o objemu 250 ml, teflonová míchadla, nádoba s olejem (olejová lázeň), Leibigův chladič, odsávací baňka, vývěva, plastové zkumavky s konickým dnem o objemu 50 ml a hmoždíř s tloučkem.

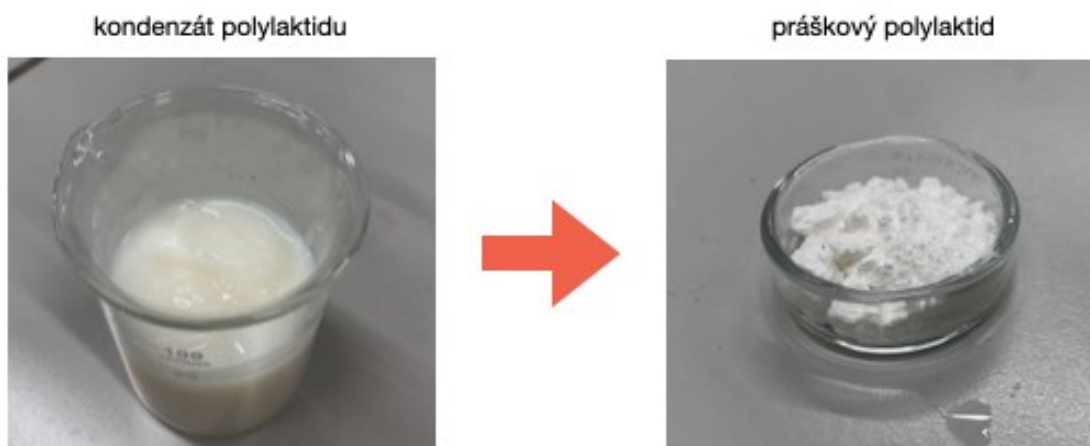
Z přístrojového vybavení byl použit analytický mlýnek A11 (IKA®), který sloužil k rozemletí slámy na menší částičky. Dále byly použity laboratorní váhy SI-4002 (Denver Instrument), analytické váhy AS 220.R2 (Radwag), magnetické míchačky RSM-02HP (Phoenix Instrument), univerzální sušárna UF 30 (Mettler), centrifuga Heraeus Multifuge X1R

(Thermo Scientific), inkubátor s orbitálním pohybem 3033 (GFL), kompaktní SEM napravní sovačka SC7620 (Quorum Technologies) a skenovací elektronový mikroskop (FEI Company).

6.3 Syntéza a čištění polylaktidu

Nejprve byla dvouhrdlá baňka s kulatým dnem byla naplněna 250 ml kyseliny mléčné (LA). Do baňky bylo přidáno teflonové míchadlo, baňka byla umístěna do olejové lázně zahříváné pomocí magnetického míchadla a následně připojena k laboratornímu zařízení pro destilaci za sníženého tlaku. Následující krok dehydratace probíhal při 160 °C, sníženém tlaku 15 kPa po dobu 4. hodin, aby došlo k odstranění vody pomocí magnetického míchadla. Poté byl reaktor odpojen od vakuového čerpadla a za stálého míchání při 300 otáčkách za minutu bylo po kapkách přidáno 0,5 hmotnostních procent katalyzátoru 2-ethylhexanoátu cínatého ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), kdy množství bylo vztaženo na počáteční hmotnost reakčních složek. Baňka s dehydratovanou směsí LA a katalyzátoru byla připojena zpět ke zdroji vakua (100 Pa) a reakce pokračovala při teplotě 160 °C po dobu 24 hodin. Výsledný produkt (PLA) byl ochlazen na pokojovou teplotu a byl rozpuštěn v acetonu. [48]

Postup čištění polylaktidu spočíval ve smíchání roztoku methanolu s vodou v poměru objemu 1:1 (500 ml methanolu a 500 ml destilované vody). K roztoku PLA v acetonu, byl přidán takto připravený roztok methanolu a vody v množství, aby došlo k vysrážení PLA a byla získána požadovaná hustá, ale stále poměrně tekutá konzistence. Dále bylo 40-45 ml této tekuté směsi nalito do plastových zkumavek s konickým dnem o objemu 50 ml. Zavřené zkumavky byly umístěny do centrifugy. Centrifuga byla nastavena na rychlost 3000 RPM po dobu 5 minut. Po uplynutí doby odstředění směsi byly zkumavky vytaženy, byla odlita odstředěná tekutina a k pevnému sedimentu, který zůstal ve spodní části zkumavky byl opět přilít roztok methanolu s vodou po risku. Tento krok byl po odstředění zopakován dvakrát. Poté byl postup zopakován ještě třikrát, avšak místo roztoku methanolu s vodou byla přidávána pouze destilovaná voda. Takto 5x odstředěný sediment byl ze zkumavek přenesen na Petriho misku a byl ponechán v sušárně několik po dobu 48 hodin při teplotě 45 °C. Vzniklé krystaly PLA byly po vysušení rozdrceny ve hmoždíři a vzniklo nám práškové PLA, které bylo následně používáno k přípravě vzorků. [48]



Obrázek 12: Změna kondenzátu na čistý polylaktid

6.4 Příprava vzorků

Byla připravena řada vzorků. První obsahovala 15, 35 a 60 % pilin síťované kyselinou tříslovou, druhá obsahovala 15, 35 a 60 % pilin síťované kyselinou citrónovou. Stejně tak byla připravena řada vzorků za použití mikronizované slámy. Vedle zkušebních vzorků byly připraveny i kontrolní vzorky bez přítomnosti síťovadel. Vzorky s pilinami a slámou připravené pro tuto práci včetně jejich označení jsou uvedeny v Tabulce 1 a Tabulce 2.

Tabulka 1: Označení vzorků absorpčních materiálů obsahující piliny

Vzorek	Druh síťovadla	Absorpční materiál	Množství absorpčního materiálu [%]
P15CA	kyselina citrónová	piliny	15
P35CA	kyselina citrónová	piliny	35
P60CA	kyselina citrónová	piliny	60
P15TA	kyselina tříslová	piliny	15
P35TA	kyselina tříslová	piliny	35
P60TA	kyselina tříslová	piliny	60
P15	žádné	piliny	15
P35	žádné	piliny	35
P60	žádné	piliny	60

Tabulka 2: Označení vzorků absorpčních materiálů obsahující slámu

Vzorek	Druh síťovadla	Absorpční materiál	Množství absorpčního materiálu [%]
S15CA	kyselina citronová	sláma	15
S35CA	kyselina citronová	sláma	35
S60CA	kyselina citronová	sláma	60
S15TA	kyselina třísllová	sláma	15
S35TA	kyselina třísllová	sláma	35
S60TA	kyselina třísllová	sláma	60
S15	žádné	sláma	15
S35	žádné	sláma	35
S60	žádné	sláma	60

V prvním kroku bylo v závislosti na používaném množství pilin odměřeno pomocí odměrného válce množství destilované vody následovně – 15 ml na 15 % pilin, 30 ml na 35 % pilin a 45 ml na 60 % pilin. Do tohoto objemu bylo naváženo 0,1 g (10 %) síťovacího činidla v podobě kyseliny citronové či třísllové. Následně byla kádinka se síťovadlem umístěna na magnetickou míchačku nastavenou na 250 otáček za minutu po dobu 15 minut a zahřívána na 70 °C. Mezitím byl připraven 10% roztok PLA v acetonu (1 g poly-laktidu v práškové formě, který byl připraven zmíněnou syntézou v Kapitole 6.4 a 6.5, byl rozpuštěn v 10 ml acetonu pomocí magnetické míchačky, bez zahřívání při otáčkách 250 otáček za minutu).

Stébla slámy byla pomocí mixéru rozemleta na menší částice. Piliny se před použitím nijak neupravovaly. Sláma i piliny byly následně přesety pomocí síta pro odstranění větších částic a vysušeny při teplotě 45 °C po dobu 24 h. Piliny i sláma byly navažovány v závislosti na množství acetonu použitého na přípravu roztoku PLA(10 ml), tedy 15 % pilin bylo 1,5 g, 35 % bylo 3,5 g a 60 % bylo 6 g. Po 15 minutách byly k roztoku destilované vody se síťovadlem přidány piliny a teplota byla zvýšena na 100 °C. Tato teplota byla následně udržována do konce míchání. Po 30 minutách míchání byl k roztoku síťovadla a pilin přidán roztok acetonu s PLA. Vzorek byl dále ponechán na magnetické míchačce po dobu 2 až 3 hodin, dokud se ze vzorku neodpařila voda s acetonem a nevznikla plastická bezvodá hmota. Ta

byla následně převedena do forem o průměru 3 cm. Takto připravené vzorky byly ponechány v digestoři po dobu 24 h při pokojové teplotě pro odpaření zbytků vody a acetonu ze vzorků a zlepšení jejich struktury. Po uplynutí 24 h byly vzorky dány do sušárny nejdříve na 90 °C po dobu 2 h pro dosažení zesíťování a po uplynutí 2 h byla teplota snížena na 45 °C a vzorky byly ponechány v sušárně po dobu 30 min. Po uplynutí této doby byly vzorky připraveny k následnému použití. Stejným postupem byly připraveny také vzorky obsahující mikronizovanou slámu.

Vzorky na bázi slámy byly na Centru polymerních systémů připraveny v rámci jiného projektu. Vzhledem k podílení se na jejich přípravě jsem vytvořené vzorky a naměřené hodnoty použila ke srovnání s mými vzorky obsahující piliny.

Obrázkové schéma přípravy vzorků je uvedeno v Příloze č. 1.



Obrázek 13: Absorpční materiál na bázi pilin (vlevo) a na bázi slámy (vpravo)

7 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH ABSORPČNÍCH MATERIÁLŮ

V této kapitole bude uveden postup provedení jednotlivých experimentů, které byly provedeny za účelem charakterizace připravených absorpčních materiálů. Jednotlivými experimenty jsou: stupeň bobtnání a schopnost reabsorpce, retenční kapacita půdy, retence vody v půdě, biodegradace a skenovací elektronová mikroskopie. U jednotlivých experimentů zde budou uvedeny i rovnice, které byly použity pro výpočet výsledků.

7.1 Stupeň bobtnání a schopnost reabsorpce

Pro zjištění absorpční kapacity připravených vzorků včetně kinetiky bobtnání v čase byl stanoven stupeň bobtnání neboli bobtnací poměr.

Nejprve byla zvážena hmotnost vzorku po vysušení v sušárně. Připravený a vysušený vzorek byl následně umístěn do kádinky s destilovanou vodou při konstantní teplotě (22 °C), tak aby byl zcela ponořen po celou dobu experimentu. V určitých časových intervalech – (1 min, 30 min, 60 min a 24 h) byl z kádinky vzorek vyjmut, osušen filtračním papírem a byla zaznamenána jeho hmotnost. Po zvážení byl ponořen zpět do kádinky a byl měřen další interval.

Bobtnání je možno popsat pomocí stupně nabobtnání Q , který je definován podle následující rovnice:

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

kde m_1 označujeme jako hmotnost hydrogelu po ukončení bobtnání, m_0 jako hmotnost vysušeného hydrogelu před začátkem bobtnání. [49]

Dále byla stanovena schopnost opakované absorpce (reabsorpce), kdy po vysušení již nabobtnalých vzorků byl experiment proveden opakovaně (v 5 cyklech bobtnání-vysušení) nebo do doby, dokud se vzorky nerozpadly. Experiment probíhal tak, že se vzorky nechaly opakovaně bobtnat ve vodě po dobu 24 hodin, kdy byly opět váženy v stanovených intervalech a po uplynutí posledního intervalu (24 hodin) byly opět vysušeny do konstantní hmotnosti.

Experiment byl prováděn paralelně u tří shodných vzorků, ze kterých byl spočítán průměr a vyhodnocena směrodatná odchylka.



Obrázek 14: Vysušený (vlevo) a nabobtnalý (vpravo) absorpční materiál

7.2 Retenční kapacita půdy

Experiment byl proveden pro zjištění absorpční kapacity čisté půdy a následně zjištění absorpční kapacity půdy, do které byl přidán připravený absorpční materiál.

Nejprve byla půda na Petriho miskách sušena při teplotě 45 °C do doby, kdy dosáhla konstantní teploty, což bylo cca 24 h. Do předem zvážených plastových nádob bylo naváženo 50 g vysušené půdy a do půdy byl důkladně zahrabán 1 g připraveného absorpčního materiálu. Následně byla půda obohacená o absorpční materiál zalita 50 ml kohoutkové vody a znovu zvážena její hmotnost. Jako kontrolní měření byla použita zalitá půda bez absorpčního materiálu.

Výpočet absorpční kapacity půdy (WH) v procentech znázorňuje následující rovnice 2:

$$WH = \frac{W_2 - W_1}{W_0} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

kde dosazujeme za W_0 hmotnost kontrolního měření (čistá půda bez absorpčního materiálu), za W_1 hmotnost půdy s absorpčním materiálem před přidáním vody a za W_2 hmotnost půdy s absorpčním materiálem po přidání vody. [56]

Experiment byl stejně jako předchozí prováděn paralelně pro 3 vzorky, kdy byl opět spočítán průměr a vyhodnocena směrodatná odchylka. Jako kontrolní vzorky byla použita pouze půda bez hydrogelu.

7.3 Retence vody v půdě

Experiment zadržování (retence) vody v půdě (WR) byl proveden v návaznosti na předchozí test absorpční kapacity půdy k posouzení, po jakou dobu je půda obsahující absorpční materiál, schopná absorbovanou vodu udržet.

Experiment se prováděl u stejných plastových nádob jako měření absorpční kapacity půdy, kdy hodnota absorpční kapacity byla brána jako počáteční hodnota pro experiment měření retenčních schopností absorpčních materiálů. Plastové nádoby se vzorky byly ponechány v laboratoři při pokojové teplotě a každých 48-72 hodin byla zvážena jejich hmotnost. Vážení bylo opakováno až do doby, kdy hmotnost nebyla relativně konstantní.

Pro výpočet WR v procentech byla užívána následující rovnice 3:

$$WR = \frac{W_t - W}{W_0 - W} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

kde dosazujeme za W hmotnost nádoby obsahující vysušený vzorek a půdu, za W_0 hmotnost vzorku a půdy po zalití vodou a za W_t hmotnost vzorku jednotlivého měření po daném časovém intervalu. [56]

Experiment byl opět prováděn paralelně pro 3 vzorky, kdy jako výsledek byl brán průměr. Ke každému měření byla také určena směrodatná odchylka. Jako kontrolní vzorky byla použita pouze půda bez hydrogelu.

7.4 Biodegradace

Schopnost biologické odbouratelnosti neboli biodegradace absorpčního materiálu po umístění vzorků do půdy byla studována pomocí půdního soil burial testu. Touto gravimetrickou metodou je sledován hmotnostní úbytek materiálu, který je uložen pod povrch kompostu nebo zahradnického substrátu v plastových nádobách po dobu 20 dnů.

Plastové nádoby byly naplněny kompostem či zahradnickým substrátem. Do naplněné plastové nádoby byly zahrabány 3 vzorky stejného absorpčního materiálu ve vzdálenosti cca 3 cm od sebe a přibližně 5 centimetrů pod povrch. Každá nádoba se zeminou/kompostem a vzorky byla zalita 30 ml vody a překryta alobalem. Vzorky v půdě byly ponechány při pokojové teplotě. pro simulaci kompostovacích podmínek byly nádoby s kompostem umístěny do klimatizované komory, která udržovala konstantní teplotu 58 °C. Po dobu celého měření

byly vzorky v případě potřeby zalévány vodou, aby nedošlo k vysušení půdy. V pravidelných 4 až 5 denních intervalech byly vzorky z půdy vyjmuty, očištěny destilovanou vodou a vysušeny v sušárně při 45 °C po dobu 24 hodin. Poté byly vysušené vzorky zváženy na analytických vahách s přesností 0,0001 g a opět umístěny zpět do plastových nádob.

Výpočet biodegradace, resp. úbytku hmotnosti (D) v procentech byl vypočítán dle rovnice 4:

$$D = \frac{W_i - W_f}{W_i} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

kde W_i je počáteční hmotnost vzorků na začátku experimentu, a W_f je hmotnost vzorku po vyjmutí z půdy a vysušení v určitých časových intervalech. [50]

Jako všechny předchozí experimenty byl i tento opět prováděn paralelně 3x, kdy jako výsledek byl brán průměr a dále byla určena směrodatná odchylka.

7.5 Skenovací elektronová mikroskopie

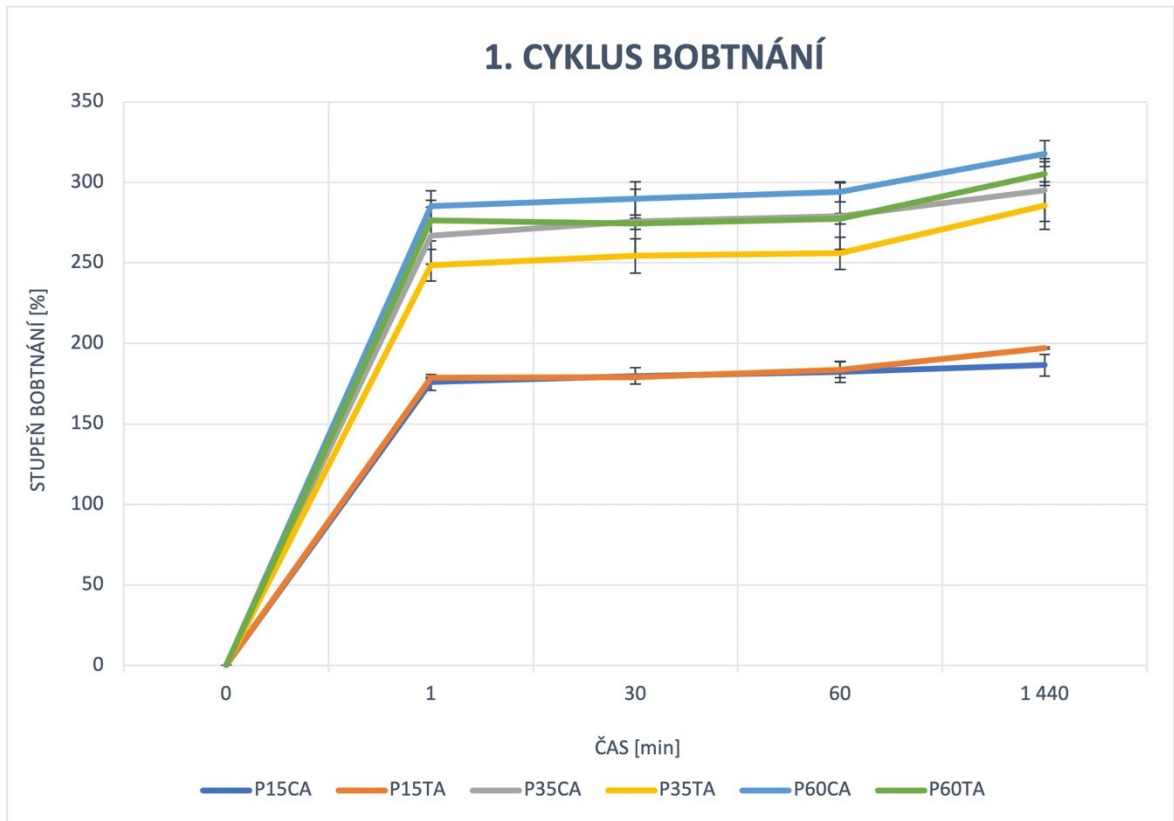
Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je jednou z mikroskopických metod, kterou lze pozorovat a zkoumat povrch vzorků nebo také jejich vnitřní strukturu na řezu. Principem zobrazování pomocí SEM je sbírání sekundárních elektronů s nízkou energií nebo elektronů, které jsou zpětně odraženy. Sekundární elektrony poskytují informace o topografickém kontrastu, díky němuž můžeme získat informace o drsnosti povrchu vzorků. Zpětně odražené a rozptýlené elektrony mají vyšší energii a vycházejí z hlubší části zkoumaného vzorku, a tak nám mohou poskytovat informace o místech, které mají rozlišné chemické složení. Snímky pořízené touto zobrazovací metodou se vyznačují vysokým rozlišením a velkou ostroť. [51, 52]

Vzorek určený k analýze pomocí SEM byl umístěn na podložku a v případě elektrické nevodivosti se musel pokovit v kompaktní SEM naprašovače zlatem. Rozprášený vodivý povlak vzorkům poskytuje ochrannou vrstvu před vysokým napětím a pomáhá k získu kvalitních výsledků. Vzorek na podložce byl následně umístěn do mikroskopu, který je uzavřen a uvnitř něj je vytvořeno vakuum. Přístroj SEM je řízen pomocí počítače, pomocí kterého nastavíme pracovní vzdálenost a požadované zvětšení a na kterém se nám následně zobrazují naskenované obrazy. [51]

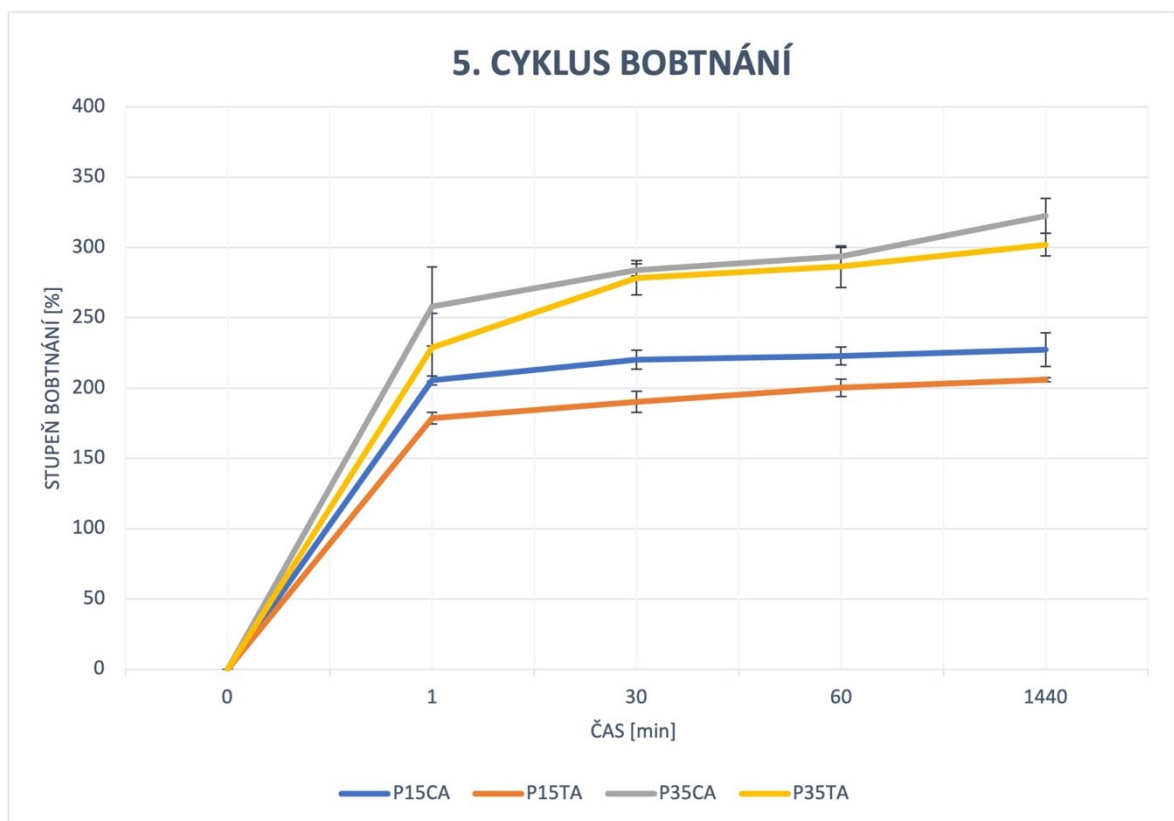
8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Stupeň bobtnání a schopnost reabsorpce

Na obrázcích číslo 15 a 16 je pomocí grafů znázorněn průběh bobtnání během 24 hodin při prvním a pátém cyklu bobtnání. Stupeň bobtnání byl měřen v časových intervalech (1, 30, 60 minut a 24 hodin). Během této doby se u všech vzorků absorpce vody zvyšovala až po dosažení rovnovážného stupně nabobtnání (24h), kdy bylo dosaženo maximální absorpční kapacity materiálu. Při prvním i opakovaném cyklu bobtnání bylo nejvíce vody absorbováno materiálem během první minuty. Poté následovalo pozvolnější bobtnání během celého 24 h cyklu. Dále bylo zjištěno, že vzorky s vyšším obsahem absorpčního materiálu lépe bobtnají. Nejvyšší absorpční schopnost vykazoval materiál obsahující 60 % pilin síťovaný kyselinou citronovou. Avšak s větším množstvím pilin/slámy, docházelo také k většímu riziku rozpadu vzorků. Proto při 5. průběhu bobtnání nejsou již v grafu uvedeny hodnoty vzorků obsahující 60 % pilin. Na absorpční schopnost mělo dále vliv také použité síťovací činidlo, kdy vzorky obsahující CA vykazovaly lepší výsledky než vzorky síťované TA. To mohlo být důsledkem odlišného navázání celulózy u CA a TA. Při navázání celulózy na CA dochází k tvorbě anhydridové vazby mezi karboxylovou skupinou CA a hydroxylovou skupinou celulózy. U síťování celulózy pomocí TA dochází k tvorbě sekundárních vazeb pomocí vodíkových můstků mezi dvěma hydroxylovými skupinami, kdy jednu poskytuje TA a jednu celulóza. Díky slabším chemickým vazbám u TA měly vzorky nižší stabilitu a dříve se rozpadaly. Proto byly vzorky absorpčních materiálů s obsahem 35 % pilin síťované CA označeny jako nejlepší, protože vykazovaly dobrý stupeň bobtnání a stabilitu i při opakovaných cyklech bobtnání.

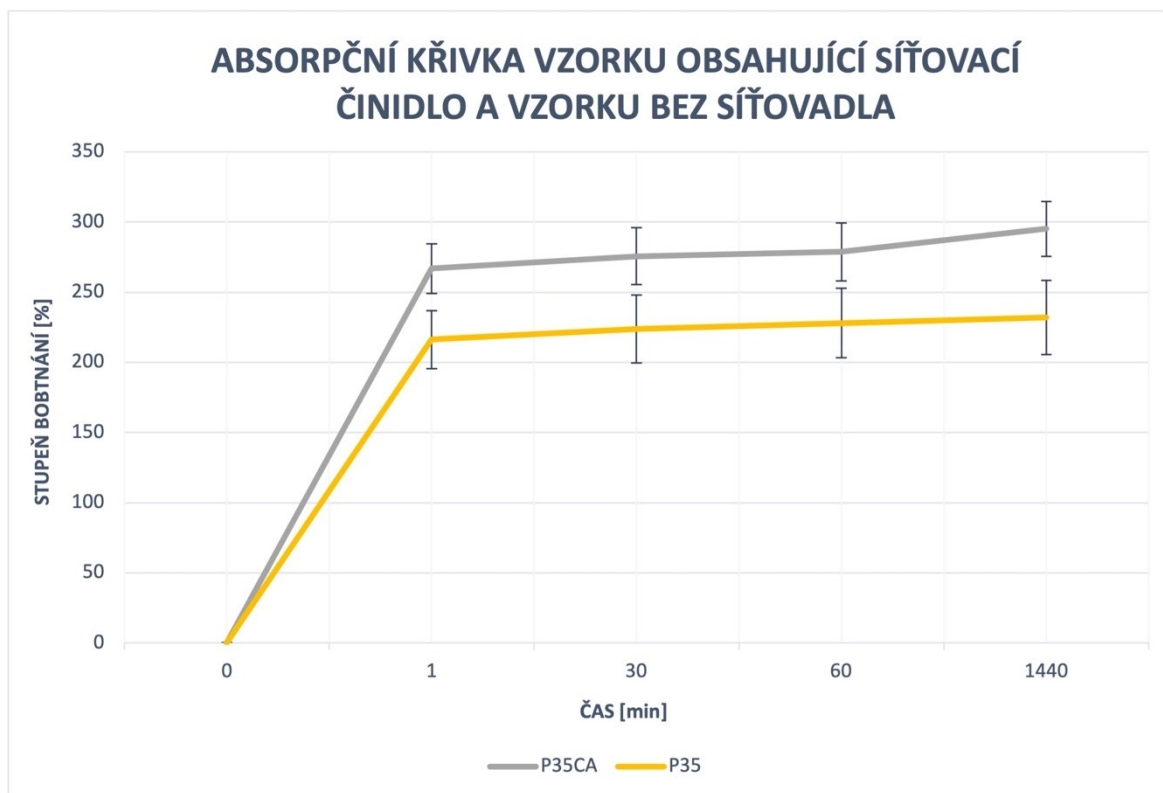


Obrázek 15: Graf znázorňující 1. cyklus bobtnání absorpčních materiálů s pilinami



Obrázek 16: Graf znázorňující 5. cyklus bobtnání absorpčních materiálů s pilinami

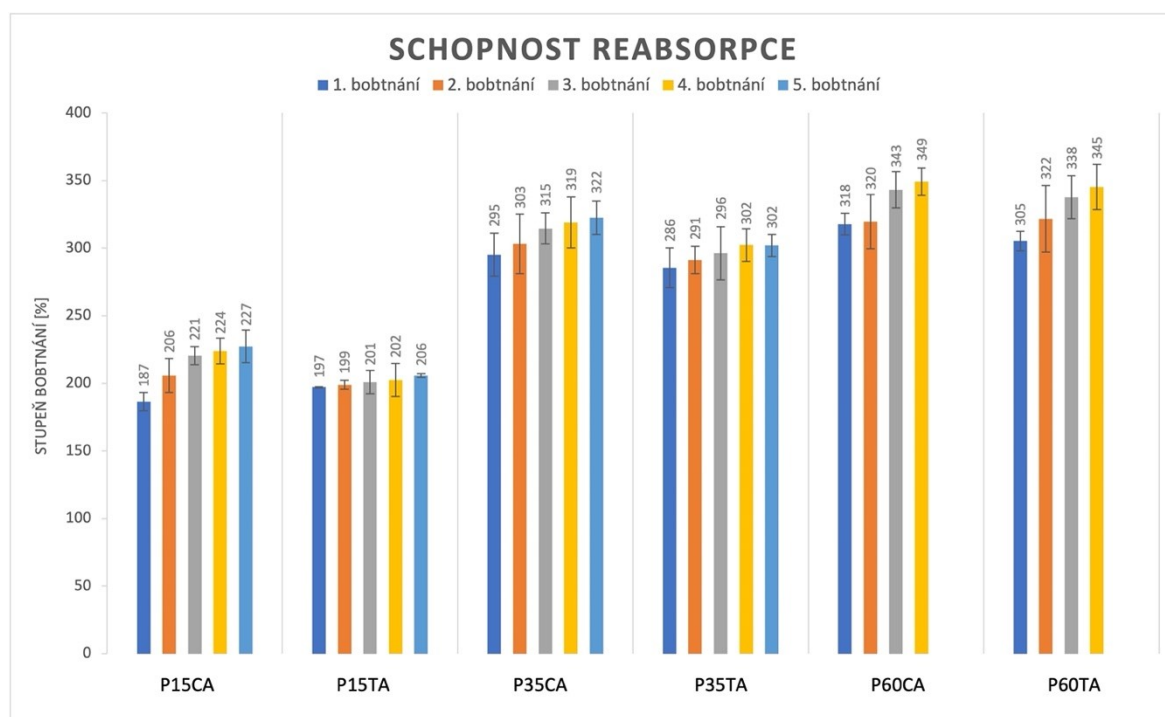
Z grafu na obrázku č. 17 můžeme vidět zvýšení stupně nabobtnání u vzorků připravených s přidáním síťovadla a vzorků bez síťovadla. Toto porovnání bylo provedeno u vzorku, který vykazoval mezi zesíťovanými vzorky nejlepší stupeň nabobtnání. Obdobně jako na obrázku 11 a 12 dochází k největší absorpci vody během první minuty, poté už vzorek bobtná pomaleji. Stupeň bobtnání je o 60 % větší u zesíťovaného vzorku, protože zesíťováním celulózy s CA dochází k vytvoření vazeb mezi karboxylovými a hydroxylovými skupinami. Tím dochází k vytvoření trojrozměrné sítě, což u materiálu zajišťuje lepší absorpci a navázání vody uvnitř své struktury. Zesíťování také ovlivňovalo stabilitu a pevnost vzorků. U nezesíťovaných vzorků nebylo možné provést a otestovat schopnost reabsorpce, jelikož po 24 hodinách bobtnání nebyly schopny udržet tvar a rozpadaly se.



Obrázek 17: Graf znázorňující bobtnání vzorku s pilinami obsahující síťovadlo CA (P35CA) a bez síťovadla (P35)

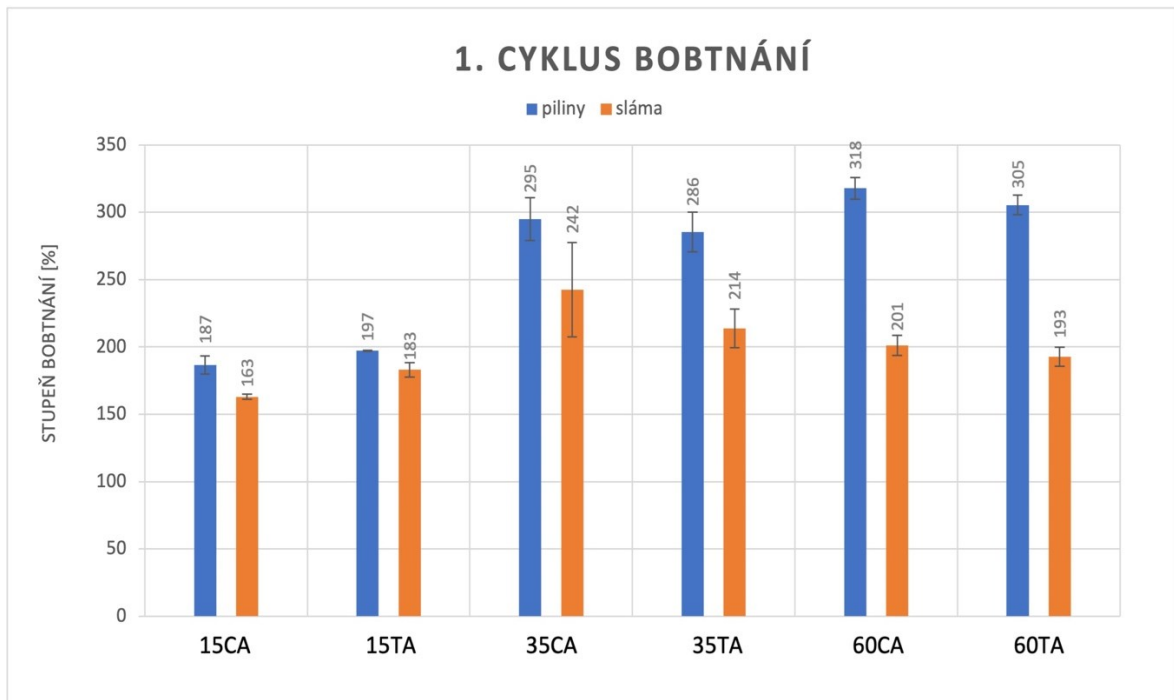
Graf na obrázku č. 18 znázorňuje vliv cyklů bobtnání-vysušení na absorpční kapacitu a stabilitu připravených absorpčních materiálů. Stupeň bobtnání byl sledován v pěti po sobě jdoucích cyklech bobtnání-vysušení. Dle grafu lze vyhodnotit, že se stupeň nabobtnání u všech vzorků s každým opakovaným procesem bobtnání-vysušení zvyšuje. S každým opakováním tohoto cyklu se ale zároveň snižuje také stabilita a pevnost připravených absorpčních materiálů. Při porovnání materiálů připravených pomocí dvou různých síťovadel bylo

pozorováno, že vzorky síťované kyselinou citronovou mají vyšší absorpční schopnost ve všech cyklech opakovaného bobtnání než vzorky síťované kyselinou tríslovou. Stupeň bobtnání připravených absorpčních materiálů se v prvním cyklu pohybuje v rozmezí 185-200 % u vzorků obsahující 15 % pilin, 285-295 % u vzorků s obsahem 35 % pilin a 300-320 % u vzorků s 60 % pilin. Při posledním pátém cyklu se stupeň bobtnání zvýšil o 20-40 % u vzorků obsahující 15 % pilin, dále pak o 20-30 % u vzorků s obsahem 35 % pilin a o 30-40 % u vzorků s 60 % pilin.

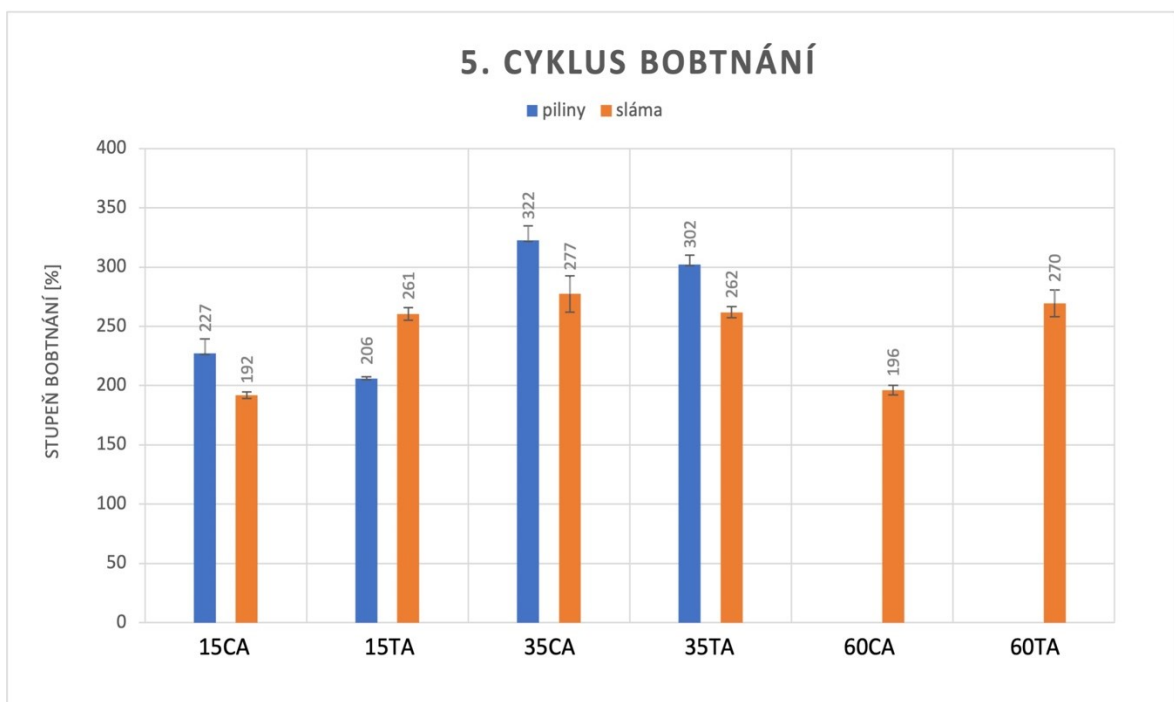


Obrázek 18: Graf znázorňující schopnost reabsorpce absorpčních materiálů s pilinami

Z grafů na obrázcích č. 19 a 20 můžeme pozorovat, že vzorky obsahující jako absorpční materiál dřevěné piliny vykazovaly po 24 h bobtnání vyšší absorpční schopnost (stupeň bobtnání) až o 100 %. Vyšší hodnoty stupně bobtnání byly zaznamenány ve všech pěti cyklech. S vyšším stupněm bobtnání a opakováním cyklů však docházelo u vzorků s pilinami k horší stabilitě a pevnosti vzorků, kdy se v průběhu 5. cyklu bobtnání začaly vzorky s pilinami rozpadat, kdežto vzorky se slámou dokázaly vydržet i další cykly opakování bobtnání-vysušení.



Obrázek 19: Porovnání absorpční kapacity dvou typů absorpčních materiálů při 1. cyklu bobtnání



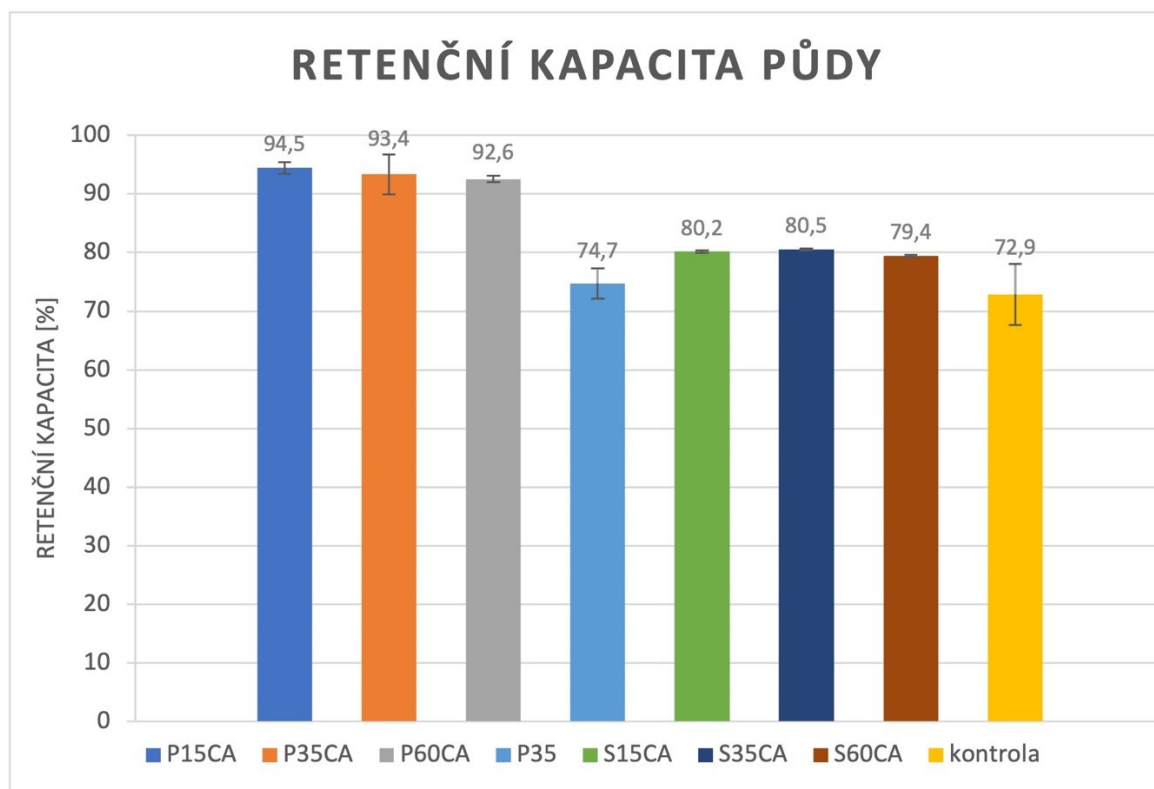
Obrázek 20: Porovnání absorpční kapacity dvou typů absorpčních materiálů při 5. cyklu bobtnání

Ve studii v článku Calcagnile et al. [53], která zkoumala biodegradabilní superabsorpční hydrogely na bázi PLA a celulózy, je u hydrogelů uveden stupeň nabobtnání okolo

300 % za dobu 6 hodin. Některé z připravených vzorků na bázi celulózy získané z pilin a slámy se těmto výsledkům dokázaly přiblížit, avšak potřebovaly delší dobu absorpce.

8.2 Retenční kapacita půdy

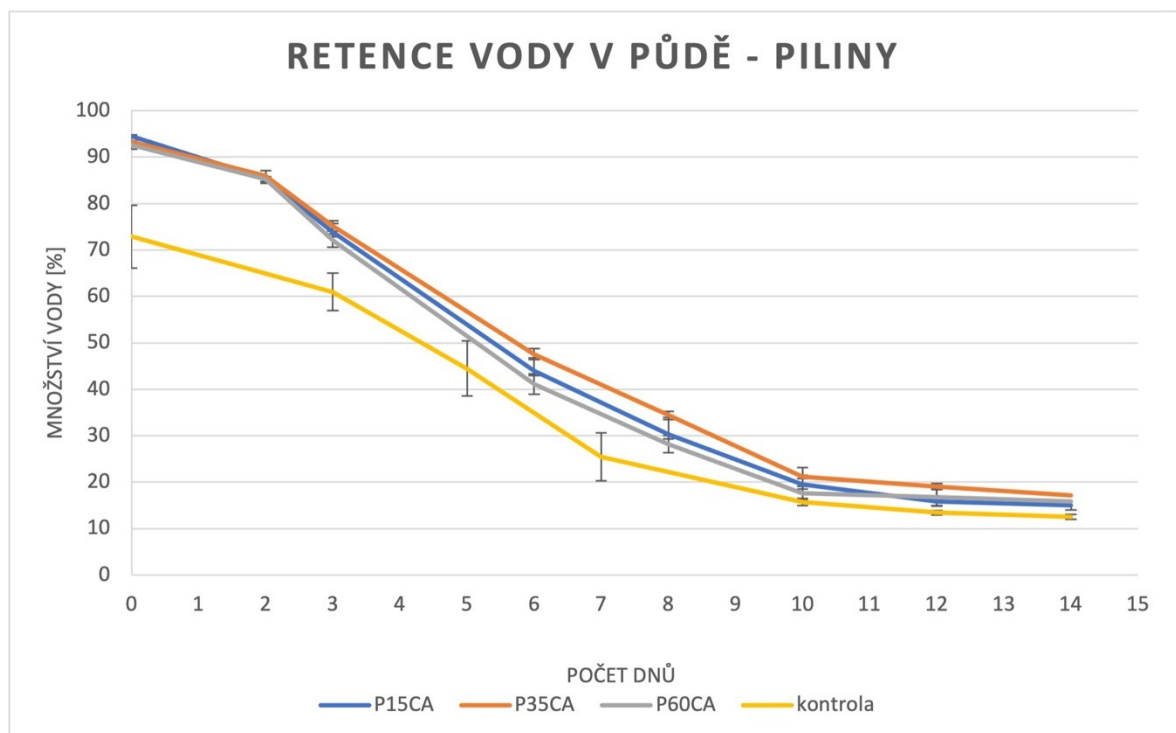
Na obrázku č. 21 je graf, který znázorňuje absorpční kapacitu čisté půdy a půdy obohacené o absorpční materiál. Připravené vzorky nebyly do půdy umístěny vcelku, ale byly rozřezány na menší části a zamíchány do půdy v plastové nádobě. Absorpční kapacita použitých zesíťovaných materiálů s pilinami se v půdě po zalití vodou od sebe nijak výrazně neliší, avšak od půdy bez absorpčního materiálu se liší značně. Nezesíťovaný materiál s pilinami se svou retenční schopností v půdě blíží čisté půdě. Důvodem mohlo být to, že nezesíťované vzorky mají nižší pevnost a stabilitu, a proto se po promíchání s půdou začaly rozpadat na menší části až prach. Proto nebyly schopny absorbovat takové množství vody jako zesíťované vzorky, které držely lépe pohromadě. V porovnání vzorků na bázi dvou odlišných absorpčních materiálů dosáhly lepších výsledků vzorky s pilinami, které dokázaly zadržet o 10-15 % více vody. Tyto výsledky korelují v návaznosti na výsledky experimentu bobtnání.



Obrázek 21: Graf znázorňující retenční kapacitu půdy po aplikaci absorpčních materiálů

8.3 Retence vody

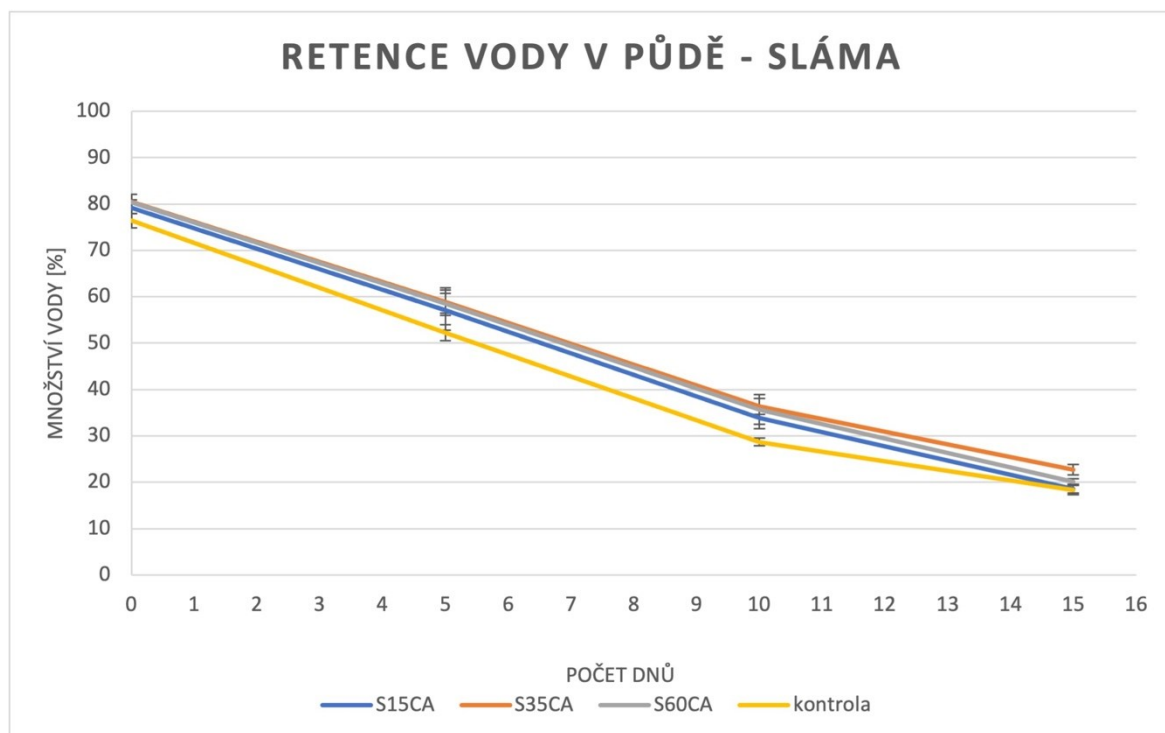
Dále byla sledována schopnost půdy zadržovat vodu po dobu několika dní, aby mohla být posouzena účinnost a vhodnost použitého absorpčního materiálu v závislosti na jeho předpokládanou aplikaci. Graf na obrázku č. 22 ukazuje množství zadržené vody v půdě bez absorpčního materiálu a v půdě obohacené o absorpční materiál po dobu 14 dní. Ze získaných dat lze vidět, že během této doby bylo množství odpařené vody v čisté půdě vyšší než v půdě obohacené o absorpční materiál. Jelikož byl experiment prováděn v laboratoři při pokojové teplotě, byla rychlost odpařování vody ovlivněna podmínkami prostředí (teplota, vlhkost vzduchu). Nejlepší zadržování vody v půdě vykazoval absorpční materiál s 35 % pilin sítovaný CA. Tento vzorek po celou dobu experimentu vykazoval nejmenší ztráty vody. Experiment probíhal po dobu 14 dnů, poté se množství vody dále nesnižovalo. Rozdíl mezi kontrolním vzorkem (čistá půda) a vzorkem s nejvyšší retenční schopností (půda + P35CA) byl po 14 dnech okolo 10 %, což je v závislosti na množství půdy (50 g) a použitého materiálu (1 g) zajímavý výsledek.



Obrázek 22: Retence vody v půdě obsahující vzorky s pilinami, sítované kyselinou citronovou

Graf na obrázku č. 23 uvádí průběh retence vody v půdě při aplikaci absorpčních materiálů na bázi slámy. I zde bylo zaznamenáno oproti kontrolnímu vzorku vyšší množství

zadržené vody (přibližně o 5 %). Rozdíl mezi retencí vody v půdě při použití absorpčních materiálů na bázi pilin a absorpčních materiálů na bázi slámy byl okolo 10 % ve prospěch slámy. Největší rozdíl mezi kontrolním vzorkem (čistá půda) a vzorkem s nejvyšší retenční schopností (půda + S35CA) byl po 14 dnech 5 %. U měření výsledků hraje důležitou roli odlišná vlhkost či teplota místnosti. Oba faktory mohou značně ovlivnit množství odpařené vody.



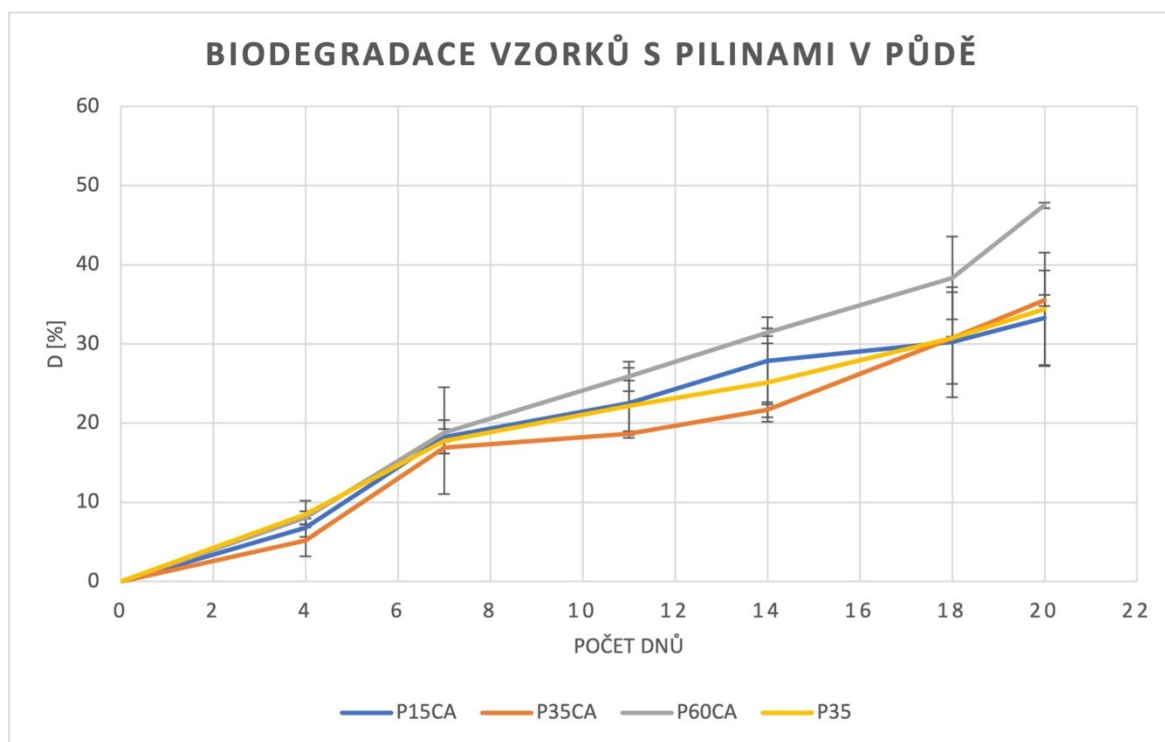
Obrázek 23: Retence vody v půdě obsahující vzorky se slámou, síťované kyselinou citronovou

Retenční kapacitou v půdě vzorky s pilinami převyšovaly vzorky se slámou o 10-15 %, avšak při dlouhodobé retenci v půdě obstály o 10 % lépe vzorky se slámou. Při experimentu byl použit pouze 1 g absorpčního materiálu na 50 g půdy. Při větším množství by absorpční materiály mohly dosahovat lepších výsledků. Můžeme však konstatovat, že vyvíjené absorpční materiály na bázi pilin i slámy mají jisté retenční schopnosti, které by mohly při dalším vývoji pozitivně ovlivnit retenční schopnosti půdy při zemědělských využitích.

8.4 Biodegradace

Na obrázku č. 24 je zobrazen průběh úbytku váhy vzorků s pilinami během biodegradace v půdě. Experiment byl proveden tzv. soil burial testem, při kterém byly do plastové nádoby s půdním substrátem vpraveny vysušené vzorky (o průměru 1-1,5 cm a šířce 0,5-1

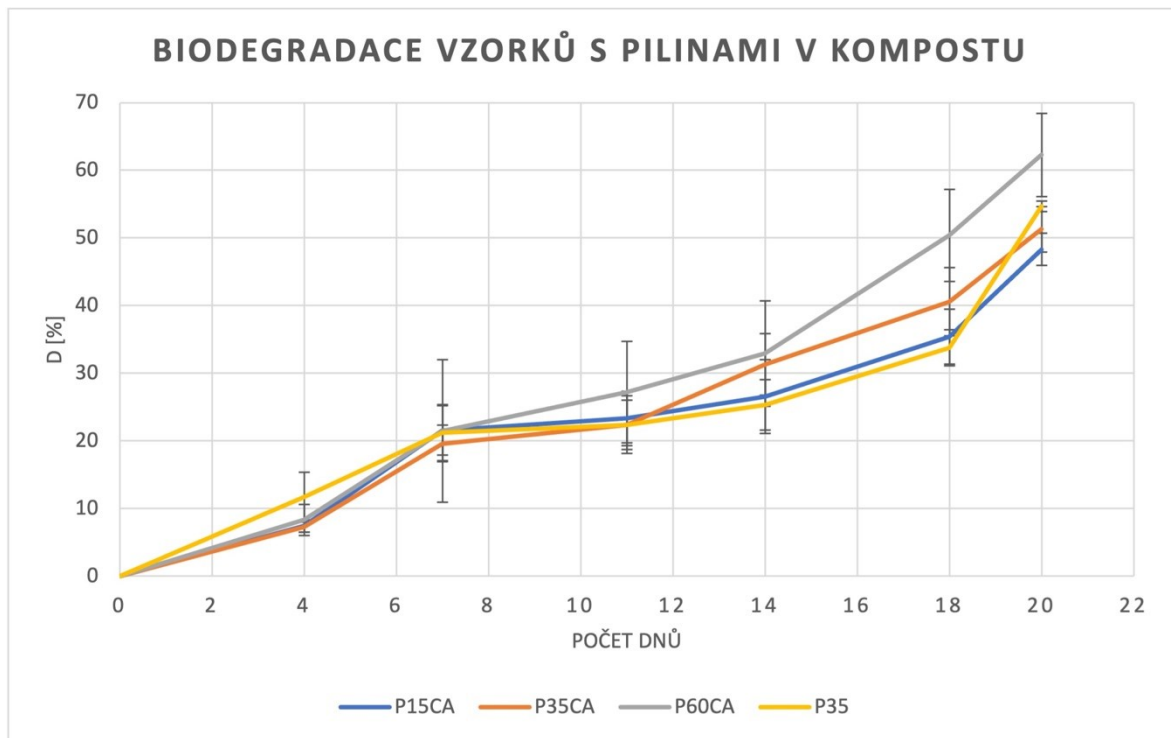
cm) asi 5 cm pod povrch. Takto připravené nádoby byly následně zality stejným množstvím vody, tak aby byl substrát v nádobě vlhký a ponechány při pokojové teplotě. Experiment byl proveden 3x paralelně pro každý vzorek. Z výsledků je patrné, že v důsledku činnosti mezofilních mikroorganismů přítomných v půdě a díky vlhkostním podmínkám půdního prostředí, došlo již po 4 dnech při prvním vážení vzorků k úbytku 5-10 % původní váhy. Tento úbytek s delší dobou biodegradace stále rostl. Po 20 dnech byly vzorky degradovány z 33-47 % své původní hmotnosti. Z grafu je zřejmé, že vyšší obsah absorpčního materiálu (pilin/slámy) ve vzorcích může ovlivňovat (zvyšovat) rychlost biodegradace vzorků v půdě. Vyšší obsah absorpčního materiálu znamená ve vzorku vyšší obsah materiálu, který je snadněji rozložitelný pro mikroorganismy. To znamená, že čím více absorpčního materiálu ve vzorku je, tím méně je ve vzorku PLA a naopak. PLA je pro mikroorganismy obtížněji degradovatelný materiál než piliny a sláma.



Obrázek 24: Graf znázorňující biodegradaci absorpčních materiálů obsahující piliny, síťované CA v půdě během 20 dnů v půdě

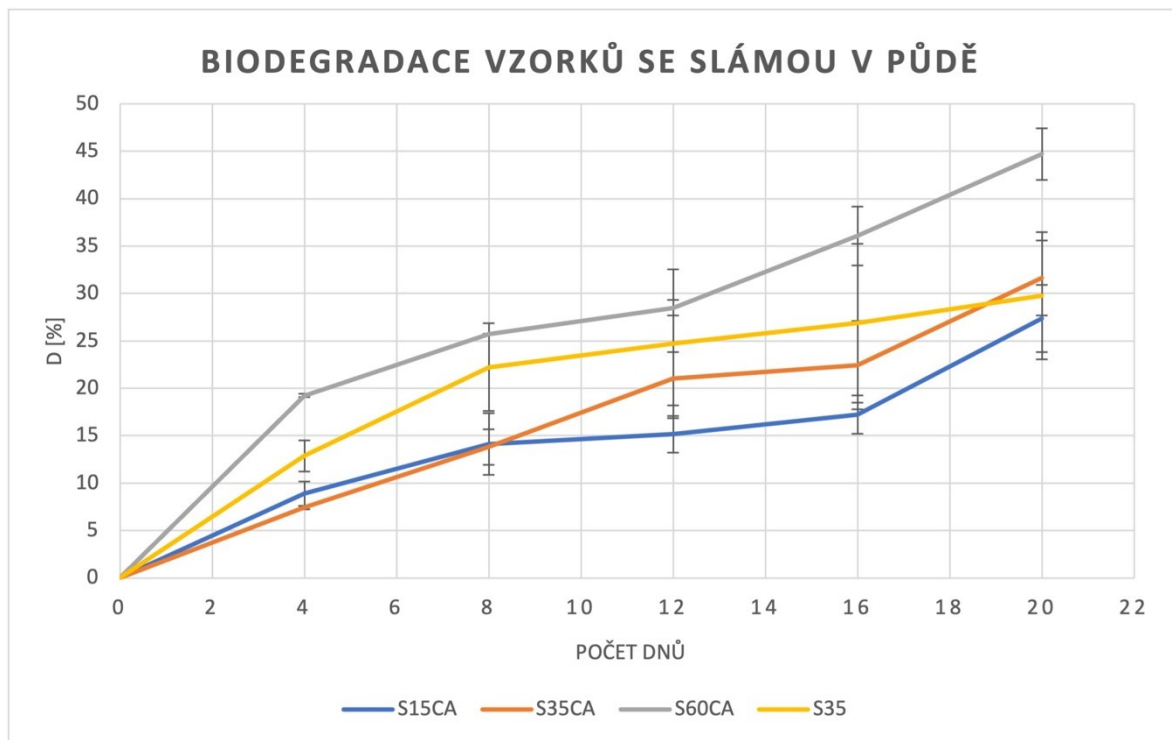
Na obrázku č. 25 je znázorněn graf biodegradace absorpčních materiálů obsahující piliny během 20 dní v kompostu. Testování biodegradace materiálu v kompostu bylo prováděno podobným způsobem jako testování biodegradace v půdě pouze s tím rozdílem, že nádoby s kompostem a vzorky byly umístěny do inkubátoru při stálé teplotě 58 °C, aby byly

simulovány podmínky kompostování. Tato teplota je nezbytná pro činnost termofilních organismů, které se významně podílejí na rozkladu materiálu. Výsledky znázorněné na obrázku č. 25 ukazují na vyšší míru degradace vzorků umístěných v kompostu. Tyto vzorky měly ve stejném intervalu vážení vyšší úbytek hmotnosti (o přibližně 5 % více), než vzorky, které degradovaly v půdě. Po 20 dnech byl úbytek hmotnosti vzorků umístěných v kompostu vyšší až o 15 -20 %.



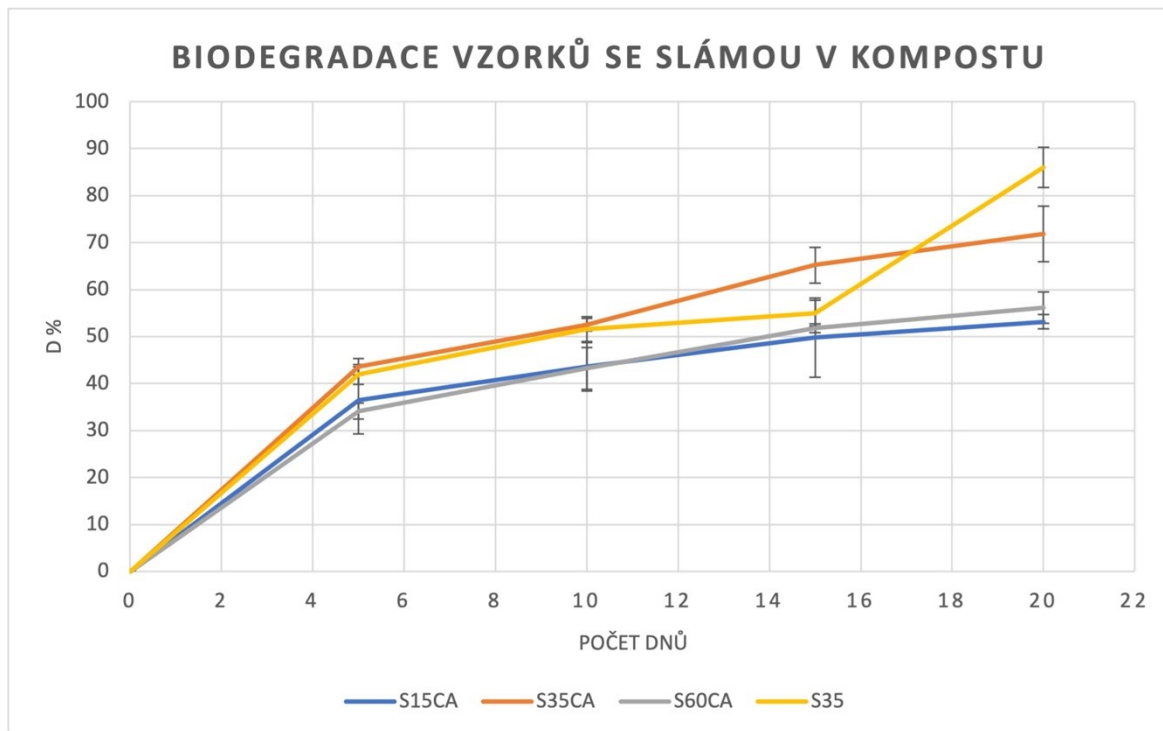
Obrázek 25: Graf znázorňující biodegradaci absorpčních materiálů obsahující piliny, síťované CA v půdě během 20 dnů v kompostu

Na obrázku č. 26 graf zobrazuje průběh biodegradace absorpčních materiálů obsahující slámu během 20 dní v půdě. Experiment v půdě byl prováděn za stejných podmínek jako u absorpčních materiálů s pilinami. Z grafu je opět zřejmé, že obdobně jako u pilin může vyšší obsah absorpčního materiálu (slámy) ve vzorcích zvyšovat rychlost biodegradace vzorků v půdě. Při porovnání biodegradace absorpčních materiálů s pilinami a absorpčních materiálů se slámou lze vidět lepší biologickou odbouratelnost materiálů na bázi pilin o 5-7 %.



Obrázek 26: Graf znázorňující biodegradaci absorpčních materiálů obsahující slámu, síťované CA v půdě během 20 dnů v půdě

Z grafu na obrázku 27 můžeme sledovat průběh biodegradace vzorků se slámou během 20 dnů v kompostu. Biodegradace probíhala za stejných podmínek jako u vzorků s pilinami v kompostu při teplotě 58 °C). Lze opět vidět, že v porovnání kompostu a půdy značně lepší výsledky biodegradace dosahují vzorky v kompostu. Výsledky na obrázku 24 ukazují, že u vzorků se slámou došlo v kompostu až skoro k dvojnásobnému úbytku váhy oproti hmotnostnímu úbytku vzorků umístěných v půdě. Při porovnání biodegradace vzorků na bázi pilin a slámy, došlo k lepší biodegradaci u vzorků se slámou o 4-30 %. Avšak u vzorků se slámou docházelo k pozvolnému rozkladu, kdežto u pilin dochází k vysokému nárůstu změny hmotnosti během posledních dvou měřených intervalů.



Obrázek 27: Graf znázorňující biodegradaci absorpčních materiálů obsahující slámu, síťované CA v půdě během 20 dnů v kompostu

Ze všech naměřených výsledků je zřejmé, že podmínky kompostování (např. vyšší teplota, pH, činnost MO) vedou k rychlejší biologické odbouratelnosti materiálů. V půdě je biodegradace pomalejší, avšak stále probíhá, což znamená, že se po nějaké době vzorky rozloží. Z ekologické stránky je biodegradabilita obrovskou výhodou. Takto připravené absorpční materiály mohou nahradit synteticky vyrobené hydrogely a snížit tak obsah biologicky nerozložitelných zbytků v půdě.

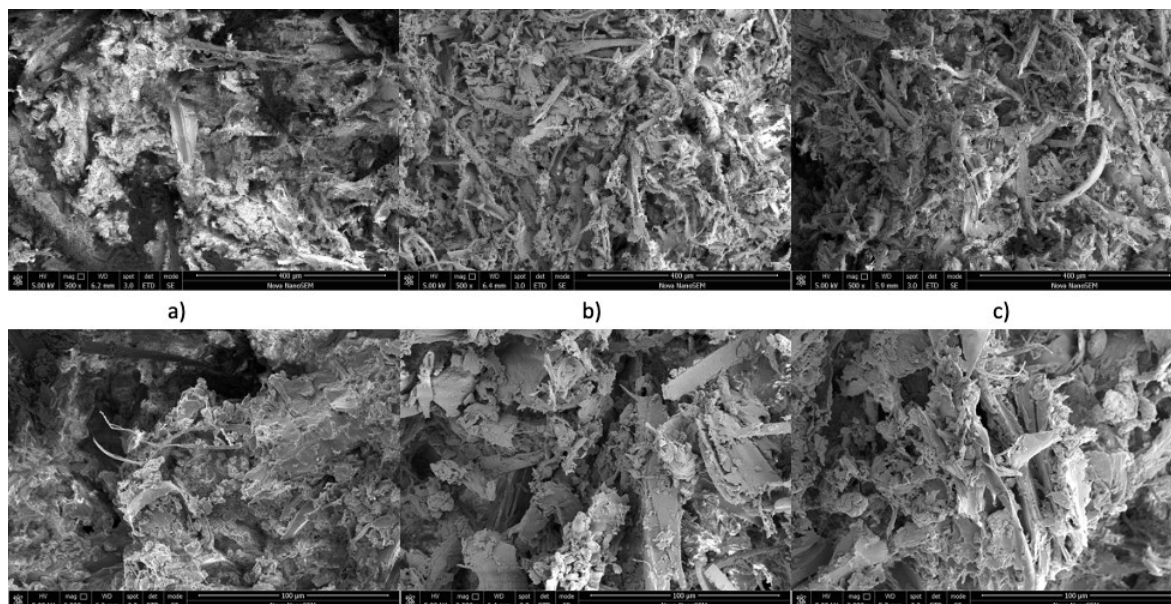
Dle studie v článku autora Wilfred et al. [54] lze při biodegradaci v kompostu a půdě vidět stejný princip úbytku. I když ve studii byl místo celulózy použit škrob v kombinaci s PLA, lze pozorovat, že při vyšším obsahu škrobu a tím pádem nižším obsahem PLA použité vzorky degradovaly více a naopak. Ze studie také vyplývá, že kompost rozkládá materiály rychleji než půda, což je shodný výsledek s výsledky v mém výzkumu.

Podobný výsledek nalezneme i ve studii autora Pradhan et al. [55], kde je biodegradace hodnocena na základě změn obsahu uhlíku ve vzorku umístěném do kompostovací láhve během experimentu. I při tomto způsobu hodnocení biodegradability bylo prokázáno, že je pšeničná sláma lépe biologicky odbouratelnější než PLA.

8.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) byly zkoumány a identifikovány rozdíly povrchové morfologie a morfologie příčných řezů (velikosti, tvaru a pórovitosti) mezi jednotlivými vzorky absorpčních materiálů na bázi pilin a slámy. Dále pak byly sledovány strukturální rozdíly při použití různého množství pilin.

Na obrázku číslo 25 jsou zobrazeny jednotlivé snímky absorpčních materiálů na bázi pilin síťované kyselinou citronovou. Ze snímků lze především pozorovat rozdíl ve složení, kdy se zvyšujícím se množstvím pilin mění struktura na řezu (vzorky tvoří hustší síť vláken a jsou méně pórovité). U vzorků, zejména těch s nižším obsahem pilin, se vyskytovaly v některých místech volné prostory, které můžeme definovat jako póry. Vznik těchto pórů byl nejspíše zapříčiněn vznikajícími vzduchovými bublinami při přípravě jednotlivých vzorků.



Obrázek 28: SEM snímky absorpčních materiálů na bázi pilin (horní řada při přiblížení 500x, spodní řada při přiblížení 2000x), a) P15CA, b) P35CA, c) P60CA

ZÁVĚR

Klimatické změny, nedostatek vody a s ním spojené půdní sucho jsou v současnosti velkým problémem, který se vyskytuje nejen v České republice, ale v celosvětovém měřítku. Všechny tyto mají negativní dopad nejen na kvalitu a vlastnosti půdy, ale také na produktivitu zemědělství. Z tohoto důvodu bylo cílem mé bakalářské práce vyvinout a charakterizovat absorpční materiály z obnovitelných surovin pro zemědělské a environmentální využití, které by mohly zlepšovat retenční vlastnosti půdy.

V teoretické části byly shrnuty poznatky o problematice retence vody v půdě a absorpčních materiálech, které by mohly retenci pozitivně ovlivnit a svým složením neškodily životnímu prostředí. Surovinami pro vývoj těchto materiálů byly použity přírodní, netoxické, obnovitelné a biodegradabilní látky (PLA, sláma a piliny jako absorpční materiály a kyselina citronová a tříselná jako síťovací činidla).

V experimentální části došlo k ověřování vlastností a použitelnosti připravených absorpčních materiálů pro zvyšování retence vody v půdě. Vybrané vzorky byly charakterizovány stupněm bobtnání a byla stanovena schopnost jejich reabsorpce při opakovaných cyklech sušení a bobtnání ve vodě. Dále byl proveden experiment zjišťující retenční kapacitu půdy po aplikaci připravených materiálů. U vzorků byla také testována jejich biologická odbouratelnost v půdě a kompostu.

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že absorpční materiály na bázi pilin vykazovaly vyšší absorpční kapacitu (185-320 %) než materiály na bázi slámy (163-242 %). Avšak s větším nabobtnáním souvisela menší stabilita vzorků, zejména pak při jejich manipulaci. Všechny vzorky vykazovaly dobré reabsorpční schopnosti. U reabsorpce vynikaly absorpční materiály se slámou, které vydržely více cyklů bobtnání-vysušení. Vzhledem k použití dvou rozdílných síťovacích činidel, lepší výsledky při bobtnání vykazovaly vzorky síťované kyselinou citronovou, která tvořila s karboxylovými skupinami celulózy silnější trojrozměrnou síť a vzorky měly lepší stabilitu a vyšší absorpční schopnost. U měření retenční kapacity v půdě měly lepší výsledky vzorky s pilinami (92-95 %) než vzorky se slámou (79-81 %). Avšak po 14 dnech experimentu vykazovali vzorky se slámou o 10 % vyšší retenční kapacitu než vzorky obsahující piliny. Čistá půda vykazovala retenční kapacitu 73 %. Oba typy vzorků byly biologicky rozložitelné v půdě po přibližně stejnou dobu, kdy platilo, že čím vyšší byl obsah pilin/slámy, tím docházelo k rychlejší biodegradaci.

Stanovené cíle bakalářské práce byly splněny a na základě získaných výsledků se jeví připravené materiály jako vhodná alternativa k synteticky připraveným absorpčním materiálům a lze je využít v zemědělství pro zlepšení retenčních vlastností půdy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ŠARAPATKA, Bořivoj a Zoltán BEDRNA. Kvalita a degradace půdy. Olomouc: Univerzita Palackého, 2002. [cit. 2020-12-26]. ISBN 80-244-0584-9.
- [2] Národní akční plán adaptace na změnu klimatu: MŽP [online]. 2015 [cit. 2020-12-26]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/narodni_akcni_plan_zmena_klimatu/\\$FILE/OEOK-NAP_text_20170127.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/narodni_akcni_plan_zmena_klimatu/$FILE/OEOK-NAP_text_20170127.pdf)
- [3] VOPRAVIL, Jan. Půda a nové nástroje [online]. 2016 [cit. 2020-12-26]. Dostupné z: https://aa.ecn.cz/img_upload/5c056690afe4c19cfc7c7c1869565537/jan-vopravil_slunakov_1.-12.-2016.pdf
- [4] Situační a výhledová zpráva Půda. In: Praha: Ministerstvo zemědělství, [online]. 2015 [cit. 2020-12-26]. ISBN 978-80-7434-252-3. ISSN 1211-7692. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/442693/SVZ_Puda_2015.pdf
- [5] ŠARAPATKA, Bořivoj. Pedologie a ochrana půdy. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. [cit. 2020-12-26]. ISBN 978-80-244-3736-1.
- [6] Sucho. Český hydrometeorologický ústav [online]. [cit. 2020-12-26]. Dostupné z: <http://portal.chmi.cz/aktualni-situace/sucho#>
- [7] SOBÍŠEK, B. a kolektiv. Meteorologický slovník výkladový a terminologický. Academia, Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha, 1993. 1. vyd. 594 s. [cit. 2020-12-26]. ISBN 80-85368-45-5
- [8] Půda a její degradace. *Státní pozemkový ústav* [online]. [cit. 2020-12-26]. Dostupné z: <http://zitkrajinou.cz/puda/puda-jeji-degradace/>
- [9] HOLÝ, Miloš. Eroze a životní prostředí [online]. 1994, Praha: České vysoké učení technické [cit. 2020-12-26]. ISBN 80-010-1078-3.
- [10] BOLAN, N.S., D. CURTIN a D.C. ADRIANO. ACIDITY. Encyclopedia of Soils in the Environment [online]. 2005, Elsevier, 11-17 [cit. 2020-12-27]. ISBN 9780123485304. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-348530-4/00173-9
- [11] VOPRAVIL, Jan. Stav zemědělských půd v České republice s vazbou na vlastnicko-uživatelské vztahy [online]. 2016 [cit. 2020-12-27]. Dostupné z: https://www.uzei.cz/data/usr_001_cz_soubory/vopravil_151001.pdf

- [12] ŠANTRŮČKOVÁ, H., Malý, S., Cienciala, E. Půdní organická hmota a vodní retenční kapacita půd. Sborník Povodně a sucho: krajina jako základ řešení. Vydal Botanický ústav AVČR. 2014, [cit. 2020-12-27]. ISBN 978-80-86188-44-7
- [13] HLAVÍNEK, Petr, Petr PRAX a Jiří KUBÍK. Hospodaření s dešťovými vodami v urbanizovaném území. [online] Brno: ARDEC, 2007. s. 46. [cit. 2020-12-27]. ISBN 978-80-86020-55-6. Dostupné také z: <https://dnnt.mzk.cz/uuid/uuid:64744cd0-e926-11e4-9c07-001018b5eb5c>
- [14] KUBÁT, Jaromír. Metodika hodnocení množství a kvality půdní organické hmoty v orných půdách [online]. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby, 2008 [cit. 2020-12-27]. ISBN 978-80-87011-65-2.
- [15] AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. Journal of Advanced Research [online]. 2015, 6(2), 105-121 [cit. 2020-12-28]. ISSN 20901232. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jare.2013.07.006](https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006)
- [16] H. GULREZ, Syed K., Saphwan AL-ASSAF a Glyn O. Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications [online]. InTech, 2011, 2011-08-01 [cit. 2020-12-28]. DOI: 10.5772/24553. ISBN 978-953-307-268-5. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/progress-in-molecular-and-environmental-bioengineering-from-analysis-and-modeling-to-technology->
- [17] YOUNG, S., a kol. Gelatin as a delivery vehicle for the controlled release of bioactive molecules. Journal of Controlled Release [online]. 2005, roč. 109, č. 1-3, s. 256-274. [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168365905004979>
- [18] GARCHA, L., AGUILAR, M., R., ROMAN, J., S. Biodegradable Hydrogels for Controlled Drug Release [online]. New York: Springer New York, 2010. 147-156 s. [cit. 2020-12-29]. ISBN: 978-1-4419-5919-5. DOI: 10.1007/978-1-4419-5919-5_8. Dostupné z: http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4419-5919-5_8
- [19] BARTOVSKÁ Lidmila, Šišková Marie: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav [online]. Version 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2021-01-10]. P. 001. Available from www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/001.html>. ISBN 80-7080-579-X

- [20] NOVÁK Josef a kol.: Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz [online]. Version 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2008 [cit. 2021-01-10]. P. 291. Available from www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-675-3/pages-img/291.html>. ISBN 978-80-7080-675-3
- [21] HEISE, Katja et al. From Agricultural Byproducts to Value-Added Materials: Wheat Straw-Based Hydrogels as Soil Conditioners? [online]. 2019, 7(9), 8604-8612 [cit. 2021-01-25]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.9b00378
- [22] KARAASLAN, Muzaffer Ahmet et al. Nanoreinforced biocompatible hydrogels from wood hemicelluloses and cellulose whiskers. Carbohydrate Polymers [online]. 2011, 86(1), 192-201 [cit. 2021-01-25]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2011.04.030
- [23] BRIGHAM, Christopher. Biopolymers. Green Chemistry [online]. Elsevier, 2018, 753-770 [cit. 2021-01-25]. ISBN 9780128092705. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-809270-5.00027-3
- [24] SAMPATH, Udeni et al. Fabrication of Porous Materials from Natural/Synthetic Biopolymers and Their Composites. Materials [online]. 2016, 9(12) [cit. 2021-01-25]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma9120991
- [25] BRUNNER, Gerd. Processing of Biomass with Hydrothermal and Supercritical Water. Hydrothermal and Supercritical Water Processes [online]. Elsevier, 2014, 395-509 [cit. 2021-01-27]. Supercritical Fluid Science and Technology. ISBN 9780444594136. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-59413-6.00008-X
- [26] SONG, Bin et al. Hydrogel synthesis based on lignin/sodium alginate and application in agriculture. International Journal of Biological Macromolecules [online]. 2020, 144, 219-230 [cit. 2021-01-27]. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.12.082
- [27] THAKUR, Vijay Kumar a Manju Kumari THAKUR. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. International Journal of Biological Macromolecules [online]. 2015, 72, 834-847 [cit. 2021-01-27]. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.09.044
- [28] YUSNAIDAR, Yusnaidar et al. Synthesized Superabsorbent Based on Cellulose from Rice Straw for Controlled-Release of Urea. Oriental Journal of Chemistry [online].

- 2017, 33(04), 1905-1913 [cit. 2021-01-27]. ISSN 0970020X. Dostupné z: doi:10.13005/ojc/330436
- [29] [Straw]. In: Pixabay.com [online]. 21. srpna 2016 [cit. 2021-05-17]. Dostupné z: <https://pixabay.com/illustrations/straw-straw-bales-isolated-1674953/>
- [30] HOLBACK, H., Y. YEO a K. PARK. Hydrogel swelling behavior and its biomedical applications. Biomedical Hydrogels [online]. Elsevier, 2011, 3-24 [cit. 2021-04-28]. ISBN 9781845695903. Dostupné z: doi:10.1533/9780857091383.1.3
- [31] FARIBA G., a kol., Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. Iranian polymer journal [online]. 2010, roč. 19, č. 5, s. 375 – 398. [cit. 2021-04-28]. Dostupné z: http://www.sid.ir/EN/VEWSSID/J_pdf/813201011906.pdf
- [32] SMITH, R. Biodegradable polymers for industrial applications: properties, processing and applications. [online] Boca Raton: CRC Press, 2005. 531 s. PDL handbook series. [cit. 2021-01-24]. ISBN 08-493-3466-7.
- [33] GROSS, R. A. Biodegradable Polymers for the Environment. Science [online]. 2002, 297(5582), 803-807 [cit. 2021-01-24]. ISSN 00368075. Dostupné z: doi:10.1126/science.297.5582.803
- [34] MUNIYASAMY, Sudhakar et al. Biodegradability and Compostability of Lignocellulosic Based Composite Materials. Journal of Renewable Materials [online]. 2013, 1(4), 253-272 [cit. 2021-5-10]. ISSN 2164-6325. Dostupné z: doi:10.7569/JRM.2013.634117
- [35] OKAY, O. General Properties of Hydrogels. GERLACH, Gerald a Karl-Friedrich ARNDT, ed. Hydrogel Sensors and Actuators [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, 2009-8-11, s. 1-14 [cit. 2021-04-29]. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors. ISBN 978-3-540-75644-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-75645-3_1
- [36] SIN, Lee Tin, Abdul Razak RAHMAT a Wan Aizan Wan Abdul RAHMAN. Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications [online]. Boston: Elsevier/William Andrew, 2012, s. 67 [cit. 2021-04-29]. ISBN 978-1-4377-4459-0. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPAPLABT1/polylactic-acid-pla-biopolymer/polylactic-acid-pla-biopolymer>

- [37] ACOBSEN, S. et al. Polylactide (PLA)-a new way of production [online]. 1999, 39(7), 1311-1319 [cit. 2021-05-17]. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.11518
- [38] HAGEN, R. Polylactic Acid. Polymer Science: A Comprehensive Reference [online]. Elsevier, 2012, 231-236 [cit. 2021-01-24]. ISBN 9780080878621. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-53349-4.00269-7
- [39] ZAABA, Nor Fasihah a Mariatti JAAFAR. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation [online]. 2020, 60(9), 2061-2075 [cit. 2021-05-17]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.25511
- [40] JAMSHIDIAN, Majid et al. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety [online]. 2010, 9(5), 552-571 [cit. 2021-04-25]. ISSN 15414337. Dostupné z: doi:10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x
- [41] VIDA, Mikuláš. Studium využití esterů kyseliny mléčné pro přípravu laktidů a PLA [online]. Brno, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. 2014 [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_ve_rejne.php?file_id=82922. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
- [42] SALAM, Abdus. The Synthesis, Characterization, and Application of Polysaccharides based Additives to Increase the Dry Strength of Paper. [online] 2015 [cit. 2021-01-24]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/290436305_The_Synthesis_Characterization_and_Application_of_Polysaccharides_based_Additives_to_Increase_the_Dry_Strength_of_Paper/stats
- [43] DEMITRI, Christian et al. Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid. Journal of Applied Polymer Science [online]. 2008, 110(4), 2453-2460 [cit. 2021-01-24]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.28660
- [44] GEBREGERGS, Alula. Synthesis and Characterization of Cellulose-Based Hydrogels Using Citric Acid as a Crosslinker [online]. Addis Ababa. Diplomová práce. Addis Ababa University. Vedoucí práce Dr. Hundessa Dessalegn. 2018, [cit. 2021-4-27]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/348393099_Synthesis_and_Characterization_of_Cellulose-Based_Hydrogels_Using_Citric_Acid_as_a_Crosslinker.

- [45] SIONKOWSKA, Alina, Beata KACZMAREK a Katarzyna LEWANDOWSKA. Characterisation of chitosan after cross-linking by tannic acid. Progress on Chemistry and application of Chitin and its Derivatives [online]. 2014, 19(1), 135-138 [cit. 2021-05-10]. ISSN 18965644. Dostupné z: doi:10.15259/PCACD.19.16
- [46] CHAKRABORTY, J.N. Dyeing with basic dye. Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles [online]. Elsevier, 2010, 184-191 [cit. 2021-5-20]. ISBN 9781845697884. Dostupné z: doi:10.1533/9780857092823.184
- [47] ROBLES, H. Tannic Acid. Encyclopedia of Toxicology [online]. Elsevier, 2014, 474-475 [cit. 2021-04-27]. ISBN 9780123864550. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.00542-X
- [48] KUCHARCZYK, Pavel et al. Functionalization of polylactic acid through direct melt polycondensation in the presence of tricarboxylic acid. Journal of Applied Polymer Science [online]. 2011, 122(2), 1275-1285 [cit. 2021-05-12]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.34260
- [49] NAJAFI, Saeed Kazemi et al. Water Absorption Behavior of Composites from Sawdust and Recycled Plastics. Journal of Reinforced Plastics and Composites [online]. 2007, 26(3), 341-348 [cit. 2021-05-17]. ISSN 0731-6844. Dostupné z: doi:10.1177/0731684407072519
- [50] SARUCHI et al. Biodegradation of Gum tragacanth acrylic acid based hydrogel and its impact on soil fertility. Polymer Degradation and Stability [online]. 2015, 115, 24-31 [cit. 2021-05-17]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.02.009
- [51] SUN, Danmei, Muhammad Owais Raza SIDDIQUI a Kashif IQBAL. Specialty testing techniques for smart textiles. Smart Textile Coatings and Laminates [online]. Elsevier, 2019, 99-116 [cit. 2021-04-29]. ISBN 9780081024287. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102428-7.00004-3
- [52] STACHOWIAK, Gwidon W., Andrew W. BATCHELOR a Grazyna B. STACHOWIAK. Characterization of Test Specimens. Experimental Methods in Tribology [online]. Elsevier, 2004, 115-150 [cit. 2021-04-29]. Tribology Series. ISBN 9780444515896. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-8922(04)80022-1

- [53] CALCAGNILE, Paola et al. Biodegradable poly(lactic acid)/cellulose-based superabsorbent hydrogel composite material as water and fertilizer reservoir in agricultural applications. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2019, 136(21) [cit. 2021-05-14]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.47546
- [54] WILFRED, O., Tai, H., Marriott, R., Liu, Q., Tverezovskiy, V., Curling, S., Fan, Z., & Wang, W. Biodegradation of Polyactic Acid and starch composites in compost and soil. *International Journal of Nano Research*. [online] 2018, 1(2), 1-11. [cit. 2021-05-14] Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/329060576_Biodegradation_of_Polylactic_Acid_and_Starch_Composites_in_Compost_and_Soil
- [55] PRADHAN, Ranjan et al. Compostability and biodegradation study of PLA–wheat straw and PLA–soy straw based green composites in simulated composting bioreactor. *Bioresource Technology* [online]. 2010, 101(21), 8489-8491 [cit. 2021-05-14]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2010.06.053
- [56] MOHAMMADI-KHOO, Shahin et al. Synthesis of a cellulose-based hydrogel network: Characterization and study of urea fertilizer slow release. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2016, 133(5), [cit. 2021-05-14]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.42935

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ČR	Česká Republika
PLA	polylaktid
LA	laktid
RPM	otáčky za minutu
CA	kyselina citronová
TA	kyselina tříselná
s.r.o.	společnost s ručeným omezeným
a.s.	akciová společnost
cm	centimetr
ml	mililitr
°C	stupeň Celsia
g	gram
min	minuta
h	hodina
Sn(Oct) ₂	2-ethylhexaonát cínatý
kPa	kilopascal
Pa	Pascal
-COOH	karboxylová skupina
-OH	hydroxylová skupina

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Návaznost degradačních procesů. [8]	11
Obrázek 2: Vliv přetrvávání v jednotlivých částech koloběhu vody [6]	13
Obrázek 3: Komplexní podpora retence vody v krajině [14]	17
Obrázek 4: Fyzikálně síťovaný hydrogel: (a) amorfní, (b) obsahující submikroskopické krystalické části, (c) geometricky síťovaný [20].....	20
Obrázek 5: Chemicky síťované hydrogely [19].....	21
Obrázek 6: β -1,4-glykosidická vazba mezi glukózami v řetězci celulózy [24].....	22
Obrázek 7: Piliny	24
Obrázek 8: Sláma [29]	24
Obrázek 9: Polykondenzace kyselina mléčné za vzniku PLA [41]	28
Obrázek 10: Esterifikace kyseliny citronové a celulózy [43]	31
Obrázek 11: Reakce kyseliny tříslové a celulózy [46]	31
Obrázek 12: Změna kondenzátu na čistý polylaktid.....	36
Obrázek 13: Absorpční materiál na bázi pilin (vlevo) a na bázi slámy (vpravo)	38
Obrázek 14: Vysušený (vlevo) a nabobtnalý (vpravo) absorpční materiál	40
Obrázek 15: Graf znázorňující 1. cyklus bobtnání absorpčních materiálů s pilinami	44
Obrázek 16: Graf znázorňující 5. cyklus bobtnání absorpčních materiálů s pilinami	44
Obrázek 17: Graf znázorňující bobtnání vzorku s pilinami obsahující síťovadlo CA (P35CA) a bez síťovadla (P35)	45
Obrázek 18: Graf znázorňující schopnost reabsorpce absorpčních materiálů s pilinami	46
Obrázek 19: Porovnání absorpční kapacity dvou typů absorpčních materiálů při 1. cyklu bobtnání	47
Obrázek 20: Porovnání absorpční kapacity dvou typů absorpčních materiálů při 5. cyklu bobtnání	47
Obrázek 21: Graf znázorňující retenční kapacitu půdy po aplikaci absorpčních materiálů.....	48
Obrázek 22: Retence vody v půdě obsahující vzorky s pilinami, síťované kyselinou citronovou.....	49
Obrázek 23: Retence vody v půdě obsahující vzorky se slámou, síťované kyselinou citronovou.....	50

Obrázek 24: Graf znázorňující biodegradaci absorpčních materiálů obsahující piliny, síťované CA v půdě během 20 dnů v půdě	51
Obrázek 25: Graf znázorňující biodegradaci absorpčních materiálů obsahující piliny, síťované CA v půdě během 20 dnů v kompostu	52
Obrázek 26: Graf znázorňující biodegradaci absorpčních materiálů obsahující slámu, síťované CA v půdě během 20 dnů v půdě	53
Obrázek 27: Graf znázorňující biodegradaci absorpčních materiálů obsahující slámu, síťované CA v půdě během 20 dnů v kompostu	54
Obrázek 28: SEM snímky absorpčních materiálů na bázi pilin (horní řada při přiblížení 500x, spodní řada při přiblížení 2000x), a) P15CA, b) P35CA, c) P60CA	55

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Označení vzorků absorpčních materiálů obsahující piliny.....36

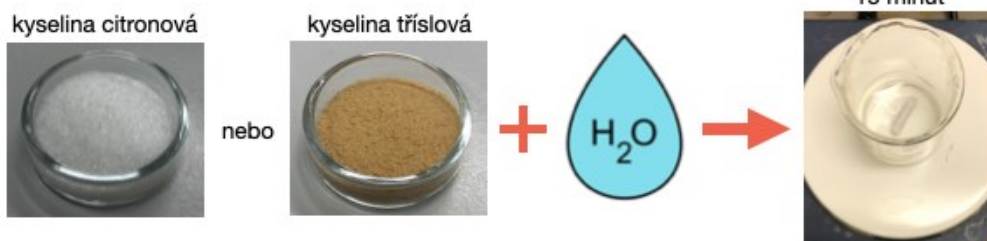
Tabulka 2: Označení vzorků absorpčních materiálů obsahující slámu.....37

SEZNAM PŘÍLOH

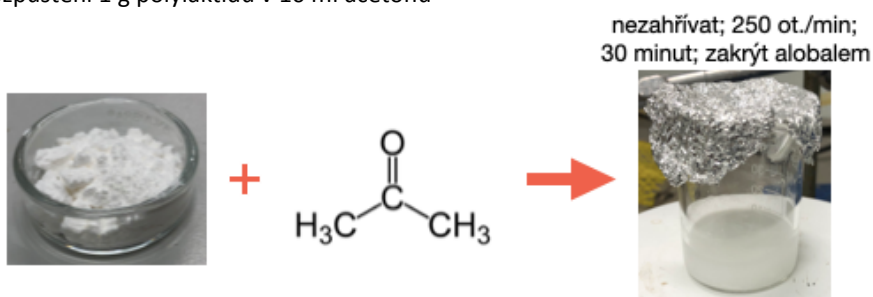
P1: Schéma přípravy vzorků absorpčních materiálů

PŘÍLOHA P I: SCHEMA PŘÍPRAVY VZORKŮ ABSORPČNÍCH MATERIÁLŮ

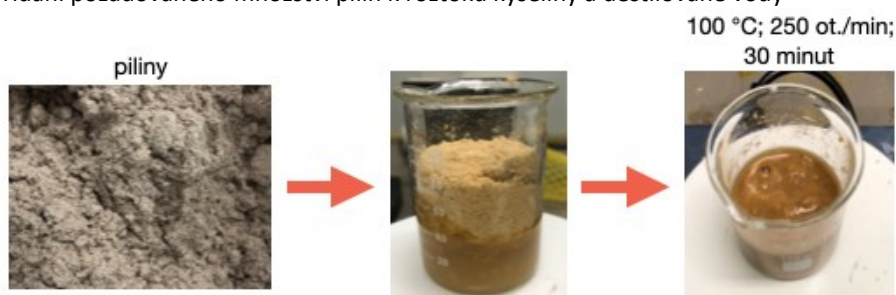
1. KROK – Rozpuštění 0,1 g kyseliny citronové/tříslové v požadovaném množství destilované vody



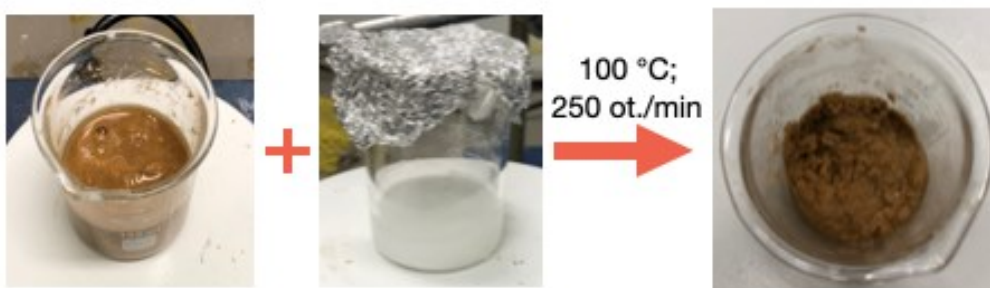
2. KROK – Rozpuštění 1 g polylaktidu v 10 ml acetonu



3. KROK – Přidání požadovaného množství pilin k roztoku kyseliny a destilované vody



4. KROK – Smíchání směsi s pilinami a roztoku PLA a acetonu



5. KROK – Umístění vzniklé směsi do formiček, vysušení a získání vzorku absorpčního materiálu

