



**Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně**  
**Fakulta technologická**

# **Biologická rozložitelnost polymerních systémů obsahujících PVP a syntetické zeolity**

**Biodegradation of polymer systems containing PVP and synthetic zeolites**

Disertační práce

Autor:

**Ing. Ludmila Vaňharová**

Studijní program:

Chemie a technologie materiálů (P2808)

Studijní obor:

Technologie makromolekulárních látek (2808V006)

Školitel:

doc. Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Zlín, leden 2022



## Abstrakt

Disertační práce se zabývá studiem biologické rozložitelnosti polymerních systémů obsahujících polyvinylpyrrolidon (PVP), syntetický zeolit a další plniva z řady obnovitelných zdrojů. PVP je v současnosti hojně využívaným polymerem v mnoha oblastech, nicméně již několik prací upozornilo na jeho rezistenci vůči biologickému rozkladu a tudíž i na možnou hrozbu jeho kumulace v životním prostředí. Součástí práce je studie zabývající se hledáním potenciálních degradérů sledovaného polymeru v rozličných prostředích. Pro studium biologického rozkladu bylo využito laboratorních respirometrů umožňujících stanovení produkce CO<sub>2</sub> nebo spotřeby biologického kyslíku. V rámci této části práce bylo dosaženo výsledků, které ukázaly možnost vlivu mycelia houby *Pleurotus ostreatus* na narušení struktury PVP. Bylo zjištěno, že důležitým faktorem je přítomnost dalšího substrátu, kterým mohl být lignin nebo lignocelulóza, které mohly iniciovat tvorbu potřebných enzymů. Hlavním předmětem práce byla příprava polymerních systémů na bázi PVP s použitím vhodného změkčovadla a plniv ve snaze podpořit biologickou rozložitelnost výchozího materiálu. Sledován byl také vliv přítomnosti Fe<sup>3+</sup> iontů v polymerním systému na jejich fotooxidaci a následnou biodegradaci. Na základě výsledků experimentů první části disertace byly mimo jiné jako plniva voleny ekonomicky dostupné zdroje lignocelulózy a lignosulfonát vápenatý. Vzhledem k poznatkům z literární rešerše bylo sledováno i působení plniva typu biochar. Biologická rozložitelnost materiálů byla sledována taktéž pomocí laboratorních respirometrů. Připravené polymerní systémy byly podrobeny několika analýzám (infračervená spektroskopie, optická mikroskopie, diferenční skenovací kalorimetrie, tahové zkoušky, navlhavost, rozpustnost) pro základní charakterizaci jejich vlastností. Získány byly polymerní systémy s uspokojivými vlastnostmi pro praktické využití. Co se týká biodegradace polymerních systémů, bylo zjištěno, že plniva mohou mít mírně pozitivní vliv. Sledováno bylo také působení polymerních systémů na růst semínek rostliny *Sinapis alba*, pro případ jejich potenciálního využití v odvětví agrochemie. Nejzajímavějšími vlastnostmi disponovaly materiály, které obsahovaly jako plnivo biochar. V rámci růstových experimentů se ukázalo, že PVP matrice nemá negativní dopad na růst rostliny v její rané fázi, a že zvolená plniva mohou podpořit její růst.

**Klíčová slova:** *polyvinylpyrrolidon, syntetický zeolit, biochar, lignosulfonát vápenatý, biologická rozložitelnost, Pleurotus ostreatus*

## **Abstract**

This thesis deals with the biodegradability of polymer systems containing polyvinylpyrrolidone (PVP), synthetic zeolite and fillers from renewable sources. PVP is a widely used polymer in many areas. However, several studies have already highlighted the possibility of its resistance to microbial biodegradation and thus the potential threat of its accumulation in the environment. First, potential degraders of PVP from various environments were studied. To monitor biodegradation experiments laboratory respirometers were used. In this part of study, obtained results pointed at the possibility of the disruption of PVP structure by *Pleurotus ostreatus* mycelia. However, the important factor was the presence of another substrate, which could be lignin or lignocellulose, initiating the formation of necessary enzymes. The main subject of this study was to prepare PVP-based polymer systems using suitable plasticizer and fillers in an effort to promote the biodegradability of the materials. The influence of the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in the polymer system on their photooxidation and subsequent biodegradation was also studied. Based on the results of the experiments of the first part of the dissertations, economically available sources of lignocellulose and calcium lignosulphonate were chosen as fillers. According to the literature review, the effect of biochar as filler was also studied. Biodegradation of prepared materials was also observed using the laboratory respirometers. The prepared polymer systems were also subjected to several analyzes (FTIR, optical microscopy, DSC, tensile tests, water absorption, solubility) for a basic characterization of their properties. Polymer systems with satisfactory properties for practical use have been obtained. The final experiment monitored the influence of polymer composites on the growth of *Sinapis alba* seeds during their potential usage in the agrochemical industry. It was found that the materials with biochar content as the filler had the best mechanical properties. Regarding the biodegradation of polymer systems, it has been found that fillers can have a slightly positive effect. However, it has been shown that polymer systems have no negative effect on plant growth and the selected fillers can promote plant growth.

**Keywords:** *polyvinylpyrrolidone, synthetic zeolite, biochar, calcium lignosulphonate, biodegradation, Pleurotus ostreatus*

#### Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala své školitelce, doc. Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za odborné vedení, pomoc při interpretaci FTIR spekter a další cenné rady, které mi během studia věnovala. Dále bych chtěla poděkovat za odborné konzultace doc. RNDr. Janu Růžičkovi, Ph.D., panu doc. Ing. Robertu Víchovi, Ph.D. za měření a konzultace při vyhodnocení NMR spekter, paní Ing. Anně Hurajové, Ph.D. za možnost měření a vyhodnocení GPC na CPS a paní doc. Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za zapůjčení Q-Sun xenonové komory pro fotooxidační experimenty a DSC. Velké díky patří Ing. Erikovi Wrzecionkovi, Ph.D. a panu doc. Ing. Antonínu Minaříkovi, Ph.D. za přátelský přístup a umožnění práce na elektronovém mikroskopu či možnosti provedení tahových zkoušek na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství. Rovněž bych chtěla poděkovat Ing. Štěpánu Vinterovi, Ph.D. za pomoc při měření XRF a AAS. Ráda bych poděkovala i laborantkám Ing. Zuzaně Svobodové a Ing. Haně Geržové za pomoc v laboratořích. Největší díky patří mým kolegům Ing. Martinu Jurčovi, Ing. Janu Salačovi a Ing. Dagmar Šašinkové za vytvoření přátelského pracovního prostředí a v neposlední řadě mé rodině a kamarádům za trpělivost a podporu během celého studia.

Tato práce vznikla za podpory interních grantů Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (IGA/FT/2016/012, IGA/FT/2017/003, IGA/FT/2018/009, IGA/FT/2019/011).

# OBSAH

OBSAH .....	6
1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY .....	8
1.1 Polyvinylpyrrolidon .....	8
1.2 Aktuální zhodnocení chování PVP v jednotlivých složkách životního prostředí .....	9
1.3 Možnosti snížení emisí a odstranění PVP v životním prostředí .....	12
1.3.1 Adsorpce .....	12
1.3.2 Fotooxidační procesy .....	13
1.3.3 Biodegradace .....	15
1.3.4 Biologicky rozložitelné kompozity a mísení polymerů .....	17
1.4 Přehled využívaných aditiv pro přípravu materiálů s PVP .....	18
1.4.1 Plastifikátory používané pro přípravu materiálů na bázi PVP .....	18
1.4.2 Polymery a plniva používaná pro přípravu polymerních směsí a kompozitů z PVP .....	19
1.5 Zeolity .....	24
2. SHRUTÍ LITERÁRNÍ REŠERŠE .....	27
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE .....	28
4. METODIKA ŘEŠENÍ .....	29
4.1 Sledování biologické rozložitelnosti PVP v různých typech prostředí .....	29
4.1.1 Použité chemikálie, biologický materiál a příprava biomédií .....	29
4.1.1 Použité metody pro sledování biodegradace PVP v různých prostředích .....	31
4.1.2 Metody použité pro analýzu extraktů z prostředí experimentu sledujícího biologickou rozložitelnost PVP v prostředí houby <i>Pleurotus ostreatus</i> .....	35
4.2 Sledování vlivu přítomnosti $Fe^{3+}$ iontů na abiotickou degradaci a následnou biodegradaci polymerních systémů na bázi PVP s obsahem přírodního zeolitu .....	37
4.2.1 Použité chemikálie a materiály pro přípravu polymerních systémů na bázi PVP s obsahem $Fe^{3+}$ a Zp .....	37
4.2.2 Příprava polymerních systémů na bázi PVP s obsahem $Fe^{3+}$ a Zp .....	38
4.2.3 Sledování fotooxidace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem $Fe^{3+}$ a Zp ..	38
4.2.4 Testování biologické rozložitelnosti systémů na bázi PVP s obsahem $Fe^{3+}$ iontů a Zp ve vodném prostředí za aerobních podmínek před a po vystavení fotooxidaci .....	39
4.3 Příprava a metody pro charakterizaci a sledování biodegradace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem syntetického zeolitu a organických plniv .....	40
4.3.1 Použité chemikálie a materiály pro přípravu polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv .....	40
4.3.2 Biologický materiál pro biodegradční experimenty polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv .....	43
4.3.3 Příprava polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv ..	43
4.3.4 Charakterizace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv .....	46

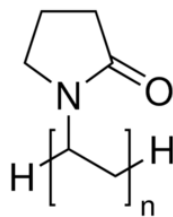
4.3.5	Testování biologické rozložitelnosti systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv .....	49
4.3.6	Sledování vlivu polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv na růst semínek <i>Sinapis alba</i> (screeningový test) .....	51
5.	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	52
5.1	Sledování biodegradace samotného PVP pomocí různých typů degradérů .....	52
5.2	Analýza extraktů po biodegradačním experimentu sledujícím rozklad PVP v prostředí mycelia <i>Pleurotus ostreatus</i> .....	58
5.3	Fotooxidace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zp a Fe <sup>3+</sup> .....	67
5.4	Polymerní systémy na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv .....	72
5.4.1	Základní analýza použitých plniv pro přípravu polymerních systémů na bázi PVP .....	72
5.4.2	Polymerní systémy na bázi PVP s obsahem Zs .....	75
5.4.3	Polymerní systémy na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy .....	83
5.4.4	Polymerní systémy na bázi PVP s obsahem Zs a L .....	100
6.	ZÁVĚR .....	112
7.	PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI .....	114
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	115
	SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ .....	128
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....	131
	PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA .....	133
	CURRICULUM VITAE .....	135

# 1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V současnosti jsou polymerní materiály nedílnou součástí každodenního života a dostávají se v poměrně významném množství do životního prostředí. Mnoho z těchto materiálů nepodléhá přirozenému biologickému rozkladu a v prostředí se začíná hromadit. Je proto nezbytné zabývat se touto problematikou a hledat možnosti, jak mikrobiální degradaci takových materiálů podpořit či jak jejich průnik do životního prostředí eliminovat. Mezi takové polymery je možno zařadit i polyvinylpyrrolidon, který je předmětem předkládané práce.

## 1.1 Polyvinylpyrrolidon

Polyvinylpyrrolidon, (PVP), je amorfní polymer rozpustný ve vodě, ethanolu a několika dalších převážně polárních rozpouštědlech. Vzhledem se jedná o bílý až lehce nažloutlý silně hygroskopický prášek, chemická struktura PVP je znázorněna na *Obrázku 1.1*. Poprvé byl syntetizován ve 30. letech 19. století profesorem Reppem a jeho týmem (Parambath *et al.*, 2018). PVP se zpravidla připravuje radikálovou polymerací N-vinylpyrrolidonu. Jeho molekulová hmotnost ( $M_w$ ) se může pohybovat v rozmezí 10 000 – 2 200 000 g.mol<sup>-1</sup>. Má lineární strukturu a je snadno síťovatelný, kompatibilní s velkým množstvím pryskyřic a elektrolytů. Není však vhodný pro běžné termoplastické zpracování (Lahuta, 2013). Jeho teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) se pohybuje mezi 175 – 180 °C a závisí na molekulové hmotnosti polymeru. Podrobnější informace o charakteristických vlastnostech PVP jsou uvedené například v Handbook of polymers (Wypych, 2016).



Obrázek 1.1 Struktura PVP

PVP má z pohledu monomeru amfifilní charakter, obsahuje jak vysoce polární amidovou skupinu, která vysvětluje hydrofilní a polární povahu, tak i nepolární methylenové skupiny v řetězci a kruhu přispívající k vlastnostem hydrofobním (Hassouna *et al.*, 2009).

Díky vynikajícím fyzikálním a chemickým vlastnostem se tento polymer stal nepostradatelným v mnoha různých odvětvích. Jeho využití zahrnuje oblasti jako jsou chemický průmysl, potravinářství či zemědělství (Grumezescu, 2017;



Chen *et al.*, 2018). Obrovský význam má ve farmaceutickém průmyslu (Franco a De Marco, 2020; Luo *et al.*, 2021) a biomedicíně (Parambath *et al.* 2018; Sororory *et al.*, 2012). Používá se pro výrobu kosmetických prostředků (Sulek *et al.*, 2018), lepicích pásek či tavných lepidel (Wypych, 2016) a obalových materiálů (Roy *et al.*, 2012; Nešić *et al.*, 2017). Často se využívá i pro přípravu membrán, případně senzorů a obvodových desek (Wypych, 2016; Chalkias *et al.*, 2018; Lu *et al.*, 2021).

Dá se proto domnívat, že PVP se v důsledku neustále rostoucí spotřeby dostává ve značném množství do složek životního prostředí, a to v závislosti na formě jeho využití.

## **1.2 Aktuální zhodnocení chování PVP v jednotlivých složkách životního prostředí**

O osudu PVP v životním prostředí není dosud známo mnoho informací, neboť mu není věnována pozornost, zjevně kvůli jeho nízké toxicitě. Další příčinou může být právě rozpustnost polymeru ve vodě a skutečnost, že například ve srovnání s plastovými obaly jím způsobené znečištění není okem viditelné (Hassouna *et al.*, 2011). Nicméně PVP disponuje poměrně významnými komplexotvornými vlastnostmi a rovněž stabilitou, která může komplikovat i enzymatické mikrobiální působení a jeho přirozenou biologickou odbouratelnost. Stručné shrnutí znázorňující možné cesty vstupu PVP do prostředí je uvedeno na *Obrázku 1.2*.

Do systému kanalizací a následně do čistírny odpadních vod (1) se PVP dostává přímo z domácností, kde je spotřebováván ve formě produktů denní potřeby. Trimpin *et al.* (2001) provedli studii, v níž testovali možnost biologického rozkladu PVP a simulovali v laboratorním reaktoru podmínky čistírny odpadních vod. Jako mikrobiální oživení použili aktivovaný kal. Míru biodegradace hodnotili pomocí MALDI-TOF-MS (hmotnostní spektrometrie s průletovým analyzátozem a ionizací laserovou desorpcí v přítomnosti matrice). Autory bylo zjištěno, že po 30 dnech experimentu nedošlo ani k oxidaci koncových skupin řetězců natož k nějakému významnějšímu rozkladu testované látky. Mírný úbytek organického uhlíku, který zaznamenali, byl přisuzován možnosti sorpce PVP na aktivovaný kal.

K podobnému závěru došla během rozsáhlé studie, zabývající se rozkladem PVP v prostředí různých typů kalů i Julinová *et al.* (2012). Z výsledků prací se dá usuzovat, že v systému komunálních čistíren odpadních vod biologický rozklad

PVP neprobíhá. Z toho důvodu může docházet k přímému uvolňování PVP do životního prostředí a následnému hromadění v prostředí.

Měrková (2018) ve své disertační práci sledovala možnost biologického rozkladu PVP směsným konsorciem bakterií získaným z aktivovaného kalu (*Pseudomonas*, *Paracoccus*, *Acinetobacter*, *Rhodococcus*). Její experiment trval po dobu více než 3 let, během nich docházelo i k opakované inokulaci sledovaných vzorků. Úbytek substrátu byl hodnocen na základě stanovení rozpuštěného organicky vázaného uhlíku. Významný pokles koncentrace PVP ovšem nebyl zjištěn.

Pokud PVP projde systémem čištění odpadních vod beze změn, dostává se dále do recipientu (2). Na možnost, že se PVP do přírodních vod opravdu dostává, poukázala práce Antiće *et al.* (2011). Ta ve své práci uvádí, že během studie naměřili v městských odpadních vodách PVP v koncentracích mezi 0,9 mg.l<sup>-1</sup> a 7 mg.l<sup>-1</sup>. V říčních vodách, které byly ovlivněny emisemi z čištění komunálních odpadních vod pak byly naměřeny koncentrace PVP kolem 0,1 mg.l<sup>-1</sup>. Říční vody už nemají tak bohaté mikrobiální oživení jako je v aktivovaném kalu a dá se předpokládat, že rozklad v takovém prostředí bude obtížnější. První studie upozorňující na možnost, že PVP pravděpodobně není v přirozeném prostředí říční vody odbouráván, byla provedena již v roce 1978 (Julinová *et al.*, 2018).

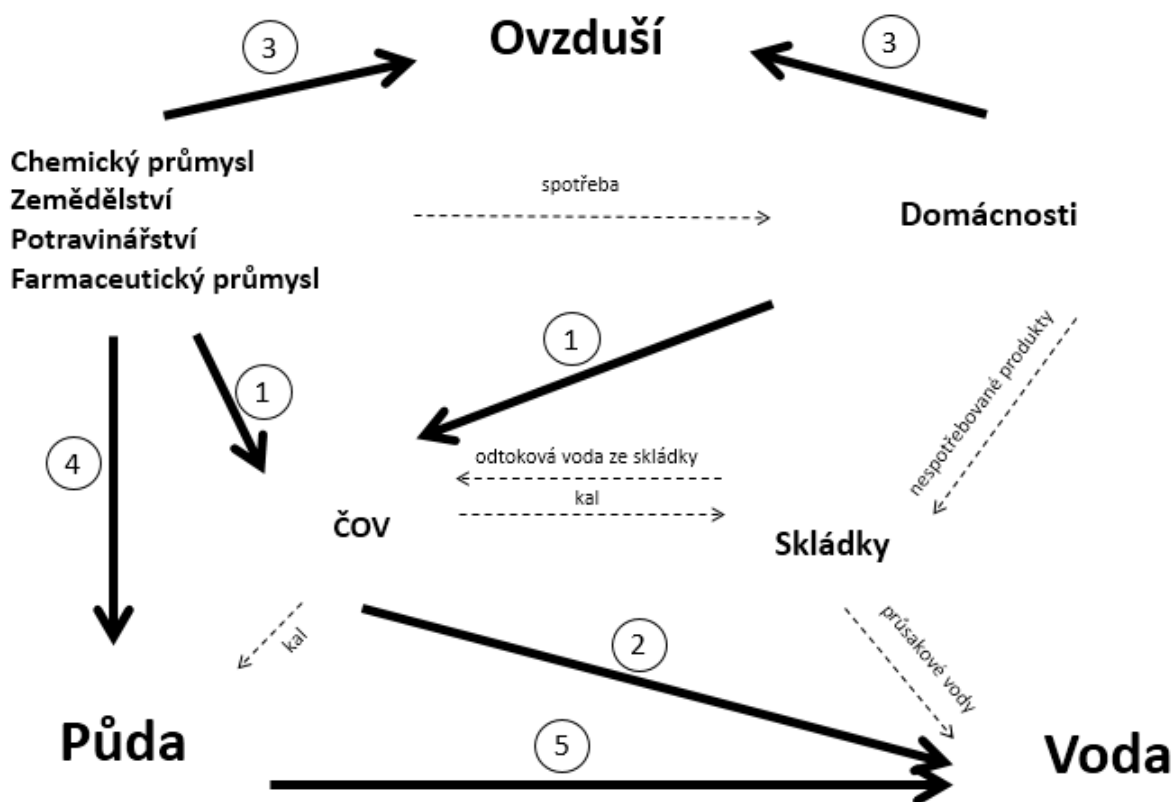
Možnosti rozkladu PVP o různých molekulových hmotnostech v prostředí mořské vody sledoval v rámci své disertační práce Eubeler (2010). Výsledky jeho studie taktéž směřují k rezistenci této látky vůči mikrobiálnímu působení v testovaném prostředí.

PVP je používán pro výrobu běžně dostupných výrobků, například vlasových sprejů, při jejichž aplikaci se může dostávat do ovzduší ve formě aerosolů (3). Další možnost jak by se mohl PVP dostat do ovzduší, je z důvodu prašnosti polymeru, buď v oblasti jeho výroby, nebo při jeho využití pro výrobu jiných materiálů. O přítomnost a stanovení PVP v ovzduší se zajímal podrobněji ve své studii z roku 1965 Larkin *et al.*(1965).

Do půdních složek se PVP může dostávat i z přímé aplikace produktů (4), v kterých je obsažen, těmi mohou být například přípravky pesticidů či hnojiv s postupným uvolňováním nebo obalové materiály pro zemědělské účely. Experimenty zabývající se možnostmi biologického rozkladu PVP v půdním

prostředí taktéž víceméně poukazují na rezistenci tohoto polymeru vůči mikrobiálnímu působení (Abd El-Mohdy *et al.*, 2009; Paula *et al.*, 2012).

Vzhledem k studiím zabývajícím se sorpcí PVP na jíly (Bajpai *et al.*, 2000; Tee-pakakorn *et al.*, 2018), se dá očekávat, že v jílovité půdě by mohlo reálně docházet k procesu sorpce, která ve výsledku může ještě více znesnadňovat potenciální mikrobiální rozklad polymeru. Pokud by v některém z typů půd k sorpci nedocházelo, pak je možno se domnívat, že by se rozpuštěný polymer mohl dostávat dále do podzemních vod (5). Vedlejším efektem, vzhledem ke komplexotvorným vlastnostem PVP, by mohlo být zvyšování mobility jiných polutantů a znehodnocování půdních vlastností (Blum a Eberl, 2004; Julinová *et al.*, 2018).



Obrázek 1.2 Cesty vstupu PVP do životního prostředí dle (Julinová, 2018)

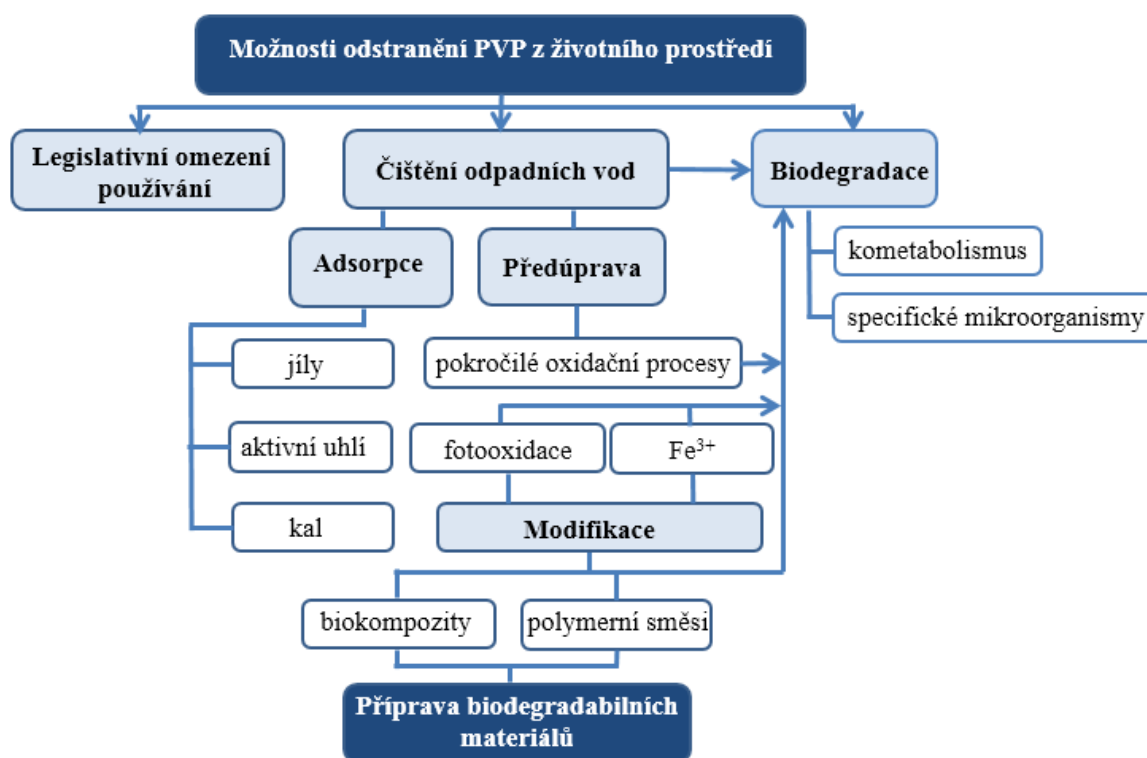
Proces biologického rozkladu PVP v žádné ze složek životního prostředí dosud nebyl detailně popsán ani potvrzen. Naopak, v souvislosti s touto látkou se hovoří o její možné rezistenci vůči mikrobiálnímu působení (Julinová *et al.*, 2018). K tomuto závěru víceméně směřuje i série několika studentských prací provedených na Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí v letech 2009-2018, v nichž byla sledována možnost biologické rozložitelnosti PVP v prostředí

mikroorganismů z aktivovaného či vyhnílého kalu, dále v prostředí půdním i za přítomnosti specifických mikrobiálních kultur.

### 1.3 Možnosti snížení emisí a odstranění PVP v životním prostředí

Ze studií uvedených v předchozí kapitole (Antiće *et al.*, 2011) je zřejmé, že PVP se do složek životního prostředí skutečně dostává. Jednoznačně nejradikálnějším avšak nejefektivnějším způsobem jak eliminovat přítomnost PVP v životním prostředí by bylo legislativně omezit jeho používání a nahradit ho jinou přijatelnější látkou. Což na druhou stranu není akceptovatelné pro aplikace, které využívají velmi specifických vlastností tohoto polymeru např. biomedicína (Teodorescu a Bercea, 2015).

Je proto nasnadě zabývat se možnostmi jeho odstranění z životního prostředí či hledání způsobů, jak omezit nebo eliminovat jeho přítomnost v něm. Přehled potenciálních možností odstranění PVP z životního prostředí je schématicky znázorněn na *Obrázku 1.3*.



Obrázek 1.3 Možnosti snížení emisí a odstranění PVP z životního prostředí

#### 1.3.1 Adsorpce

Odstranění vodou rozpustných polymerů v procesu čištění odpadních vod je možné pouze vysrážením nebo adsorpcí na biomasu či pevné adsorbenty. V případě vysrážení se jedná o velice nákladný proces o který v praxi není zájem

(Albertsson a Huang, 1995). Adsorpci vodou rozpustných polymerů, mezi nimiž byl i PVP, se zabývali Teepakakorn *et al.* (2018). Sorpční experimenty poukázaly na silnou afinitu mezi kyselým jílem a PVP. Čím vyšší byla molekulová hmotnost polymeru, tím efektivnější bylo jeho odstranění z vodného prostředí. Adsorpční kapacita jílu byla stanovena na 0,029 g PVP na 1 g jílu. Odstranění polymerů probíhalo s účinností vyšší než 90 % při koncentraci 0,001 hm. % PVP v 50 ml roztoku obsahujícím 200 mg jílu.

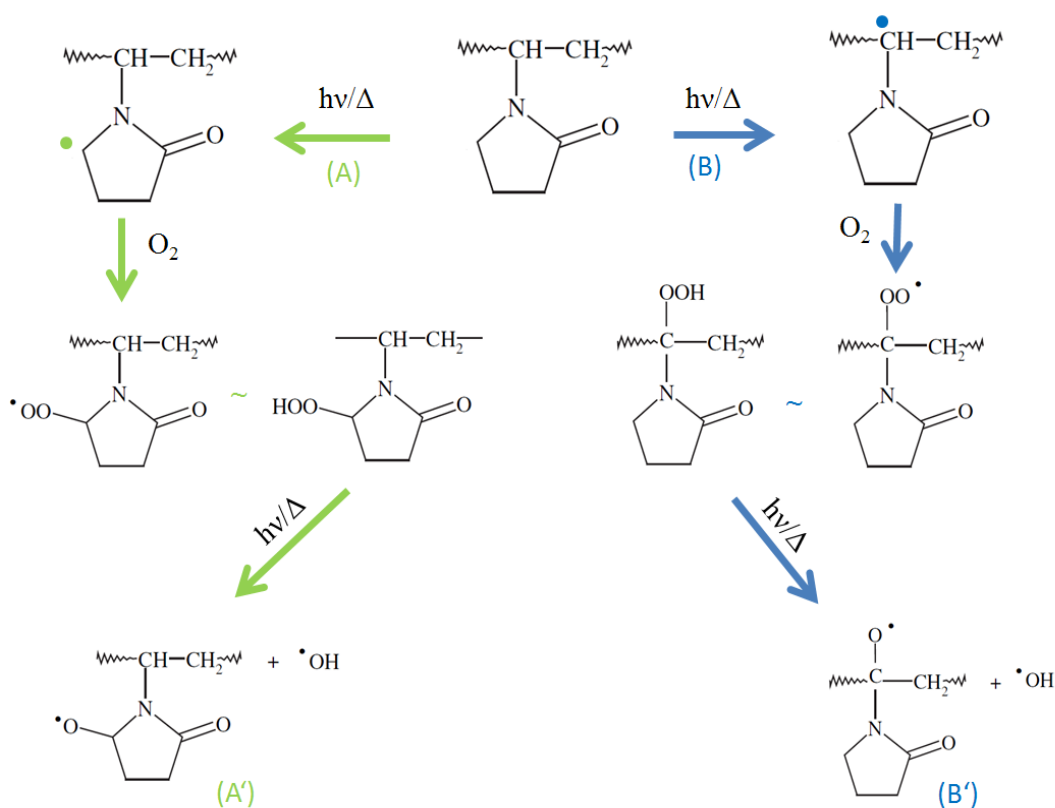
Jiná studie se zabývala sorpcí PVP na Fullerův zemský jíl. Většinu tohoto vysoce porézního materiálu tvoří montmorilonit. Bylo zjištěno, že dochází k tvorbě vodíkových můstku z kyslíku pyrrolidonového kruhu a pozitivně nabitých aluminolů. Míra adsorpce PVP závisela na pH a dosahovala maxima při nulovém náboji aluminolů. Dále byl pozorován negativní dopad přítomnosti chloridových iontů a fosfátů. Při nárůstu teploty pak bylo zaznamenáno, že dochází k desorpci (Bajpai *et al.*, 2000).

V rámci studie Julinové *et al.* (2012) byla sledována sorpce PVP na aktivní uhlí. Z těchto experimentů je možno usoudit, že k adsorpci PVP docházelo především při nízkých koncentracích polymeru.

### 1.3.2 Fotooxidační procesy

Vzhledem k rezistenci PVP vůči rozkladu v přirozeném prostředí, se začaly novodobější studie zabývat možností abiotické degradace vzorků PVP (Hassouna *et al.*, 2009; Bernal-Ballen *et al.*, 2018), která by finální biodegradaci usnadnila. Jeden z mála účinných procesů představuje fotooxidace materiálu.

Navzdory skutečnosti, že PVP neabsorbuje záření o vlnových délkách delších než 300 nm, se tento polymer zdá být velmi senzitivní vůči fotooxidaci. UV zářením indukovaná oxidace PVP může být popisována jako sled po sobě jdoucích kroků, začínajících reakcí radikálu s atomem uhlíku v alfa pozici dusíkového atomu. Může dojít k tvorbě dvou různých alkoxyradikálů (*Obrázek 1.4*), a to sekundárních (A') či terciárních (B'). Tvorba terciárního radikálu vede ke štěpení makromolekulárního řetězce, zatímco tvorba sekundárního pouze k odštěpení pyrrolidonového kruhu. Hassouna *et al.* (2009) tvrdí, že oxidační cesta vedoucí ke štěpení PVP vyžaduje právě tvorbu terciárního hydroperoxidu. Rozdílná je i degradace v závislosti na tom, zda je polymer rozpuštěný v roztoku nebo v pevném stavu, a také v poměru tvorby nenasycených produktů a cyklických imidů. Interakce mezi vodou a meziprodukty či konečnými produkty nebyla autory zaznamenána.



Obrázek 1.4 Mechanismus tvorby hydroperoxidů (dle Hassouna *et al.*, 2009)

Dále bylo sledováno působení  $Fe^{3+}$  iontů, které se běžně vyskytují ve vodném prostředí, na degradaci sledovaného polymeru. Mezi PVP a  $Fe^{3+}$  dochází k mírným interakcím, konkrétně v místě  $C=O$  vazby (Liu *et al.*, 2000). Bylo zjištěno, že přítomnost železa ve vodě, může mít vliv na degradaci PVP, přičemž je velmi důležitá jeho koncentrace, pH i množství PVP. Může totiž docházet jak ke štěpení řetězce, tak i k jeho síťování. Vyšší koncentrace  $Fe^{3+}$  pak zvyšuje pravděpodobnost přítomnosti makroradikálů (Hassouna *et al.*, 2011).

Suave *et al.* (2018) se zabývali fotokatalytickou degradací vysokomolekulárního PVP za použití  $TiO_2/H_2O_2/UV$  systému. Bylo zjištěno, že významný účinek má prezenze  $H_2O_2$ , bez jeho přítomnosti by byla účinnost o 33 % nižší. Zmíněný systém je schopný odstranit 80 % obsaženého organického uhlíku po 6 hodinách reakce v závislosti na podmínkách experimentu. Dále bylo zjištěno, že rychlost reakce roste se snižujícím se pH a s klesající koncentrací PVP. Tento způsob degradace PVP podporuje jeho následnou biologickou rozložitelnost.

Výše zmíněné postupy jsou sice zatím jedny z mála možností, které by reálně mohly napomáhat odbourávání polymeru v čistírnách odpadních vod, nicméně by se v některých případech jednalo o ekonomicky velmi nákladný způsob řešení.

### 1.3.3 Biodegradace

Dochází-li k nahromadění nežádoucího xenobiotika ve vodním či půdním prostředí, existuje možnost využít cílené aplikace mikroorganismů či jejich enzymů, které jsou schopny látku odstranit nebo stimulovat růst stávajících degradérů přidávkem makronutrientů. Tento proces se nazývá bioremediace.

Pokud mikroorganismům k jejich růstu xenobiotikum nevyhovuje, je možné indukovat tvorbu požadovaného enzymatického vybavení přítomností jiného, snadno využitelného substrátu. V tomto případě se jedná o kometabolickou bioremediaci (Julinová *et al.*, 2012, Li *et al.*, 2021).

Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.2, biologická rozložitelnost PVP nebyla dosud popsána a provedené studie navíc poukazují na možnou rezistenci PVP v životním prostředí.

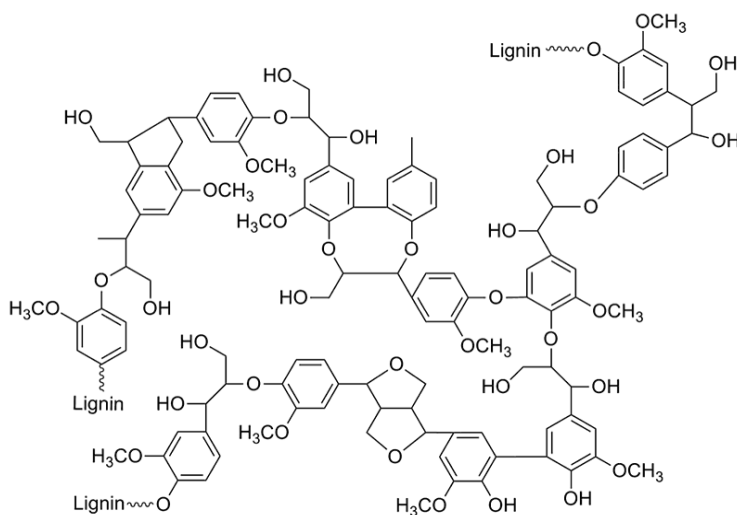
V práci Julinové (2012) se autoři snažili iniciovat jeho biodegradační proces přítomností kosubstrátů: testovány byly 1-methyl-2-pyrrolidon, akrylamid a N-acetylfenylalanin. V případě 1-methyl-2-pyrrolidonu tedy látky s podobnou strukturou jako má monomer PVP. Záměrem autorů bylo podpořit tvorbu enzymu  $\gamma$ -laktamázy, který může teoreticky přispět k narušení laktamového kruhu polymeru a k následné biodegradaci hlavního řetězce. Poměr zkoumané látky a iniciátoru ve směsi byl 1:1. Vyhodnocení prováděli metodou stanovení biologické spotřeby kyslíku (BSK). Výsledky významnou biodegradaci samotného PVP v přítomnosti iniciátoru ale nepotvrdily, nicméně nejúčinnějším typem substrátu se zdál být akrylamid. Tato práce taktéž předpokládá, že během enzymatického působení by mohlo docházet k tvorbě meziproductů s inhibičním efektem na přítomnou mikroflóru (Julinová *et al.*, 2012).

Poměrně vysokou úspěšnost při hledání degradérů polutantů mají ligninolytické houby, především houby bílé hniloby. Konkrétně druh *Pleurotus ostreatus* je schopen rozkladu polyaromatických uhlovodíků, aflatoxinů, pentachlorofenolu, barviv, polychlorovaných bifenyly, linadnu i DDT (Deshmukh *et al.*, 2016). Purnomo *et al.* (2013) sledovali transformaci rezistentního insekticidu heptachloru, hojně používaného v 60. a 70. letech minulého století, a jeho toxičtějšího metabolitu heptachlor epoxidu v dextrózovém či dusíkatém médiu v přítomnosti houby *Pleurotus ostreatus* po dobu 14 dnů. Zjistili, že heptachlor byl z obou médií kompletně eliminován, heptachlor epoxid byl odstraněn z 31 %. Vyhodnocení úbytku substrátu bylo prováděno pomocí

plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. V tomto případě se nepředpokládala při metabolismu heptachloru účast ligninolytických enzymů, ale připisovala se jistá významnost cytochromu P 450 monooxygenáze.

Bioremediace s využitím bazidiomycét je ekologická a levná. Výhodou je i odolnost hub vůči vyšším koncentracím polutantů ve srovnání s bakteriemi. Ligninolytické houby využívají k degradaci především extracelulární ligninolytické enzymy zahrnující laccázu, manganperoxidázu (MnP) a ligninperoxidázu (LiP). MnP a LiP jsou glykosylované proteiny hemu, které redukují  $H_2O_2$  na vodu za současné oxidace substrátu. Jejich oxidačně-redukční potenciál je významně vyšší než u běžných peroxidáz, což umožňuje i degradaci polymerních substrátů (Saleh a Rahman, 2016; da Luz *et al.*, 2013). Laccáza pak spadá do skupiny oxidáz, která katalyzuje oxidaci mnoha různých substrátů, jako příklad je možno uvést barviva.

Vzhledem k tomu, že jsou ligninolytické houby schopné degradace složité struktury ligninu (Obrázek 1.5), existuje hypotéza, že by mohly být schopné rozkladu i některých typů polymerů resp. plastů. V souvislosti s biologickou rozložitelností PVP v přítomnosti ligninolytických hub nejsou v literatuře dohledatelné žádné studie. Nicméně, na degradační potenciál tohoto typu degradérů poukazují níže uvedené práce.



Obrázek 1.5 Struktura ligninu (Washburn, 2015)

Mai *et al.* (2004) se zabývali degradací akrylových kopolymerů vlivem ligninolytických hub. Bylo zjištěno, že za 48 dní došlo u většiny sledovaných kopolymerů k významnému poklesu molekulové hmotnosti  $M_w$ . Jako další příklad je možno uvést práci Milstein *et al.* (1992), kteří připravovali přímo graft-kopolymery polystyrenu (PS) s různými koncentracemi ligninu a sledovali účinek



přítomnosti ligninu na rozklad připraveného materiálu. Zjistili, že připravené materiály jsou na rozdíl od samotného PS ligninolytickými houbami zcela odbourávány. Účinnost degradace se zvyšovala s rostoucí koncentrací ligninu.

Palli *et al.* (2016) se zabývali možnostmi rozkladu polymerů 2-naftalensulfonové kyseliny (NSAP) přítomných v průmyslové odpadní vodě. Biodegradace byla testována v bioreaktorech s myceliem *Pleurotus ostreatus* naočkovaném buď na inertní nosič polymerního charakteru nebo na slámě v nesterilním prostředí po dobu 3 měsíců. Dosaženo bylo degradace 60 % NSAP při naočkování na slámě a 70 % v případě, kdy mycelium bylo zavedeno do systémů na polymerním nosiči. Bylo zjištěno, že k degradaci sledovaného polutantu nejvíce přispívala přítomnost laccázy. V rámci jiné studie (Palli *et al.*, 2014) testovali jako nosiče mycelia škrob, celulózu a lignin. Nicméně význam odlišného typu nosiče na degradaci NSAP ani jeho případnou sorpci na použité biomase nebyl prokázán.

Šrédlová (2015) ve své práci uvádí, že pro reálné aplikace je možné využít i vyplozené substráty hub z komerčních pěstíren.

#### 1.3.4 Biologicky rozložitelné kompozity a mísení polymerů

V současnosti se věnuje velká pozornost vývoji polymerních směsí. Mísení polymerů je užitečná cesta jak připravit materiály s širokou škálou vlastností. Významnou výhodou pro komerční sféru je využití již existujících polymerů pro přípravu nových materiálů, což snižuje náklady na jejich rozvoj. Narůstající množství odpadů pak vede vědce a materiálové inženýry k zaměření se na přípravu recyklovatelných a biodegradovatelných kompozitních materiálů, v nichž právě odpadní materiály mohou být použity ve formě aditiv. Rovněž nízké náklady a specifické mechanické vlastnosti přírodních aditiv např. ve formě vláken přináší dobrou obnovitelnou a biodegradabilní alternativu pro většinu syntetických plniv jako jsou skleněná či uhlíková vlákna (Mohanty *et al.*, 2014). U recyklovatelných polymerů se v současnosti od nadbytečného používání aditiv ustupuje, neboť jejich přítomnost může komplikovat proces jejich recyklace (RameshKumar *et al.*, 2020).

Mísením PVP s jinou látkou může dojít ve finálním produktu k jeho procentuálnímu úbytku nahrazeném množstvím přidaného plniva či jiného polymeru. Obecně procento plnění či poměr mísení výrazně mění mechanické a tepelné vlastnosti výchozího materiálu. Tento vliv je nutné zohlednit, aby nedocházelo k znehodnocení požadovaných vlastností pro danou aplikaci.

Nicméně přidaný polymer v polymerní směsi či plnivo, může stejně tak ovlivňovat degradaci či biologickou rozložitelnost materiálu. V případě PVP by bylo žádoucí najít takovou kombinaci, která by mohla podpořit rozklad např. na principu kometabolismu, což znamená, že by byl polymer degradován enzymem nebo kofaktorem produkovaným během mikrobiálního metabolismu jiné sloučeniny (viz kapitola 1.3.3). Také by mohlo během přípravy materiálu docházet k interakcím mezi plnivem (Chen *et al.*, 2018) či směsným polymerem a matricí, do takové míry, že by došlo k takovému uspořádání řetězců, které by usnadnilo dostupnost pro mikrobiální kultury a byla by tímto způsobem podpořena jeho rozložitelnost.

Příprava směsných materiálů na bázi PVP, jejich vlastnosti a využití jsou předmětem následující kapitoly.

## **1.4 Přehled využívaných aditiv pro přípravu materiálů s PVP**

Obecně se v čisté formě polymery pro praktické využití používají jen zřídka. K dosažení potřebných vlastností materiálů se docílí přidavkem nejrůznějších přísad. Do kategorie zmíněných přísad spadají například tepelné či světelné stabilizátory, barviva, maziva, plastifikátory, antistatika či nadouvadla. Asi největší pozornosti se pak dostává plnivům, která napomáhají zlepšení mechanických vlastností, a jejich využití je výhodné i z ekonomického hlediska (Běhálek, 2016).

### **1.4.1 Plastifikátory používané pro přípravu materiálů na bázi PVP**

Plastifikátor neboli změkčovadlo je aditivum přidávané do materiálu, za účelem zvýšení jeho ohebnosti. Obecně se od něj očekává snížení teploty skelného přechodu a teploty tání, větší pružnost a snížení tahového napětí výsledného materiálu. Dále úprava jeho viskozity a modifikace reologických vlastností. Hydrofobní plastifikátor snižuje citlivost materiálu vůči vodě a hydrofilní zvyšuje absorpci vody. Dají se tak upravit lepivost či botnání materiálu. Lze s jeho pomocí zlepšit i disperzi plniva, jednoduše řečeno umožňuje širší spektrum aplikací. Měkčení polymeru může být interní vlivem kopolymerace nebo externí (Wypych, 2017; Arfat, 2017).

Pro přípravu hydrogelů na bázi PVP bývají používány nejčastěji polyethylenglykol či glycerol. Fyzikálně chemický účinek změkčovadla na PVP je takový, že dochází ke zvýšení jeho hydrofilicity působením přítomných –OH skupin interagujících ať už s vodou či polárními skupinami polymeru, v tomto případě s amidovou skupinou PVP, skrze vodíkové můstky. Podobný účinek má

i voda, která je polárním rozpouštědlem ale i přirozeným plastifikátorem řady polymerů. Plastifikátory jsou zakomponovány mezi polymerní řetězce, zlepšují jejich rozpletení a zvyšují jejich intermolekulární vzdálenost, snižují jejich vzájemnou interakci a usnadňují mobilitu makromolekul. Z reologického hlediska se změkčený polymer stává více plastickým a pružnějším, což technicky potvrzují tepelné a mechanické zkoušky. Interakce mezi polymerními řetězci umožňují vodíkové můstky, Van der Waalsovy interakce, atd. (Alcantara *et al.*, 2011).

PVP obsahující amidovou skupinu je potenciálně dobrým akceptorem protonů, díky bazické povaze této funkční skupiny. Taková struktura je nakloněna k tvorbě vodíkových můstků. Zároveň polyethylenglykol a glycerol přináší dvě protony donující skupiny na konci svých řetězců. PVP je amorfní lineární homopolymer, zatímco polyethylenglykol, byť je lineárním homopolymerem, umožňuje tvorbu krystalické fáze (Alcantara *et al.*, 2011).

Je známo, že filmy odlévané z PVP jsou velmi křehké a tak bývá použití plastifikátorů nevyhnutelné. Jako další změkčovadla kompatibilní s tímto polymerem mohou být uvedeny: acetyltriethyl citrát, dioktyladipát, dipropylenglykol dibenzoát, tributylcitrát, triethylcitrát (Wypych, 2016).

Jako modifikátory, kterými je možno upravovat např. křehkost PVP, jeho hygroskopicitu nebo lepivost, lze uvést arabskou gumu, šelak, acetát celulózy či karboxymethylcelulózu (Roy *et al.*, 2012).

#### **1.4.2 Polymery a plniva používaná pro přípravu polymerních směsí a kompozitů z PVP**

Polymerní směsi mohou být definovány jako fyzikální směsi nejméně dvou strukturálně odlišných polymerů, které jsou soudržné bez kovalentních vazeb mezi nimi, jinak se jedná o kopolymery. Pokud je jeden z polymerů zastoupen ve směsi v minoritním podílu, dá se o něm hovořit jako o aditivu (Avramova, 1998).

Kompozity jsou nazývány materiály složené ze spojitě fáze matrice a nespojitě fáze v ní dispergované (Halip *et al.*, 2021). Plniva mohou být organického či anorganického původu a mohou být ve formě částic nebo vláken (Běhálek, 2016). Co se týče polymerních směsí, Wypych (2016) ve své knize prezentuje přímo seznam kompatibilních polymerů, které je možno použít pro přípravu směsných materiálů s obsahem PVP, jedná se o acetát celulózy, polyamid, polyakrylamid, polyethylen, polykarbonát, polyethylenglykol,

polymethylmethakrylát, polyoxomethylen, polystyren, polysulfony, polyurethan, polyvinylchlorid a polyvinylalkohol.

Dále je v Tabulkách 1.1 a 1.2 uveden výčet anorganických či organických aditiv, zmíněných ve studiích, jejichž předmětem byla příprava kompozitních materiálů případně polymerních směsí s obsahem PVP. Z literatury mimo jiné vyplývá, že nejčastěji používanou metodou pro laboratorní přípravu materiálů z PVP je metoda odlévání do formy. Z hlediska environmentálního zaměření disertační práce, se jeví nejzajímavějšími studie Mohantyho *et al.*(2014), Chena *et al.* (2018) a Silvy *et al.*(2005).

Mohanty *et al.* (2014) se zabýval přípravou kompozitních materiálů na bázi PVP a jako plnivo využíval lignocelulóзовých vláken. Tato vlákna byla připravena nařezáním palmových listů na malé kousky o rozměrech 5 x 0,1 cm, promyta vodou a následně vysušena. Poté byla přečištěna v NaOH a část z nich chemicky modifikována akrylovou kyselinou. Materiál byl v tomto případě připraven technologií vstřikováním do formy. Studie pak sleduje působení plniva a jeho modifikace na vlastnosti materiálů. Bylo zjištěno, že přítomnost vláken ať už modifikovaných či nemodifikovaných zvyšuje Youngův modul i prodloužení při přetržení ve srovnání se vzorkem pouze z PVP. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) ukázala, že mezi PVP a plnivem dochází k interakcím. Pozitivní účinek plniva byl zaznamenán taktéž u tepelných vlastností. Bohužel součástí studie nejsou testy skutečné biodegradace tohoto biokompozitu.

Práce Chena *et al.* (2018), který použil jako plnivo směsného polymerního materiálu z PVA/PVP biochar už studii biodegradace uvádí. Biochar sám o sobě, je v dnešní době předmětem mnoha studií (Zhang *et al.*, 2017; Behazin *et al.*, 2017; Roudsari *et al.*2017). Jeho příprava umožňuje zpracování biomasy a následné cílené využití pak slibuje uplatnění bohatého obsahu prvků. (Inoue *et al.*, 2011, Uzoma *et al.*, 2011; Raya-Moreno *et al.*, 2017). Zmíněná studie se zabývala přípravou a charakterizací materiálu pro enkapsulaci hnojiva s postupným uvolňováním. Uvádí, že přítomnost biocharu zlepšila odolnost materiálu vůči vodě a jeho biologickou odbouratelnost v půdě. Biodegradace hodnocená úbytkem hmotnosti byla po 120 dnech 33 %, což se dá považovat za velice zajímavý výsledek, vzhledem ke skutečnosti, že PVA i PVP jsou v půdním prostředí obtížně rozložitelné (Julinová *et al.*, 2018).

Velice zajímavou studii provedli Silva *et al.* (2005), kteří se zabývali směšováním PVP a ligninu, který získali ze třtiny. Obě komponenty separátně

rozpustili v dimethylsulfoxidu a v kyselině mravenčí. Poté připravili směsi o poměrech PVP/lignin 85/15, 90/10 a 95/5 hm. %. Materiál byl připraven metodou odlévání do formy. Po provedení experimentů sledujících vlastnosti nového materiálu zjistili, že lignin snižuje tepelnou stabilitu materiálu, ale naopak zvyšuje jeho fotostabilitu. Studium biodegradace materiálu se bohužel Silva nezabývá. V tomto případě by ale mohlo být zajímavé sledovat vliv enzymatického aparátu, schopného degradovat složitou strukturu ligninu, na polymerní strukturu PVP.

Kumar *et al.* (2015) připravovali materiály s obsahem PVP, polyethylenglykolu (PEG) a iontů přechodných kovů  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  a  $\text{NiCl}_2$  v poměru (0,45:0,45:0,1) hm. %. Jako rozpouštědlo použili destilovanou vodu. Směs míchali při 30 °C po dobu 10 – 12 hodin, poté byla vylita do PP misky a sušena při pokojové teplotě. Studie ukázala, že tyto filmy mohou najít multifunkční uplatnění, díky feromagnetické povaze, vodivosti a dobrým optickým vlastnostem. V případě obsahu  $\text{FeCl}_3$  by mohlo být zajímavé sledovat jeho účinek na biodegradaci těchto filmů, protože by jak již bylo zmíněno v kapitole 1.3.2 mohl podporovat fotoxidaci materiálu.

Tabulka 1.2 je souhrnem studií zabývajících se přípravou směsných polymerů z PVP. Prezentované studie potvrzují, že použití PVP skutečně zahrnuje opravdu širokou škálu oblastí. Z literární rešerše vyplývá, že kombinací polymeru s plnivem se dá dosáhnout velmi specifických vlastností materiálu. V tomto směru jsou v dnešní době skloňovány rovněž zeolity, kterým se věnuje další kapitola.

Tabulka 1.1 Plniva používaná pro přípravu kompozitů s obsahem PVP, jejich vliv na vlastnosti a oblast využití

<b>1</b> materiál	plnivo	vlastnosti	využití	autor
<b>PP/PA/PVP</b>	montmorilonit	zlepšení mechanických, tepelně fyzikálních a izolačních vlastností, snížení elasticity	elektrochemie	Krasinskyi <i>et al.</i> , 2018
<b>PVP</b>	modifikovaná /nemo- difikovaná lignocelu- lózová vlákna	zvýšení Youngova modulu a prodloužení při přetržení, zlepšení tepelných vlastností, interakce mezi vlákny a PVP	elektrochemie, oba- lové materiály	Mohanty <i>et al.</i> , 2014
<b>PVP/PA</b>	TiO <sub>2</sub> , ZnO, NaCl	urychlení fotooxidace	elektrochemie	Taghizadeh <i>et al.</i> , 2018
<b>PVP/PA</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	fotostabilizace materiálu	elektrochemie	Taghizadeh <i>et al.</i> 2018
<b>PVP/PEG</b>	CoCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub> , NiCl <sub>2</sub>	zlepšení vodivosti, optických vlastností, feromagnetické	multifuknční	Kumar <i>et al.</i> 2015
<b>PVP/PVA</b>	biochar	enkapsulace hnojiva pro postupné uvolňování, biodegra- dace 33 % po 120 dnech	zemědělství	Chen <i>et al.</i> , 2018
<b>PVP/želatina</b>	MgCl <sub>2</sub>	zlepšení tepelné stability a elektrických vlastností, tvorba komplexů mezi kruhem PVP a MgCl <sub>2</sub>	senzory optické, mikrovlnné, elek- trické	Abdelrazek <i>et al.</i> , 2013

<sup>1</sup>PP – polypropylen, PA – polyamid, PVA– polyvinylalkohol, PEG – polyethylenglykol

Tabulka 1.2 Látky používané pro přípravu směsných materiálů s PVP, jejich vliv na vlastnosti a oblast využití

<b>materiál</b>	<b>externí plastifikátor</b>	<b>vlastnosti</b>	<b>využití</b>	<b>autor</b>
<b>PVP/PEG</b>	–	kopolymer, nejvyšší účinnost pro poměr 1:8	barvení textilu	Chao <i>et al.</i> , 2013
<b>PVP/dodecylsulfát</b>	–	snížení dráždivosti oproti jiným komerčním produktům	šampon	Sulek <i>et al.</i> , 2018
<b>PVP/polyvinylalkohol</b>	–	kompatibilní, rostoucí koncentrace PVA zvyšuje permitivitu	izolační materiál	El-Houssiny <i>et al.</i> , 2012
<b>PVP/škrob</b>	glycerol	zlepšení kompatibility glycerolem a glutaraldehyd (síťovací činidlo)	izolační materiál	El-Houssiny <i>et al.</i> , 2012
<b>PVP/lignin</b>	–	rostoucí koncentrace ligninu snižovala tepelnou stabilitu v materiálu, ale zvyšovala fotostabilitu materiálu	elektrochemie	Silva <i>et al.</i> , 2005
<b>PVP/zein</b>	triethylenglykol	zvýšení pevnosti v tahu o 24 % vlivem PVP, vyšší koncentrace zeinu špatná kompatibilita	potahování, obaly	Woods <i>et al.</i> , 2009
<b>PVP/kapakarragenan</b>	PEG	zlepšení pevnosti v tahu, snížení elasticity	farmacie	de Silva <i>et al.</i> , 2011
<b>PVP/hydroxypropyl methyl celulóza</b>	sorbitol	zhoršení pevnosti v tahu, zvýšení prodloužení vlivem změkčovadla	obalový materiál, potahování tablet, biomateriál	Somashekarappa <i>et al.</i> , 2013
<b>PVP/syrovátkový protein</b>	–	zlepšení hydroskopicity, trvanlivosti; žádoucí vazebné interakce	lepidlo	Wang <i>et al.</i> , 2012

## 1.5 Zeolity

Zeolity jsou krystalické mikroporézní aluminosilikáty skládající se z tetraedrů  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$ . Spojením jednotlivých tetraedrů může dle nejběžnějšího rozdělení docházet k tvorbě kolem 133 různých síťových struktur. Zeolity je možno najít v přírodě, existuje jich asi 40 různých druhů, mohou být ale připraveny i synteticky (Kattauer, 2015).

Přírodní zeolity jsou formovány hydrotermální syntézou za nižších teplot, než je běžné pro horniny, jako je například živec. Z toho důvodu jsou kationty zeolitu hydratovány. Po následné krystalizaci se voda odpaří. Struktura aluminosilikátu je odolná a dříve vodou okupované mikropóry se tak stávají místem pro možnou absorpci ostatních molekul (Čejka a van Bekkum, 2005).

Syntéza v laboratoři umožňuje připravovat zeolity s potřebnými vlastnostmi pro specifické aplikace (Auerbach *et al.*, 2003; Ramasubramanian *et al.*, 2015).

Výhodou použití syntetických zeolitů oproti přírodním je možnost konstrukce požadovaných struktur o potřebných vlastnostech k danému využití, při syntéze je možno například nastavit velikost pórů. Upravené vlastnosti pak vedou mimo jiné ke zlepšení tepelné stability a odolnosti vůči záření (Tarleton, 2015).

Primárně jsou zeolity využívány jako adsorbenty (Hayashi *et al.*, 2017), pro odstraňování malých polárních nebo polarizovatelných molekul a pro separace na principu molekulových sít. Dále jako katalyzátory pro mnoho chemických procesů (oxidace, redukce, hydrogenace, alkylace, aromatizace, Friedel-Craftsovy alkylace) či iontoměniče. Iontové výměnné vlastnosti jsou velice užitečné pro čištění odpadních vod a pro změkčování vody. Za tímto účelem jsou přidávány do pracích prostředků (Auerbach *et al.*, 2003). Velice zajímavou oblast využívající vlastnosti zeolitů je biomedicína, může sloužit například jako detoxifikant, biosenzor, nosič pro léčiva nebo při přípravě kostních implantátů (Auerbach *et al.*, 2003; Purnomo *et al.*, 2018).

Při použití zeolitů v sypké práškové formě může docházet k tvorbě aglomerátů, proto se začalo využívat jejich kombinace s polymerní maticí. Díky zpracování zeolitů ve formě polymerních kompozitů došlo ke zlepšení jejich disperze, zvýšení efektivity procesů, ve kterých jsou aplikovány a v mnoha případech k usnadnění manipulace či jejich případné regenerace (Motsa *et al.*, 2015).

Jak vyplývá ze souhrnu prací zabývajících se použitím jak přírodních tak i syntetických zeolitů v kombinaci s polymerními materiály (Tabulka 1.3), existuje opravdu široké spektrum nejrůznějších aplikací, kde je této problematice



v současnosti věnována pozornost. Specifické vlastnosti zeolitů tak slouží zejména pro výrobu nejrůznějších membrán především pro oblast čištění odpadních vod od znečištění těžkými kovy nebo barviv. Ve výčtu používaných polymerních materiálů má PVP opět své místo. Asi nejzajímavější pro zaměření této práce je studie Alvera *et al.* (2014). Ten se zabýval přípravou kompozitů připravovaných z chitosanu v kombinaci s PVP, plněných zeolitem za účelem využití jako adsorbentu pro čištění vod. Pozitivně hodnotil použití zeolitů, které materiálu dodávají specifické fyzikálně-chemické vlastnosti. Kombinace PVP a zeolitu zlepšila vlastnosti materiálu, především tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti. Mezi jednotlivými komponenty byla zaznamenána tvorba vodíkových můstků a elektrostatické interakce.

Tabulka 1.3 Polymery používané pro přípravu materiálů s obsahem zeolitů a jejich využití

<b><sup>2</sup>materiál</b>	<b>využití</b>	<b>autor</b>
<b>HDPE/zeolit</b>	biomedicína	Purnomo <i>et al.</i> , 2018
<b>PP/zeolit</b>	čištění odpadní vody Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	Motsa <i>et al.</i> , 2015
<b>PSU, PES/zeolit</b>	membrány	Chakraborty <i>et al.</i> , 2016
<b>Sulfonovaný PS/zeolit</b>	palivové články	Rosdi <i>et al.</i> , 2016
<b>LDPE, HDPE, PP, PS, HIPS, SAN, PC, PMMA, PVC</b>	obalové materiály	Kajtár <i>et al.</i> , 2017
<b>CA/zeolit</b>	membrána pro odstranění Pb <sup>2+</sup>	Chinar <i>et al.</i> , 2017
<b>PVDF/zeolit</b>	membrána pro odstranění F <sup>-</sup> z vody	Nunes-Pereira <i>et al.</i> , 2018
<b>PVA/CMC/ZSM-5</b>	membrána pro odstranění methylenové modře	Sabarish, 2018
<b>PDMS/zeolit</b>	záchyt CO <sub>2</sub>	Ramasubramanian <i>et al.</i> , 2015
<b>Chitosan/PVA/zeolit</b>	odstranění barviv a Cr <sup>6+</sup>	Habiba <i>et al.</i> , 2017
<b>PAN/Na-Y</b>	odstranění Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Elwakeel <i>et al.</i> , 2018
<b>Polygama glutamová kyselina/zeolit</b>	nosič bakterií pro odstranění ropného znečištění	Zhao <i>et al.</i> , 2018
<b>PMMA-co-PAAm hydrogel/ zeolit</b>	kontrolované uvolňování agrochemikálií	Tanaka <i>et al.</i> , 2018
<b>Polyether-amidový kopolymer/zeolit</b>	odsolování mořské vody	Nigiz <i>et al.</i> , 2017
<b>PVP/chitosan/zeolit</b>	čištění odpadních vod	Alver <i>et al.</i> , 2014
<b>PVP/zeolit</b>	sorbent	Babu <i>et al.</i> , 2018
<b>PVP/PES/zeolit</b>	membrány	Kharisov <i>et al.</i> , 2016
<b>PVP/hydroxypropyl celulóza/zeolit</b>	membrány	Venkatesulu <i>et al.</i> , 2016

<sup>2</sup>HDPE – vysokohustotní polyethylen, PP – polypropylen, PSU – polysulfon, PES – polyethersulfon, PS – polystyren, LDPE – nízkohustotní polyethylen, HIPS – houževnatý polystyren, SAN – styrenakrylonitril, PC – polykarbonát, PMMA – polymethylmetakrylát, PVC – polyvinylchlorid, CA – acetát celulóza, PVDF – polyvinylidenfluorid, PVA – polyvinylalkohol, CMC – karboxymethylcelulóza, ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-5, syntetický zeolit patřící do skupiny pentasilu, PDMS – polydimethylsiloxan, PAN- polyakrylonitril, NA-Y– zeolit patřící do skupiny faujasitu, PMMA-co-PAAm – kopolymer polymethylmetakrylátu a polyakryloamidu

## 2. SHRNU TÍ LITERÁRNÍ REŠERŠE

Shrneme-li poznatky uvedené v literární rešerši, je nutné zdůraznit, že o osudu PVP v životním prostředí toho stále mnoho nevíme. Není mu ani příliš věnována pozornost, přestože je na základě uvedených studií v přírodních podmínkách patrně rezistentní vůči mikrobiálnímu rozkladu, a tudíž může docházet k jeho hromadění v prostředí. Je proto důležité dále hledat možnosti odstranění PVP z prostředí a případné degradéry tohoto polymeru. Vzhledem k výsledkům získaných při studiích účinku ligninolytických hub na degradaci polymerů, by se pozornost mohla ubírat tímto směrem.

Studie zabývající se přípravou nových materiálů mnohdy opomíjí testování jejich skutečné biologické rozložitelnosti. S možnostmi dnešní doby se díky použití nejrůznějších aditiv či přípravy polymerních směsí, dají vlastnosti materiálu upravovat dle požadavků na výrobky, což se dotýká i možnosti jejich biologické rozložitelnosti. V současné době je pozornost hojně věnována taktéž využívání obnovitelných zdrojů a hledání nového využití pro odpadní materiály. Cílem by tak mělo být nalezení kompromisu mezi ekologickou přijatelností materiálu, ekonomickou stránkou věci a samozřejmě zachováním uživatelských vlastností materiálu.

Jako velmi zajímavá aditiva pro materiály na bázi PVP se na základě literární rešerše jeví zeolity, které mohou mít pozitivní význam pro jejich mechanické vlastnosti. Dále se nabízí možnost využití přítomnosti  $Fe^{3+}$  iontů, které by teoreticky mohly podpořit abiotickou degradaci polymerního systému, a následně tak napomáhat degradaci biologické. A v neposlední řadě lignin a jeho deriváty, ty by mohly být díky své složité struktuře zajímavým kosubstrátem pro mikroorganismy při biodegradaci sledovaného polymeru.

Na základě literární rešerše byly stanoveny cíle disertační práce uvedené v následující kapitole.

### 3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem práce je podpořit biologickou rozložitelnost polymerních systémů obsahujících PVP.

Dílčí cíle práce jsou následující:

- V návaznosti na diplomovou práci (Vaňharová, 2015) je cílem hledání prostředí s mikrobiálním oživením potenciálně schopným rozkladu samotného PVP. Na základě dosavadních výsledků budou pro experimenty zvoleny doposud netestované environmentální vzorky, jako zdroje potenciálních degradérů.
- Příprava systémů na bázi PVP s obsahem zeolitu,
  - návrh postupu přípravy,
  - výběr vhodného změkčovadla,
  - volba aditiva do systémů za účelem podpoření biologického odbourávání použitého polymeru.
- Sledování vlivu přítomnosti použitých složek na biodegradaci připravených systémů a charakterizace jejich vlastností s využitím dostupných metod:
  - stanovení biologického rozkladu ve vodném a půdním prostředí,
  - infračervená spektroskopie (FTIR),
  - skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a optická mikroskopie,
  - navlhavost a rozpustnost,
  - diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC),
  - mechanické vlastnosti.

## 4. METODIKA ŘEŠENÍ

Pro řešení stanovených cílů disertační práce byly zvoleny metody uvedené v následujících podkapitolách členěných dle zaměření jednotlivých cílů práce. První část se zabývala biologickou rozložitelností PVP v různých typech prostředí. Další část práce se věnovala přípravě polymerních systémů na bázi PVP s obsahem zeolitu a dalších plniv. První skupinu plniv představovaly  $\text{Fe}^{3+}$  ionty, přičemž bylo sledováno jejich působení při fotooxidaci a následné biodegradaci připravených polymerních systémů. Druhou skupinu tvořila organická plniva na bázi obnovitelných zdrojů. V navazujících podkapitolách jsou taktéž uvedeny použité materiály, postupy přípravy systémů, charakterizace a popis experimentů zabývajících se sledováním jejich biologické rozložitelnosti.

### 4.1 Sledování biologické rozložitelnosti PVP v různých typech prostředí

Tato kapitola uvádí použité chemikálie, biologické materiály a postupy experimentů, které se zabývaly biodegradací samotného neupraveného polymeru v prostředích představujících dosud nezkoumané druhy mikrobiálního oživení v souvislosti s biodegradací PVP.

#### 4.1.1 Použité chemikálie, biologický materiál a příprava biomédií

Pro experimenty sledující biologickou rozložitelnost polymeru v různých prostředích byly použity dva typy PVP o různých molekulových hmotnostech: PVP K 15 ( $M_w=10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a PVP K 30 ( $M_w=40\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Alchimica, Panreac) o čistotě p.a. Chemikálie na přípravu biomédií byly pořízeny od společnosti Pliva Lachema o čistotě p.a.

Jako zdroj mikrobiálního oživení byly aplikovány: přírodní směsná kultura řas ze zahradního jezírka (Zlín), specifická biocenóza získaná z agroodpadu (chlévká mrva od krav – ZDV Fryšták). Dále bylo pracováno s houbovým myceliem *Pleurotus ostreatus* zaočkovaným na pšeničném zrní od firmy Jánoš s.r.o. (Slovensko).

Pro přípravu respirometrických testů byly použity jako prostředí pro mycelium houby *Pleurotus ostreatus* ovesná sláma od společnosti Profizoo s.r.o. (35 l) či sterilní hobliny ze dřeva CHIPSY Classic (15 l) od společnosti J. Rettenmaier & Söhne GmbH + CO.KG.

## Příprava biomédia-Ř

Biomédium pro kultivaci řas bylo připraveno modifikací postupu uvedeného v publikaci Sung a Kao (2015). Do odměrné baňky o objemu 1 l bylo přidáno 500 ml destilované vody, dále 1,5 g  $\text{NaNO}_3$ , 1,8 ml fosforečnanového pufru ( $\text{pH} = 7,5$ ), 3,3 ml roztoku síranu hořečnatého ( $22,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 1,3 ml chloridu vápenatého ( $27,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCl}_2$ ), 2 ml stopových prvků ( $0,75 \text{ g.l}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ ,  $0,05 \text{ g.l}^{-1} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,18 \text{ g.l}^{-1} \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,05 \text{ g.l}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,1 \text{ g.l}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $3 \text{ g.l}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 2 ml kyseliny citronové o ( $6 \text{ g.l}^{-1}$ ), 1 ml chelatonu 3 ( $1 \text{ g.l}^{-1}$ ) a 1 ml  $\text{NaNO}_3$  ( $20 \text{ g.l}^{-1}$ ). Na závěr bylo pH upraveno pomocí 1 M roztoku HCl na hodnotu 7,1.

## Příprava biomédia-AE

Biomédium pro stanovení biologické rozložitelnosti PVP za aerobních podmínek bylo připravováno dle (Julinová *et al.*, 2012) do 1 l odměrné baňky. Nejprve bylo nadávkováno přibližně 800 ml destilované vody, poté byly pomocí automatických dávkovačů za průběžného míchání přidávány následující roztoky 20 ml fosfátového pufru ( $8,2 \text{ g.l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ ,  $1,75 \text{ g.l}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  a  $44,7 \text{ g.l}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), 5 ml roztoku síranu amonného ( $10 \text{ g.l}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), 1 ml roztoku chloridu vápenatého ( $27,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCl}_2$ ), 1 ml roztoku chloridu železitého ( $0,25 \text{ g.l}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 1 ml roztoku síranu hořečnatého ( $22,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 1 ml roztoku stopových prvků ( $0,75 \text{ g.l}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ ,  $0,05 \text{ g.l}^{-1} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,18 \text{ g.l}^{-1} \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,05 \text{ g.l}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,1 \text{ g.l}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $3 \text{ g.l}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), nakonec byl obsah baňky doplněn destilovanou vodou po rysku.

## Příprava biomédia-AN

Biomédium pro stanovení biologické rozložitelnosti PVP za anaerobních podmínek bylo připraveno dle ČSN EN ISO 11734 následujícím postupem: 1 l odměrná baňka byla naplněna 500 ml destilované vody, poté bylo přidáno po 1 ml těchto roztoků:  $\text{CaCl}_2$  ( $27,5 \text{ g.l}^{-1}$ ),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,25 \text{ g.l}^{-1}$ ),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $22,5 \text{ g.l}^{-1}$ ) a stopové prvky ( $0,75 \text{ g.l}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ ,  $0,05 \text{ g.l}^{-1} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,18 \text{ g.l}^{-1} \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,1 \text{ g.l}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $3 \text{ g.l}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Nakonec bylo přidáno 40 ml fosforečnanového roztoku ( $8,2 \text{ g.l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ ,  $21,75 \text{ g.l}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $44,7 \text{ g.l}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) a 50 ml  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ ) a doplněno destilovanou vodou po rysku.

#### 4.1.1 Použité metody pro sledování biodegradace PVP v různých prostředích

Biodegradace PVP byla sledována v prostředí směsné kultury řas, v prostředí biocenózy získané z agroodpadu za aerobních i anaerobních podmínek a v přítomnosti houbového mycelia *Pleurotus ostreatus*. Dle zvoleného typu degradérů pak byly vybrány vhodné analytické metody pro sledování biologického rozkladu substrátu, který představoval polymer.

##### Stanovení biodegradace PVP v prostředí řas

Pro realizaci těchto experimentů byly zvoleny Zahn-Wellensovy testy dle normy ČSN EN ISO 9888. Provedeny byly v kontinuálně provzdušňovaných děličkách s obsahem biomédia-Ř a testovaného PVP K 15 ( $M_w=10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) v takovém množství, aby koncentrace polymeru v suspenzi byla  $200\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Takto připravené prostředí bylo následně zaočkováno kulturou řas, aby její sušina v suspenzi byla  $500\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Jelikož odstranění xenobiotika v přítomnosti kultury řas je bioenergetickým procesem závislým na přísunu světla, byla dělička s obsahem směsné kultury řas kontinuálně osvětlena.

Vzorky vodné suspenze obsahující sledovaný polymer byly odebírány v průběhu měření ve zvolených časových intervalech, poté byly zfiltrvány přes filtry Munktell Ahlstrom (Grade:1291, Dia:55 mm; 54 g.m<sup>2</sup>, Qty:100). Měřítkem biologického rozkladu bylo stanovení úbytku rozpuštěného organického uhlíku. Pro tuto analýzu byl použit automatický analyzátor organicky vázaného uhlíku TOC 5000A (Shimadzu corp., Japonsko). Sledován byl u těchto testů procentuální úbytek substrátu dle Rce (4.1.1). Experiment probíhal po dobu 28 dní. Pro zjištění zda nedochází během testu k úbytku PVP z důvodu sorpce, byly paralelně provedeny experimenty za abiotických podmínek s přidavkem azidu sodného (koncentrace v reakční suspenzi  $1\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

$$D_{DOC} = \frac{DOC_0 - DOC_n}{DOC_0} \cdot 100 \quad (4.1.1)$$

Kde je:

$D_{DOC}$	procentuální úbytek rozpuštěného organického uhlíku	[%];
$DOC_0$	počáteční koncentrace rozpuštěného organického uhlíku	[ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ];
$DOC_n$	koncentrace rozpuštěného organického uhlíku n-tý den	[ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ].

## Stanovení biodegradace PVP v aerobním prostředí biocenózy přítomné v agroodpadu

Biodegradační testy sledující rozklad PVP K 15 ( $M_w=10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) v prostředí zočkovaném mikroorganismy přítomnými v agroodpadu byly prováděny v biometrických lahvích.

Do plynotěsných biometrických lahví o objemu 500 ml bylo dávkováno 100 ml biomédia-AE zaočkovaného inokulem získaným z agroodpadu, tak aby obsah nerozpuštěných látek ve formě agroodpadu byl  $500\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Navažováno bylo 0,1 g vzorku s přesností na 5 desetinných míst a počáteční pH suspenze bylo upraveno na hodnotu 7,5. Biodegradační experiment byl prováděn 3x vedle sebe. Experiment trval 116 dní za kontinuálního promíchávání při teplotě  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Mineralizace polymeru byla hodnocena na základě stanovení  $\text{CO}_2$  pomocí plynového chromatografu Agilent 7890 (Agilent Technologies, USA) s tepelně vodivostním detektorem (GC/TCD). Vzorky plynné fáze byly odebírány pomocí plynotěsné injekční stříkačky Hamilton o objemu 100  $\mu\text{l}$ . Po odběru vzorku byly biometrické lahve provzdušněny pomocí provzdušňovací aparatury zahrnující promývačku s obsahem 5 M roztoku NaOH, který sloužil pro odstranění  $\text{CO}_2$  ze vzduchu. Podmínky nastavení parametrů analýzy GC/TCD a stanovení jednobodové kalibrace pro  $\text{CO}_2$  jsou podrobněji popsány např. v disertační práci Šeré (2018). Vyhodnocení procentuálního úbytku bylo provedeno dle Rce (4.1.2):

$$\text{Kde je:} \quad D_{g(\text{CO}_2)} = \frac{[w_{(\text{CO}_2)}]_{\text{VZ}} - [w_{(\text{CO}_2)}]_{\text{SL}}}{w_c \cdot T_c} \cdot 100 (\%), \quad (4.1.2)$$

$D_g$	stupeň biologického rozkladu	[%];
$w_{(\text{CO}_2)}$	produkce uhlíku ve formě $\text{CO}_2$ ze vzorku (vz) a slepého je stanovení (sl)	[mg];
$w_c$	hmotnost vzorku	[mg];
$T_c$	obsah uhlíku ve vzorku	[%].

## Stanovení biodegradace PVP v anaerobním prostředí biocenózy přítomné v agroodpadu

Biodegradace v anaerobních podmínkách byla sledována také v biometrických lahvích. Lahve o objemu 250 ml byly vystripovány dusíkem a naplněny 100 ml suspenze, připravené z biomédia-AN a agroodpadu, tak aby obsah nerozpuštěných látek byl  $2,2\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a počáteční pH mělo hodnotu 7,2. Navažováno bylo 0,1 g PVP K 15 s přesností na 5 desetinných míst. Konečný obsah lahví byl znovu vystripován dusíkem (cca 20 min), aby bylo odstraněno co největší



množství přítomného kyslíku. Stanovení bylo prováděno 3x vedle sebe. Experiment probíhal 60 dní. Na začátku a na konci experimentu byl stanoven oxidačně-redukční potenciál (pH elektroda SenTix 41, pH metr InoLab WTW 720, Německo), pro kontrolu dodržení anaerobních podmínek. Během měření byly lahve umístěny v temperované vodní lázni typu GFL 1092 (Lauda, Německo) při teplotě 37 °C s kontinuálním protřepáváním všech suspenzí. Biologický rozklad PVP byl hodnocen na základě produkce CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> stanovené pomocí GC/TCD a stanoveného IC obsaženého v kapalně fázi (analyzátor TOC 5000A, Shimadzu, Japonsko). Podmínky nastavení parametrů analýzy GC/TCD a stanovení jednobodové kalibrace pro CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> jsou podrobně uvedeny v disertační práci Pekařové (2018). Celkový stupeň biologického rozkladu byl vyhodnocen dle Rce (4.1.3).

$$D_{T(CO_2+CH_4)} = \left( \frac{[w_{(CO_2)} + w_{(CH_4)}]_{vz} - [w_{(CO_2)} + w_{(CH_4)}]_{sl}}{w_c \cdot T_c} + \frac{[w_{(IC)vz} - w_{(IC)sl}]}{w_c \cdot T_c} \right) \cdot 100 \quad (4.1.3)$$

Kde je:

$D_T$	stupeň biologického rozkladu dle produkce CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> v plynné fázi a množství CO <sub>2</sub> rozpuštěného v kapalně fázi	[%];
$w_{(CO_2)}$	produkce uhlíku ve formě CO <sub>2</sub> ze vzorku (vz) a slepého stanovení (sl)	[mg];
$w_{(CH_4)}$	produkce uhlíku ve formě methanu ze vzorku (vz) a slepého stanovení (sl)	[mg];
$w_c$	hmotnost vzorku	[mg];
$T_c$	obsah uhlíku ve vzorku	[%];
$m_{(IC)}$	množství CO <sub>2</sub> v kapalně fázi ze vzorku (vz) a slepého stanovení (sl)	[mg].

## Stanovení biologické rozložitelnosti PVP v přítomnosti houby *Pleurotus ostreatus*

Pro studium biologického rozkladu PVP v přítomnosti houby *Pleurotus ostreatus* (hlíva ústříčná) byl využit laboratorní elektrochemický respirometr BI 2000 (Bioscience Inc., USA). Měřicí jednotka sestávala z respiračních lahví o objemu 1 l, zkumavek, do kterých byl aplikován sorbent CO<sub>2</sub> produkovaného během respiračního procesu např. natronové vápno (Sigma Aldrich) a dále elektrolytické cely, které byly naplněny elektrolytem (0,5 M roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Do 1 l lahví bylo nadávkováno 200 ml připravené směsi houbového mycelia zaočkovaného na nosiči (hoblíny, sláma). Tato směs byla připravena vždy z 1 kg houbového mycelia (zaočkovaném na pšeničném zrní od pěstitele) smícháním s 1 kg sterilního nosiče. Takto připravené lahve byly ponechány inkubovat po dobu 3 dnů při 25 °C, aby se mycelium *Pleurotus ostreatus* adaptovalo a mírně rozrostlo. Poté bylo aplikováno do série respiračních lahví pro slepé stanovení k odečtu endogenní respirace 50 ml demineralizované vody. Do druhé série respiračních lahví bylo přidáno 50 ml roztoku PVP K 15 (M<sub>w</sub>=10 000 g.mol<sup>-1</sup>) nebo PVP K 30 (M<sub>w</sub>=40 000 g.mol<sup>-1</sup>) o koncentraci 20 g.l<sup>-1</sup>. Množství PVP v respirační lahvi tak odpovídalo 1 g. Stupeň rozkladu byl hodnocen na základě biologické spotřeby kyslíku (BSK) dle Rce (4.1.4):

$$D_{BSK/CHSK_{Cr}} = \frac{BSK_{vz} - BSK_{sl}}{m_{vz} \cdot CHSK_{Cr}} \cdot 100 \quad (4.1.4)$$

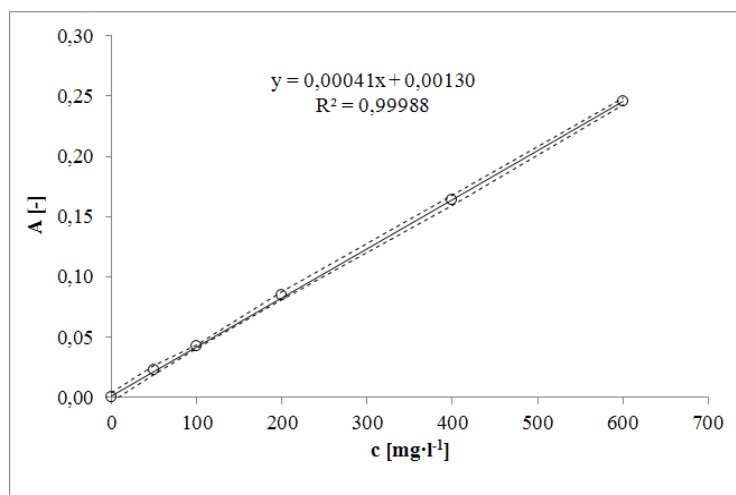
Kde je:

$D_{BSK/CHSK_{Cr}}$	stupeň biologického rozkladu	[%];
$BSK_{vz}$	biologická spotřeba kyslíku naměřená pro vzorek	[mg];
$BSK_{sl}$	biologická spotřeba kyslíku naměřená pro slepý pokus	[mg];
$m_{vz}$	hmotnost zkoušené látky	[g];
$CHSK_{Cr}$	chemická spotřeba kyslíku naměřená pro vzorek	[mg.g <sup>-1</sup> ].

## Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK<sub>Cr</sub>)

Chemická spotřeba kyslíku testovaného vzorku (PVP) byla zjišťována pomocí stanovení CHSK<sub>Cr</sub> – modifikovanou dichromanovou metodou ve zkumavkách (ČSN ISO 15705). Oxidační roztok byl připraven rozpuštěním 5,1080 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ve 350 ml demineralizované vody. Poté bylo přidáno 83,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 16,64 g HgSO<sub>4</sub>. Po rozpuštění HgSO<sub>4</sub> byla odměrná baňka doplněna na objem 500 ml. Katalyzátorový roztok byl připraven rozpuštěním 10 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v 1 l koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pro stanovení byl do zkumavky dávkován vzorek (2 ml), oxidační roztok (1 ml) a na závěr katalyzátorový roztok

(3 ml), po důkladném promíchání a následných 2 hodinách mineralizace při 150 °C byla proměřena absorbance při vlnové délce 600 nm charakteristické pro vznikající  $\text{Cr}^{3+}$ . Absorbance byla proměřena přímo v mineralizační zkumavce, která je současně kyvetou a to pomocí spektrofotometru DR/2010 (Hach Company, USA). Hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  byla vypočtena z rovnice přímky kalibrační křivky, viz *Obrázek 4.1* (Vaňharová, 2015).



*Obrázek 4.1* Kalibrační přímka s intervalem spolehlivosti pro stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  v rozsahu 0–600  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$

#### 4.1.2 Metody použité pro analýzu extraktů z prostředí experimentu sledujícího biologickou rozložitelnost PVP v prostředí houby *Pleurotus ostreatus*

Pro přípravu a analýzu extraktů získaných z houbového mycelia byly použity následující postupy a metody umožňující posouzení strukturálních změn PVP vzniklých v důsledku působení mycelia *Pleurotus ostreatus*.

##### **Příprava extraktů z biodegradačního prostředí po ukončení experimentu**

Po ukončení respiračních experimentů byly obsahy jednotlivých respiračních lahví převedeny do extrakčních plastových lahví o objemu 1 l a bylo přidáno 500 ml demineralizované vody. Lahve s obsahem byly kontinuálně třepávány na rotační třepače RSR 01/6 (Labio, ČR) po dobu 24 hodin. Poté byly jednotlivé suspenze prolity přes síto o velikost ok 0,1 x 0,1 mm pro odstranění hrubších nečistot a zfiltrvány přes skelnou vatu. Tímto postupem byl získán vodný extrakt, který byl podroben dalším úpravám a čištění dle požadavku jednotlivých analýz.

##### **Analýza extraktů pomocí gelové permeační chromatografie (GPC)**

Extrakt ze slepého stanovení a extrakt s obsahem PVP exponovaného působení houbového mycelia *Pleurotus ostreatus* byly před provedením GPC zfiltrvány

přes hydrofilní filtry z acetátcelulózy o velikosti pórů 0,2  $\mu\text{m}$  ReliaPrep Ahlstrom. Následně byla realizována analýza pomocí přístroje GPC/SEC chromatograf Breze 1525 (Waters), použita byla analytická kolona OHPak SB-806 HQ (300 x 8 mm, 13  $\mu\text{m}$ ). Jako mobilní fáze sloužil 0,1M roztok NaCl. Teplota kolony byla 40 °C, objem nástřiku 100  $\mu\text{l}$ . Průtok byl nastaven na 0,8  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Data byla vyhodnocena pomocí softwaru Empower Pro.

### **Analýza extraktů pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)**

Pro studium strukturálních změn PVP byla použita FTIR spektroskopie za pomoci KBr techniky. KBr tablety obsahující zkoumaný extrakt byly připraveny následovně. Na malou Petriho misku bylo naváženo přibližně 0,1  $\pm$  0,01 g KBr o čistotě pro FTIR analýzu (Sigma-Aldrich) a bylo pipetováno 100  $\mu\text{l}$  extraktu. Směs byla homogenizována a vysušena při 50 °C do konstantní hmotnosti. Poté byl vzniklý prášek rozetřen v achátové mističce a na lisu byly připraveny tabletky. Spektra byla měřena pomocí přístroje FTIR-Nicolet iS10 (ThermoFisher Scientific, USA) v rozsahu 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ , při záznamu 32 scanů a rozlišení 4  $\text{cm}^{-1}$ . Vyhodnocení bylo provedeno pomocí softwaru Omnic 8.

### **Analýza extraktů s použitím nukleární magnetické rezonance (NMR)**

Před analýzou bylo nutné extrakty zbavit veškeré vody, a proto byly podrobeny lyofilizaci pomocí přístroje Alpha 1-2-LD Freeze Dryer (Martin Christ, Gefrier-trocknungsanlagen, Německo). Následně bylo do vialky naváženo 5 mg lyofilizátu, který byl rozpuštěn v 0,5 ml deuterované vody. Připravené roztoky pro slepé stanovení, pro PVP K 15 či PVP K 30 jako standardy a pro vzorky PVP K 15 a PVP K 30 vystavené biodegradačnímu experimentu s houbovým myceliem, byly převedeny do kyvet určených pro měření na spektrometru ECZ400R/S3 (JEOL, Japonsko). Následně byla proměřena protonová  $^1\text{H}$  NMR spektra.

### **Testování biodegradace potenciálních metabolitů po působení houbového mycelia na PVP K 15 v prostředí zaočkovaném inokulem aktivovaného kalu**

Toto měření bylo realizováno pomocí laboratorního respirometru Micro-Oxy-max  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  (Columbus instruments, USA). Hodnocitím kritériem biologického rozkladu byla produkce  $\text{CO}_2$  vznikajícího při biologickém rozkladu organických látek. Do první série 100 ml respiračních lahví bylo dávkováno 45 ml extraktu ze slepého pokusu či extraktu, v němž bylo obsaženo pravděpodobně zbytkové množství PVP nebo jeho degradačních produktů, a 5 ml inokula aktivovaného kalu o sušině 5  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . V rámci těchto experimentů byl proveden také screeningový

enzymatický test. K extraktům získaným ze slepého stanovení a z biodegradace PVP myceliem *Pleurotus ostreatus* byl přidán čistý PVP K 15. Do druhé série reakčních lahví tak bylo nadávkováno 40 ml odpovídajícího extraktu, 5 ml inokula aktivovaného kalu o sušině 5 g.l<sup>-1</sup> a 5 ml roztoku PVP o koncentraci 2 g.l<sup>-1</sup>. Experiment trval po dobu 64 dnů. Na začátku a při ukončení experimentu byla sledována i změna sušiny a pH v prostředí.

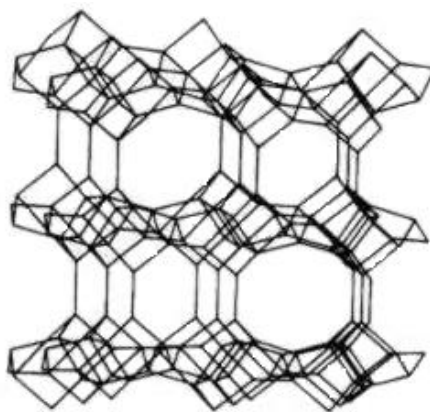
## **4.2 Sledování vlivu přítomnosti Fe<sup>3+</sup> iontů na abiotickou degradaci a následnou biodegradaci polymerních systémů na bázi PVP s obsahem přírodního zeolitu**

V následujících podkapitolách jsou uvedeny použité chemikálie a materiály pro přípravu polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Fe<sup>3+</sup> iontů a přírodního zeolitu (Zp) jako plniva. Dále postup přípravy polymerních systémů metodou odlévání do formy. Postup přípravy byl inspirován prací Kumara *et al.* (2015), který taktéž připravoval polymerní filmy s obsahem PVP a iontů kovů. Následně byly polymerní systémy s obsahem Fe<sup>3+</sup> vystaveny fotooxidaci. A nakonec je popsána metodika experimentu pro testování biodegradace zhotovených systémů před a po procesu fotooxidace simulujícím účinek slunečního záření. Biodegradační testy byly realizovány ve vodném prostředí zaočkovaném inokulem aktivovaného kalu.

### **4.2.1 Použité chemikálie a materiály pro přípravu polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Fe<sup>3+</sup> a Zp**

Pro přípravu polymerních systémů byly použity následující materiály o čistotě p.a.: PVP K 15 M<sub>w</sub>=10 000 g.mol<sup>-1</sup> (Alchimica) jako matrice a změkčovadlo glycerol (Penta).

Jelikož se jednalo v podstatě o vedlejší experiment, byl pro zhotovení těchto polymerních systémů jako plnivo použit dostupnější zeolit přírodního původu. Jednalo se o hydratovaný alumosilikát alkalických kovů a kovů alkalických zemin s označím Microlite od společnosti Zeopol, který má strukturu clinoptilolitu (*Obrazek 4.2*). Ve své struktuře obsahuje 65,0 – 71,3 % SiO<sub>2</sub>, 0,6 – 1,2 % MgO, 11,5 – 13,1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2 – 1,3 % Na<sub>2</sub>O, 2,7 – 5,2 % CaO, 0,1 – 0,3 % TiO<sub>2</sub>, 2,2 – 3,4 % K<sub>2</sub>O, 0,7 – 1,9 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,8 – 5,4 Si/Al.



Obrázek 4.2 Struktura clinoptilolitu (Jermakka, 2015)

#### 4.2.2 Příprava polymerních systémů na bázi PVP s obsahem $\text{Fe}^{3+}$ a Zp

Připraven byl 10% roztok PVP. Po důkladném rozpuštění 5,04 g PVP v 36 ml demineralizované vody bylo přidáno k tomuto roztoku 600  $\mu\text{l}$  glycerolu jako změkčovadla, tento roztok byl promícháván při 300 rpm po dobu 30 minut. V paralelní kádince byla připravována suspenze s obsahem plniva, 0,126 g Zp suspendovaných v 5 ml demineralizované vody bylo spolu s 0/0,0252/0,0504/0,252 g  $\text{Fe}^{3+}$  ve formě  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  promícháváno po dobu 30 minut. Poté byl obsah obou kádinek převeden do jedné a po dobu další hodiny promícháván. Výsledná směs byla vylita do silikonové formy o rozměrech 12 x 7 cm. Obsah formy byl sušen volně na vzduchu při laboratorní teplotě. Hotový produkt byl podroben dalším analýzám.

#### 4.2.3 Sledování fotooxidace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem $\text{Fe}^{3+}$ a Zp

Působení světelného záření na polymerní systémy bylo sledováno v souladu s ISO 4892-2:2013. K provedení experimentu byla použita Q-sun xenonová testovací komora simulující expozici slunečnímu záření v celém jeho spektru vlnových délek (Q-Lab, USA). Teplota v komoře byla nastavena na  $65 \pm 3$  °C, relativní vlhkost nebyla sledována. Materiály byly vystaveny ozařování po teoretickou dobu urychleného stárnutí 105 dnů. Před analýzou byly vzorky uchovávány při laboratorní teplotě v exsikátoru se silikagelem.

Připravené filmy byly charakterizovány pomocí FTIR spektroskopie před a po jejich vystavení fotooxidaci. K měření spekter filmů byl použit model FTIR spektrometr Nicolet iS 10 (Thermo Scientific; USA) s ATR nástavcem s diamantovým krystalem. FTIR spektra byla měřena v rozsahu  $4000 - 500$   $\text{cm}^{-1}$ , při záznamu 32 scanů a rozlišení  $4$   $\text{cm}^{-1}$ . Vyhodnocení bylo provedeno v programu Omnic 8.

#### 4.2.4 Testování biologické rozložitelnosti systémů na bázi PVP s obsahem Fe<sup>3+</sup> iontů a Zp ve vodném prostředí za aerobních podmínek před a po vystavení fotooxidaci

Měření biologického rozkladu vzorků ve vodném prostředí probíhalo v uzavřeném respirometru Micro-Oxymax O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (Columbus Instruments, USA), v souladu s normou ČSN EN ISO 9408. Hodnotícím kritériem biologického rozkladu byla produkce CO<sub>2</sub> vznikajícího při biologickém rozkladu organických látek. Do 100 ml respiračních lahví byla umístěna navážka vzorku 0,010 g s přesností na 5 desetinných míst, tak aby koncentrace testovaného vzorku v reakční suspenzi byla 200 mg.l<sup>-1</sup>, poté bylo do lahve pipetováno 45 ml biomédia-AE a 5 ml inokula aktivovaného kalu (ČOV Malenovice) o sušině 5 g.l<sup>-1</sup>. Aktuální koncentrace aktivovaného kalu v respiračních lahvích byla 500 mg.l<sup>-1</sup>. Takto připravené lahve byly umístěny na patřičné pozice respirometru, utěsněny a zašroubovány. Měření probíhalo 28 dní. Při zahájení a ukončení experimentů byla sledována změna pH, sušiny a koncentrace rozpuštěného organicky vázaného uhlíku (DOC). Stupeň rozkladu byl vyhodnocen dle Rce (4.2.1):

$$D_{CO_2} = \frac{m_{C-CO_2}}{m_{C-vz}} \cdot 100 \quad (4.2.1)$$

Kde je:

$D_{CO_2}$	procento biologického rozkladu	[%];
$m_{C-CO_2}$	množství uhlíku vyprodukovaného při rozkladu substrátu vypočteného z produkce CO <sub>2</sub>	[mg];
$m_{C-vz}$	teoretické množství vyprodukovaného uhlíku při teoretickém celkovém rozkladu substrátu	[mg].

### 4.3 Příprava a metody pro charakterizaci a sledování biodegradace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem syntetického zeolitu a organických plniv

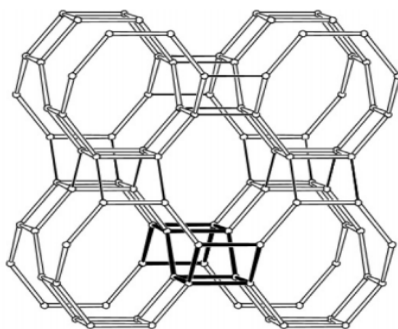
V následujících podkapitolách jsou uvedeny použité chemikálie a materiály pro přípravu polymerních systémů na bázi PVP s obsahem syntetického zeolitu (Zs) a postupy jejich přípravy. Popisují mimo jiné i techniky použité pro jejich charakterizaci a především metody sledování biodegradace zhotovených polymerních systémů.

#### 4.3.1 Použité chemikálie a materiály pro přípravu polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv

Pro přípravu matrice polymerních systémů byly použity následující materiály o čistotě p.a.: PVP K 15  $M_w=10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Alchimica), změkčovadlo glycerol (Penta) a arabská guma (Lachema).

#### Plniva

Syntetický zeolit byl připraven v laboratoři v rámci diplomové práce Ing. Kattauera (2015) z odpadního kaolinu od společnosti Sklopísek Střeleč, a.s., který vzniká během těžby slévárenských písků. Složení odpadního kaolinu bylo následující: 70,0 – 78,8 %  $\text{SiO}_2$ , 17,9 – 22,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,32 – 0,53 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,25 – 0,30 %  $\text{TiO}_2$ , 0,34 – 0,43 %  $\text{K}_2\text{O}$ . Zeolit byl kalcinován při 750 °C po dobu 6 hodin. Molární poměr reakční směsi byl upraven sodným vodním sklem o složení 31,00 %  $\text{SiO}_2$ , 10,83 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 58,17 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Konečné hydrotermální ošetření reakční směsi bylo provedeno v uzavřeném reakčním systému při 130 °C. XRD analýza připraveného vzorku potvrdila přítomnost zeolitu P1, jehož přibližná struktura je znázorněna na *Obrázku 4.3*. Před použitím jako plniva byl zeolit namlet na kulovém mlýnu typu Mixer Mill Retsch MM 301 tak, aby velikost jeho částic byla menší než 50  $\mu\text{m}$ .



Obrázek 4.3 Struktura syntetického zeolitu Na-P1 (Woszuk et al., 2017)



Zemědělský odpad živočišného původu (dále odpadní biomasa) byl použit pro přípravu polymerních systémů ve formě sušené (DC) a pyrolyzované (BCh). Pořízení byl od ZDV Fryšták, jeho pyrolyzovaná forma byla připravena v pyrolyzní jednotce v Ostravě. Před použitím jako plniva byl v případě sušené formy přesit přes síto o velikosti ok 0,1 x 0,1 mm a v případě pyrolyzované formy namlet na kulovém mlýnu typu Mixer Mill Retsch MM 301, velikost jeho částic byla menší než 50  $\mu\text{m}$ .

Lignin Borrement CA 120 (L) poskytla Slovenská akademie věd. Jedná se o fermentovaný vápenatý lignosulfonát vyrobený ze sulfitového výluhu smrkového dřeva. Tento materiál je z 99,7 % ve vodě rozpustný, biologicky odbouratelný, obsahuje 5 % vápníku a 6 % redukujících cukrů.

### **Charakteristika použitých plniv**

Pro všechna používaná plniva byla provedena série testů, za účelem jejich základní charakterizace. Tyto testy zahrnovaly elementární analýzu, stanovení pH jejich vodné suspenze, ztrátu žiháním, kvalitativní X-ray fluorescenční analýzu. Pro charakterizaci povrchu a tvaru částic jednotlivých plniv byla využita skenovací elektronová mikroskopie.

### ***Elementární analýza použitých plniv***

Elementární analýza CHNS byla provedena na Flash EA 1112 analyzátoru (ThermoFisher Scientific Inc.). Pro měření bylo na mikroanalytických vahách Mettler MX-5 (Toledo International Inc., USA) odváženo přibližně 2 až 3 mg vzorku.

### ***Stanovení hodnoty $\text{pH}_w$ vodné suspenze plniv***

Stanovení  $\text{pH}_w$  vodné suspenze jednotlivých plniv bylo provedeno následovně. Do demineralizované vody bylo naváženo množství plniva tak, aby jeho hmotnostní koncentrace byla 4 %. Takto připravená suspenze byla míchána při 100 rpm po dobu 24 hodin, poté bylo pomocí pH metru (pH/mV/ION metr 735, Ion Lab WTW, Německo) proměřeno pH jednotlivých suspenzí (Uzoma *et al.*, 2017).

### ***Rentgenofluorescenční analýza plniv***

Kvalitativní rentgenofluorescenční analýza (XRF) byla provedena pomocí přístroje ElvaX SER-01 (Elvatech Ltd., Ukrajina) se stříbrnou rentgenovou lampou. Během stanovení byl použit katodový proud  $I = 64 \mu\text{A}$  a anodové napětí

10 kV, expozice vzorku trvala 100 s. Vzorky plniv ve formě prášku bylo nutné umístit do PE vzorkovnic jejichž dno tvořila speciální PP fólie. (Prolene film, CAT. NO: 416, Chemplex INDUSTRIES, INC.; Palm City, USA, tloušťka folie 4 μm) (Vinter, 2018).

### **Ztráta žiháním plniv**

Vysušené vzorky plniv při 105 °C po dobu 2 hodin byly následně vyžihány v porcelánových kelímcích při teplotě 550 °C do konstantní hmotnosti po dobu dalších 2 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu v exsikátoru byly vzorky zváženy. Ztráta žiháním byla vypočtena dle Rce (4.3.1):

$$\text{Kde je:} \quad \text{LOI}\% = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \cdot 100 \quad (4.3.1)$$

<i>LOI%</i>	<i>ztráty žiháním</i>	<i>[%];</i>
<i>W<sub>1</sub></i>	<i>hmotnost porcelánového kelímku</i>	<i>[mg];</i>
<i>W<sub>2</sub></i>	<i>hmotnost kelímku s vysušeným vzorkem</i>	<i>[mg];</i>
<i>W<sub>3</sub></i>	<i>hmotnost kelímku s vyžihaným vzorkem</i>	<i>[mg].</i>

### **Navlhavost plniv**

Navlhavost plniv byla hodnocena gravimetricky (Vaňharová, 2015), tedy sledováním změny hmotnosti v důsledku nasorbované vlhkosti. Na malé Petriho misky bylo naváženo cca 50 mg vzorku plniva. Experiment byl proveden v uzavřeném exsikátoru, v němž byla nastavena relativní vlhkost 54 % pomocí nasyceného roztoku soli dusičnanu vápenatého. Stanovení probíhalo do ustálení rovnováhy. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí vztahu (4.3.2):

$$\text{navlhavost}\% = \frac{w_0 - w_n}{w_n} \cdot 100 \quad (4.3.2)$$

<i>Kde je:</i>		
<i>w<sub>0</sub></i>	<i>hmotnost vysušeného plniva na počátku experimentu</i>	<i>[%];</i>
<i>w<sub>n</sub></i>	<i>hmotnost plniva ve zvoleném časovém intervalu</i>	<i>[mg].</i>

### **Skenovací elektronová mikroskopie plniv**

Snímky plniv byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) typu Phenom pro X (Thermo Scientific; USA) s pro Suite softwarem. Před měřením byly vzorky umístěny na kovové terčíky s uhlíkovou páskou a ofouknuty stlačeným vzduchem pro odstranění nepřilnutých částic, aby nedošlo

k zanesení detektoru přístroje. Nastavené akcelerační napětí při pořizování snímků bylo 10 kV.

#### **4.3.2 Biologický materiál pro biodegradační experimenty polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv**

Aerobní aktivovaný kal pořízený z městské ČOV Malenovice byl zbaven hrubých nečistot přelitím přes síto a následně před použitím intenzivně provzdušňován po dobu 24 hodin v děličce. Pro úpravu sušiny kalu na požadovanou hodnotu bylo jeho adekvátní množství odstředěno při 3 000 rpm po dobu 10 min. Po slití supernatantu byla usazená biomasa suspendována v odpovídajícím objemu biomédia-AE.

Pro přípravu půdního prostředí byla odebrána zemědělská půda jílového typu v oblasti Rackové (okres Zlín, ČR). Byl stanoven přibližný obsah organické hmoty v půdě žiháním při 550 °C. Anorganický podíl půdy byl  $93,53 \pm 0,15 \%$ , organický pak zbývajících  $6,47 \pm 0,75 \%$ . Elementární analýzou bylo zjištěno následující zastoupení prvků: C –  $2,70 \pm 0,02 \%$ , H –  $0,41 \pm 0,02 \%$  a N –  $0,26 \pm 0,02 \%$ . Změřeno bylo i  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  půdního výluhu, které mělo hodnotu 6,5. Před použitím byla půda zvlhčena pomocí biomédia-AE v poměru 100 ml na 1 kg půdy, vlhkost půdy byla cca 50 %. Takto připravená půda byla aklimatizována za laboratorní teploty v uzavřené nádobě po dobu 5 dnů, aby došlo k pomnožení přítomné mikroflóry.

#### **4.3.3 Příprava polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv**

Na základě literární rešerše byly polymerní systémy připravovány metodou odlévání roztoku do formy (Kumar *et al.*, 2015). Jako změkčovadlo se nejvíce osvědčil glycerol (GLY) případně jeho kombinace s arabskou gumou (AG) (Mohamed *et al.*, 2017). Postup přípravy i použitý typ změkčovadla a jeho množství bylo voleno experimentálně a bylo nutné je přizpůsobovat obsahu použitých složek. Výčet všech připravených vzorků je uveden v Tabulce 4.1.

#### **Příprava polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs**

Nejprve byl připraven roztok PVP následujícím způsobem. Do větší kádinky bylo naváženo 56,7 g PVP, které bylo následně rozpuštěno ve 180 ml demineralizované vody na vodní lázni při zahřívání na 80 °C po dobu cca 20 minut. Mezitím byla do druhé kádinky připravena vodná suspenze Zs. Naváženo bylo potřebné množství 0/1,4/2,8/5,7 g Zs dle aktuálního připravovaného

zastoupení 0/2,5/5/10 hm. % plniva, k této navážce bylo přidáno 20 ml demineralizované vody. Suspenze byla míchána při 300 rpm po dobu 30 minut. Mezitím bylo do roztoku PVP přidáno 6,75 ml GLY jako změkčovač. Na závěr se obsah obou kádinek sloučil a byl míchán po dobu 60 minut. Míchání bylo realizováno na magnetickém míchadle při 300 rpm za kontinuálního zahřívání na 80 °C. Výsledná směs byla vylita do silikonové formy 17 x 17 cm. Obsah formy byl sušen volně na vzduchu při laboratorní teplotě.

### **Příprava polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy**

Připraven byl roztok PVP navážením 5,04 g PVP, které bylo rozpuštěno ve 36 ml demineralizované vody. Po rozpuštění bylo přidáno k tomuto roztoku 680 µl GLY jako změkčovač. V paralelní kádince byla připravována suspenze s obsahem plniva. Nejprve ale bylo v 5 ml demineralizované vody rozpuštěno 0,05 g arabské gumy (AG), po důkladném rozpuštění bylo přidáno 0,126 g Zs a suspenze byla ponechána 15 minut promíchat při otáčkách 300 rpm a nakonec bylo přidáno 0/0,0252/0,0504/0,252 g DC nebo BCh dle aktuálního připravovaného zastoupení 0/0,5/1/5 hm. % plniva a nechalo se 15 minut promíchat při otáčkách 300 rpm. Poté byl obsah obou kádinek převeden do jedné a po dobu další hodiny promícháván na magnetickém míchadle. Výsledná směs byla vylita do silikonové formy o rozměrech 12 x 7 cm. Obsah formy byl sušen volně na vzduchu při laboratorní teplotě.

### **Příprava polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L**

Nejprve byl připraven roztok PVP následujícím způsobem. Do větší kádinky bylo naváženo 56,7 g PVP a poté bylo přidáno 180 ml demineralizované vody. Připravená směs byla zahřívána na vodní lázni při teplotě 80 °C po dobu cca 20 minut (doba potřebná pro rozpuštění PVP). Mezitím byl připraven do druhé kádinky roztok z 0/2,8/5,7/8,5 g L dle aktuálního připravovaného zastoupení 0/5/10/15 hm. % a 20 ml demineralizované vody. Po rozpuštění L bylo do roztoku přidáno 1,41 g Zs. Suspenze byla ještě po dobu 30 minut intenzivně míchána. Mezitím bylo do roztoku PVP přidáno 6,75 ml GLY jako změkčovač a směs byla po dobu dalších 30 minut promíchávána. Nakonec byla do roztoku PVP přimíchána zeolitová suspenze s L. A společně bylo vše promícháváno po dobu 60 minut. Míchání bylo nastaveno na 300 rpm za kontinuálního zahřívání na 80 °C. Výsledná směs byla vylita do silikonové formy 17 x 17 cm. Obsah formy byl sušen volně na vzduchu při laboratorní teplotě.

Tabulka 4.1 Procentuální obsah aditiv v jednotlivých polymerních systémech (vztaženo na navážku PVP)

vzorek	plastifikátor		Zs	organické plnivo	tloušťka
	GLY	AG			
PVP	-	-	-	-	201 ± 06 μm
PVP/GLY	15	-	-	-	1,51 ± 0,09 mm
PVP/GLY/AG	17	1	-	-	206 ± 14 μm
<b>DC</b>					
PVP/GLY/AG + 2,5 % Zs	17	1	2,5	-	257 ± 07 μm
PVP/ GLY + 2,5 % Zs	15	-	2,5	-	1,46 ± 0,23 mm
PVP/ GLY + 5 % Zs	15	-	5	-	1,69 ± 0,17 mm
PVP/GLY + 10 % Zs	15	-	10	-	1,55 ± 0,15 mm
<b>DC</b>					
PVP/GLY/AG/Zs + 0,5 % DC	17	1	2,5	0,5	222 ± 14 μm
PVP/ GLY/AG/Zs + 1 % DC	17	1	2,5	1,0	228 ± 28 μm
PVP/ GLY/AG/Zs+ 5 % DC	17	1	2,5	5,0	324 ± 03 μm
<b>BCh</b>					
PVP/ GLY/AG/Zs + 0,5 % BCh	17	1	2,5	0,5	214 ± 16 μm
PVP/GLY/AG/Zs + 1 % BCh	17	1	2,5	1,0	204 ± 12 μm
PVP/ GLY/AG/Zs + 5 % BCh	17	1	2,5	5,0	209 ± 10 μm
<b>L</b>					
PVP/GLY/Zs + 5 % L	15	-	2,5	5	1,52 ± 0,07 mm
PVP/GLY/Zs + 10 % L	15	-	2,5	10	1,54 ± 0,12 mm
PVP/GLY/Zs + 15 % L	15	-	2,5	15	1,61 ± 0,21 mm

#### **4.3.4 Charakterizace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv**

Připravené materiály byly dle možností podrobeny testům popsáním v následujících odstavcích, za účelem sledování působení použitých plniv na jejich fyzikální a chemické vlastnosti.

#### **Optická mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy**

Pro posouzení distribuce plniva v polymerních systémech pomocí optického mikroskopu byly připravené vzorky zafixovány na Petriho misky o průměru 3,4 cm (TPP Techno Plastic Products AG). K vlastnímu pozorování pak byl použit optický mikroskop Nikon Eclipse 50i (Nikon, Japonsko). Distribuce plniva byla sledována v procházejícím světle. K analýze povrchu lomu bylo využito polarizovaného odraženého světla. Měřitko a analýza pokrytí byla vyhodnocena pomocí softwaru ImageJ, verze 1.5 (W. Rasband, National Institutes of Health, USA). Celkové pokrytí povrchu plnivem bylo vyhodnoceno pomocí nástroje Threshold a procentuální pokrytí pomocí analýzy funkce částic pro zobrazenou oblast.

#### **Optická mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L**

Polymerní systémy s obsahem L byly podrobeny optické mikroskopii ve formě filmů zafixovaných na skleněných Petriho miskách o průměru 9 cm. Měření bylo provedeno pomocí fluorescenčního mikroskopu Olympus BX53 s filtrem 8 (společnost Olympus, Japonsko). Pokrytí povrchu plnivem bylo pozorováno v procházejícím světle. Měřitko bylo vytvořeno pomocí softwaru cellSens Standard (Olympus, Japonsko).

#### **Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv**

Připravené polymerní systémy byly charakterizovány pomocí FTIR spektroskopie. K měření FTIR spekter byl použit spektrometr Nicolet iS 10 (Thermo Scientific; USA) s ATR nástavcem a diamantovým krystalem. Měření FTIR spekter probíhalo v rozsahu  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$  při záznamu 32 scanů a rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Vyhodnocení bylo provedeno v programu Omnic 8.

## Rozpustnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv

Pro měření rozpustnosti byly připraveny kádinky s odpovídajícím množstvím demineralizované vody, do nichž byly umístěny předem vysušené vzorky polymerních systémů, zvážené s přesností na  $\pm 0,001$  g. Poté byly ve zvolených intervalech provedeny odběry vodné fáze. U odebraných vzorků byl stanoven rozpuštěný podíl jako obsah organických látek pomocí stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) v čase (viz kapitola 4.1.1). Měření probíhalo při laboratorní teplotě do ustálení rovnováhy za kontinuálního promíchávání při 300 rpm v průběhu celého experimentu. Účinnost rozpouštění polymerních systémů byla vyhodnocena dle Rce (4.3.3).

$$\text{rozpustnost\%} = \frac{\text{CHSK}_{Cr0} - \text{CHSK}_{Crn}}{\text{CHSK}_{Cr0}} \cdot 100 \quad (4.3.3)$$

Kde je:

$\text{CHSK}_{Cr0}$  CHSK filmu na začátku experimentu [%];  
 $\text{CHSK}_{Crn}$  CHSK v odpovídajícím intervalu odběru. [mg].

Rychlost rozpouštění byla rovněž popsána pomocí rovnice kinetiky prvního řádu (4.3.4) (Costa *et al.*, 2001) pomocí programu Statistika 6.1 CZ.

$$\text{rozpustnost} = R_{\infty} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (4.3.4)$$

Kde je:

$R_{\infty}$  regresní koeficient reprezentující maximální rozpustné množství [%];  
 $k$  rychlostní konstanta rozpustnosti [ $\text{min}^{-1}$ ];  
 $t$  čas [min].

## Navlhavost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv

Navlhavost polymerních systémů byla hodnocena gravimetricky, tedy sledováním hmotnostního nárůstu vzniklého v důsledku přijaté vlhkosti. Experiment byl proveden v uzavřeném exsikátoru, v němž byla nastavena relativní vlhkost 54 % pomocí nasyceného roztoku soli dusičnanu vápenatého. Předem vysušené vzorky polymerních systémů pro stanovení měly rozměry cca 10 x 10 x 0,2 mm (10 x 10 x 1,5 mm). Stanovení probíhalo do ustálení rovnováhy. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí vztahu (4.3.2).

## **Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a dalších plniv**

Charakteristické teploty polymerních systémů ( $T_g$ ,  $T_m$ ) byly sledovány s využitím techniky DSC pomocí přístroje Mettler Toledo DSC 1 (Indie). Vzorky byly umístěny do hliníkových pánviček (cca 5 mg) a snímány rychlostí ohřevu  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Rozmezí ohřevu bylo od laboratorní teploty  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_0$ ) do  $210\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_1$ ). Teploty tání byly odečteny z prvního pořízeného skenu, který tvořil ohřev z  $T_0$  na  $T_1$ . Oblast teploty skelného přechodu byla stanovena z druhého cyklu. K vyhodnocení DSC křivek byl použit STARe Evaluation Software.

## **Analýza profilu textury (TPA) polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L**

Analýza profilu textury s vyhodnocením tvrdosti a lepivosti vzorků byla provedena pomocí texturního analyzátoru TA.XT Plus (Stable Micro Systems Ltd., Velká Británie). Vzorek byl umístěn na základnu analyzátoru a byla měřena jeho odezva na deformaci, která byla vyvolána 5 mm dlouhou sférickou sondou P/5S, která se pohybovala směrem k vzorku konstantní rychlostí  $1,5\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Tvrdost byla stanovena jako maximální hodnota síly potřebné k průniku materiálem. Poté se sonda vrátila do své původní polohy. Lepivost byla vyhodnocena jako maximální síla potřebná k odlepení sondy od materiálu. Každý vzorek byl proměřen 15x a výsledné hodnoty jsou vyjádřeny jako aritmetický průměr získaných parametrů spolu s vypočtenou směrodatnou odchylkou.

## **Tahové zkoušky polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy**

Tahové zkoušky byly prováděny v souladu s ČSN EN ISO 527-2 za využití univerzálního trhacího stroje Instron 3345 (Instron, USA). Připravena byla zkušební tělíska tvaru oboustranné lopatky o rozměru  $15 \times 5 \times 0,2\text{ mm}$ . Před zahájením měření byly vzorky kondicionovány v podmínkách s relativní vlhkostí 45 % při teplotě  $25^\circ\text{C}$ . Tahové zkoušky byly prováděny rovněž při  $25^\circ\text{C}$ . Měření bylo prováděno 5x vedle sebe. Z naměřených hodnot bylo pomocí softwaru Bluehill 3 vyhodnoceno prodloužení při přetržení a Youngův modul.



#### 4.3.5 Testování biologické rozložitelnosti systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv

Biologická rozložitelnost připravených systémů byla sledována ve vodném aerobním prostředí zaočkovaném inokulem z aktivovaného kalu (kapitola 4.3.2) a v zemědělské půdě. Pro hodnocení stupně biologického rozkladu bylo využito měření na laboratorních respirometrech Micro-Oxymax O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (Columbus Instruments, USA) a OxiTop®Control (WTW, Německo). Postupy provedení jsou podrobněji rozepsány v následujících podkapitolách.

##### **Stanovení biodegradace polymerních systémů ve vodném prostředí zaočkovaném inokulem z aktivovaného kalu za aerobních podmínek pomocí respirometru Micro-Oxymax**

Měření biologického rozkladu vzorků ve vodném prostředí probíhalo v souladu s normou ČSN EN ISO 9408 v uzavřeném respirometru Micro-Oxymax O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (Columbus Instruments, USA). Hodnotícím kritériem biologického rozkladu byla produkce CO<sub>2</sub> vznikajícího při biologickém rozkladu organických látek. Do 100 ml respiračních lahví byla umístěna navážka vzorku 0,010 g s přesností na 5 desetinných míst tak, aby koncentrace testovaného polymerního systému v reakční suspenzi byla 200 mg.l<sup>-1</sup>, poté bylo do respirační lahve pipetováno 45 ml biomédia-AE a 5 ml inokula aktivovaného kalu o sušině 5 g.l<sup>-1</sup>. Aktuální koncentrace aktivovaného kalu v reakční suspenzi byla 500 mg.l<sup>-1</sup>. Takto připravené respirační lahve byly umístěny na patřičné pozice respirometru, utěsněny a zašroubovány. Stanovení bylo prováděno třikrát vedle sebe včetně slepého stanovení a kontroly (standardu). Měření probíhalo na základě výše zmíněné normy po dobu 28 dní. Při zahájení a ukončení experimentu byla sledována změna sušiny, pH a DOC v prostředí. Stupeň rozkladu byl vyhodnocen na základě produkce CO<sub>2</sub> dle Rce (4.2.1).

##### **Stanovení biodegradace polymerních systémů ve vodném prostředí zaočkovaném inokulem z aktivovaného kalu za aerobních podmínek pomocí přístroje OxiTop®Control**

Měření biodegradace vzorků ve vodném prostředí bylo u vzorků s obsahem lignosulfonátu vápenatého a syntetickým zeolitem z kapacitních důvodů prováděno s použitím manometrického respiračního přístroje OxiTop®Control (WTW, Německo). Hodnotícím kritériem biologického rozkladu byla biologická spotřeba kyslíku při biodegradaci organických látek. Do respiračních lahví o objemu 250 ml byla umístěna navážka vzorku 0,010 g s přesností na 5 desetinných míst, tak aby koncentrace v reakční suspenzi byla 200 mg.l<sup>-1</sup>,

poté bylo do respirační lahve pipetováno 45 ml biomédia-AE a 5 ml inokula aktivovaného kalu o sušině 5 g.l<sup>-1</sup>. Aktuální koncentrace aktivovaného kalu v respiračních lahvích byla 500 mg.l<sup>-1</sup>. Stanovení bylo prováděno třikrát vedle sebe včetně slepého stanovení a kontroly (standardu). Respirační lahve byly uloženy v termostatu WTW TS 606-G/4-I (WTW, Německo) při teplotě 25 °C. Měřicí hlavice OxiTop OC 110 zaznamenává změnu tlaku, ke které dochází v důsledku přestupu kyslíku z plynné do kapalné fáze (respirující) přičemž produkovaný CO<sub>2</sub> je odstraněn pomocí adsorbentu (nátronové vápno s indikátorem). Zaznamenaná změna tlaku je pak pomocí příslušného softwaru přepočítána na hodnoty biologické spotřeby kyslíku (BSK). Měření probíhalo kontinuálně po celou dobu trvání experimentu, která byla 28 dnů. Při zahájení a ukončení experimentu byla sledována změna sušiny, pH<sub>KCl</sub> a DOC v prostředí. Stupeň biologického rozkladu byl hodnocen na základě poměru BSK/CHSK<sub>Cr</sub> podle Rce (4.1.4).

### **Stanovení biologické rozložitelnosti polymerních systémů v půdním prostředí pomocí přístroje OxiTop®Control**

Biodegradace materiálů v půdním prostředí byla studována s použitím manometrického respiračního přístroje OxiTop®Control. Hodnotícím kritériem biologického rozkladu byla biologická spotřeba kyslíku při biodegradaci organických látek. Do respiračních lahví o objemu 250 ml bylo naváženo 50 ± 0,1 g aklimatizované zemědělské půdy a s přesností na 5 desetinných míst naváženo přibližně 0,080 g testovaného vzorku. Stanovení bylo prováděno třikrát vedle sebe včetně slepého stanovení a kontroly (standardu). Analýza plynné fáze je založena na principu měření rozdílů tlaku. Pokud se kyslík spotřebovává, vyvíjí se podtlak, přičemž vyprodukovaný CO<sub>2</sub> je odstraňován pomocí nátronového vápna s indikátorem. Respirační lahve byly uloženy v termostatu WTW TS 606-G/4-i (WTW, Německo) při teplotě 25 °C. Měřicí hlavice OxiTop OC 110 měří a ukládá hodnoty biologické spotřeby kyslíku (BSK) po celou dobu trvání experimentu, která byla nejméně 30 dnů. Při zahájení a ukončení experimentu byla sledována změna sušiny a pH<sub>KCl</sub> v prostředí. Stupeň biologického rozkladu byl hodnocen na základě poměru BSK/CHSK<sub>Cr</sub> podle Rce (4.1.4)

Dále bylo hodnoceno jak biodegradace probíhala ve srovnání s pravidlem aditivity. Což znamená, že konečný stupeň biodegradace v daném čase byl vyjádřen jednoduchým součtem biodegradací jednotlivých složek. (Julinová *et al.*, 2010). Za účelem tohoto vyhodnocení byla použita Rce (4.3.7)

$$\text{Kde je:} \quad \text{Aditivita} = w_1 \times D_1 + w_2 \times D_2 + \dots + w_n \times D_n \quad (4.3.7)$$

$D_1 - D_n$       *hodnota biodegradace naměřené pro čisté složky*      [%];  
 $w_1 - w_n$       *hmotnostní zlomek jednotlivých složek v příslušném materiálu*      [%].

#### 4.3.6 Sledování vlivu polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv na růst semínek *Sinapis alba* (screeningový test)

Pro sledování účinku připravených polymerních systémů na růst semínek byly připraveny jako zkušební tělíska tzv. „secí kapsle“. Ty byly zhotoveny dle postupů přípravy jednotlivých typů polymerních systémů (viz kapitola 4.3.2) s plněním 5 hm. % (vztaženo na navážku PVP). Do takto připravených systémů byla aplikována semínka *Sinapis alba*. Rozměr „secích kapslí“ byl 1 x 1 cm. Ty byly umístěny cca 0,5 cm pod povrch po 1 ks do 40 ml pěstebních nádob s cca 30,5 ± 1,4 g zemědělské půdy smíchané s perlitem v poměru 3:1. Podmínky pro klíčení a růst rostliny byly 25 °C při kontinuálním osvětlení, zalévány byly dle potřeby. V pravidelných intervalech byla měřena délka rostlinek a na konci experimentu byl sledován i vzniklý kořenový systém rostliny.

Rychlost růstu rostlin byla vyhodnocena pomocí dvou parametrů (PP) dle Rce (4.3.8). V průběhu kultivace byla ve 24 hodinových intervalech měřena výška celé rostliny, která byla pak použita k výpočtu relativní rychlosti klíčení ( $RGR_{ger}$ ) a na konci testu byla vyhodnocena rychlost růstu rostlin na základě nabrané hmotnosti biomasy  $RGR_{FW}$  (Tripathi, 2020).

$$\text{rychlost růstu rostliny} = \frac{[\ln(PP_j) - \ln(PP_i)]}{t_j - t_i} \quad (4.3.8)$$

*Kde je:*  
 $PP_i$  a  $PP_j$       *hmotnost nebo výška rostliny v daném časovém intervalu (i až j)*      [cm(mg)];  
 $t$       *čas (i až j)*      [d].

#### Vyhodnocení akumulace prvků obsažených v plnivech při růstu *Sinapis alba* pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS)

Před analýzou byly vzorky rostlin (cca 0,2 g) mineralizovány v 2,5 ml kyseliny dusičné a 0,5 ml peroxidu vodíku po dobu 21 minut v mikrovlnném systému Milestone Ethos One (Soriso, Italy) při 200 °C a 1500 W. Obsah vybraných prvků v mineralizátu byl stanoven atomovým absorpčním spektrometrem Analytik Jena AG - contrAA 800 (Jena, Německo). Zvolené prvky (Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Zn) byly podrobeny atomizaci v plameni acetylen-vzduch. Všechny kalibrační standardní roztoky byly připraveny za použití primárních certifikovaných standardních roztoků o koncentraci 1 g.L<sup>-1</sup> (Analytika, Brno, CZ) (Koláčková *et al.*, 2021).

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

V rámci této kapitoly jsou prezentovány nejzajímavější dosažené výsledky, které jsou rozčleněny dle zaměření do čtyř hlavních podkapitol. První z nich se věnuje sledování biodegradace PVP v různých prostředích a na ni navazující část se pak zabývá podrobnější analýzou vlivu vybraného prostředí na strukturu sledovaného polymeru. Zbývající kapitoly jsou věnovány polymerním systémům na bázi PVP s obsahem zeolitu a dalších plniv. V prvním případě byl pozorován vliv přítomnosti  $\text{Fe}^{3+}$  iontů v polymerním systému na jeho fotooxidaci a následnou biodegradaci. U další série polymerních systémů byl kladen důraz na použití plniv z řady obnovitelných zdrojů, které by teoreticky mohly podpořit biodegradaci polymerního systému a zároveň měly pozitivní vliv na růst rostliny při případném využití polymerního systému v oblasti agrochemie.

### 5.1 Sledování biodegradace samotného PVP pomocí různých typů degradérů

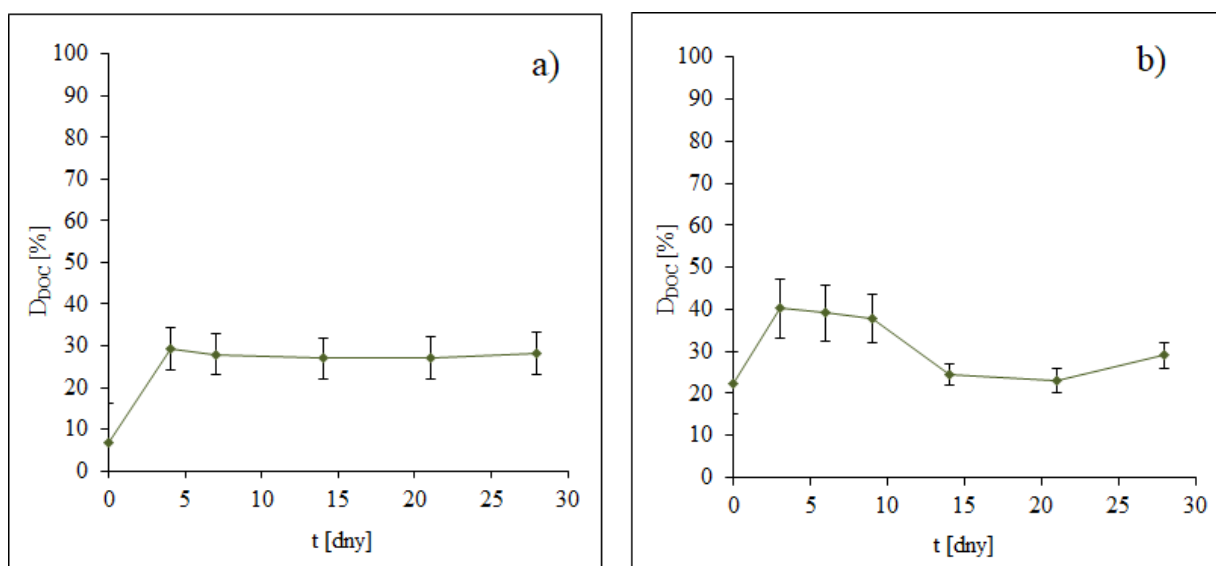
Biologická rozložitelnost PVP byla sledována v prostředí zaočkovaném směsnou kulturou řas, v prostředí specifické biocenózy přítomné v agroodpadu ať už za aerobních či anaerobních podmínek a v neposlední řadě byla testována možnost degradace PVP pomocí ligninolytické houby *Pleurotus ostreatus*.

#### Biologická rozložitelnost PVP v prostředí řas

Prostředí směsné kultury řas bylo zvoleno s ohledem na doposud publikované práce, které popisují jejich poměrně vysokou účinnost při biologickém odstraňování nežádoucích látek z odpadních vod. Svědčí o tom práce Xiong *et al.* (2018), kteří popisují možnosti odstranění léčiv z vody pomocí nejrůznějších druhů mikrořas. Schopnost řas odbourávat nežádoucí látky byla prokázána i v dalších studiích, jako příklad lze uvést práci Papazi *et al.* (2019), kteří sledovali odstranění chlorfenolů. Zjistili, že v případě méně toxických, tedy níže substituovaných chlorfenolů se kultura řas *Scenedesmus obliquus* soustředí na tvorbu biomasy a polutant není odbouráván. Naopak u výše substituovaných chlorfenolů docházelo k poměrně účinnému odstranění xenobiotika, u pentachlorfenolu to bylo dokonce až 89,1 %. Efektivita řas při biodegradaci nežádoucích látek ve vodném prostředí byla podobně shledána i u azobarviv (El-Sheekh, *et al.*, 2018) či PE sáčků (Kumar, *et al.*, 2017). Nicméně v případě práce Kumar *et al.* (2017), na základě dat, která ve své práci prezentují, nelze hovořit o biologickém rozkladu jako takovém, ale přesněji o biodeterioraci. Na povrchu PE sáčků Kumar *et al.* identifikovali tři různé skupiny mikrořas včetně

zelených řas, modrozelených řas a rozsivek. Mezi zelenými řasami dominoval druh *Scenedesmus dimorphus*, mezi modrozelenými řasami pak druh *Anabaena spiroides* a u rozsivek to byl druh *Navicula pupula*.

Možnost biodegradace polymerního PVP pomocí řas nebyla dosud nikde popsána. V rámci předkládané práce bylo zjištěno, že v prostředí zaočkovaném heterogenní kulturou řas získanou z přírodních zdrojů s obsahem PVP K 15 jako substrátu, skutečně dochází k mírnému úbytku uhlíku  $24 \pm 2 \%$  (Obrázek 5.1, a). Avšak možnost biologického odbourání PVP K 15 v přítomnosti řas vyvrátil následný abiotický test potvrzující ve stejné míře probíhající sorpci  $25 \pm 3 \%$  (Obrázek 5.1, b). Sorpce xenobiotik na řasy byla již taktéž popsána, například v práci de Rosa, *et al.* (2018), kteří je cíleně používali jako biosorbent pro vybraný druh barviva, či v práci Crini a Lichtfouse (2018), kde je věnována pozornost možnosti biosorpce a biodegradace polyaromatických uhlovodíků v přítomnosti řas. Zodpovězení otázky, zda by bylo možné využít řasy jako biosorbentu pro odstranění PVP z vodního prostředí resp. z odpadních vod by ovšem vyžadovalo samostatnou studii. Nicméně vzhledem k získaným experimentálním výsledkům nebylo dále s tímto typem inokula pracováno.



Obrázek 5.1 Úbytek  $D_{Doc}$  z PVP v prostředí řas a) biotické podmínky, b) abiotické podmínky ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

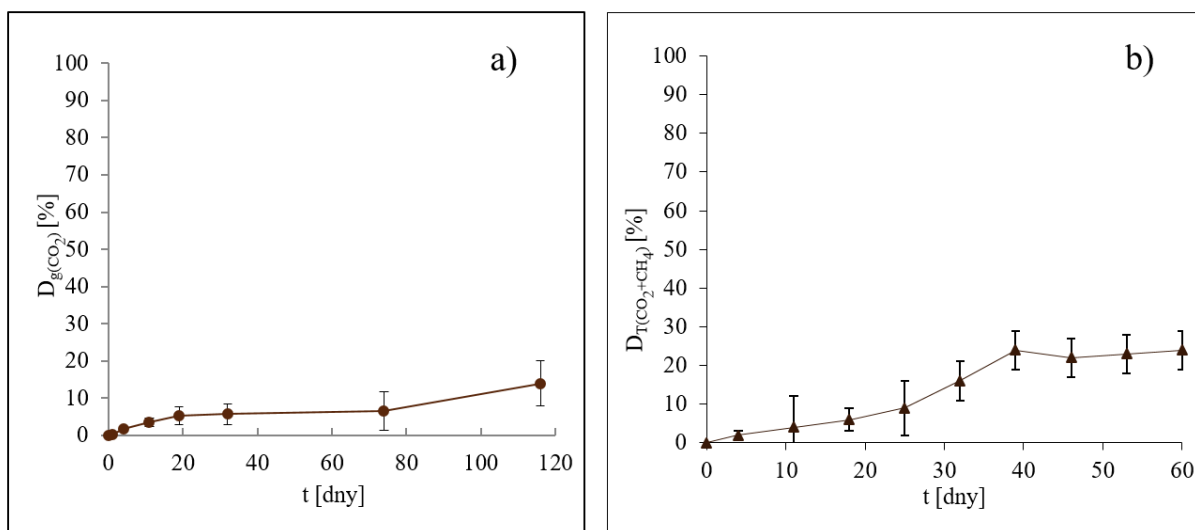
### **Biologická rozložitelnost PVP v prostředí specifické biocenózy získané z agroodpadu**

Další prostředí, v němž bylo sledováno odbourávání PVP, bylo zaočkované specifickým mikrobiálním společenstvem obsaženém v agroodpadu. Jedná se o značně nestandardní typ inokula, avšak nelze opomenout skutečnost, že trávící

trakt přežvýkavců je významným zdrojem poměrně rozsáhlé škály mikroorganismů. Nachází se v něm například kmeny *Firmicutes*, *Actinobacteria*, *Bacteroidetes* i *Proteobacteria* a význam mají i anaerobní methanogenní Archae například *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter*, *Methanosphaera*. Obsahuje rovněž široké spektrum hub (Fliegerová *et al.*, 2010), které přispívají k degradaci celulólytickými enzymy. Na rozkladu celulózy se dále podílí například i kmen *Fibrobacteres* nebo *Protozoa* (Brulc *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2017). Pro výběr tohoto typu inokula byla motivující i práce Li *et al.*, (2018), kteří izolovali a identifikovali z agroodpadu produkovaného hospodářskými zvířaty a drůbeží kmeny *Acinetobacter* a *Pseudomonas*, které byly schopny rozkladu sledovaného polutantu, v jejich případě se jednalo o steroidní hormony.

Velice zajímavá je také práce z rakouské univerzity, na které se podíleli Quartinello *et al.* (2021). Ti ve své práci zkoumali mikrobiální osídlení batoru přežvýkavců a jeho enzymatickou aktivitu v souvislosti s možností degradace polyesterů (PBAT, PET a PEF). Identifikovány byly především kmeny *Proteobacteria*, *Firmicutes*, *Actinobacteria*, *Bacteroidetes*, ale také eukaryota *Choanoflagellida*, *Ichthyosporea*, *Nucleariida*. Z hub byly přítomny *Ascomycota* a *Basidiomycota* a z anaerobních Archae pak *Methanobrevibacter*. Výsledky experimentu pak přinesly zjištění, že získané hydrolytické enzymy byly schopny degradovat všechny tři sledované polyestery.

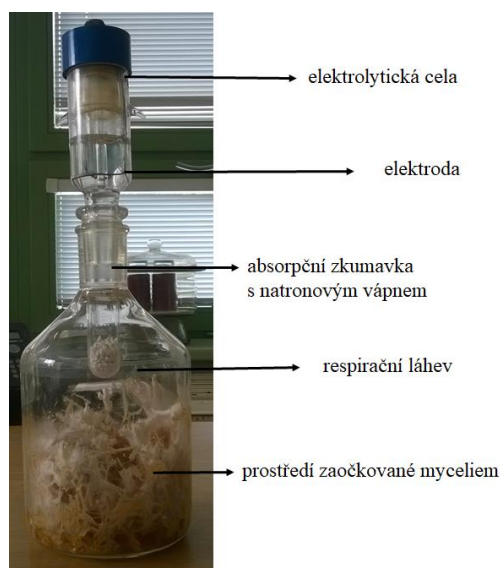
Pro tyto testy byl vybrán stejně jako v předchozím případě PVP o nižší molekulové hmotnosti PVP K 15 ( $M_w=10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), u kterého je větší pravděpodobnost případného biologického rozkladu oproti PVP s vyšší molekulovou hmotností. Stupeň biologického rozkladu PVP K 15 v prostředí inokula z agroodpadu byl hodnocen pomocí analýzy plynné fáze na GC/TCD. Tedy měřením produkce  $\text{CO}_2$  v aerobních podmínkách, případně  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  v podmínkách anaerobních. Za přítomnosti kyslíku (Obrázek 5.2, a) bylo po 116 dnech experimentu dosaženo mineralizace uhlíku  $14 \pm 5\ %$ , míra zaznamenaného rozkladu v anaerobních podmínkách se po 60 dnech testování (Obrázek 5.2, b) pohybovala kolem  $24 \pm 8\ %$ , což potvrdilo jistou aktivitu methanogenních organismů v tomto prostředí.



Obrázek 5.2 Biologická rozložitelnost PVP K15 v prostředí specifické biocenózy z chlévské mrvy za a) aerobních a b) anaerobních podmínek ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

V rámci experimentů zabývajících se biodegradací čistého PVP pomocí různých degradérů bylo zajisté nejzajímavějších výsledků dosaženo při testech v prostředí mycelia *Pleurotus ostreatus*.

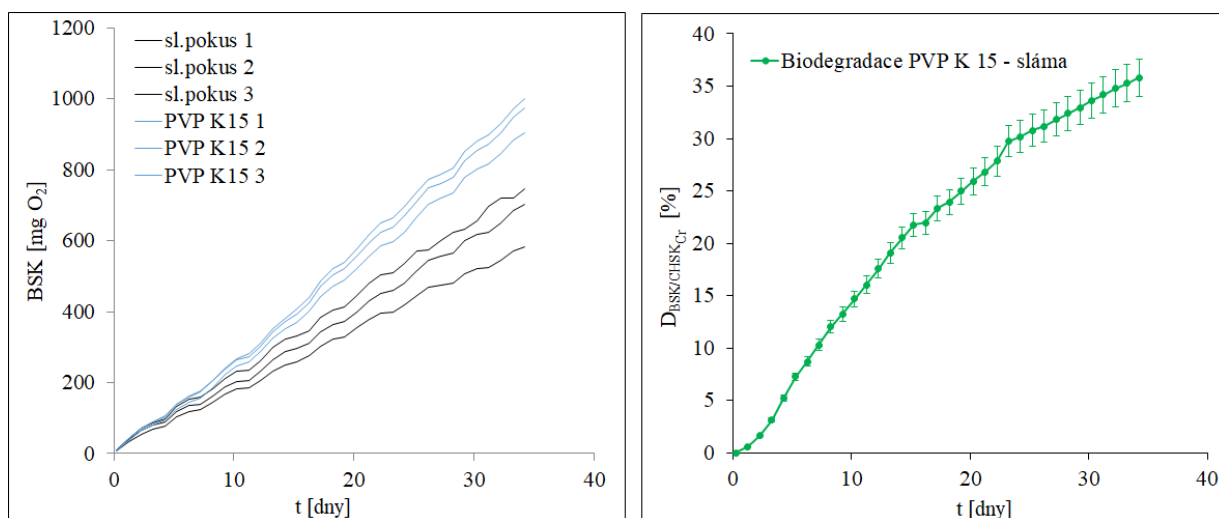
Před zahájením experimentů sledujících účinek houbového mycelia *Pleurotus ostreatus* na PVP s využitím laboratorního respirometru bylo nutné nejprve optimalizovat metodu (tyto experimenty nejsou součástí disertační práce). Experimenty byly prováděny v laboratorním respirometru BI 2000, který zajišťuje aerobní podmínky v průběhu celého testu a odstranění vyprodukovaného  $\text{CO}_2$ , jehož vysoké koncentrace v prostředí jsou pro houbu nežádoucí. Celý systém je navíc uzavřený, a tak nedochází k riziku kontaminace prostředí (Obrázek 5.3).



Obrázek 5.3 Respirační láhev s prostředím zaočkovaným myceliem houby *Pleurotus ostreatus*

Pozorován byl rozklad čistého, neupraveného polymeru PVP K 15 ( $M_w=10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a PVP K 30 ( $M_w=40\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) v prostředí mycelia *Pleurotus ostreatus*, které bylo zaočkováno v jedné sérii pokusu na slámě a v druhé na dřevěných hoblinách. Stanovení bylo prováděno vždy třikrát vedle sebe.

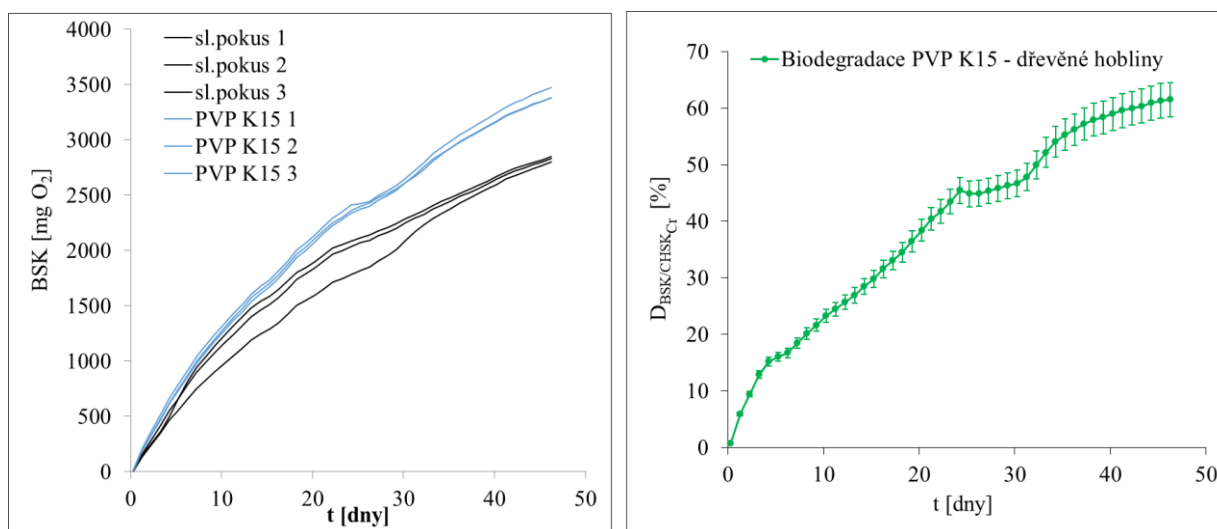
Výsledky experimentu sledujícího biodegradaci PVP K 15 vlivem mycelia *Pleurotus ostreatus* v přítomnosti slámy jsou prezentovány na *Obrázku 5.4*. Srovnáme-li dosažené výsledky s předchozími prostředími, je zřejmé, že zjištěná biodegradace v tomto prostředí je podstatně vyšší. Výsledky měření po 35 dnech vyhodnocené dle poměru  $\text{BSK}/\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  dosahovaly  $36 \pm 3\ %$ .



*Obrázek 5.4* Vyhodnocení biodegradace PVP K15 v prostředí slámy  
( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

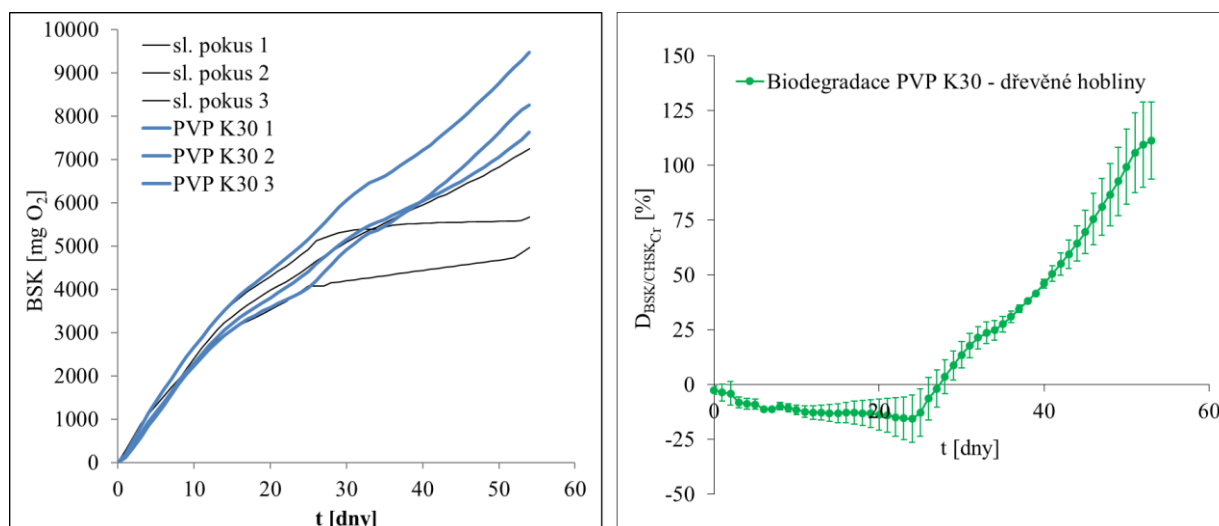
Experiment sledující biodegradaci PVP K 15 účinkem mycelia *Pleurotus ostreatus* v přítomnosti dřevěných hoblin poukazuje na rychlejší nárůst respirace než bylo dosaženo v prostředí slámy. Vyhodnocení procenta biodegradace dle  $\text{BSK}/\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  bylo po 47 dnech měření  $62 \pm 5\ %$  (*Obrázek 5.5*). Vyšší produkce enzymů v prostředí hoblin je očividně daná vyšší aktivitou dřevokazné houby, která ke svému růstu potřebuje především zdroj ligninu, kterého je ve slámě ve formě lignocelulózy nižší množství.





Obrázek 5.5 Vyhodnocení biodegradace PVP K15 v prostředí dřevěných hoblin  
( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

V případě vzorku PVP K 30 byla zaznamenána přibližně 22 dnů trvající lagová fáze patrně z důvodu vyšší molekulové hmotnosti polymeru. Vyhodnocení biodegradace dle  $BSK/CHSK_{Cr}$  po 50 dnech přineslo o něco vyšší hodnoty, nicméně výsledky tohoto experimentu jsou v jeho závěru zatíženy poměrně velkou chybou, což nebylo vzhledem k povaze růstu houbového mycelia až tak překvapující. Samotná kultivace v laboratorních podmínkách s respirometrickým stanovením se ukázala jako poměrně komplikovaná z pohledu „tříkrát vedle sebe“ a způsobila již zmíněnou velkou směrodatnou odchylku (Obrázek 5.6).



Obrázek 5.6 Vyhodnocení biodegradace PVP K30 v prostředí dřevěných hoblin  
( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

Z tvarů křivek znázorňujících průběhy všech pokusů s houbovým myceliem lze předpokládat, že mohlo docházet ke stupňovitému rozkladu substrátu. Zhruba po 30 dnech experimentů je totiž ve všech případech vidět jistý „skokový“ nárůst respirační aktivity mycelia.

Získané výsledky potvrzují důležitost přítomnosti druhého substrátu. K podobnému závěru došla ve své práci taktéž Hassinger (2018). Ta se věnovala studii rozkladu komerčních výrobků z plastů působením ligninolytických hub. Jako degradační prostředí používala buď agar, nebo ligninové médium, v němž byly přítomny taktéž dřevěné hobliny. Ze sledovaných hub v její práci se ukázal být nejúčinnějším právě druh *Pleurotus ostreatus*, který by tak mohl být schopen degradovat PE, PET, PP a PS. Autorka dále uvádí, že v přítomnosti média s obsahem ligninu byla zaznamenána vyšší pravděpodobnost degradace sledovaného plastu. Nicméně u této práce je nutné podotknout, že hodnotícím kritériem rozkladu byla pouze změna hmotnosti testovaného materiálu, přičemž testovanými materiály byly komerční produkty obsahující mimo polymer rovněž zpracovatelská aditiva. Zaznamenaná změna hmotnosti cca 1-2 % přisuzovaná Hassinger degradaci tak mohla připadat na rozklad přítomných aditiv.

V rámci prezentovaných experimentů v předkládané disertační práci ale bylo využito respirometrické techniky a pracováno bylo s čistým polymerem bez příměsí. Tudíž veškeré námi zaznamenané výsledky (BSK) je možno přisuzovat biologickým pochodům.

Po ukončení experimentů proto byla provedena extrakce PVP a případných degradačních produktů z prostředí do vodné fáze a získané extrakty byly podrobeny dalším analýzám, kterým je věnována následující kapitola.

## **5.2 Analýza extraktů po biodegradačním experimentu sledujícím rozklad PVP v prostředí mycelia *Pleurotus ostreatus***

Po ukončení experimentu zabývajícím se možností biologického rozkladu PVP v přítomnosti houbového mycelia, v rámci kterého byla zaznamenána zvýšená biologická spotřeba kyslíku oproti slepému stanovení, byla provedena série dalších testů za účelem posouzení, zda nedochází účinkem enzymů houby ke změnám ve struktuře polymeru.

Vzhledem k tomu, že hodnota BSK neindikuje, zda-li v průběhu testu dochází k tvorbě metabolitů nebo k úplnému rozkladu (mineralizaci) testované látky byla provedena FTIR analýza extraktů, dále analýza pomocí gelové permeační chromatografie pro zjištění zda dochází ke snížení molekulové hmotnosti

polymeru a proměřena byla i  $^1\text{H}$  NMR spektra. Následně byl proveden tzv. sekundární biodegradační experiment, který měl objasnit, zda po zaočkování získaných extraktů inokulem aktivovaného kalu bude docházet k degradaci potenciálních meziproductů vzniklých při biologickém rozkladu houbou *Pleurotus ostreatus*. Po ukončení biodegradačních experimentů s houbovým myceliem bylo rámcově provedeno i jodometrické stanovení obsahu PVP. To ukázalo, že obsah PVP ve vzorku byl významně snížen, přičemž vliv huminových látek či sorpce PVP na biomasu testovaného prostředí byly experimentálně vyloučeny.

### **GPC extraktů PVP po vystavení působení mycelia *Pleurotus ostreatus***

GPC je považována za metodu vhodnou pro sledování biodegradace vodou rozpustných polymerů (Ebnesajjad, 2013). Tato analýza byla provedena pro posouzení, zda nedošlo působením houby ke snížení molekulové hmotnosti řetězců vlivem štěpení polymeru. Analytický postup byl ověřen na standardech PVP K 15 i PVP K 30, přičemž limit detekce byl stanoven na  $1 \text{ mg.ml}^{-1}$ . GPC analýza byla provedena jak u extraktu ze slepého stanovení, tak u extraktu polymeru exponovanému působení *Pleurotus ostreatus*. Očekávané množství polymeru v extraktu se mělo pohybovat kolem  $2 \text{ mg.ml}^{-1}$ .

Obdržené výsledky GPC analýzy ukázaly, že v extraktech po degradaci nebyly přítomny žádné analyty polymerního charakteru, což by mohlo znamenat, že polymerní řetězce byly houbou buď odbourány a nebo jejich koncentrace v připraveném vzorku byla pod limitem detekce.

Vzhledem k vysokým hodnotám TOC naměřených v těchto extraktech s obsahem polymeru vystaveného působení houby i po korekci na TOC z extraktů slepého stanovení, je možno předpokládat spíše přítomnost nízkomolekulárních degradačních produktů.

### **FTIR analýza extraktů PVP po vystavení působení mycelia *Pleurotus ostreatus***

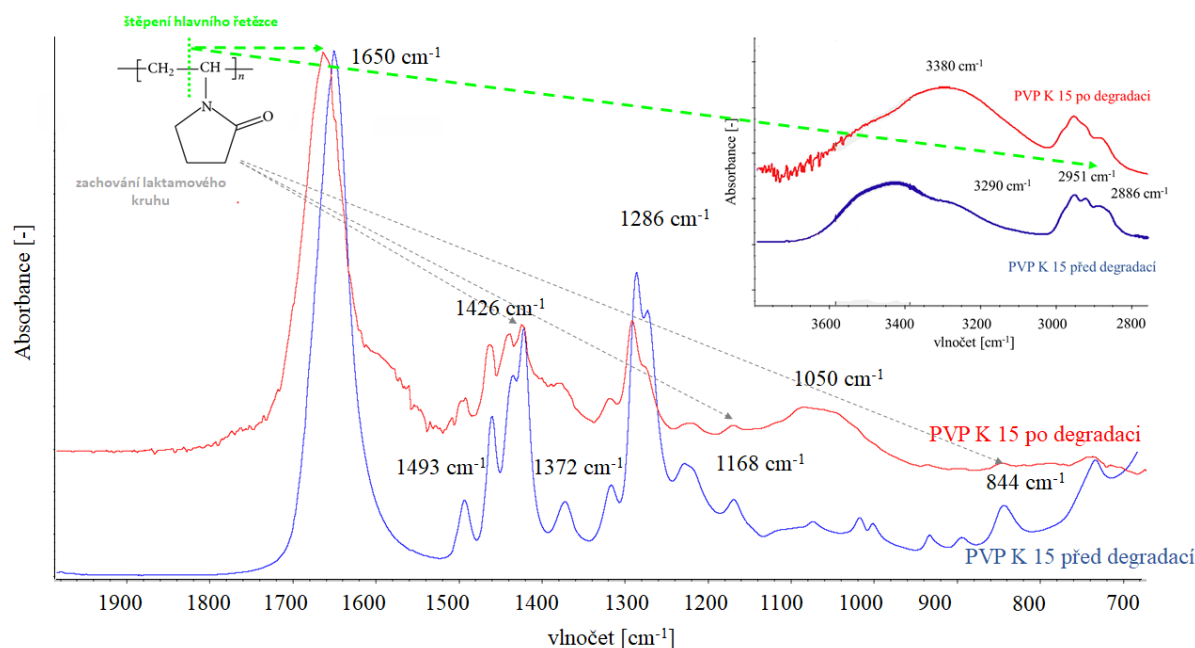
Vzorky extraktů slepého stanovení a PVP exponovaného houbovému myceliu byly podrobeny analýze FTIR. V tabulce 5.1 je uveden výčet vybraných vlnočtů charakteristických pro funkční skupiny a vazby přítomné ve struktuře původních testovaných vzorků PVP K 15 a PVP K 30. Hydroxylovou skupinu  $-\text{OH}$  můžeme vidět na vlnočtu  $3350 \text{ cm}^{-1}$ . Potom typickou karbonylovou skupinu  $\text{C}=\text{O}$  z laktamové části polymeru na vlnočtu přibližně  $1666 \text{ cm}^{-1}$  a amidovou  $-\text{CN}$  vazbu na vlnočtu  $1286 \text{ cm}^{-1}$ . Absorpční pásy viditelné v oblasti  $1493$ ,  $1469$  a  $1426 \text{ cm}^{-1}$  se dají přisuzovat vibracím pyrrolidonového kruhu a dva pásy viditelné

na vlnočtech 2951 a 2886  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají přítomnosti asymetrických a symetrických vibrací alifatických  $-\text{CH}_2$  vazeb.

Tabulka 5.1 Vlnočty pásů charakteristických vibrací pro PVP K 15 a PVP K 30 (KBr technika)

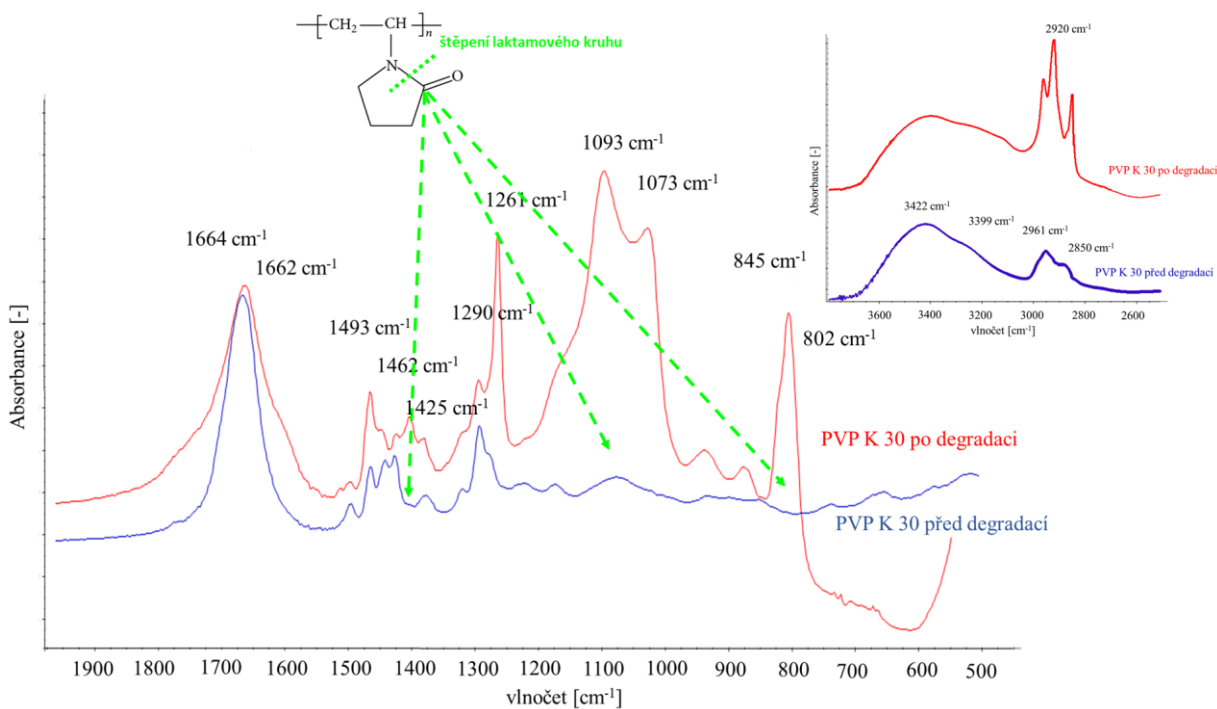
oblast výskytu [ $\text{cm}^{-1}$ ]		vibrace
PVP K 15	PVP K 30	
3380-3290	3422	(OH) – valenční vibrace
2951	2961	( $\text{CH}_2$ ) – asymetrická valenční vibrace v kruhu
2886	2850	( $\text{CH}_2$ ) – symetrická valenční vibrace v kruhu
1650	1664	(C=O) – valenční vibrace
1493	1493	( $\text{CH}_2$ ) – deformační vibrace
1426	1462	( $\text{CH}_2$ ) $\alpha$ -pozice C=O – deformační vibrace
1372	1402	(CH) – deformační vibrace
1286	1290,1261	(C–N) – valenční vibrace
1168,1050	1093, 1073	(C–C) – valenční vibrace v pyrrolidonovém kruhu
844	802	„dýchání“ pyrrolidonového kruhu

Na *Obrázku 5.7* je prezentováno rozdílové FTIR spektrum čistého PVP K 15 a extraktu sledovaného polymeru PVP K 15 exponovaného houbovému myceliu po ukončení experimentu. Mezi jednotlivými spektry jsou patrné jisté rozdíly. Po vystavení polymeru působení houbového mycelia, došlo k posunu a deformaci charakteristického absorpčního pásu PVP pro C=O karbonylovou skupinu z 1650  $\text{cm}^{-1}$  na 1663  $\text{cm}^{-1}$ . V absorpčním pásu na vlnočtu 3000 – 2800  $\text{cm}^{-1}$  je pak pozorovatelná mírná deformace píku a nepatrný nárůst pásu na vlnočtu 2922  $\text{cm}^{-1}$ , který je charakteristický pro  $\text{CH}_2$  skupinu na řetězci. Opomenout nelze ani změnu v intenzitě širokého absorpčního pásu v oblasti vlnočtů 3600 – 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Výše uvedené změny tak naznačují, že mohlo docházet i ke štěpení hlavního řetězce polymeru (Loría-Bastarrachea *et al.*, 2011). Vzhledem k zachování byť nepatrných pásů na vlnočtech 1426  $\text{cm}^{-1}$ , 1168  $\text{cm}^{-1}$  a 844  $\text{cm}^{-1}$  se nedá předpokládat, že by docházelo k úplnému štěpení laktamových kruhů.



Obrázek 5.7 Rozdílové FTIR spektrum extraktu z biodegradace PVP K 15 *Pleurotus ostreatus* ve srovnání se spektrem čistého PVP K 15 (KBr technika)

Na *Obrázku 5.8* je zobrazeno rozdílové FTIR spektrum extraktu po biodegradaci a pro srovnání FTIR spektrum čistého PVP K 30. V rámci tohoto měření byly pozorovány výrazné změny v oblasti absorpčních pásů  $1462\text{ cm}^{-1}$ ,  $1093\text{ cm}^{-1}$  a  $802\text{ cm}^{-1}$ , které charakterizují vibrace pyrrolidonového kruhu. Při srovnání spekter před a po degradaci jsou viditelné významné změny v oblasti  $2961 - 2850\text{ cm}^{-1}$ , které odpovídají charakteristickým funkčním skupinám uhlovodíkových řetězců (asymetrické  $\text{CH}_3-$  při  $2961\text{ cm}^{-1}$  a asymetrické  $-\text{CH}_2-$  při  $2920\text{ cm}^{-1}$ ). K poměrně významným změnám došlo také v oblasti absorpčních pásů na vlnočtu  $1462\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , které odpovídají asymetrickým  $-\text{C}-\text{H}$  deformačním vibracím alifatických skupin  $-\text{CH}_3$  a  $-\text{CH}_2-$ . Na základě těchto výsledků by se dalo domnívat, že mohlo docházet k rozštěpení a následné degradaci laktamových kruhů z polymerních řetězců.



Obrázek 5.8 Rozdílové FTIR spektrum extraktu z biodegradace PVP K 30 *Pleurotus ostreatus* ve srovnání se spektrem čistého PVP K 30 (KBr technika)

### NMR spektra PVP po vystavení působení mycelia *Pleurotus ostreatus*

NMR pro sledování biodegradčního procesu polymeru, identifikaci i kvantifikaci mezidegradčních produktů ve své práci použili např. Bauer *et al.* (2018), je zřejmé, že v tomto směru má zmíněná metoda své místo.

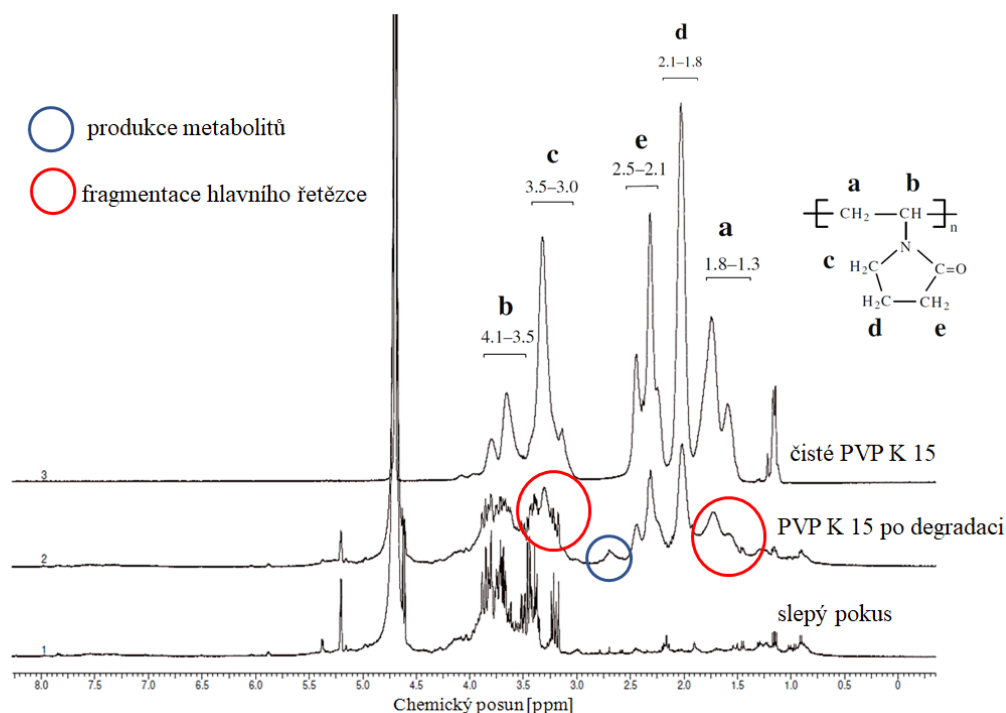
Pořízená protonová  $^1\text{H}$  NMR spektra extraktu získaného z degradčního prostředí – slepý pokus (1), polymeru vystaveného působení *Pleurotus ostreatus* po degradčním experimentu (2) a spektrum čistého polymeru PVP (3) jsou uvedena na *Obrázcích 5.9 a 5.10*.

Na  $^1\text{H}$  NMR spektru extraktu slepého stanovení jsou vidět výrazné píky v oblasti 3,15 až 4,0 ppm, které pravděpodobně patří jednoduchým cukrům vznikajícím využitím pšeničného zrní (nosič houbového mycelia od pěstitele) myceliem jako substrátu. Teoreticky se mohlo jednat o pentózu či glukózu.

Na  $^1\text{H}$  NMR spektru PVP K 15 podle práce Lória-Bastarrachea *et al.* (2011) píky strukturně odpovídají následujícím částem polymerního řetězce. U nedegradovaného PVP je hlavní řetězec methinu  $-CH_2-CH-$  a methylenových protonů  $-CH_2-CH-$  vidět v oblasti přibližně 4,1 – 3,5 ppm, respektive 1,8 – 1,3 ppm. Metylenové protony v postranním řetězci jsou pak viditelné

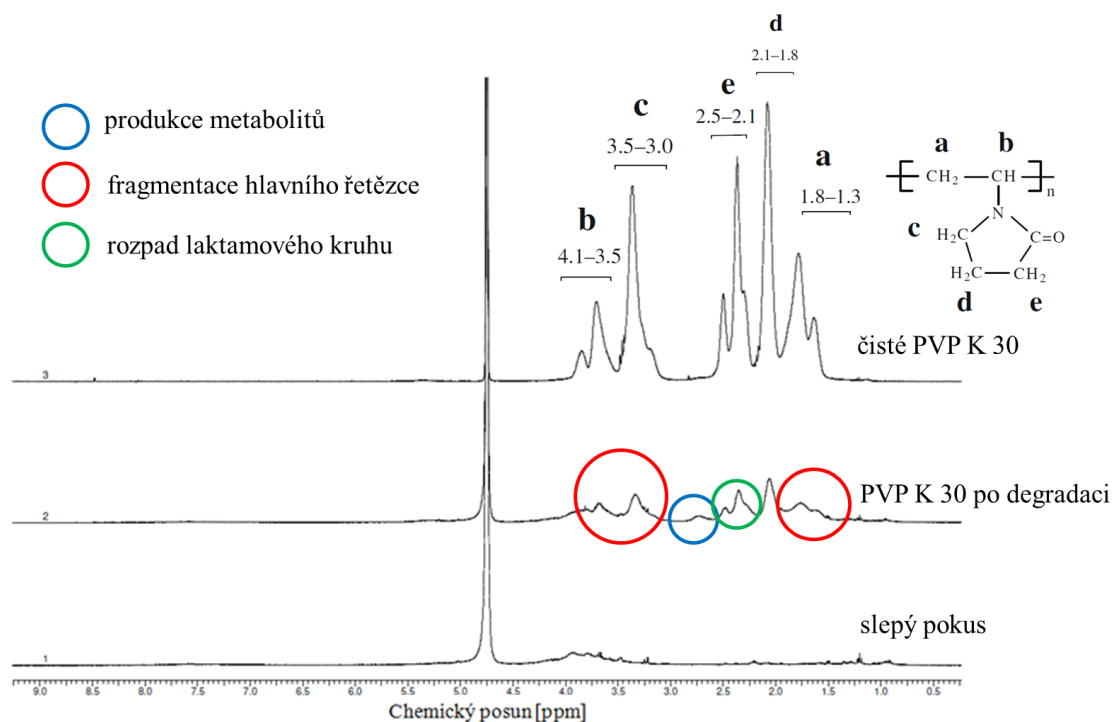
v oblasti rozsahu 3,5 – 3,0 ppm pro  $-\text{CH}_2-\text{N}$ , 2,5 – 2,1 ppm pro  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$  a 2,1 – 1,8 ppm pro  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ .

Na  $^1\text{H}$  NMR spektru PVP K 15 vystaveného působení *Pleurotus ostreatus* po degračním experimentu (Obrázek 5.9) byla u signálu v oblasti 1,8 – 1,3 ppm zaznamenána významná změna, která mohla být způsobena poklesem molekulové hmotnosti polymeru v důsledku depolymerizace řetězce, což by korespondovalo s výsledky FTIR analýzy (Obrázky 5.7 a 5.8), které naznačovaly, že může docházet ke strukturním změnám na úrovni hlavního řetězce sledovaného polymeru. Signál v oblasti 2,65 ppm představuje zjevně vznik nové struktury, lze tedy předpokládat přítomnost dalších produktů degradace PVP mimo nízkomolekulární fragmenty PVP.



Obrázek 5.9 Pořízená  $^1\text{H}$  NMR spektra degračního prostředí (1), polymeru PVP K 15 po degračním experimentu (2) a spektrum původního polymeru PVP K 15(3)

Při srovnání  $^1\text{H}$  NMR spektra odpovídající PVP K 30 a PVP K 30 vystaveného působení *Pleurotus ostreatus* po degračním experimentu (Obrázek 5.10) byly zjištěny téměř identické změny jako u předchozího vzorku PVP K 15. Rozdíl byl pouze u výraznějšího poklesu signálu v oblasti 2,5 – 2,1 ppm viditelný na Obrázku 5.10, by teoreticky mohl naznačovat rozpad laktamového kruhu. Nicméně u tohoto obrázku je patrné, že přestože byly vzorky lyofilizovány a došlo k jejich maximálnímu možnému zakoncentrování, je pozorována poměrně nízká odezva signálu, tudíž lze výsledky považovat pouze za dodatečné.



Obrázek 5.10 Pořízená  $^1\text{H}$  NMR spektra degradačního prostředí (1), polymeru PVP K 30 po degradačním experimentu (2) a spektrum původního polymeru PVP K 30(3)

Podrobení získaných extraktů po vystavení působení *Pleurotus ostreatus* na PVP NMR spektroskopii tak přineslo zjištění, že účinkem mycelia zřejmě může opravdu docházet ke změnám ve struktuře polymeru PVP.

### Sledování biodegradace metabolitů vzniklých po vystavení působení mycelia *Pleurotus ostreatus* na PVP K 15 v prostředí s inokulem aktivovaného kalu

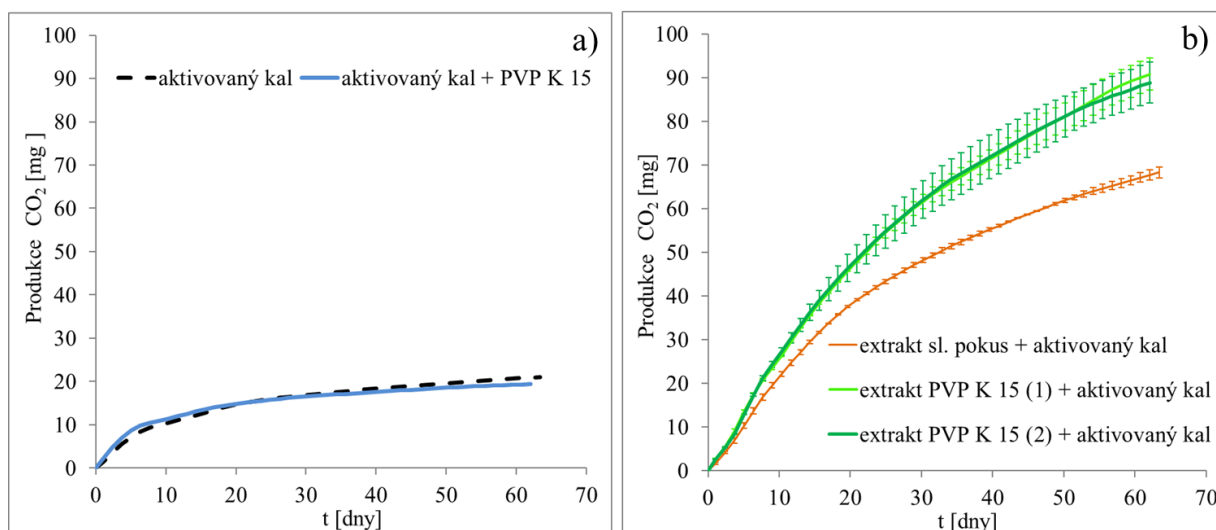
Získané extrakty ze slepého stanovení a extrakty s obsahem PVP po experimentu sledujícím biologickou rozložitelnost PVP K15 v prostředí houbového mycelia byly podrobeny dalšímu biodegradačnímu testu. Jeho účelem bylo posouzení, zda bude docházet k biodegradaci případných mezidegradačních produktů v podobě nízkomolekulárních fragmentů či jiných metabolitů vzniklých účinkem enzymatického působení mycelia *Pleurotus ostreatus* na PVP K 15 v prostředí, které bylo zaočkováno mikrobiálním inokulem aktivovaného kalu z městské ČOV. K tomuto měření byl využit laboratorní respirometr Micro-Oxy-max a experiment trval po dobu 64 dní.

Průběh produkce  $\text{CO}_2$  přítomnými mikroorganismy v čase experimentu je znázorněn na Obrázku 5.11. Lze na něm vidět, že respirace mikroorganismů aktivovaného kalu (Obrázek, 5.11, a) byla v přítomnosti čistého původního



polymeru srovnatelná s průběhem slepého pokusu. Čímž bylo potvrzeno, že se v aktivovaném kalu PVP nerozkládá.

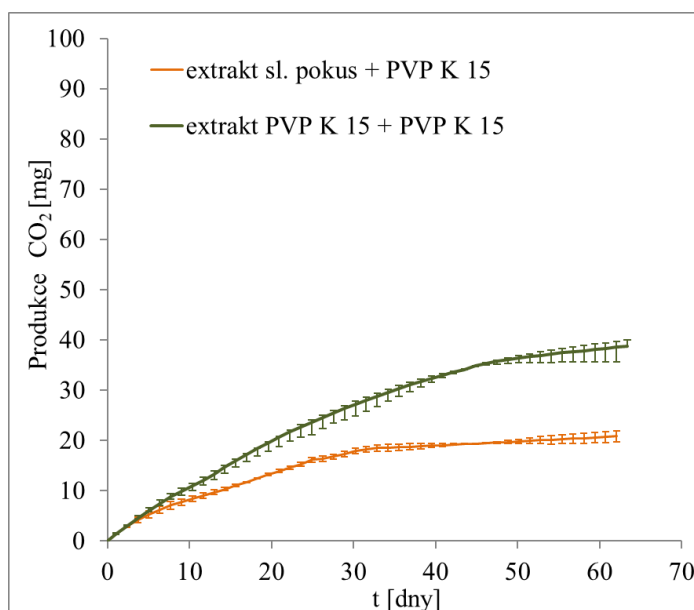
Mikrobiální respirace aktivovaného kalu v přítomnosti extraktu ze slepého stanovení po experimentu s houbovým myceliem (Obrázek, 5.11, b) již byla poměrně vysoká, patrně kvůli obsahu snadno odbouratelných složek vznikajících při rozkladu hoblin či pšeničného zrní. Nicméně je zřetelně vidět, že pokud byl v respirační lahvi přítomný jako substrát extrakt po experimentu s houbovým myceliem s obsahem PVP K15, tak bylo zaznamenáno vyšších hodnot produkce CO<sub>2</sub>. To potvrzuje výsledky předcházejících analýz jako GPC, FTIR a NMR, že skutečně v průběhu degradace PVP K 15 dochází ke vzniku nízkomolekulárních fragmentů polymeru nebo jiných produktů rozkladu, které pak podléhají biologickému rozkladu mikroorganismy aktivovaného kalu z městské ČOV.



Obrázek 5.11 Produkce CO<sub>2</sub> během experimentu sledujícím biodegradaci PVP v aktivovaném kalu a) a biodegradaci u extraktů po působení houby *Pleurotus ostreatus* zaočkovaných inokulem aktivovaného kalu b) ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

V rámci těchto experimentů byl na závěr proveden screeningový enzymatický test. K extraktům získaným ze slepého stanovení a z biodegradace PVP houbou *Pleurotus ostreatus* byl přidán čistý PVP K 15. Na Obrázku 5.12 je možno pozorovat, že docházelo ke zvýšení respirace u vzorků extraktů s obsahem PVP K 15 po experimentu s houbovým myceliem oproti extraktu ze slepého stanovení, což dokazuje jistou aktivitu vzniklého enzymatického vybavení během předchozího experimentu, kdy bylo PVP K 15 vystaveno působení houby *Pleurotus ostreatus*.

Bohužel z důvodu kapacitních možností přístroje a navíc po všech provedených experimentech jen velmi malého zbývajícího množství vzorku nebylo možno tyto testy podrobněji dokončit.



Obrázek 5.12 Srovnání produkce  $\text{CO}_2$  během experimentu sledující biodegradaci PVP v přítomnosti extraktů po působení mycelia ze slepého stanovení a extraktu adaptovaného na degradaci PVP ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

Shrnutí výsledků získaných v rámci této části disertační práce poukazuje na možnost, že houba *Pleurotus ostreatus* by mohla narušovat polymerní strukturu PVP k čemuž nasvědčují informace získané jak z GPC tak z analýzy FTIR a NMR spekter. Přičemž je velmi pravděpodobné, že substrát v podobě polymeru pak může být vlivem houby degradován i na více metabolitů (Luz *et al.*, 2015; Purnomo *et al.*, 2013). Nicméně pro získání více informací ohledně mechanismu biodegradace PVP houbou a případných degradačních produktech je důležité provést ještě celou řadu analýz.

Jako další postup by se nabízela například studie enzymatické aktivity ligninolytické houby v průběhu biodegradačního experimentu, která by mohla více objasnit působení houby na polymer. Což by následně mohlo přinést i lepší představu o probíhající ději. Pro úplné objasnění potenciálních biodegradačních cest by se dala provést analýza např. pomocí kapalinové chromatografie s detekcí pomocí hmotnostní spektrometrie, k čemuž by ovšem bylo žádoucí již mít představu o hledaných biodegradačních produktech či meziproduktech, které by sloužily jako případný standard při dalších analýzách.

Takové informace by pak mohly být dále využity pro navržení technologických procesů sloužících pro odstranění polymeru z prostředí.

### **5.3 Fotooxidace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zp a Fe<sup>3+</sup>**

Na základě publikace Hassouny *et al.* (2009) byla v rámci disertační práce věnována pozornost i možnosti vystavení polymerních systémů na bázi PVP ozáření, které by mohlo podpořit jeho abiotickou degradaci, a ta následně mohla vést k usnadnění jejich biologického odbourání.

Z práce Liu *et al.* (2000) a Hassouny *et al.* (2011), vyplývá, že i přítomnost Fe<sup>3+</sup> iontů v systému by mohla svým způsobem ovlivnit abiotickou degradaci sledovaného polymeru.

Přínos kombinace Fe<sup>3+</sup> a Zp v systému jako účinného autokatalytického činidla ve své práci popisuje Alvarez-Aguiñaga *et al.* (2020) nebo také Qian *et al.* (2020). Alvarez-Aguiñaga *et al.* (2020) se zabývali fotooxidací kofeinu a Qian *et al.* (2020) studovali možnost fotooxidace perfluoroktanové kyseliny adsorbované na systém Fe-zeolit. Použití Fe-zeolitu jako adsorbentu a zároveň i fotokatalyzátoru tak dle Qian *et al.* (2020) otevírá možnosti nových technologických přístupů k degradaci polutantu.

Byla tedy připravena série polymerních systémů s obsahem PVP, Zp a Fe<sup>3+</sup> iontů. Zp byl použit z praktických i ekonomických důvodů, neboť na pracovišti byl na rozdíl od Zs, který vyžadoval časově náročnější přípravu, dostupnější. Nicméně je potřeba zdůraznit, že při přípravě Zs docházelo ke zpracování a využití odpadních materiálů, tudíž jeho použití v rámci práce bylo přínosné zase z jiného úhlu pohledu.

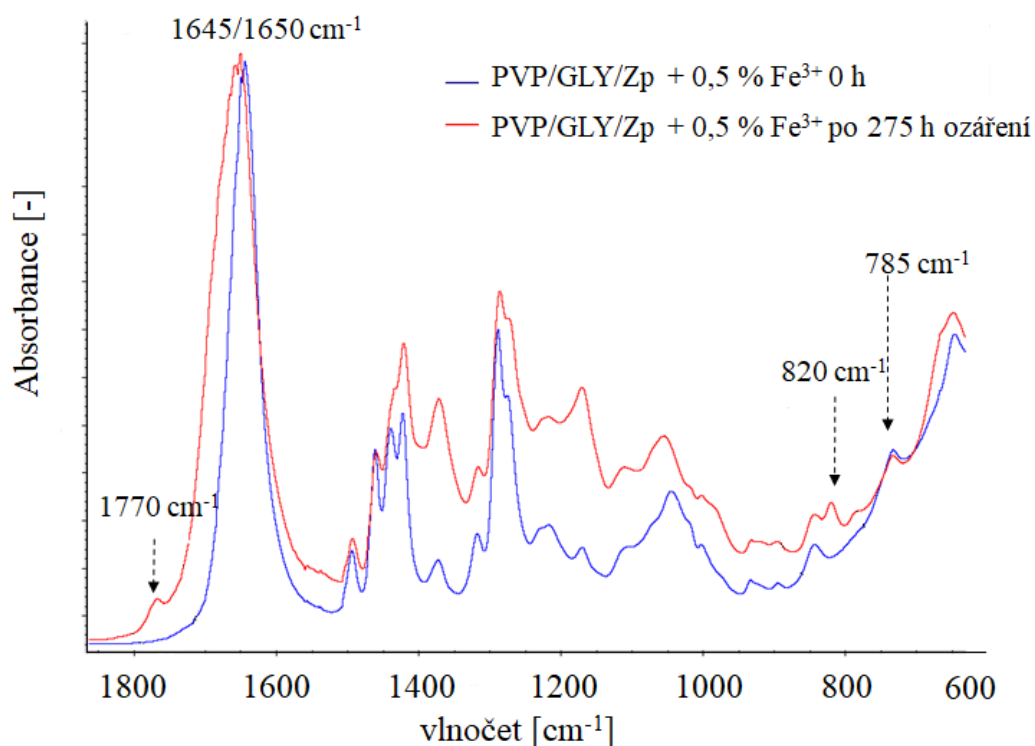
#### **Analýza FTIR polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zp a Fe<sup>3+</sup> před a po vystavení fotooxidaci**

Jak již bylo zmíněno, součástí experimentu bylo sledování abiotické degradace polymerních systémů s obsahem Fe<sup>3+</sup> 0,5, 1 a 5 hm. % v průběhu jejich expozice simulovanému slunečnímu ozáření ve zvolených časových intervalech. Změny ve struktuře způsobené ozářením byly sledovány pomocí FTIR analýzy. K významnějším změnám došlo pouze u systému s obsahem plnění 0,5 hm. % Fe<sup>3+</sup> (Obrázek 5.13), u ostatních systémů nebyly změny pozorovány. K podobnému závěru dospěli i Hassouna *et al.* (2011), kteří ve své práci uvádí, že mechanismus fotooxidace PVP ve vodném roztoku za přítomnosti Fe<sup>3+</sup> silně závisí na poměru mezi koncentracemi PVP a Fe<sup>3+</sup>. Při nižších koncentracích Fe<sup>3+</sup> přítomnost železa

může urychlovat fotooxidaci PVP mechanismem štěpení řetězce, kdy dochází k tvorbě sukcinimidových kruhů. Při vyšších koncentracích železa pak může vést fotochemická reakce k mechanismu polykondenzace makromolekulárních řetězců až do vzniku nerozpustného hydrogelu.

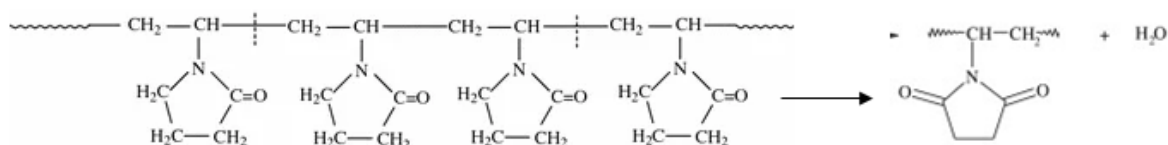
Je ovšem nutné zdůraznit, že ve srovnání s výše uvedenou prací Hassouny *et al.* (2011), která se zabývala fotooxidací materiálu a k ozařování vzorků využívala rtuťovou výbojku, byla v našem případě použita xenonová výbojka simulující sluneční záření v celém spektru, tedy UV záření, oblast viditelného světla i infračervené záření. Tudíž se lze domnívat, že v případě uvedené studie mohlo mít UV záření, které způsobuje fotooxidaci materiálů, vyšší intenzitu a tím pádem i účinnost.

Na *Obrázku 5.13* jsou znázorněny pozorované změny ve FTIR spektru pro již zmíněný vzorek s obsahem plnění 0,5 hm. %  $\text{Fe}^{3+}$ . Je na něm přiblížena spektrální oblast v rozsahu  $1800 - 600 \text{ cm}^{-1}$ . Zde je možno pozorovat, že v oblastech  $1770 \text{ cm}^{-1}$  a  $820 \text{ cm}^{-1}$  byly identifikovány nové absorpční pásy.



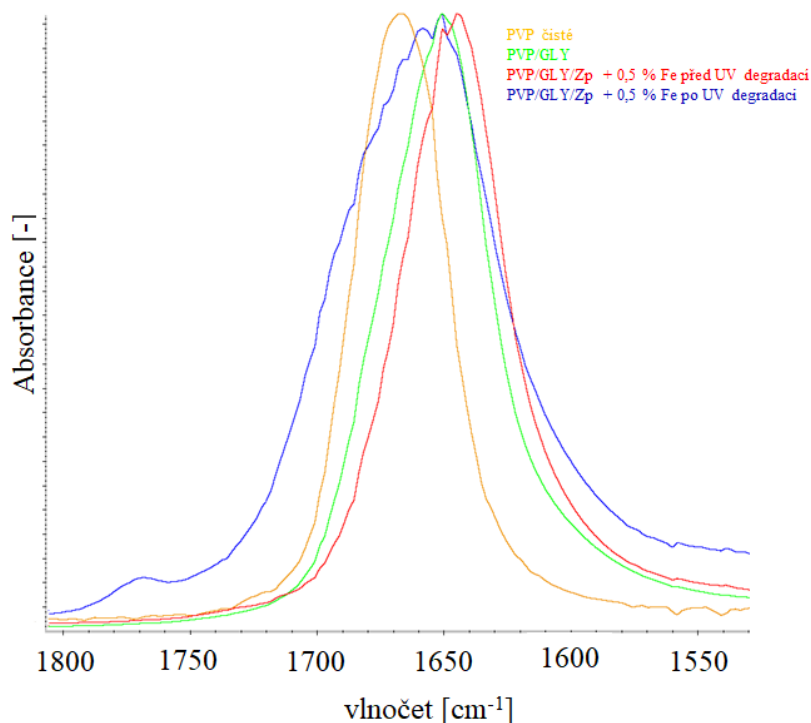
*Obrázek 5.13 FTIR spektrum polymerního systému PVP/GLY/Zp + 0,5%  $\text{Fe}^{3+}$  před a po UV degradaci pro oblast  $1800 - 600 \text{ cm}^{-1}$  (ATR-Di technika)*

Ty mohou dle práce Hassouny *et al.* (2011) značit, že v důsledku degradace polymeru dochází k tvorbě sukciimidových kruhů (*Obrázek 5.14*), které mají právě v uvedených oblastech absorpčních pásů svou charakteristickou odezvu.



Obrázek 5.14 Tvorba imidů resp. tvorba sukciimidových kruhů (Hassouna et al., 2011)

Na Obrázku 5.15 je ještě více přiblížena spektrální oblast v rozmezí  $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ . Je zde zaznamenáno několik zajímavých posunů pásu charakteristického pro  $\text{C}=\text{O}$  skupinu laktamového kruhu PVP. První posun z  $1667 \text{ cm}^{-1}$  na  $1650 \text{ cm}^{-1}$  se objevuje kvůli měkčení polymeru glycerolem. K dalšímu posunu pak dochází po přidavku  $\text{Fe}^{3+}$  do polymerního systému, kdy dochází k tvorbě komplexu  $\text{Fe}^{3+}/\text{C}=\text{O}$ . Nicméně z důvodu nízké koncentrace  $\text{Fe}^{3+}$  v systému není komplexace úplná, a je tak možno pozorovat dvě maxima  $1650 \text{ cm}^{-1}$  a  $1645 \text{ cm}^{-1}$ , což způsobuje viditelné rozštěpení píku. Po ozáření tohoto vzorku pak dochází k zániku komplexní vazby  $\text{Fe}^{3+}/\text{C}=\text{O}$  a absorpční pás charakteristický pro  $\text{C}=\text{O}$  se posouvá zpět na  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , indikující ještě částečné interakce s glycerolem. Nicméně je patrné naštipnutí tohoto píku, to naznačuje, že může docházet vlivem fotooxidace k narušení zmíněných interakcí (PVP/GLY), jelikož se pás posouvá k původnímu čistému PVP. Z toho vyplývá, že v polymerním systému je poté zřejmě přítomná „měkčená i neměkčená“ forma polymeru.



Obrázek 5.15 FTIR spektrum polymerního systému PVP/GLY/Zp + 0,5%  $\text{Fe}^{3+}$  před a po ozáření pro oblast  $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  (ATR-Di technika)

## Biologická rozložitelnost systémů na bázi PVP s obsahem Zp a Fe<sup>3+</sup> před a po vystavení fotooxidaci

Další experiment provedený v rámci této kapitoly se zabývá dopadem fotooxidace na biologickou rozložitelnost polymerních systémů s obsahem Zp a 0/0,5/1/5 hm. % Fe<sup>3+</sup>.

Připravené systémy vystavené fotooxidaci byly testovány na biologickou rozložitelnost ve vodném prostředí za aerobních podmínek s aktivovaným kalem z městské ČOV jako inokulem. Biologická rozložitelnost těchto polymerních systémů byla hodnocena na základě produkce CO<sub>2</sub> pomocí laboratorního respirometru Micro-Oxymax.

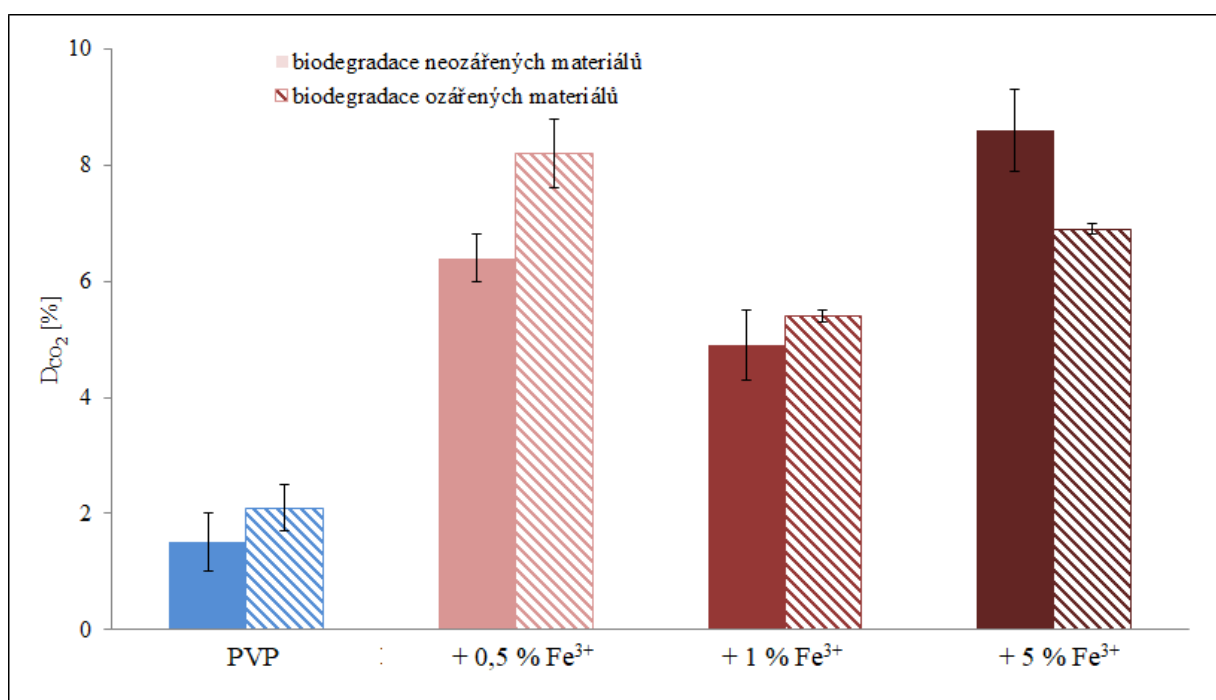
Výsledky biodegradace jednotlivých polymerních systémů s obsahem Zp a Fe<sup>3+</sup> jsou uvedeny na *Obrázku 5.16*. Je patrné, že polymerní systémy s obsahem zmíněných plniv měly vyšší stupeň biodegradace ve srovnání s čistým PVP, pro který byly naměřeny hodnoty mineralizace  $1,5 \pm 0,5$  % před ozáření a  $2,1 \pm 0,4$  % po ozáření. Naměřené hodnoty se tak pohybují v rámci chyby měření.

Bohužel ani u polymerních systémů s obsahem Zp a Fe<sup>3+</sup> nedošlo k výraznému podpoření biodegradace. Bylo zjištěno, že po 55 dnech experimentu bylo u neozářených vzorků dosaženo nejvyšší míry biodegradace  $8,6 \pm 0,7$  % pro polymerní systémy s obsahem 2,5 hm. % Zp a 5 hm. % Fe<sup>3+</sup>. Výsledky biodegradačních testů korespondují s FTIR analýzou, nejvyšší míra biodegradace  $8,2 \pm 0,6$  % byla zaznamenána u vzorku s obsahem 2,5 hm. % Zp a 0,5 hm. % Fe<sup>3+</sup>, u kterého byly zaznamenány jisté strukturní změny (*Obrázek 5.13*) vedoucí k mírnému nárůstu biodegradace cca o 2 % ve srovnání s neozářeným vzorkem. U polymerního systému s obsahem 2,5 hm. % Zp a 1 % Fe<sup>3+</sup> se zjištěné hodnoty biodegradace před a po ozáření pohybují v rámci chyby stanovení. Nicméně u systému s obsahem 2,5 hm. % Zp a 5 hm. % Fe<sup>3+</sup> bylo zaznamenáno mírné snížení hodnot z  $8,6 \pm 0,7$  % na  $6,9 \pm 0,1$  %, což dle Hassouny *et al.* (2011) naznačuje, že by mohlo docházet v důsledku přítomnosti vysokých koncentrací Fe<sup>3+</sup> a současné fotooxidace k polykondenzaci makromolekulárních řetězců. Nicméně, je nutné zohlednit, že v práci Hassouny *et al.* (2011) bylo pracováno, jak již bylo zmíněno, za odlišných podmínek.

Podobné výsledky experimentu byly zaznamenány v práci Julinové *et al.* (2012), kteří se snažili podpořit biodegradaci PVP předúpravou vzorku pomocí alkalické hydrolýzy. Ačkoliv autoři v FTIR spektrech zaznamenali jisté změny,

které mohly naznačovat otevření laktamového kruhu polymeru v průběhu zásadité hydrolýzy, k významnému podpoření následné biodegradace nedošlo, ta dosahovala hodnot kolem 10 %.

Závěrem je možno pouze konstatovat, že přítomnost Zp clinoptilolitu v kombinaci s ionty  $\text{Fe}^{3+}$  v polymerním systému na bázi PVP po jeho ozáření, i přes zaznamenané změny ve struktuře vzorku s plněním 0,5 hm. %  $\text{Fe}^{3+}$ , měla jen nepatrný účinek na jeho následnou biodegradaci. Vzhledem k tomu, že nebyla zásadně podpořena biologická rozložitelnost systému, která je hlavním předmětem této práce, nebyla dále této problematice věnována pozornost.



Obrázek 5.16 Srovnání účinnosti biologického odbourávání polymerních systémů s obsahem 2,5 hm. % Zp a  $\text{Fe}^{3+}$  iontů po ozáření a bez ozáření ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

## 5.4 Polymerní systémy na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv

Tato část práce se již zabývá přípravou polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a plniv z řady obnovitelných zdrojů volených za účelem podpoření biodegradace připravených polymerních systémů. Na úvod této kapitoly je potřeba zmínit, že uvedené experimenty byly prováděny souběžně a ne chronologicky, tak jak jsou v textu seřazeny.

### 5.4.1 Základní analýza použitých plniv pro přípravu polymerních systémů na bázi PVP

Použitá plniva pro přípravu polymerních filmů byla podrobena několika základním analýzám, jako jsou elementární analýza,  $pH_w$ , sledování obsahu organického podílu či navlhavost. Jejich výsledky jsou shrnuty v Tabulce 5.2. Rovněž byly pořízeny SEM snímky jednotlivých plniv a provedena kvalitativní XRF analýza pro zjištění obsahu vybraných prvků.

Elementární analýza (Tabulka 5.2) potvrdila informaci, že plnivo na bázi odpadní biomasy je zdrojem dusíku a v sušené formě i síry. Vyšší obsah síry byl logicky zjištěn u vzorku lignosulfonátu vápenatého (L).

Hodnoty  $pH_w$  4% vodných suspenzí plniv ukázaly, že použité materiály mohou ovlivnit  $pH$  prostředí, což by mohlo čistě teoreticky při vyšších koncentracích snížit aktivitu některých méně odolných mikroorganismů. Zpracovaná odpadní biomasa na BCh měla  $pH_w$  poměrně zásadité, zřejmě kvůli vyššímu obsahu Ca, i Zs měl  $pH_w$  v zásaditých hodnotách. L měl naopak  $pH_w$  kyselé, které způsobily zřejmě přítomnost sulfitových skupin v jeho struktuře. Vodná suspenze DC měla  $pH_w$  neutrální.

Obsah organického podílu byl logicky u plniv organického původu vysoký. U Zs nebyl stanoven, jelikož se jedná o čistě anorganickou látku. Dále byla sledována navlhavost jednotlivých plniv, a to při relativní vlhkosti 50 %. Nejvyšší míru navlhavosti projevil BCh, nicméně i tak se jednalo o pouhé  $3,03 \pm 0,19$  %, nejmenší míra navlhavosti  $0,86 \pm 0,02$  % byla zjištěna u Zs.

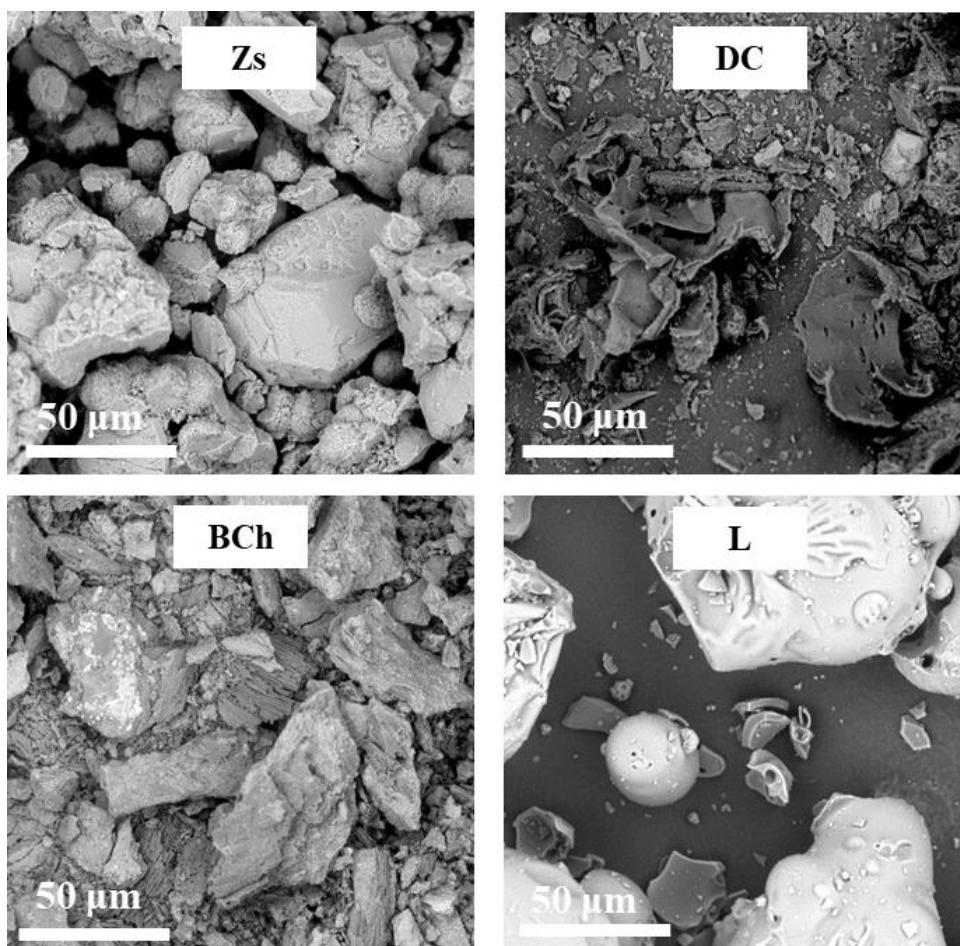


Tabulka 5.2 Charakteristika plniv pro přípravu polymerních systémů (n=3, průměr ± směrodatná odchylka)

	<b>C</b> [%]	<b>N</b> [%]	<b>H</b> [%]	<b>S</b> [%]	<b>pH<sub>w</sub>*</b> [-]	<b>navlhavost</b> [%]	<b>organický podíl</b> [%]
<b>Zs</b>	-	-	-	-	10,1	0,86 ± 0,02	-
<b>DC</b>	41,27 ± 0,32	2,95 ± 0,12	5,87 ± 0,19	1,85 ± 0,07	7,0	1,91 ± 0,16	85,4 ± 0,3
<b>BCh</b>	48,46 ± 0,44	2,11 ± 0,04	1,12 ± 0,04	-	10,4	3,03 ± 0,19	56,7 ± 0,7
<b>L</b>	43,41 ± 0,24	0,21 ± 0,04	5,28 ± 0,03	6,10 ± 0,20	4,4	1,66 ± 0,05	87,0 ± 0,4

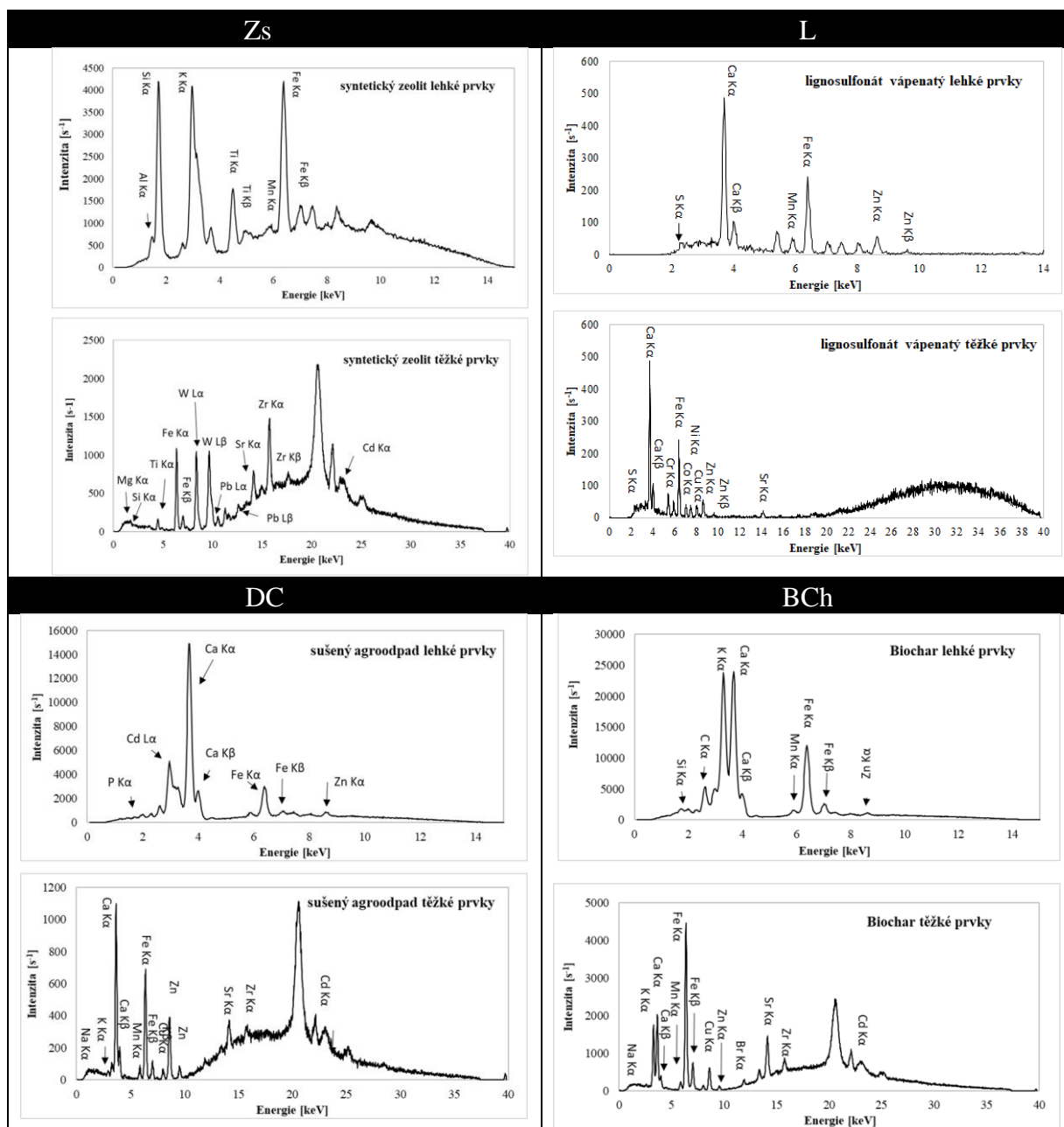
\*pH<sub>w</sub> – pH 4% vodné suspenze

Pro ilustraci jsou uvedeny SEM snímky plniv, před jejich použitím na přípravu polymerních systémů. Na *Obrázku 5.17* je vidět, že částice Zs měly lehce nepravidelný tvar a jejich velikost se pohybovala v rozmezí 10-50 μm, stejně tomu bylo i u částic BCh. Na snímcích je možno pozorovat, že hrany jednotlivých částic Zs i BCh jsou špičaté nebo ostré. Tvar některých částic BCh připomíná strukturu nasekaných rostlinných vláken, ze kterých byl BCh pyrolyzován. Na druhou stranu částice DC měly tvar značně nepravidelný a sestávaly se z různých morfologií. Částice DC vypadaly jako shluky sféroidů, vloček a asymetrických částic včetně tyčinek nebo částic jehličkovitého tvaru. Z pozorování SEM vyplývá, že při tak velké heterogenitě velikosti a tvaru částic zvolených plniv se dá očekávat zhoršení mechanických vlastností polymerního systému. Původní částice L měly poměrně pravidelný sférický tvar, a jak napovídaly jejich úlomky, zřejmě dutého charakteru. Nicméně v jejich případě se očekávalo rozpuštění ve vodném systému již při přípravě, tudíž se nepředpokládal takový význam morfologie částic na mechanické vlastnosti výchozího polymerního systému.



Obrázek 5.17 SEM snímky použitých plniv pro přípravu polymerních systémů

Výsledky kvalitativní analýzy obsahu prvků provedené pomocí XRF (Obrázek 5.18) potvrdily v souladu s prací Kattauera (2015) u Zs přítomnost Si, Fe, K a Mg. Dále se ukázalo, že plnivo na bázi odpadní biomasy může být zdrojem Ca, Fe, K, P či Mn, které jsou nezbytné pro růst rostlin, pokud by materiál našel potenciální uplatnění v oblasti agrochemie. Což znamená, že by mohl polymerní systém po svém rozpuštění a uvolnění plniva obohatit půdní prostředí o výše zmíněné prvky. L je pak zdrojem Ca, S a Fe což se dá částečně odvodit již z názvu samotné látky.



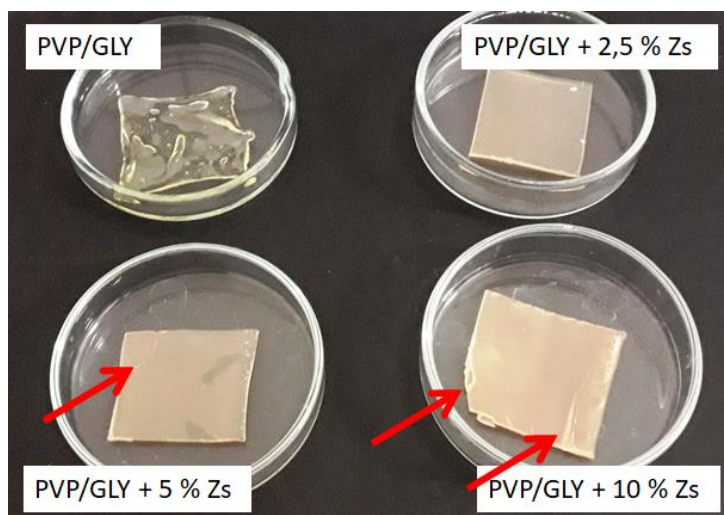
Obrázek 5.18 XRF spektra jednotlivých druhů plniv

#### 5.4.2 Polymerní systémy na bázi PVP s obsahem Zs

V rámci disertační práce byla připravena série polymerních systémů na bázi PVP s obsahem 0/2,5/5/10 hm. % Zs (vztaženo na navážku PVP). Připravené systémy byly charakterizovány pomocí dostupných metod a podrobeny biodegradčním experimentům ve vodném prostředí s inokulem aktivovaného kalu a v prostředí půdním.

## Vizuální zhodnocení polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs

Připravené systémy bez obsahu zeolitu byly velmi viskózní a lepkavé, při kontaktu se skleněným povrchem na něj přilnuly a nebylo možné je mechanicky odstranit. Na *Obrázku 5.19*, který prezentuje fotografický snímek polymerních systémů, je u vzorku PVP/GLY vidět jistá migrace glycerolu k povrchu odlévaného filmu, ta byla pozorována i v práci Orliac *et al.* (2003). Po přidavku Zs do systému došlo k potlačení migrace změkčovadla a částečnému snížení jeho lepkavosti. Při plnění 2,5 hm. % a 5 hm. % Zs už tak bylo snadnější s polymerním systémem manipulovat. Nicméně s rostoucí koncentrací plniva polymerní systémy křehly, tvořily se na nich praskliny a zhoršovala se jejich ohebnost. Na základě tohoto pozorování se dá usuzovat, že došlo přidavkem Zs k částečnému zlepšení jejich vlastností. Ukázalo se, že nejvhodnější plnění je 2,5 hm. % Zs pro polymerní systém měkčený 15 % glycerolu, to bylo použito i při přípravě dalších polymerních systémů.

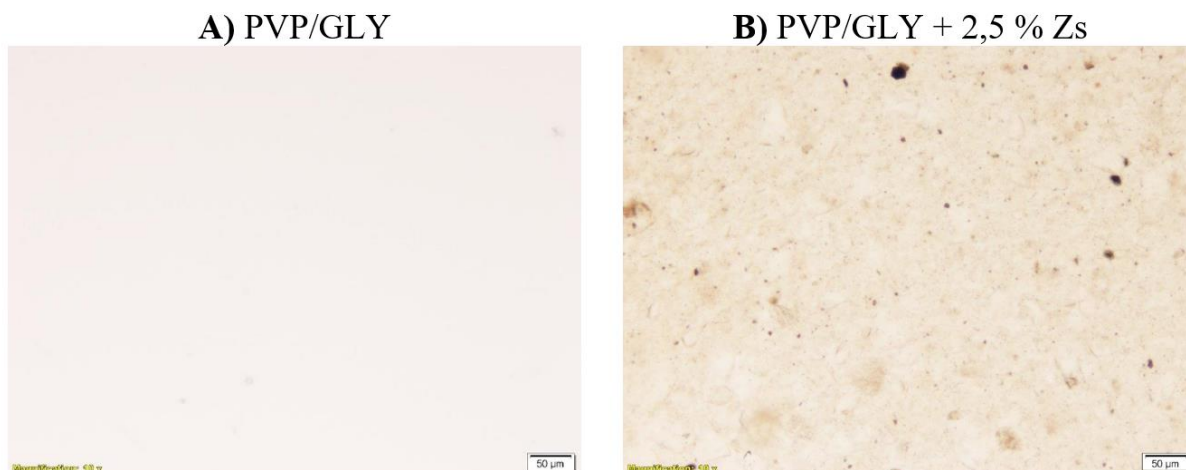


*Obrázek 5.19 Fotografie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs o různých koncentracích*

## Optická mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs

Na základě vizuálního zhodnocení byla studována distribuce částic zeolitu v matrici pomocí optické mikroskopie u vzorku s obsahem 2,5 % Zs, který byl nejperspektivnější pro další práci. Na *Obrázku 5.20* jsou uvedeny na ukázkou fotografie z optické mikroskopie. U vzorku, který představuje pouze měkčený polymerní systém bez přidavku plniva, nejsou dle předpokladu vidět žádné částice (A). U vzorku s obsahem plniva (B) je už možné pozorovat velikost a distribuci částic, které mohou významně ovlivnit vlastnosti připravených systémů. Velikost

částic Zs v polymerním systému se pohybovala v rozmezí 1-50  $\mu\text{m}$  a jejich distribuce byla vcelku rovnoměrná.



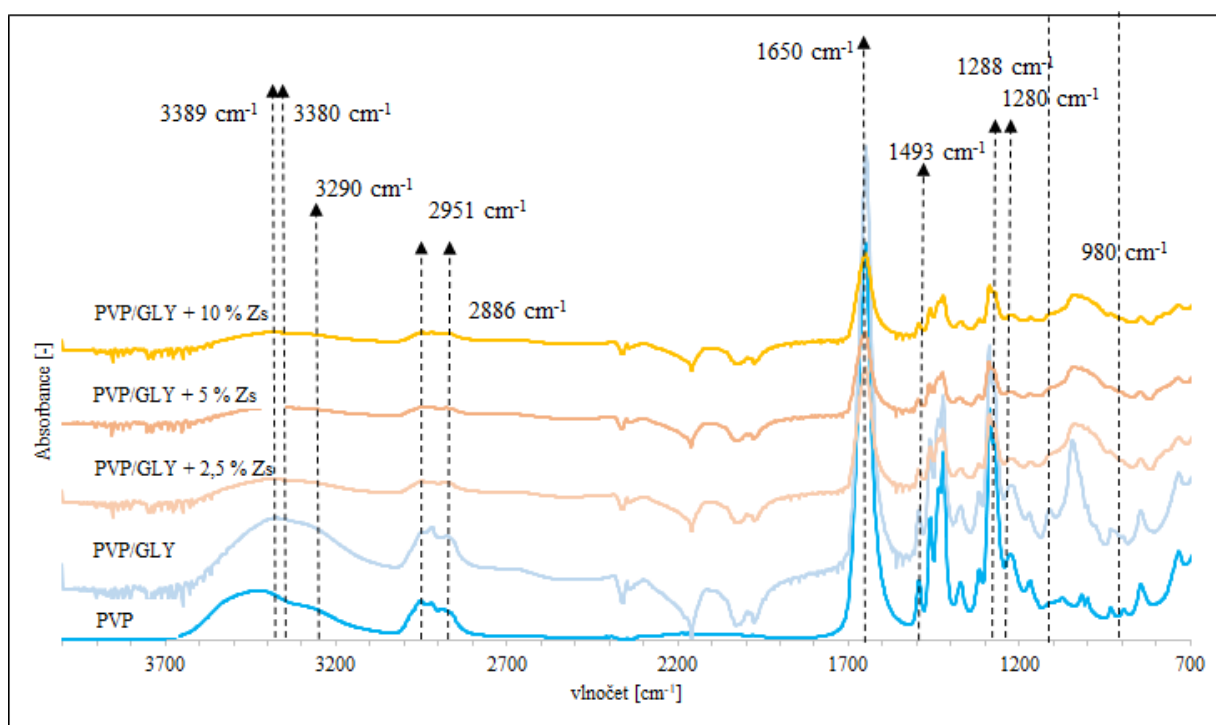
Obrázek 5.20 Fotografie z optické mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem 2,5 hm. % Zs

### FTIR analýza polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs

FTIR spektra všech připravených polymerních systémů s obsahem Zs jsou uvedena na *Obrázku 5.21*. Charakteristické vlnočty pro funkční skupiny a vazby ve struktuře PVP jsou uvedeny v tabulce 5.1 v kapitole 5.2. Pozornost při této analýze byla věnována především interakcím mezi změkčovadlem (glycerol), Zs a PVP. Zaznamenána byla například změna na absorpčním pásu charakteristickém pro C=O skupinu PVP, která se nachází ve struktuře jeho laktamového kruhu. Je vidět, že v případě čistého PVP se tento pás nachází na vlnočtu  $1667\text{ cm}^{-1}$ . Po přidání změkčovadla glycerolu do systému dochází k posunu pásu na  $1650\text{ cm}^{-1}$ , což ukazuje, že mezi karbonylovou skupinou v laktamovém kruhu a hydroxylovými skupinami glycerolu byly zaznamenány interakce pravděpodobně v podobě vodíkových můstků. Účinkem změkčovadla došlo ke změnám v oblasti širokého absorpčního pásu v oblasti  $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$ , které se dá ve své podstatě rozdělit na dvě části. Vzhledem k tomu, že PVP je hydrofilní polymer, má tendenci adsorbovat molekuly vody. Charakteristika těchto dvou pásů na vlnočtu  $3380\text{ cm}^{-1}$  a  $3290\text{ cm}^{-1}$  předpokládá různé stavy adsorbované vody v systému. Nešić *et al.* (2017) tvrdí, že nižší vlnová délka pro –OH skupinu patří molekulám vody, které jsou silně vázány k polymerům, zatímco vyšší frekvence patří –OH skupinám v nenavázané vodě. Přídavkem glycerolu se intenzita těchto pásů významně zvyšuje v důsledku přítomnosti vyššího počtu hydroxylových skupin v systému. Kromě toho přídavkem glycerolu se objevují v oblastech  $1111\text{ cm}^{-1}$  a  $1046\text{ cm}^{-1}$  další dva významné absorpční pásy.

Ramínko absorpčního pásu  $1046\text{ cm}^{-1}$  je přičítáno valenčním vibracím vazby C–O v C1 a C3 glycerolu a valenčním vibracím pyrrolidonového kruhu z PVP. Zároveň absorpční pás při  $1070\text{ cm}^{-1}$  bývá přisuzován překrývajícím se vibracím skupin C–O z glycerolu a C–N z PVP (Nešić *et al.*, 2017).

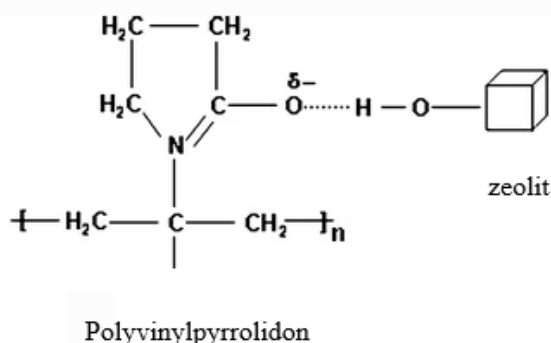
Co se týká zeolitu, tak dle práce Liu *et al.* (2018) jsou typu P1 přisuzovány absorpční pásy v oblasti  $1635$  a  $3382\text{ cm}^{-1}$ , které způsobují vibrace hydroxylových skupin nebo hydrátové vody v pevné fázi v zeolitových pórech. Široký absorpční pás pozorovaný na vlnočtu  $3382\text{ cm}^{-1}$  poukazuje na valenční vibrace hydroxylových skupin a pás při  $1635\text{ cm}^{-1}$  je přisuzován přítomnosti deformačních vibrací vazeb H–O–H. Široký pás v oblasti kolem  $980\text{ cm}^{-1}$  odpovídá přítomnosti tetraedrů  $\text{TO}_4$  (T = Si nebo Al). Dále byl zaznamenán charakteristický absorpční pás při  $742\text{ cm}^{-1}$ , který lze přisuzovat symetrickým vibracím vnitřního tetraedru zeolitu P1 (Obrázek 5.29).



Obrázek 5.21 FTIR spektra polymerních systémů s obsahem PVP a Zs o různých koncentracích (ATR-Di technika)

Po přidavku Zs do měkčené matrice došlo k posunu pásů charakteristických pro vnější –OH skupiny přítomných v polymerních systémech s obsahem Zs na nižší vlnočty z  $3389\text{ cm}^{-1}$  na  $3380\text{ cm}^{-1}$ , to ukazuje, že hydroxylové skupiny mohly podporovat tvorbu vodíkových můstků s karbonylovou skupinou obsažené ve struktuře PVP. Vezme-li se v úvahu silná afinita PVP k molekulám vody, pak se dá očekávat možnost jeho difúze dovnitř porézní struktury zeolitu (Obrázek 5.22). Tomu odpovídá dle Naskara *et al.* (2011) mírný posun pásu pro vazbu C–N

z  $1286\text{ cm}^{-1}$  na  $1288\text{ cm}^{-1}$ . Zaznamenan byl také široký absorpční pás v oblasti  $1100 - 900\text{ cm}^{-1}$  odpovídající interakcím měkčené matrice a přísavku zeolitu.



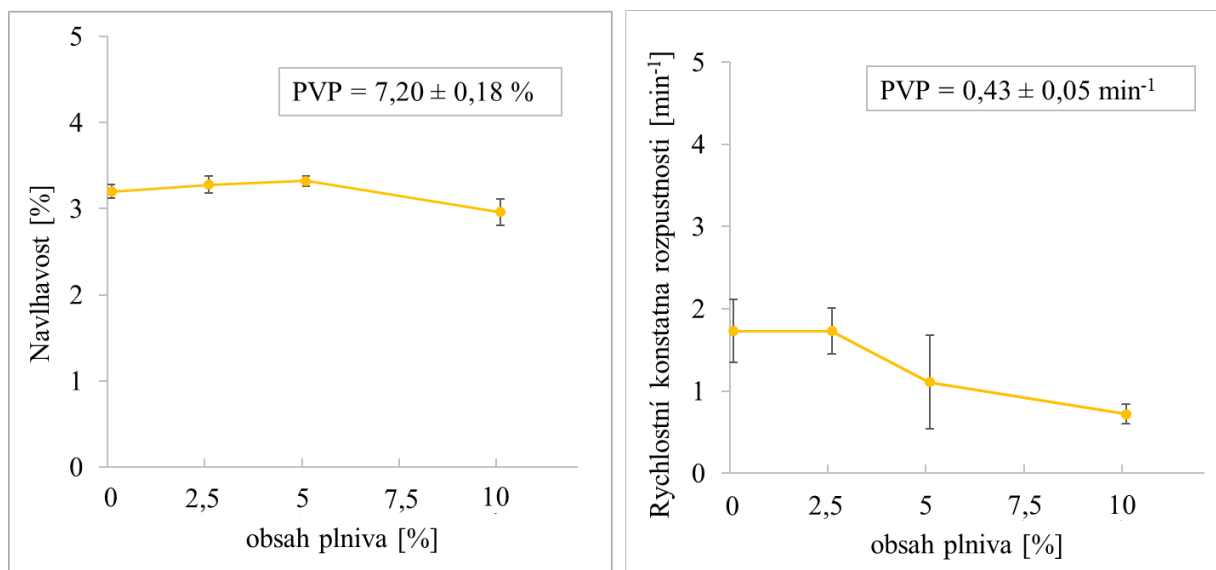
Obrázek 5.22 Interakce mezi karbonylovou skupinou laktamového kruhu z PVP a zeolitem (Naskar, et al., 2011)

### Navlhavost a rozpustnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs

Navlhavost materiálu ovlivňuje mechanické vlastnosti, chemickou stabilitu a spolu s biologickou rozložitelností patří mezi nejdůležitější vlastnosti s významem pro praktické využití materiálů. Jak již bylo několikrát zmíněno, jelikož PVP je hydrofilní polymer, očekává se u materiálů na jeho bázi vysoká tendence k adsorpci vody (Voronova *et al.*, 2018). Výsledky pozorování jak přítomnost Zs o různých koncentracích ovlivňuje navlhavost polymerních systémů jsou uvedeny na *Obrázku 5.23*. Prezentované křivky ukazují, že Zs má i v různém hmotnostním zastoupení plnění na navlhavost připraveného polymerního systému zanedbatelný účinek a zůstala u všech vzorků na hodnotě přibližně 3 %.

Dalším z experimentů zabývajícím se vlastnostmi připravených polymerních systémů, bylo sledování účinku použitého aditiva na jejich rozpustnost. Rychlost rozpouštění polymerních systémů byla popsána pomocí rovnice kinetiky prvního řádu (3.3.4). Výsledky měření rychlosti rozpouštění polymerního systému v závislosti na obsahu Zs jsou uvedeny na *Obrázku 5.23*. Ten prezentuje skutečnost, že přítomnost změkčovadla zvýšila rozpustnost polymerních systémů oproti čistému PVP téměř 4x, byl zaznamenán nárůst rychlostní konstanty rozpouštění z hodnoty  $0,43 \pm 0,05\text{ min}^{-1}$  až na  $1,79 \pm 0,14\text{ min}^{-1}$ . Přídavkem 5 hm. % Zs do systému pak došlo ke snížení rychlosti rozpouštění z  $1,79 \pm 0,14\text{ min}^{-1}$  na  $1,35 \pm 0,08\text{ min}^{-1}$ . V případě polymerního systému s obsahem 10 hm. % Zs byl registrován pokles rychlosti rozpouštění materiálů na  $0,72 \pm 0,12\text{ min}^{-1}$ . Míra rozpustnosti materiálu ve vodě závisí na počtu volných hydroxylových skupin v polymerní matici. Zpomalení rozpouštění polymerních systémů lze přisuzovat

spíše přítomnosti vodíkových můstků mezi PVP a glycerolem než vlivem přidavku Zs. V širším měřítku se ale jedná o zanedbatelný dopad, všechny testované materiály je možno považovat za ve vodě dobře rozpustné.



Obrázek 5.23 Navlhavost a rozpustnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs o různých koncentracích ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

### DSC polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs

Jako další byla provedena DSC analýza polymerních systémů, pro stanovení jejich charakteristických teplot. Na úvod je potřeba zdůraznit, že PVP je amorfní polymer (Wypych, 2016), takže během analýzy nebyly identifikovány žádné krystalizační píky. Vyhodnocení teploty tání ( $T_m$ ) a teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) z naměřených DSC křivek ukázalo, že přítomnost změkčovadla i plniv má pro tepelné vlastnosti jistý význam. Výsledky závislosti zmíněných charakteristických teplot na obsahu Zs v polymerních systémech jsou uvedeny na *Obrázku 5.24*.

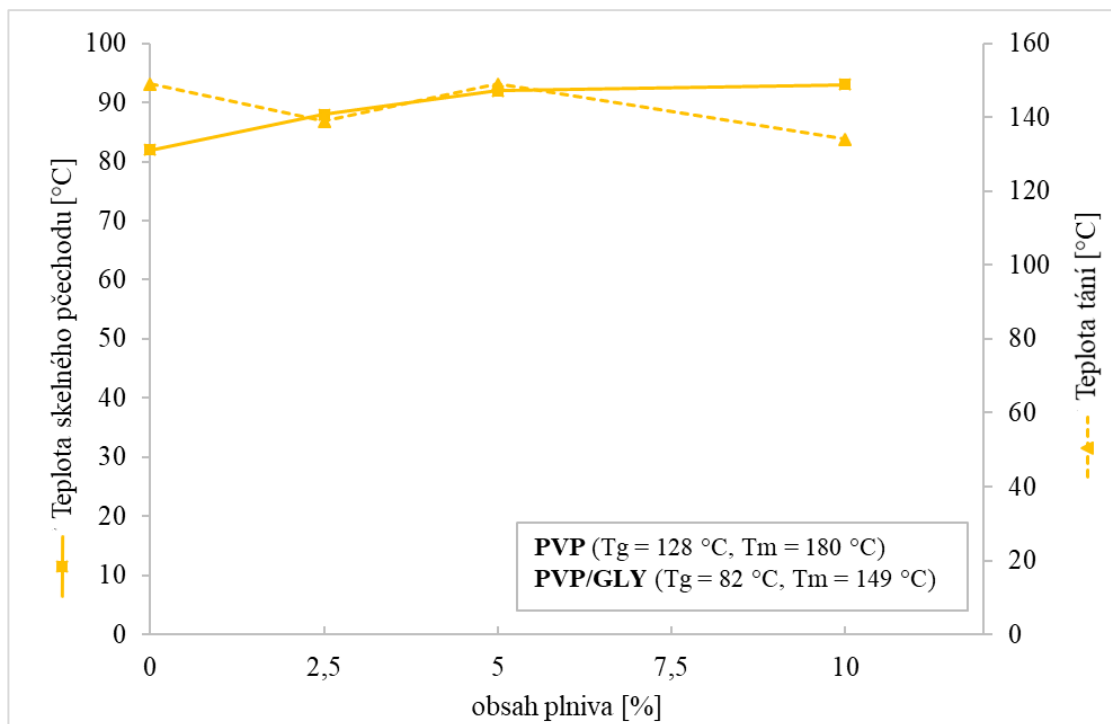
Přítomností změkčovadla v materiálu obecně dochází k poklesu  $T_m$  a  $T_g$ , v důsledku zvyšování pohyblivosti a ohebnosti polymerních řetězců. Tento jev byl výsledky DSC analýzy potvrzen, přítomnost změkčovadla snížila  $T_g$  ze 128 °C na 82 °C a  $T_m$  ze 180 °C na 149 °C.

Dále bylo zjištěno, že přítomnost Zs v materiálu má pak za následek opětovný nárůst  $T_g$ , která se s rostoucí koncentrací plniva zvyšovala až na 93 °C pro plnění 10 hm. % Zs. Zvýšení  $T_g$  materiálu z důvodu přítomnosti Zs bylo pozorováno podobně v Zaharri a Othmanově studii (2010).

Při sledování vlivu obsahu Zs v polymerní matici na  $T_m$  materiálu bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací Zs její hodnoty klesají. V grafu je vidět pokles  $T_m$



při plnění 2,5 hm. % a opětovný nárůst při plnění 5 hm. % Zs, který ovšem u míry plnění 10 hm. % Zs opět padá a to až na 134 °C. Nedá se proto hovořit o jasné tendenci nicméně při pohledu na trend pozorovaný při měření  $T_g$ , je pravděpodobné, že při měření vzorku 5 hm. % Zs mohlo dojít k chybě způsobené možnou nehomogenitou polymerního systému z důvodu vysokého plnění. Již při vizuálním hodnocení polymerních systémů, se tyto koncentrace nejevily jako optimální.



Obrázek 5.24 Vliv různých koncentrací Zs jako plniva na teplotu skelného přechodu a teplotu tání polymerních systémů na bázi PVP

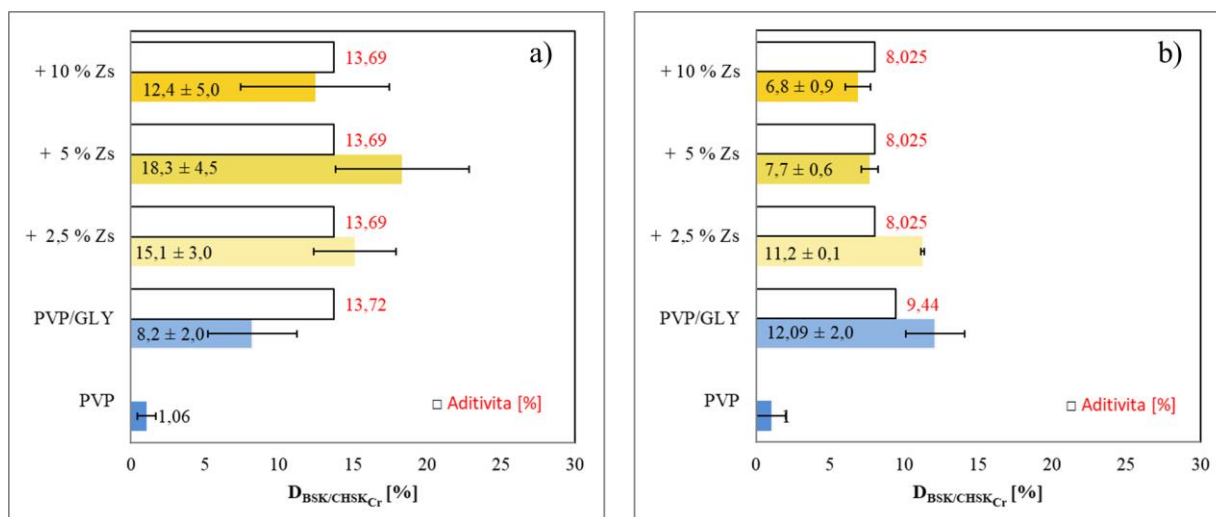
### Biologická rozložitelnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs

Všechny připravené systémy byly podrobeny biodegradčním experimentům zabývajících se jejich rozkladem ve vodném prostředí zaočkovaném aktivovaným kalem a v prostředí půdním.

Výsledky experimentu sledujícím biodegradaci polymerních systémů ve vodném prostředí s inokulem aktivovaného kalu, který byl prováděn v souladu s normou ČSN EN ISO 9408 po dobu 30 dnů, jsou uvedené na Obrázku 5.25, a). Ukázalo se, že přítomnost Zs při plnění 2,5 hm. % zvýšila procento biodegradace (dle BSK/CHSK<sub>Cr</sub>) polymerního systému ve srovnání s polymerní matricí, která obsahovala pouze podíl snadno odbouratelného změkčovadla o 7 %. Nejvyšší míry biodegradace  $18,3 \pm 4,5$  % bylo dosaženo u systémů s plněním 5 hm. % Zs. Nicméně s dalším zvýšením koncentrace Zs došlo k opětovnému poklesu. Vezmeme-li v úvahu velkou směrodatnou odchylku, nedá se tak tvrdit,

že by byl pozorován jasný trend nárůstu biologického stupně rozkladu s rostoucí koncentrací Zs jako plniva v systému. Srovnáme-li výsledky skutečně naměřené biodegradace s teoretickou biodegradací polymerních systémů, kterou vyjadřuje aditivita, můžeme vidět, že jsou výsledky obou vyhodnocení odpovídající. Komplikaci biodegradace polymerních systémů, mimo samotnou rezistenci PVP vůči mikrobiálnímu působení, by v tomto případě mohly působit vodíkové vazby mezi jednotlivými složkami systému či difúze polymerních řetězců do pórů zeolitu.

Experiment sledující možnost biologického rozkladu polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs v půdním prostředí přinesl ve srovnání s experimentem ve vodném prostředí a inokulem aktivovaného kalu odlišné výsledky (Obrázek 5.25, b). V půdním prostředí biodegradace hodnocená na základě poměru BSK/CHSK<sub>Cr</sub> sledovaných polymerních systémů s rostoucí koncentrací Zs mírně klesala, což mohlo být způsobeno i případnou interakcí PVP matrice s jílovými částicemi obsaženými v půdním prostředí. Nejvyššího stupně biodegradace  $12,1 \pm 2,0$  % tak dosáhla při tomto experimentu po 30 dnech měření polymerní matrice pouze s obsahem změkčovadla. Srovnáme-li vyhodnocené výsledky s aditivitou, vidíme, že byl stupeň biodegradace nižší. Nižší míru biodegradace v půdním prostředí ve srovnání s vodným prostředím mohla také způsobit horší dostupnost substrátu ve formě polymerního systému z důvodu jeho pomalejšího rozpouštění v půdním prostředí při 50% vlhkosti.



Obrázek 5.25 Biodegradace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs ve vodném prostředí zaočkovaném inokulem aktivovaného kalu a) a v půdě b) ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

Biodegradace čistého PVP se v obou testovaných prostředích pohybovala kolem 1 %. Zastoupením biologicky snadno odbouratelného změkčovadla vzrostla procentuálně možnost biodegradace výchozího materiálu, což z jistého úhlu

pohledu přináší určité zlepšení, nicméně neřeší problém s rezistencí polymeru vůči mikrobiálnímu působení.

Zs v půdním prostředí v tomto směru nepřináší řešení zvýšením stupně biologického rozkladu, ale zároveň nemá ani zásadní negativní dopad. A bylo tudíž nezbytné hledat další cesty jak biologickou rozložitelnost polymerních systémů podpořit. S ohledem na výsledky předchozí části práce zabývající se rozkladem PVP v prostředí kosubstrátu (kapitola 5.1 a 5.2) jsme se zaměřili na možnost použití plniv se složitou ligninovou strukturou.

#### 5.4.3 Polymerní systémy na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy

Na základě výsledků předcházejících testů byly připraveny polymerní systémy s obsahem Zs a odpadní biomasy, která je v současnosti poměrně atraktivním plnivem. Materiály s obsahem odpadní biomasy rozličného původu, byly popsány například v literární studii Väisänen *et al.*, (2016). Odpadní biomasa v nezpracované formě v podobě chlévské mrvy obsahuje vysoké množství proteinů, hemiceulózy a celulózy. Světová produkce tohoto typu plniva čítá 4,2 milionů tun denně. Jakožto dostupná, levná a biologicky rozložitelná surovina je považován za dobrý zdroj plniva do polymerních kompozitů určených pro zemědělské aplikace (Yusefi *et al.*, 2018), což se ostatně potvrdilo v několika již publikovaných pracích.

Jako konkrétní příklad je možno uvést kompozity na bázi HDPE a PP, ty byly připravovány v práci amerických vědců Rowella *et al.* (2007), kteří používali jako plnivo odpadní biomasu chlévské mrvy od krav nebo od prasat či dřevní moučku z borovice. Nejlepší vlastnosti ukázaly kompozity s obsahem dřevní moučky, nicméně i vlastnosti kompozitů s obsahem odpadní biomasy chlévské mrvy byly stále v akceptovatelné míře pro praktickou aplikaci.

Vedrtam (2018) studoval kompozity PVA rovněž s obsahem odpadní biomasy chlévské mrvy. Připravil kompozity s obsahem 0 – 10 % plnění. Zjistil, že nejlepší vlastnosti mají kompozity s plněním 6 %. I Yusefi *et al.*, (2018) připravovali plně biodegradovatelné materiály na bázi PLA s obsahem odpadní biomasy jako plniva. Prezentují, že účinkem plniva došlo ke zlepšení ohybových vlastností a navlhavosti materiálu. Uvádí, že tento typ odpadní biomasy má potenciál stát se alternativou ke konvenčním plnivům.

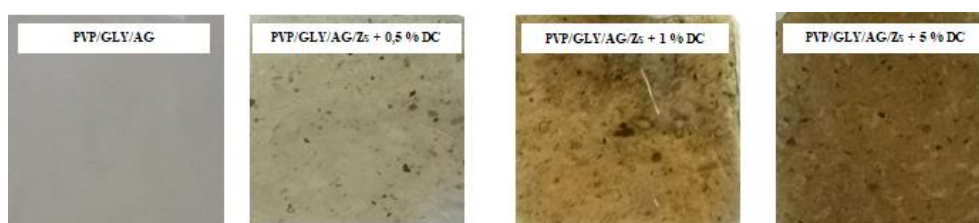
Na základě informací získaných z literárních zdrojů a výsledků předchozí části práce zabývající se sledováním biodegradace PVP v prostředí specifické biocenózy získané z agroodpadu, kdy byla zaznamenána vyšší míra biodegradace (kapitola 5.1) či výsledků zjištěných při experimentech sledujících biodegradaci PVP v prostředí kosubstrátu (kapitola 5.1 a 5.2) byla ve vlastní práci použita

konkrétně zpracovaná odpadní biomasa chlévské mrvy od krav v sušené formě (DC).

Zároveň byla zvolena také její pyrolyzovaná forma – biochar (BCh), a to v souladu s prací Chena *et al.* (2018), kteří uvádí, že přítomnost biocharu zlepšila odolnost materiálu na bázi PVP vůči vodě a jeho biologickou odbouratelnost v půdě.

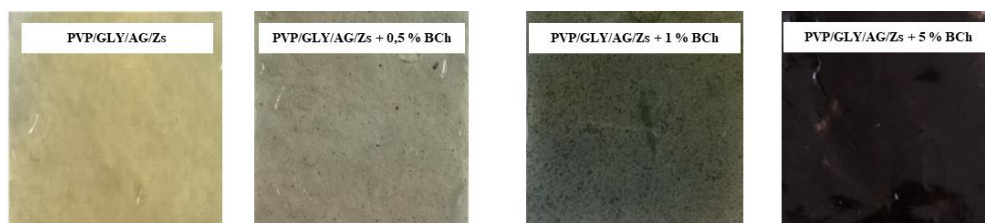
### Vizuální zhodnocení připravených polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy

Materiály s obsahem DC a BCh vykazovaly mnohem lepší vlastnosti a nižší lepivost než materiály připravené pouze s obsahem Zs, dalo se s nimi i lépe manipulovat a bylo možné u nich stanovit širší charakteristiku vlastností než u systémů uvedených v předchozí kapitole. Fotografie připravených polymerních systémů s obsahem 0/0,5/1/5 hm. % DC jsou uvedeny na *Obrázku 5.26*. Dá se na nich pozorovat, že s rostoucí koncentrací použitého plniva se zvyšovala míra zabarvení výsledného materiálu postupně ze světle hnědé až po tmavě hnědou.



*Obrázek 5.26 Fotografie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a DC o různých koncentracích*

*Obrázek 5.27* pak prezentuje sérii připravených polymerních systémů s obsahem 0/0,5/1/5 hm. % BCh. Vzhledem k barvě biocharu docházelo s rostoucí koncentrací plniva k zabarvení polymerních systémů od šedé až po sytě černou. Je možné konstatovat, že biochar by mohl být použit stejně jako např. saze pro pigmentaci materiálu (Hulse, 2019). Na základě typu odpadní biomasy, která by byla použita pro přípravu biocharu, se pak dají dokonce upravovat jeho vlastnosti ke konkrétním účelům, což umožňuje nahrazení například grafenu či nanotrubiček pro přípravu polymerních kompozitů (Giorcelli, 2018).



Obrázek 5.27 Fotografie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a BCh o různých koncentracích

Připravené polymerní systémy obsahující oba typy plniva měly při vizuálním hodnocení dobré elastické vlastnosti, nepraskaly a bylo možné připravit zkušební tělíska pro tahové zkoušky, jimž je věnována jedna z následujících kapitol.

### Optická mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy

Jelikož se u těchto typů polymerních systémů ukázala analýza pomocí skenovací elektronové mikroskopie jako ne příliš vhodná, byla pro pořízení snímků v mikroměřítku použita optická mikroskopie. Sledováno bylo nejen rozložení částic, ale i jejich tvar, který může do značné míry ovlivňovat mechanické vlastnosti materiálu.

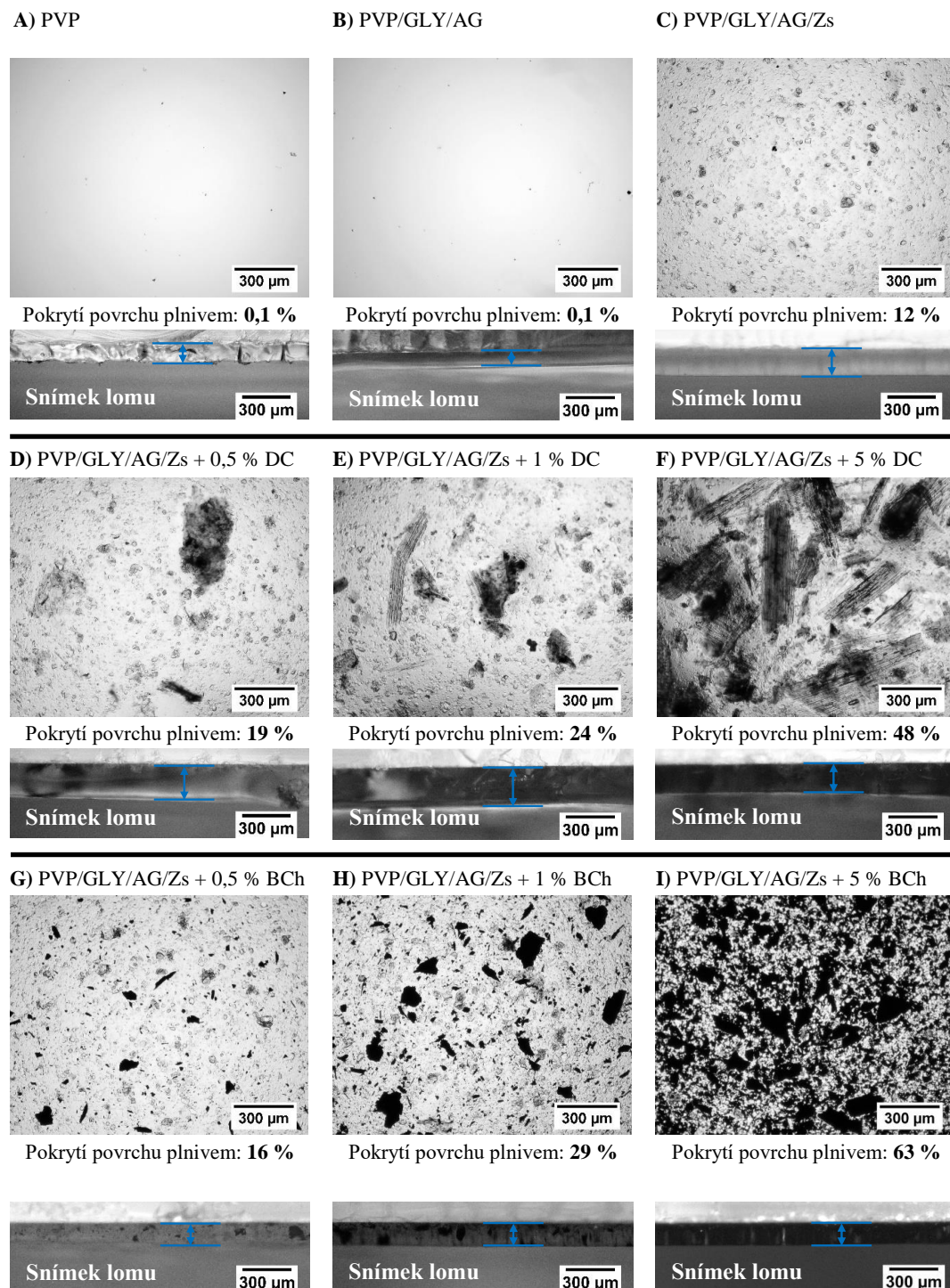
Výsledky tohoto pozorování jsou uvedeny na *Obrázku 5.28*, jako první byly podrobeny analýze vzorky čistého PVP (A) a PVP s obsahem změkčovadla (B). U těchto vzorků nebyly, až na stopy drobných nečistot, pozorovány žádné obsažené částice, tudíž pokrytí povrchu plnivem dosahovalo hodnot 0,1 %.

U PVP filmu s obsahem Zs (C) byla pozorována vcelku homogenní distribuce plniva pravidelných částic kulovitěho charakteru, tu potvrdila i analýza distribuce plniva na lomu. Pokrytí povrchu plnivem bylo 19 %.

Snímky pořízené pro vzorky s obsahem DC ukázaly, že při použití tohoto typu plniva není dosaženo uspokojivé homogenní distribuce. Částice plniva neměly pravidelný tvar a pozorována byla přítomnost jistých tyčinek nebo jehličkovitých útvarů, přičemž tyčinky v některých případech tvořily svazky. Dá se proto očekávat, že bude docházet při namáhání materiálu ke zhoršenému přenosu napětí vedoucímu k horším mechanickým vlastnostem. S rostoucí mírou plnění logicky rostlo i pokrytí povrchu plnivem. U vzorků s obsahem 0,5 hm. % DC bylo zjištěno pokrytí 14 % (D), u vzorků s plněním 1 hm. % DC to bylo 24 % (E) a pro nejvyšší míru plnění bylo zaznamenáno pokrytí plnivem v míře 48 % (F).

Co se týče distribuce plniva ve formě BCh, ta se dá již považovat za vcelku homogenní. Částice měly pravidelný tvar a byla pozorována tvorba rovnoměrných „sítí“ (Nagarajan *et al.*, 2016). Ve srovnání s polymerními systémy plněnými DC

se díky tomu daly očekávat lepší mechanické vlastnosti. Pokrytí povrchu plnivem bylo vyhodnoceno u polymerního systému s obsahem plnění 0,5 hm.% BCh jako 16 % (G), vzorek s plněním 1 hm. % BCh mělo pokrytí povrchu plnivem v míře 29 % (H) a při plnění 5 hm. % BCh byla vyhodnocena míra pokrytí povrchu plnivem jako 63 % (I).



Obrázek 5.28 Fotografie z optické mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a DC či BCh o různých koncentracích

Analýza pomocí optické mikroskopie poskytla užitečné informace o distribuci plniva a jeho morfologii s tím, že polymerní systémy obsahující BCh budou při testování mechanických vlastností zřejmě vykazovat lepší výsledky než ty s obsahem DC.

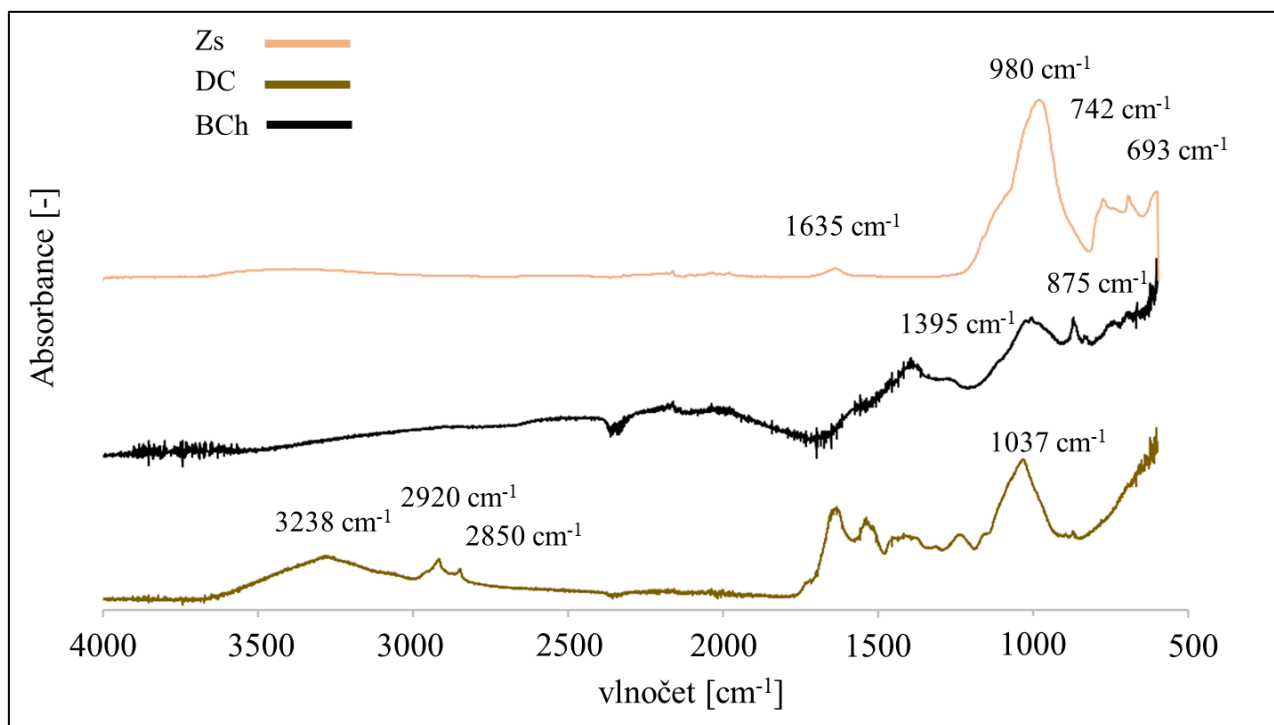
### **FTIR analýza polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomas**

V této podkapitole jsou uvedeny výsledky analýzy FTIR spekter jak použitých plniv, tak zhotovených polymerních systémů.

Dle práce Cantrell *et al.* (2012) je pro DC (Obrázek 5.29) typický široký absorpční pás na vlnočtu kolem  $3238\text{ cm}^{-1}$ , který je dán valenčními vibracemi hydroxylových skupin. Další charakteristické pásy lze pozorovat v oblasti vlnočtu  $2920\text{ cm}^{-1}$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$  dané asymetrickými a symetrickými valenčními vibracemi vazeb C–H přítomných přírodních polymerech. Absorpční pás na vlnočtu  $1645\text{ cm}^{-1}$  zase charakterizuje vazby C=O přítomných v amidech, což lze přisuzovat důsledku valenčních vibrací karbonylové skupiny v peptidové vazbě. Ke vzniku širokého absorpčního pásu v oblasti  $940 - 1200\text{ cm}^{-1}$  mohou přispívat také anorganické složky, jako sírany či křemičitany. Nejvyšší absorpční pás v oblasti  $1037\text{ cm}^{-1}$  pak může být připisován symetrickým valenčním vibracím charakteristickým pro vazbu C–O obsažené v celulóze, hemicelulóze či ligninu. Pro DC jsou typické dva absorpční pásy při  $1236\text{ cm}^{-1}$  a  $1160\text{ cm}^{-1}$ . První při  $1236\text{ cm}^{-1}$  se týká C–H valenčních vibrací a OH deformačních vibrací COOH, spolu s C–O valenčními vibracemi arylesterů, zatímco druhý při  $1160\text{ cm}^{-1}$  znamená asymetrické valenční vibrace C–O charakteristické pro C–O–C v celulóze a hemicelulóze. Pozorovatelné jsou taktéž valenční vibrace charakteristické aromatické C=C vazby v oblasti absorpčního pásu na vlnočtu  $1450 - 1379\text{ cm}^{-1}$  a mimorovinné deformační vibrace aromatických C–H skupin na vlnočtu  $875\text{ cm}^{-1}$ .

U BCh většina spektrálních charakteristik DC, s výjimkou oblasti  $1600 - 700\text{ cm}^{-1}$ , zanikla a FTIR spektrum tak připomínalo čistý grafit. Na vlnočtu  $1395\text{ cm}^{-1}$  byly identifikovány valenční vibrace C=C vazeb přítomných v aromatickém kruhu a v oblasti  $875\text{ cm}^{-1}$  pak mimorovinné deformační vibrace aromatických C–H skupin, což mohlo být způsobeno pyrolýzou přítomných ligninových či lignocelulóзовých složek. Zatímco menší pás při  $1581\text{ cm}^{-1}$  byl připsán funkčním skupinám C=C a C=N a absorpční pás, který se objevil na vlnočtu  $1420\text{ cm}^{-1}$  pak může poukazovat na přítomnost minerálních složek,

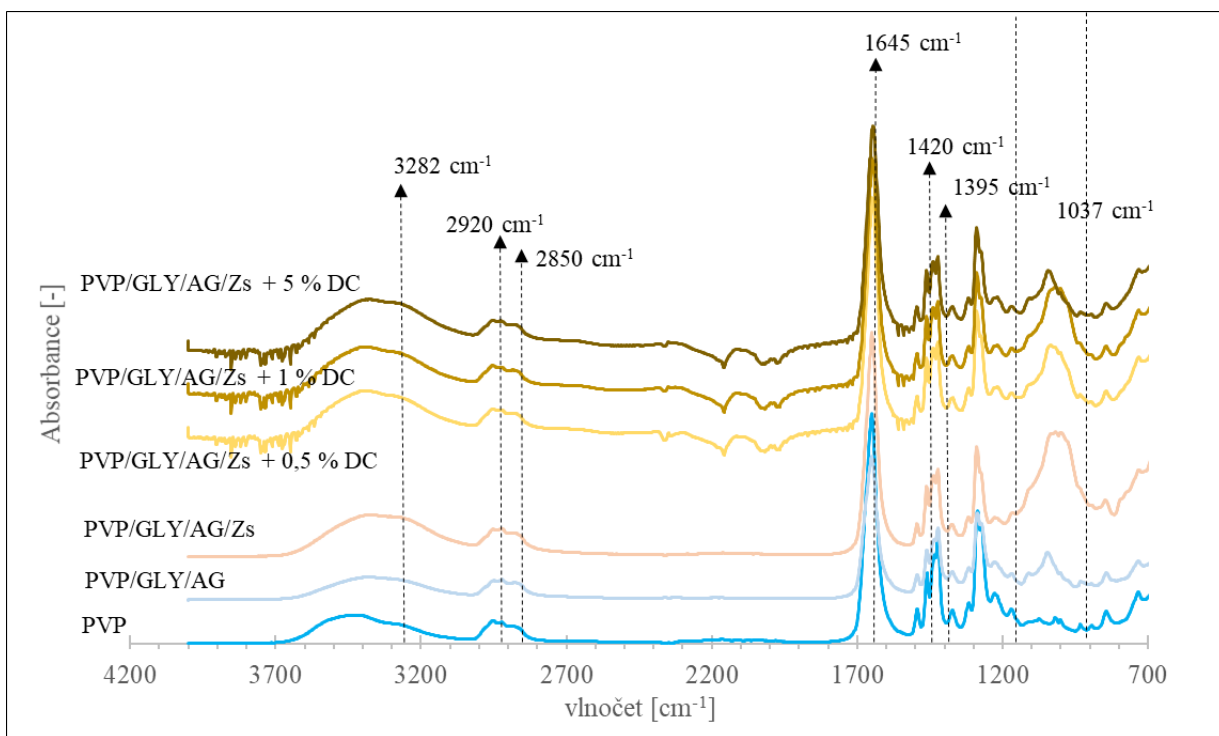
kteře jsou obsaženy v tomto typu tepelně zpracované odpadní biomasy (Cantrell *et al.*, 2012).



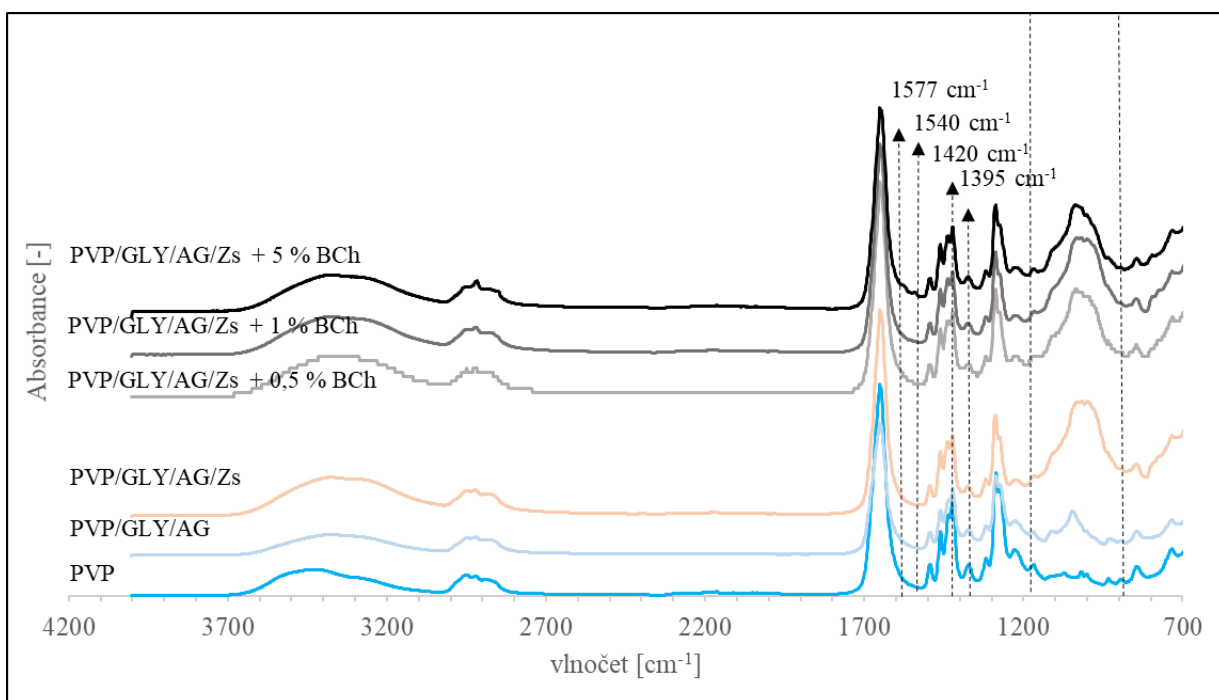
Obrázek 5.29 FTIR spektra plniv Zs, DC a BCh (ATR-Di technika)

U polymerních systémů s obsahem DC a BCh (Obrázek 5.30, Obrázek 5.31) byly detekovány stejné charakteristické pásy jako pro měkčené PVP a PVP plněné Zs. Jak je patrné z FTIR spekter, mezi polohami absorpčních pásů pro systémy plněné DC nebo BCh nebyly zaznamenány významné změny oproti PVP a měkčenému PVP plněnému jen Zs (kapitola 5.4.2). Pouze v případě plnění BCh se na vlnočtu 1577 cm⁻¹ a 1540 cm⁻¹ objevují malé absorpční pásy charakterizující zřejmě valenční vibrace dusíkatých složek –NH přítomných v BCh.





Obrázek 5.30 FTIR spektra polymerních systémů s obsahem PVP, Zs a DC o různých koncentracích (ATR-Di technika)



Obrázek 5.31 FTIR spektra polymerních systémů s obsahem PVP, Zs a BCh o různých koncentracích (ATR-Di technika)

Co se týká účinku rostoucích koncentrací plniva na chemickou strukturu polymerních systémů tak nebyly pozorovány žádné významné rozdíly jak u typu s obsahem DC tak pro materiály s obsahem BCh. Z výsledků tohoto měření

se dá usuzovat, že odpadní biomasa ať už ve formě sušené (DC) či pyrolyzované (BCh) měla na konečnou chemickou povahu směsi pouze aditivní účinek.

### **Navlhavost a rozpustnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy**

Pozornost byla věnována také navlhavosti systémů při 54 % relativní vlhkosti prostředí. Výsledky měření její závislosti na obsahu plniva v polymerních systémech jsou uvedeny na *Obrázku 5.32*. Míra navlhavosti všech polymerních systémů za zkoušených podmínek významně rostla až do 50. hodiny analýzy, kdy bylo dosaženo rovnovážného stavu.

Yusefi *et al.* (2018) uvádí, že přírodní vlákna jsou převážně hygroskopická, proto byl předpoklad, že vlivem přítomnosti plniva ve formě DC může dojít ke zvýšení příjmu vzdušné vlhkosti do polymerního systému. Nicméně tento jev se při průběhu experimentu nepotvrdil a přidavek DC do systému měl na navlhavost zanedbatelný dopad. Nejvyšší hodnota navlhavosti byla zjištěna u materiálu obsahujícího 5 hm. % BCh ( $16,8 \pm 1,0$  %), pravděpodobně kvůli vyšší adsorpci vody biocharem (Tabulka 5.1) ve srovnání s jinými plnivými. U systémů s obsahem BCh došlo k dosažení rovnovážného stavu až po 168 hodinách měření.

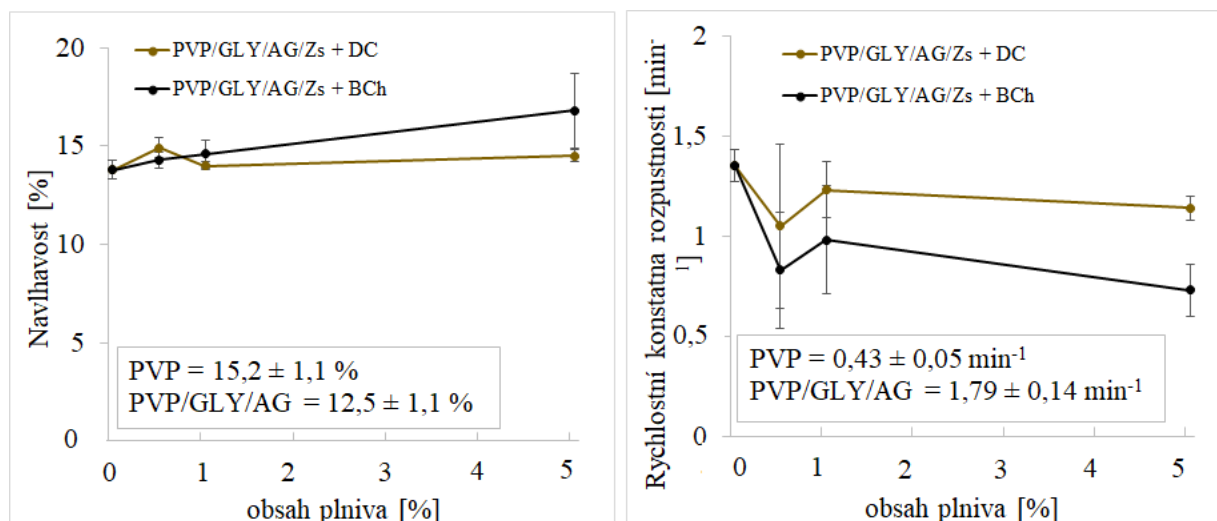
Závěrem se dá tvrdit, že výsledky tohoto experimentu poukázaly na schopnost polymerních systémů, při relativní vlhkosti 54 % přijmout částečné množství vody, což následně přispívá k jejich pomalému rozpouštění za daných podmínek. Míra navlhavosti byla z hlediska manipulace a jakékoliv další aplikace pro navrhované polymerní systémy uspokojivá.

Další experiment byl zaměřen na možnost ovlivnění rozpustnosti připravených polymerních systémů vlivem přítomnosti použitých plniv. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny na *Obrázku 5.32*. Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, polymerní matrice i použité plastifikátory jsou ve vodě snadno rozpustnými látkami a přítomnost změkčovadla dokonce mírně urychlila rozpustnost systémů vzhledem k čistému PVP filmu.

Význam plniva ve formě DC byl pro rozpustnost připravených polymerních systémů zanedbatelný. V grafu sledujícím rychlost rozpouštění v závislosti na obsahu plniva došlo jen k malému výkyvu u vzorku s plněním 0,5 hm. % DC u kterého byla zaznamenána neuspokojivá homogenita vzorku (viz optická mikroskopie), která vedla k vyšší chybě měření.

Nicméně polymerní systémy s obsahem BCh se rozpouštěly o něco pomaleji než ty s přidavkem DC. Dá se říci, že s rostoucí mírou plnění rychlost rozpouštění

nepatrně klesala z původních  $1,79 \pm 0,14 \text{ min}^{-1}$  u vzorku bez plnění, a to až na  $0,73 \pm 0,13 \text{ min}^{-1}$  pro vzorek s obsahem 5 hm. % BCh. I přesto jak již bylo dříve zmíněno, jedná se o nepatrný účinek. Všechny testované polymerní systémy byly stejně jako v případě vzorků s obsahem Zs za testovaných podmínek a koncentrací zcela rozpuštěny již během 10 minut.



Obrázek 5.32 Navlhavost a rozpustnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy o různých koncentracích ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

### DSC polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy

V dalším kroku byly polymerní systémy podrobeny termické analýze pomocí DSC a byl sledován účinek obsaženého plniva na teplotu skelného přechodu ( $T_g$ ) a teplotu tání ( $T_m$ ). Výsledky této analýzy jsou uvedeny na *Obrázku 5.33*.

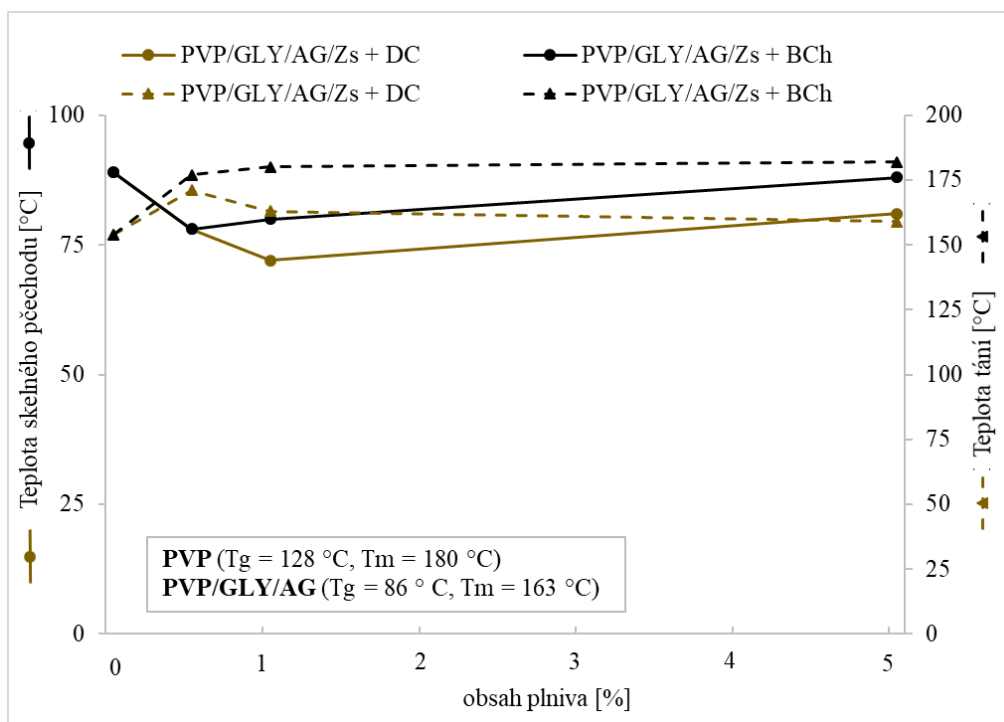
Co se týče  $T_g$ , vlivem přítomnosti DC v polymerním systému při srovnání jen s měkčenou polymerní maticí bez obsahu plniva, která měla hodnotu  $T_g$  na  $86 \text{ }^\circ\text{C}$  a systému s obsahem Zs, který měl hodnotu  $T_g$  na přibližně  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , došlo k jejímu mírnému poklesu. V případě vzorku s obsahem 1 hm. % DC klesla  $T_g$  na hodnotu  $72 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nedá se ale tvrdit, že by kvůli rostoucí koncentraci plniva byl zaznamenán nějaký zásadní trend.

Přítomnost BCh v polymerním systému neměla na  $T_g$  významný dopad, její hodnoty pro systém s obsahem 5 hm. % BCh byly srovnatelné s hodnotou naměřenou pro polymerní systém měkčené matrice s obsahem 2,5 hm. % Zs.

Při sledování působení přídavku DC na  $T_m$ , se ukázalo, že přítomnost 0,5 hm. % DC zvýšila  $T_m$  polymerního systému na  $171 \text{ }^\circ\text{C}$ , ve srovnání

s měkčenou maticí, která měla hodnotu  $T_m$  163 °C. Nicméně s rostoucí koncentrací plniva postupně docházelo k jejímu opětovnému snížení a polymerní systém s obsahem 5 hm. % DC měl  $T_m$  už jen 159 °C.

Naopak v případě vzorků s obsahem BCh byla naměřená  $T_m$  ve srovnání s DC poměrně vysoká a pohybovala se opět kolem 182 °C, jako tomu bylo u čistého PVP. To může být přisuzováno skutečnosti, že plnivo typu BCh zvyšuje tepelnou stabilitu materiálů (Zhang *et al.*, 2020).



Obrázek 5.33 Vliv různých koncentrací odpadní biomasy jako plniva na teplotu skelného přechodu a teplotu tání polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs

### Tahové zkoušky polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy

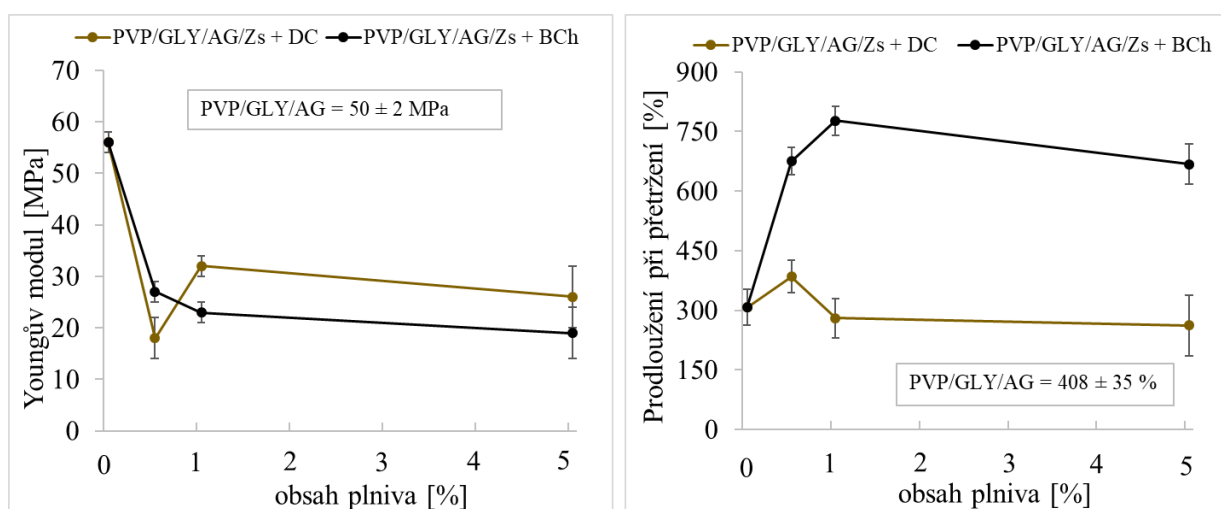
Na *Obrázku 5.34* jsou uvedeny výsledky měření tahových zkoušek připravených polymerních systémů v závislosti na obsahu aditiv v polymerních systémech. Vyhodnoceny byly jako hlavní charakteristické hodnoty Youngův modul a prodloužení při přetržení. V textu nejsou uvedeny hodnoty pro materiál z čistého PVP a to z důvodu jeho přílišné křehkosti a nemožnosti z něj připravit zkušební tělíska, proto jako referenční vzorek slouží polymerní systém pouze s obsahem změkčovadla, jehož Youngův modul byl vyhodnocen jako  $50 \pm 2$  MPa a prodloužení při přetržení  $408 \pm 35$  %.

Bylo zjištěno, že přidavkem 2,5 hm. % Zs do systému plastifikovaném glycerolem a arabskou gumou došlo k nepatrnému zvýšení Youngova modulu,

a to na  $56 \pm 2$  MPa, z čehož se dá předpokládat jisté zlepšení pevnosti polymerního systému. Na druhou stranu došlo vlivem přítomnosti Zs v systému k poklesu jeho prodloužení při přetržení z předchozích  $408 \pm 35$  % na  $307 \pm 45$  %.

Přídavkem DC došlo u vzorku s obsahem 0,5 hm. % DC k razantnímu snížení pevnosti polymerního systému na pouhých  $18 \pm 4$  MPa, zřejmě z důvodu již zmíněné nepravidelnosti tvaru částic plniva (Obrázek 5.28). Prodloužení při přetržení polymerních systémů s obsahem DC s jeho rostoucí koncentrací víceméně klesalo, a pro vzorek s obsahem 5 hm. % DC to bylo pouhých  $262 \pm 76$  %.

Částice BCh měly na vlastnosti polymerních systémů zcela odlišný účinek, sice u nich také docházelo k prudkému poklesu Youngova modulu, u systému s obsahem plnění 5 hm. % BCh až na  $19 \pm 5$  MPa. Na druhou stranu přítomnost BCh radikálně zvýšila elasticitu materiálu u vzorku s obsahem plnění 5 hm. % na  $668 \pm 51$  %, což se dá připsat na rozdíl od DC pravidelnému tvaru částic BCh. Díky přítomnosti BCh v systému došlo ke zlepšení mechanických vlastností a tepelné stability. Výsledky těchto experimentů jsou v souladu s prací Ogunsona *et al.* (2017), kteří se rovněž zabývali přípravou polymerních kompozitů s obsahem BCh.



Obrázek 5.34 Vliv různých koncentrací odpadní biomasy jako plniva na Youngův modul a prodloužení při přetržení polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs ( $n=5$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

Při srovnání jednotlivých polymerních systémů bylo zjištěno, že zajímavějších vlastností skutečně dosahovaly ty s přídavkem BCh. Konkrétně pak materiál s obsahem plnění 5 hm. %.

## **Biologická rozložitelnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy**

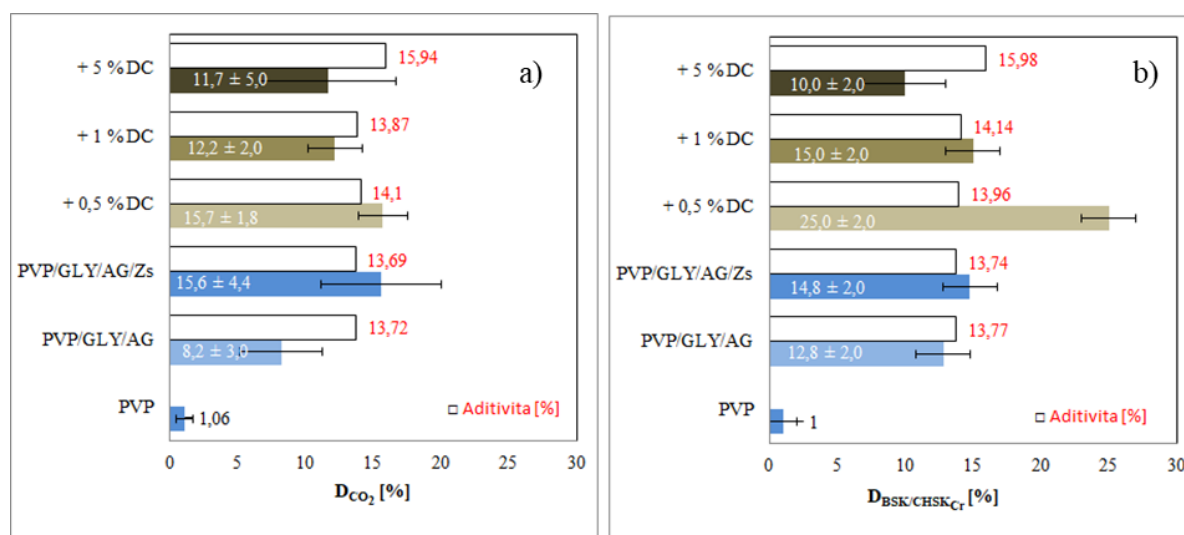
Hlavním předmětem disertační práce bylo sledování účinku použitých plniv na biodegradaci připravených polymerních systémů. Vzhledem k výsledkům experimentů zabývajících se sledováním biodegradace polymeru v prostředí houbového mycelia se pro iniciaci případného mikrobiálního rozkladu PVP předpokládá důležitost jiného substrátu. Ukázalo se, že by se mohlo jednat o lignin respektive lignocelulózu, která může být v DC přítomná. Bylo tedy pozorováno, zda dojde vlivem přítomnosti tohoto plniva k tvorbě enzymatického aparátu, který by následně mohl iniciovat biologický rozklad polymerní matrice.

Na *Obrázku 5.35, a)* jsou prezentovány výsledky experimentu zabývajícího se pozorováním možnosti biologického rozkladu ve vodném prostředí zaočkovaném inokulem z aktivovaného kalu, který trval 29 dní. Vyhodnocení bylo provedeno na základě produkce CO<sub>2</sub>. Lze vidět, že nejvyššího stupně biologického rozkladu v tomto prostředí  $15,7 \pm 1,8 \%$  bylo dosaženo pro polymerní systém s obsahem 2,5 hm. % Zs. Mírně pozitivní význam přítomnosti Zs v polymerním systému na biodegradaci v tomto prostředí byl pozorován i u testů v předchozí kapitole. Co se týká přínosu DC na biodegradaci polymerních systémů, ten nijak zásadní nebyl. Naopak se zvyšující koncentrací plniva se biologické odbourávání polymerních systémů stávalo pro mikrobiální oživení přítomné v aktivovaném kalu obtížnějším. Pro polymerní systém s obsahem 5 hm. % plnění DC byla zaznamenána biodegradace pouhých  $11,7 \pm 5 \%$ . Je ovšem nasnadě, že pro tento typ inokula může být odbourávání složité struktury lignocelulózy poněkud komplikované a vyžadovalo by zřejmě i delší trvání experimentu. Srovnáme-li naměřené výsledky s teoreticky předpokládanou biodegradací dle pravidla aditivity, můžeme vidět, že při zohlednění chyby měření jsou výsledky víceméně v souladu.

Výsledky biodegradace polymerních systémů s obsahem DC v půdním prostředí byly vyhodnoceny dle BSK/CHSK<sub>Cf</sub> a jsou uvedeny na *Obrázku 5.35, b)*. Tyto výsledky nelze přímo srovnávat s předchozím prostředím, jelikož u těchto experimentů nebyla zaznamenávána mineralizace polymerních systémů. Nejvyšší dosažená míra biodegradace  $25,0 \pm 2,0 \%$  byla zjištěna u polymerního systému s obsahem 0,5 hm. % DC. Dá se očekávat, že došlo k rozkladu obsažených aditiv. V půdním prostředí je přítomna větší biodiverzita mikroorganismů, přičemž u některých z nich lze očekávat schopnost tvorby enzymatického aparátu schopného biodegradace lignocelulózy, který by teoreticky mohl vést k zahájení

primární degradace polymerní matrice. To se mohlo projevit vyššími hodnotami respirace tj. BSK a při srovnání naměřených hodnot s hodnotami aditivity, můžeme vidět, že reálné výsledky u tohoto vzorku předpokládané teoretické hodnoty mírně předčily.

Na závěr si lze povšimnout jistého klesajícího trendu, kdy se s rostoucí koncentrací plniva snižuje procento biologického rozkladu (Obrázek 5.35). Dalo by se předpokládat, že některé z látek obsažených v DC mohou mít na rozklad polymerního systému při vyšším obsahu DC negativní vliv, jednat by se mohlo teoreticky o veterinární prostředky a jejich metabolity, které se mohou v tomto typu agroodpadu nacházet (Quaik *et al.*, 2020). Aktivovaný kal je vůči těmto xenobiotikům relativně odolný, neboť přichází do kontaktu s humánními léčivy a jejich metabolity přítomnými ve splaškových odpadních vodách, proto v jeho prostředí tento klesající trend není tak výrazný. Avšak půdní mikroorganismy nejsou běžně vystavovány těmto látkám a tak mohou být významně citlivější na jejich přítomnost.



Obrázek 5.35 Biodegradace polymerních systémů s obsahem PVP, Zs a DC ve vodném prostředí s inokulem aktivovaného kalu a) a půdě b) ( $n=3$ , průměr ± směrodatná odchylka)

Souběžně byly provedeny biodegradční experimenty, které se zabývaly možností podpoření míry biologického stupně rozkladu vlivem přítomnosti BCh jako plniva. Skutečnost, že by mohla přítomnost biocharu podpořit biodegradaci materiálu s obsahem PVP byla prezentována v práci Chena *et al.* (2018).

Výsledky experimentů zabývající se biodegradací polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a BCh ve vodném prostředí zaočkovaném inokulem aktivovaného kalu provedených v rámci disertační práce jsou uvedeny na Obrázku 5.36, a). Hodnocení bylo prováděno na základě produkce  $CO_2$ . Bylo zjištěno,

že vyššího stupně biologického rozkladu než u polymerních systémů s obsahem BCh bylo dosaženo u systémů s obsahem Zs jako plniva a to  $15,6 \pm 0,4$  %. Z dosažených výsledků není patrný žádný význam použitého plniva na nárůst míry biodegradace, jeho hodnoty se u všech vzorků podrobených experimentu pohybují kolem 10 %. Při srovnání naměřených hodnot s teoretickými hodnotami, je vidět, že reálné hodnoty byly cca o 3 % nižší než předpokládané.

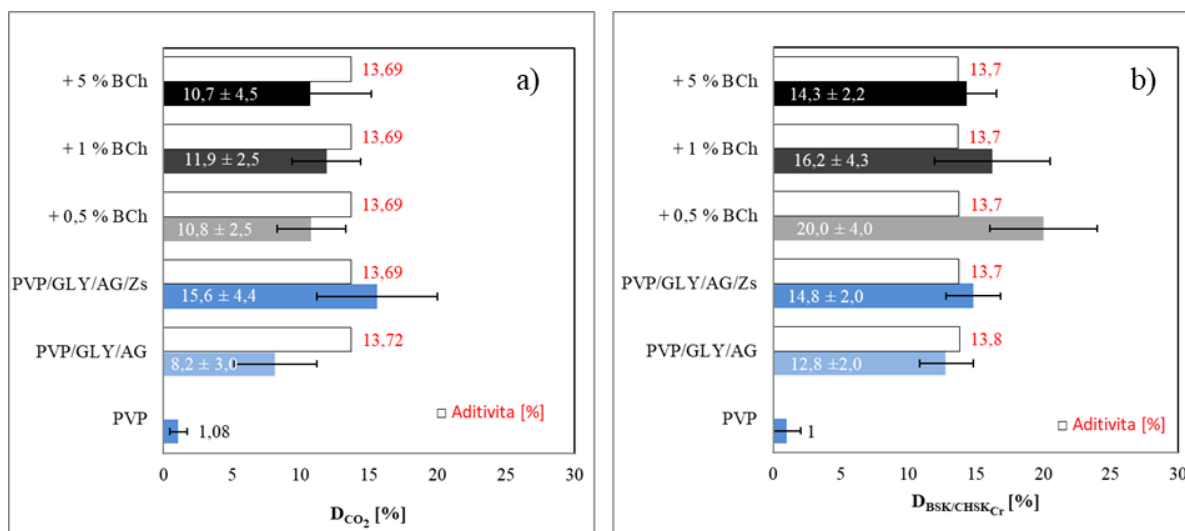
U polymerních systémů s obsahem BCh bylo nejvyšší míry biodegradace v půdním prostředí  $20,0 \pm 4,0$  % dosaženo pro systém s plněním 0,5 hm. % BCh (Obrázek 5.36, b). Vyhodnocení bylo prováděno dle BSK/CHSK<sub>Cr</sub>. U biocharu se ovšem nedal předpokládat stejný princip účinku jako tomu bylo u polymerních systémů s obsahem DC, tedy tvorba enzymatického aparátu v důsledku biodegradace zastoupeného plniva. V případě BCh, by se dal očekávat pozitivní účinek buď při tvorbě struktury materiálu, který by tak umožnil lepší dostupnost substrátu pro mikroorganismy. A nebo naopak by se takto upravená odpadní biomasa mohla stát zdrojem makrogenních či mikrogenních prvků pro metabolismus mikroorganismů, což by ve výsledku mohlo podpořit jejich množení a růst.

Výsledky tohoto měření jsou v souladu s tvrzením Chena *et al.* (2018), který poukazuje na vyšší stupeň biologického rozkladu vlivem přítomnosti BCh. Při srovnání dosažených výsledků s teoretickými hodnotami aditivity, je možno pozorovat, že reálná biodegradace byla nepatrně vyšší než předpokládaná, tudíž lze konstatovat, že by mohla být enzymaticky narušena i polymerní matrice.

Nicméně, s rostoucí koncentrací plniva míra biodegradace klesala, tak jako tomu bylo i v případě polymerních systémů s obsahem DC. V tomto případě se dá předpokládat, že by na biologický rozklad polymerních systémů mohla mít negativní vliv případná přítomnost vedlejších produktů pyrolýzy, jejichž složení a kvantita je dána typem použité pyrolyzní technologie a spalovací teplotou, jednat by se mohlo např. o aromatické sloučeniny a různé deriváty pyranu a furanu (Sotoudehnia *et al.*, 2020).

Závěrem je třeba podotknout, že půdní testy jsou vnímány jako velmi pomalý proces, takže námi získané výsledky po 30 dnech experimentu se nedají považovat za dostatečně průkazné. Nicméně Abd El-Mohdy (2009) měřil biodegradaci PVP v půdě po dobu 8 měsíců a rychlost rozkladu nebyla ani v jejich případě nikterak významná.

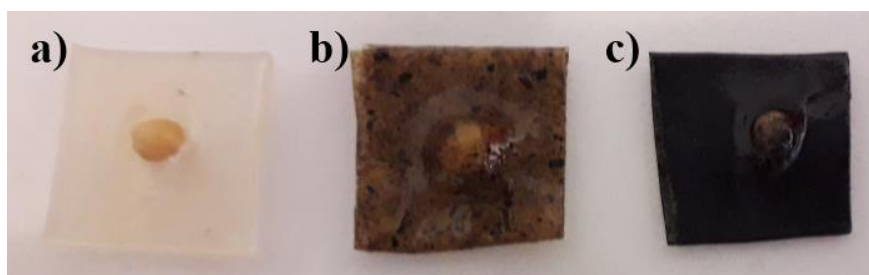




Obrázek 5.36 Biodegradace polymerních systémů s obsahem PVP, Zs a BCh ve vodném prostředí s inokulem aktivovaného kalu a) a půdě b) ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

### Vliv polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy na růst *Sinapis alba*

Jako poslední experiment bylo provedeno otestování působení polymerních systémů na růst semenek *Sinapis alba*, při jeho případném využití jako nosiče těchto semen při setí. Fotografie připravených vzorků před jejich „zasetím“ jsou uvedeny na Obrázku 5.37. Vzorek s označením a) je materiál s obsahem plnění 2,5 hm. % Zs, jako další je zobrazen materiál s obsahem plnění 2,5 hm. % Zs a 5 hm. % DC b) a jako poslední na snímku je uveden materiál s obsahem plnění 2,5 hm. % Zs a 5 hm. % BCh c). Zde je nutno podotknout, že tyto testy probíhaly souběžně s testy biologického rozkladu. Zvoleny tak byly polymerní systémy s vyšším plněním DC a BCh za předpokladu vyšší přítomnosti obsahu látek prospěšných pro rostliny.



Obrázek 5.37 Fotografie polymerních systémů jako nosiče semenek *Sinapis alba* s obsahem plniv

Takto připravená semena „enkapsulovaná“ do polymerních systémů byla umístěna do půdy a po dobu 12 dnů byl sledován jejich růst. V pravidelných intervalech byla měřena délka rostlinek a na konci experimentu byl sledován i vzniklý kořenový systém rostliny. Z naměřených dat byla vyhodnocena rychlost

klíčení rostliny ( $RGR_{ger}$ ) i jejího růstu vztaženého k nárůstu její hmotnosti ( $RGR_{FW}$ ). Výsledky těchto pozorování jsou shrnuty v Tabulce 5.3. Prvním pozitivním zjištěním však byla již skutečnost, že vyklíčilo všech 10 semínek z 10 zasazených.

Nejmenšího vzrůstu v průměru  $6,0 \pm 1,1$  cm byly rostliny z kontrolního stanovení. Průměrná délka jejich kořenového systému  $3,7 \pm 2,5$  cm u nich byla sice větší než u rostlin, které rostly v přítomnosti samotného Zs, který měl kořenový systém o délce  $1,5 \pm 0,3$  cm či v přítomnosti DC s hodnotou  $2,4 \pm 0,9$  cm. Na druhou stranu měly rostliny kontrolního stanovení kořenový systém kratší než rostliny rostoucí v přítomnosti BCh, jejichž kořenový systém měl délku v průměru  $4,3 \pm 2,3$  cm.

Nejvyššího vzrůstu  $7,4 \pm 1,0$  cm dosáhly rostlinky rostoucí v přítomnosti DC, u kterých byl logicky zaznamenán i nejvyšší výtěžek  $155,6 \pm 26,1$  mg biomasy. Rovněž měly nejvyšší  $RGR_{FW}$   $0,419 \pm 0,014$   $mg \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1}$ .  $RGR_{ger}$  u těchto vzorků byla taktéž poměrně vysoká  $3,36 \pm 0,46$   $cm \cdot cm^{-1} \cdot d^{-1}$ , ve srovnání s kontrolou, u které byla zjištěna  $RGR_{ger}$  pouhých  $0,55 \pm 0,27$   $cm \cdot cm^{-1} \cdot d^{-1}$ . To lze přisuzovat pravděpodobně rychlejšímu uvolňování obsažených makro i mikrobiogenních prvků z polymerního systému.

Rostlinky rostoucí v přítomnosti systémů s obsahem BCh měly délku stonku  $6,7 \pm 1,0$  cm, tedy v průměru nižší než za přítomnosti DC. I zaznamenaná  $RGR_{ger}$   $2,05 \pm 0,76$   $cm \cdot cm^{-1} \cdot d^{-1}$  a  $RGR_{FW}$   $0,394 \pm 0,032$   $mg \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1}$  dosahovaly o něco nižších hodnot než v případě DC, přesto ale byly vyšší ve srovnání s rostlinami, které rostly v přítomnosti Zs či kontroly.

Zásadním a pozitivním zjištěním tohoto experimentu bylo, že  $RGR_{FW}$  stanovená na základě přírůstku rostlinné biomasy po ukončení experimentu u jednotlivých polymerních systémů ve srovnání s kontrolou neklesala. Závěrem se tak dá konstatovat, že PVP neovlivňoval negativním způsobem růst rostlin *Sinapis alba*.

Tabulka 5.3 Vyhodnocení biometrických parametrů u rostlinek *Sinapis alba*, rychlost jejich klíčení a růstu v přítomnosti polymerních systémů s obsahem Zs a odpadní biomasy ( $n=10$ , průměr ± směrodatná odchylka)

vzorek	hmotnost [mg]	délka kořínků [cm]	výška rostliny [cm]	RGR <sub>ger</sub> * [cm.cm <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	RGR <sub>FW</sub> [mg.mg <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]
kontrola	108,5 ± 27,6	3,7 ± 2,5	6,0 ± 1,1	0,55 ± 0,27	0,388 ± 0,022
PVP/GLY/AG/Zs	105,7 ± 22,5	1,5 ± 0,3	7,2 ± 0,8	1,71 ± 0,94	0,387 ± 0,017
PVP/GLY/AG/Zs + 5 % DC	155,6 ± 26,1	2,4 ± 0,9	7,4 ± 1,0	3,36 ± 0,46	0,419 ± 0,014
PVP/GLY/AG/Zs + 5 % BCh	129,5 ± 27,4	4,3 ± 2,3	6,7 ± 1,0	2,05 ± 0,76	0,394 ± 0,032

\*vypočítáno z intervalu 24 hod prvního vyklíčení

Jak již bylo dříve několikrát naznačeno, plniva v materiálu mohla sloužit jako potenciální zdroj důležitých makro a mikrobiogenních prvků pro růst rostlin, které by byly uvolněny do prostředí po rozpuštění polymerního systému v němž bylo semínko umístěno. Schopnost akumulace prvků obsažených v plnivech do biomasy rostlin byla studována pomocí AAS.

Jako srovnání sloužila opět kontrola, tedy rostlinky, které byly zasazeny do půdy bez přítomnosti polymerních systémů, u kterých se předpokládala akumulace prvků pouze z půdního prostředí. Získané výsledky po ukončení tohoto experimentu jsou uvedeny v Tabulce 5.4.

Tabulka 5.4 Vyhodnocení akumulace prvků zastoupených v polymerních systémech s obsahem Zs a odpadní biomasy do rostlinné biomasy ( $n=3$ , průměr ± směrodatná odchylka)

	Zn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Na [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Mg [mg.kg <sup>-1</sup> ]	K [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Ca [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Fe [mg.kg <sup>-1</sup> ]
Marschner, 2012	20	-	2 000	10 000	5 000	100
kontrola	295 ± 1	4 083 ± 8	2 810 ± 37	25 773 ± 45	877 ± 7	3 362 ± 13
PVP/GLY/AG/Zs	309 ± 7	5 633 ± 35	2 846 ± 132	36 102 ± 90	810 ± 16	3 271 ± 18
PVP/GLY/AG/Zs + 5 % DC	286 ± 4	4 132 ± 23	2 136 ± 101	23 799 ± 53	495 ± 4	3 039 ± 2
PVP/GLY/AG/Zs + 5 % BCh	438 ± 9	3 770 ± 51	2 301 ± 80	22 733 ± 15	561 ± 14	3 555 ± 7

Velice zajímavý byl pozorovaný pokles většiny z měřených prvků v rostlinách, které rostly v přítomnosti materiálu obsahujícího pouze Zs, zatímco obsah Na a K v porovnání s kontrolou vzrostl. Pravděpodobně mohlo docházet k iontové výměně způsobené přítomností Zs v půdním prostředí.

U rostlinek, které byly pěstovány v přítomnosti polymerních systémů s obsahem BCh, bylo zjištěno, že došlo ke zvýšení kumulativního obsahu Zn a Fe. Tyto prvky se podílejí při metabolismu rostliny např. na syntéze chlorofylu a na fotosyntetickém transportu elektronů (Zhao, 2018). Ve snaze podpořit růst rostlin se tak zdá BCh vhodnější než DC, jelikož prvky obsažené v biocharu byly pravděpodobně pro kořenový systém snadněji a rychleji dostupné.

Průměrná koncentrace minerálních prvků přítomná v rostlinné sušině, která je považována za optimální pro „zdravý růst“ rostliny (Marschner, 2012) je uvedena v Tabulce 5.4. Ve srovnání s naměřenými hodnotami je vidět, že kromě Ca byly požadované limity splněny. Soli  $\text{Ca}^{2+}$  mohly být nasorbovány při iontové výměně přítomným Zs. Studie Zhao (2018) uvádí, že nedostatek Ca v rostlinách může způsobit nadměrnou akumulaci Zn, kterou s ohledem na naměřené hodnoty nelze vyloučit.

Na základě orientačního zjištění zastoupení prvků se dá usuzovat, že vyšší přítomnost makrobiogenních prvků (Na, Mg, K) ze Zs pravděpodobně přispívala k růstu nadzemních částí rostlin a vyšší akumulace mikrobiogenních prvků (Zn, Fe) z BCh podporovala růst kořenového systému.

Na závěr může být konstatováno, že plniva mají pozitivní účinek na růst *Sinapis alba* v rané fázi a zároveň jak již bylo zmíněno polymerní matrice filmu nemá negativní dopad na její růst.

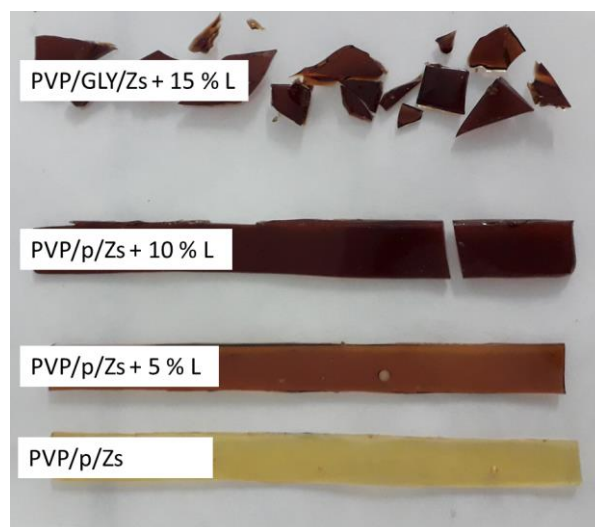
#### 5.4.4 Polymerní systémy na bázi PVP s obsahem Zs a L

Jako poslední připravené systémy v rámci této práce byly polymerní směsi s obsahem Zs a L. L byl zvolen na základě literární rešerše (Mai *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2005) a výsledků studie zabývající se biodegradací PVP v prostředí ligninolytické houby, kdy se ukázalo, že by mohla jeho přítomnost mít význam pro následné odbourávání materiálu na bázi sledovaného polymeru. Jeho výhodou je mimo jiné skutečnost, že se jedná o obnovitelný zdroj.

#### Vizuální zhodnocení připravených polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L

Lignosulfonátové polymerní systémy se chovaly podobně jako pryskyřice, což bylo zřejmě dáno amorfní strukturou jak PVP tak i L. Jejich fotografické snímky jsou uvedeny na *Obrázku 5.38*. Polymerní systémy s obsahem 5 hm. % L vykazovaly poměrně vysokou viskozitu a opět o něco vyšší lepivost než materiály uvedené v předchozí kapitole (5.4.3). S rostoucí koncentrací plniva se vlastnosti systémů zhoršovaly a materiály křehly a praskaly. Tloušťka těchto polymerních

systemů byla ve srovnání s polymerními systémy s obsahem odpadní biomasy připravovaných do jiných forem vyšší. V průměru se pohybovala kolem  $1,53 \pm 0,04$  mm.

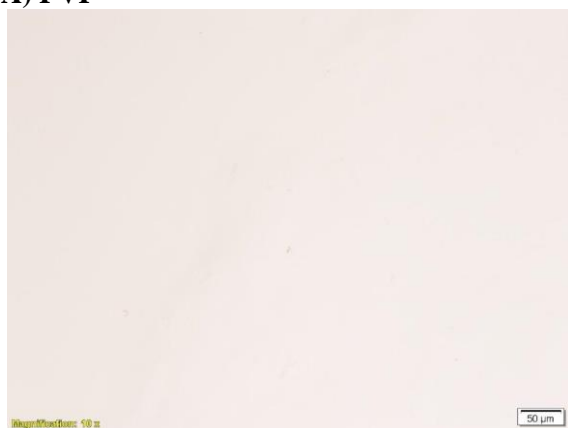


*Obrázek 5.38 Fotografie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L o různých koncentracích*

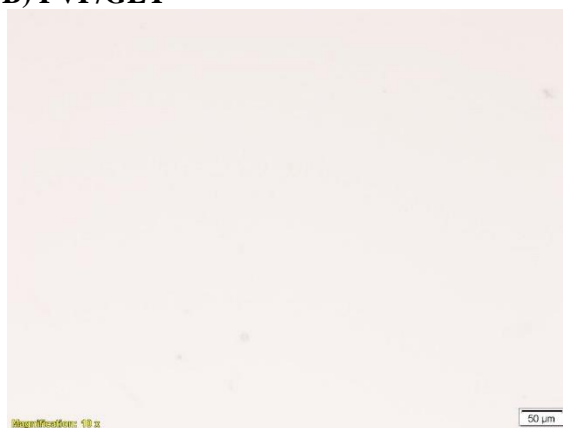
### **Optická mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L**

U připravených polymerních systémů byla také sledována distribuce plniva pomocí optické mikroskopie, hodnocena byla i mísitelnost PVP a L. Výsledky analýzy jsou uvedeny na *Obrázku 5.39*. U vzorku PVP (A) a jeho měkčené formy (B) nebyly dle očekávání viditelné žádné částice plniva. U vzorku s Zs (C) byla pozorovatelná uspokojivá distribuce plniva. Materiály s přídavkem L (D, E, F) získaly charakteristické zabarvení, jehož stupeň se zvyšoval s rostoucí koncentrací L od světle hnědočervené až po tmavou hnědočervenou barvu. U všech vzorků je pozorovatelná vcelku homogenní distribuce plniva ve formě Zs. Co se týče mísitelnosti PVP a L na snímcích vzorků nejsou pozorovatelná žádná mezifázová rozhraní, která by nasvědčovala tomu, že by tyto dvě komponenty nebyly kompatibilní.

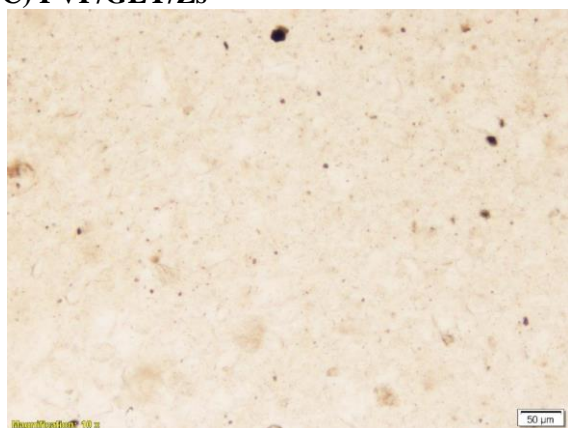
**A) PVP**



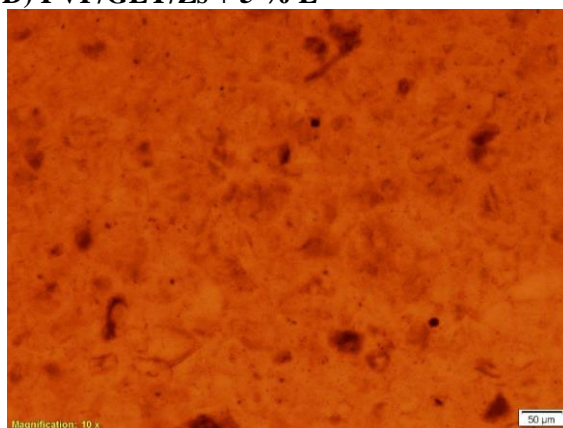
**B) PVP/GLY**



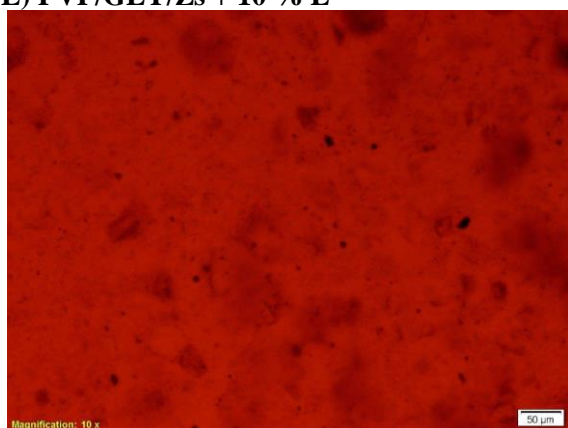
**C) PVP/GLY/Zs**



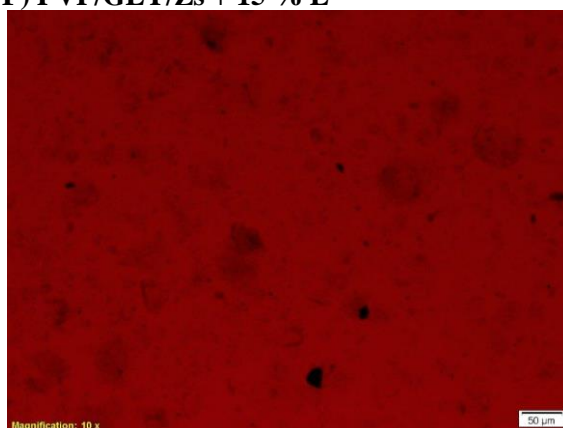
**D) PVP/GLY/Zs + 5 % L**



**E) PVP/GLY/Zs + 10 % L**



**F) PVP/GLY/Zs + 15 % L**

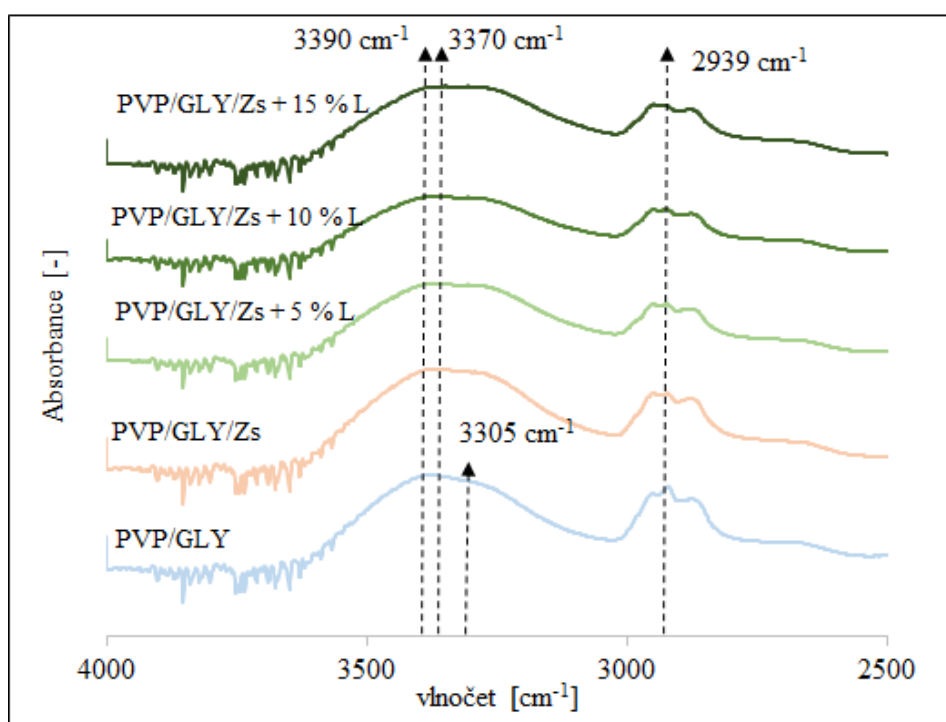


*Obrázek 5.39 Fotografie z optické mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L o různých koncentracích*

## FTIR polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L

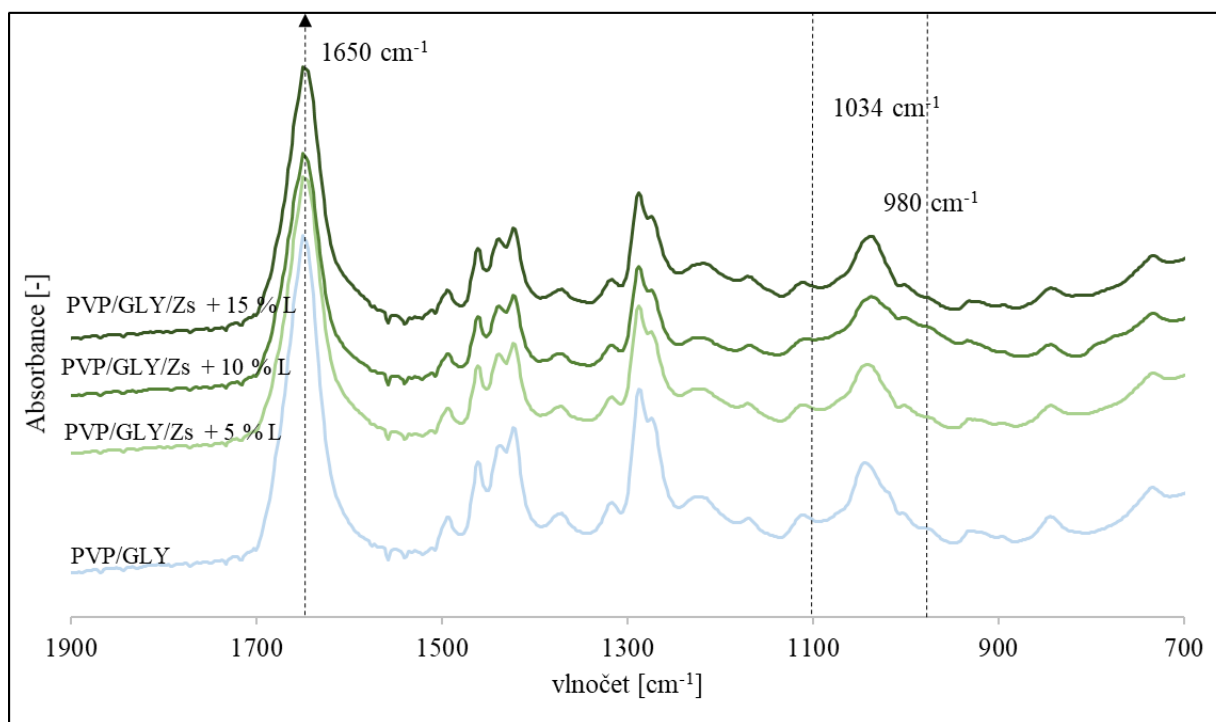
Pořízená FTIR spektra ukázala stejně jako v předchozích případech charakteristické pásy pro PVP viz Tabulka 5.1 kapitola. 5.2 a také měkčení PVP matrice, které již bylo popsáno v kapitole 5.3.

Co se týká samotného L, byly v FTIR spektrech zaznamenány charakteristické absorpční pásy v oblasti  $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ , které odpovídají přítomnosti alkoholových a fenolových hydroxylových skupin  $-\text{OH}$ . Absorpční pás s vrcholem na vlnočtu  $2939 \text{ cm}^{-1}$  pak odpovídá vibracím  $-\text{C}-\text{H}$  methoxylových skupin. Dále je možno pozorovat absorpční pás v oblasti  $1597 - 1511 \text{ cm}^{-1}$  charakteristický pro vibrace  $\text{C}-\text{C}$  vazeb u aromatických kruhů přítomných v L a v neposlední řadě vibrace  $-\text{OH}$  primárních alkoholů na vlnočtu  $1034 \text{ cm}^{-1}$  a sekundárních alkoholů v oblasti  $1157 \text{ cm}^{-1}$  (Kubačková *et al.*, 2013).



Obrázek 5.40 FTIR spektra polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L o různých koncentracích v rozsahu  $4000 \text{ cm}^{-1} - 2500 \text{ cm}^{-1}$ , (ATR-Di technika)

Začlenění Zs a L do matrice PVP způsobilo vznik širokého pásu v oblasti  $1038 - 880 \text{ cm}^{-1}$  (Obrázek 5.41). Srovnáme-li spektra pouze měkčené matrice a polymerní směsi s obsahem L, vidíme také změny v oblasti  $3390 - 3370 \text{ cm}^{-1}$ . Ty se dají teoreticky přisuzovat tvorbě intramolekulárních vodíkových vazeb mezi polymerní matricí a lignosulfonátovými hydroxylovými skupinami.



Obrázek 5.41 FTIR spektra polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L o různých koncentracích v rozsahu  $1900\text{ cm}^{-1}$  –  $700\text{ cm}^{-1}$  (ATR-Di technika)

## Navlhavost a rozpustnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L

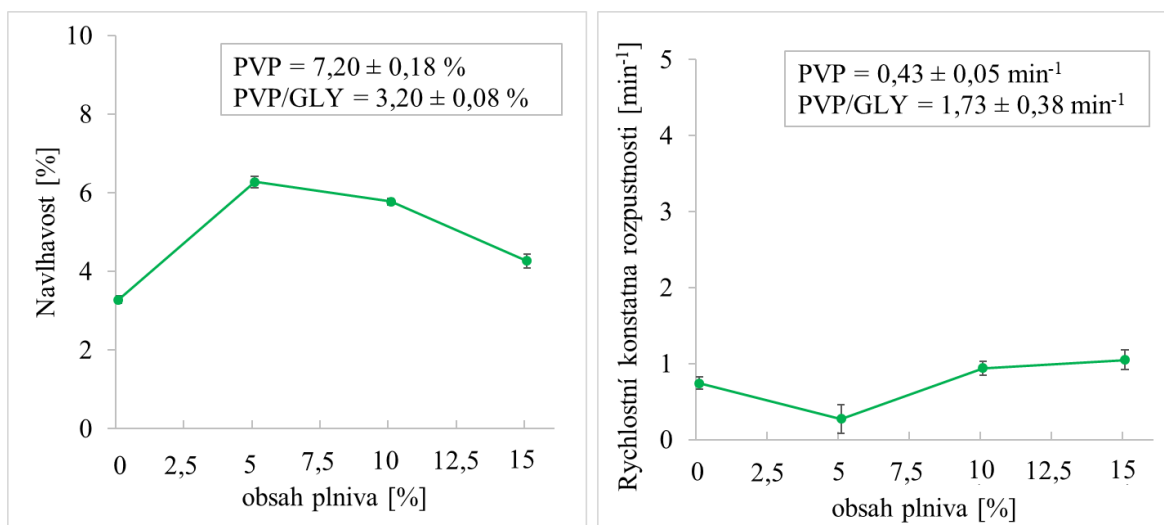
Jako další experiment byly provedeny testy sledující navlhavost polymerních systémů při relativní vlhkosti 54 % v závislosti na obsahu L v polymerním systému. Výsledky měření jsou uvedeny na *Obrázku 5.42*. Zde je vidět, že přidavkem zeolitu k měkčené PVP matici došlo k zanedbatelnému nárůstu z hodnoty  $3,20 \pm 0,08\%$  na  $3,28 \pm 0,10\%$ . Nejvyšší hodnota navlhavosti byla zjištěna u vzorku s obsahem 5 hm. % L. S rostoucím obsahem L v polymerní směsi pak docházelo ke snižování zaznamenaných hodnot, u vzorku s obsahem 10 hm. % L navlhavost klesla na  $5,77 \pm 0,17\%$  a při obsahu 15 hm. % L došlo k dalšímu mírnému poklesu navlhavosti na  $4,26 \pm 0,17\%$ . Ke stejnému závěru došli také Shankar *et al.* (2015), kteří připisují snížení navlhavosti silným mezimolekulárním silám mezi polymerní maticí a hydroxylovou skupinou lignosulfonátu. Jinými slovy, ke snížení adsorpce vody mohlo dojít vlivem přítomnosti aromatických polyfenolů přítomných v lignosulfonátové struktuře.

Všechny připravené polymerní systémy byly dobře ve vodě rozpustné, proto bylo přistoupeno k vyhodnocení disolučních profilů pro jednotlivé polymerní systémy pomocí matematického modelu I. řádu (Costa *et al.*, 2001). Jako srovnávací kritérium byla zvolena rychlost rozpouštění vyjádřená jako



rychlostní konstanta rozpustnosti. Výsledky její závislosti na obsahu L v polymerním systému jsou prezentovány na *Obrázku 5.42*.

PVP je jak již bylo zmíněno ve vodě snadno rozpustný, stejně tak i glycerol. Právě přidavek glycerolu do polymerního systému zvýšil rychlost rozpouštění téměř čtyřikrát. Tento efekt byl následně potlačen přidavkem Zs, který snížil rozpustnost polymerního systému ze  $1,73 \pm 0,38 \text{ min}^{-1}$  na  $0,74 \pm 0,08 \text{ min}^{-1}$ . Je známo, že rozpustnost ve vodě souvisí s obsahem volných hydroxylových skupin v polymerní matrici. Snížení rychlosti rozpouštění filmů s obsahem 2,5 hm. % Zs mohlo být zapříčiněno vznikem vodíkových vazeb mezi PVP a zeolitem či případným pozvolným uvolňováním řetězců PVP z porézní struktury Zs. Polymerní směsi s obsahem L se pak rozpouštěly také o něco pomaleji než měkčená polymerní matrice. Hodnoty rychlostní konstanty rozpustnosti byly u jednotlivých vzorků následující, u vzorku s obsahem 5 hm. % L to bylo  $0,27 \pm 0,19 \text{ min}^{-1}$ , u vzorku s obsahem 10 hm. % L  $0,94 \pm 0,09 \text{ min}^{-1}$  a pro vzorek s obsahem 15 hm. % L  $1,05 \pm 0,13 \text{ min}^{-1}$ . Přesto procentuální zastoupení L v polymerním systému nemá statisticky významný dopad na jeho rozpustnost ve vodě. Všechny pozorované polymerní systémy byly v testovaných koncentracích zcela rozpuštěny do 10 minut.



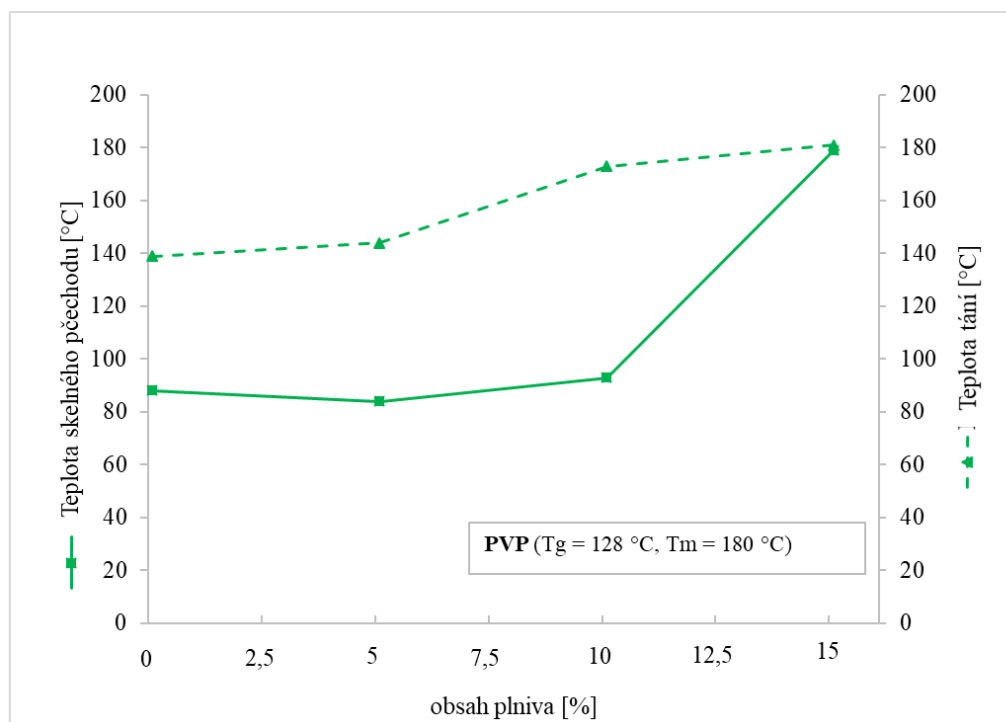
*Obrázek 5.42 Navlhavost a rozpustnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L o různých koncentracích (n=3, průměr ± směrodatná odchylka)*

### **DSC polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L**

I u této série byla provedena termická analýza sledující jak se mění charakteristické teploty ( $T_g$ ,  $T_m$ ) polymerních systémů v závislosti na obsahu L. Výsledky měření jsou uvedeny na *Obrázku 5.43*. Při obsahu 5 hm. % L zatím nebyl pozorován významný vliv. U vzorku s obsahem 10 hm. % L došlo

již k nepatrnému nárůstu  $T_g$  na 93 °C. Nicméně pro vzorek s obsahem 15 hm. % L byl pozorován skokový nárůst  $T_g$  až na 179 °C. S takovou mírou obsahu L už polymerní řetězce zřejmě nebyly dostatečně pohyblivé, což se projevilo na křehkosti materiálu, která je patrná již z *Obrázku 5.39*. Změna hodnot  $T_g$  mohla být také způsobena vodíkovými vazbami vznikajícími mezi hydroxylovými skupinami liginosulfonátu a PVP. Pro odstranění tohoto problému by bylo zřejmě nutné navýšit obsah změkčovadla v systému.

Vliv rostoucí koncentrace liginosulfonátu v polymerním systému na  $T_m$  měl podobný průběh. U vzorku s obsahem 5 hm. % L byl pozorován jen napatrný nárůst cca o 10 °C na 144 °C ve srovnání se vzorkem pouze s obsahem Zs. S další rostoucí koncentrací pak již došlo k významnějšímu nárůstu až na 173 °C, a při obsahu 15 hm. % L měla  $T_m$  hodnotu 181 °C. Závěrem se dá shrnout, že s rostoucí koncentrací L se sice zlepšuje tepelná odolnost materiálu nicméně na úkor jeho mechanických vlastností.



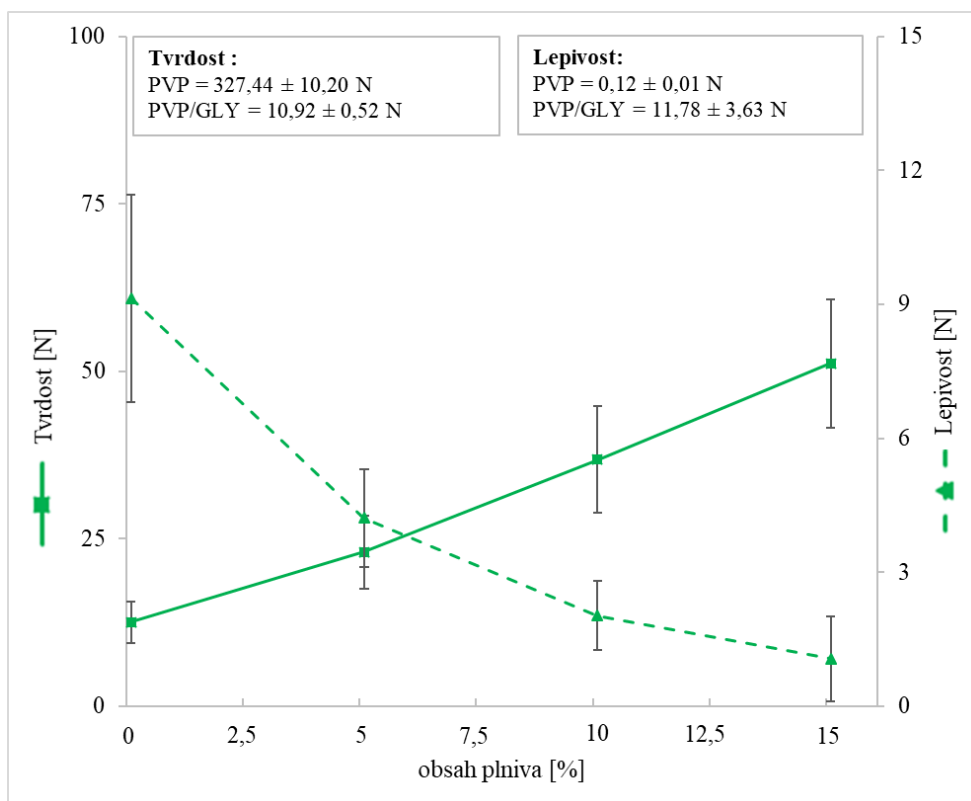
*Obrázek 5.43 Vliv různých koncentrací L na teplotu skelného přechodu a teplotu tání polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs*

### **Analýza profilu textury polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L**

Analýza profilu textury přinesla informace ohledně tvrdosti a lepidlosti v závislosti na obsahu L v polymerních systémech. Získaná data jsou prezentována na *Obrázku 5.44*. U vzorku čistého PVP byla zjištěna tvrdost  $327,44 \pm 10,20$  N. Po přidavku změkčovadla došlo k jejímu razantnímu snížení na  $10,92 \pm 0,52$  N,

což je v souladu s publikovanými pracemi, ve kterých je uváděno, že účinkem změkčovadla na PVP dochází ke zvýšení jeho hydrofilicity přítomnými hydroxylovými skupinami interagujícími ať už s vodou nebo polárními skupinami polymeru, v tomto případě s amidovou skupinou PVP skrze vodíkové můstky (viz FTIR). Tato hodnota se příliš nezměnila ani po přidavku Zs, kdy jen nepatrně vzrostla na  $12,53 \pm 3,07$  N. Nicméně po zavedení L do systému již došlo k výraznějším změnám vlastností. Bylo zjištěno, že přidavek 5 hm. % L zvýšil tvrdost vzorků až na  $36,83 \pm 7,99$  N, ta se dále s rostoucím obsahem L zvyšovala. U systému s obsahem 10 hm. % L byly naměřeny hodnoty  $22,98 \pm 5,49$  N a u vzorků s obsahem 15 hm. % L došlo k jejich dalšímu růstu až na  $51,19 \pm 9,57$  N.

Velice zajímavé výsledky přineslo stanovení vlivu L na lepidost polymerních systémů (*Obrázek 5.44*). Bylo zjištěno, že vzorek čistého PVP má přilnavost  $0,12 \pm 0,01$  N, po přidání změkčovadla do systému se lepidost vzorku zvýšila až na  $11,78 \pm 3,63$  N. Samotná měkčená polymerní matrice byla velmi lepidavá a pracovalo se s ní jen velmi obtížně. Po přidání plniva ve formě Zs se lepidost polymerního systému nepatrně snížila a to na  $9,14 \pm 2,32$  N, s těmito vzorky se již manipulovalo o něco lépe. Dalšího výrazného snížení lepidosti bylo dosaženo směsí PVP matrice s L. Při obsahu 5 hm. % L v systému se snížila lepidost vzorků na  $4,21 \pm 1,10$  N. S rostoucím obsahem L, tedy při jeho 10 hm. % v systému došlo k dalšímu poklesu lepidosti na  $2,03 \pm 0,78$  N a při přidavku 15 hm. % L do polymerního systému došlo k poklesu až na hodnoty  $1,06 \pm 0,95$  N. Na základě výsledků této analýzy bylo zjištěno, že s pomocí L je možno modifikovat lepidost měkčených polymerních systémů na bázi PVP. Snížení lepidosti polymerních systémů zavedením ligninové struktury do systémů je popsáno také v práci Faruka a Saina (2016). Jako optimální se jevil přidavek 5 hm. % L, u kterého byla lepidost snížena na polovinu při zachování přijatelné tvrdosti polymerního systému.



Obrázek 5.44 Vliv různých koncentrací L na teplotu lepivost a tvrdost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

### Tahové zkoušky polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L

Tahové zkoušky u materiálů s obsahem L bohužel nebylo možné dokončit. Ačkoliv bylo možné připravit zkušební tělíska z polymerních systémů o rozměru 1 x 10 cm pro vzorky až do míry plnění 10 hm. % L. Při měření tahových zkoušek bylo zjištěno, že tento materiál je příliš viskózní, a tak bylo od tohoto měření ustoupeno. Obdobný problém bohužel nastal i u dynamické mechanické analýzy. Pokud by se očekávalo splnění určitých vlastností systému pro jeho praktické využití, bylo by nutno dále optimalizovat zastoupení jednotlivých komponent.

### Biologická rozložitelnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L

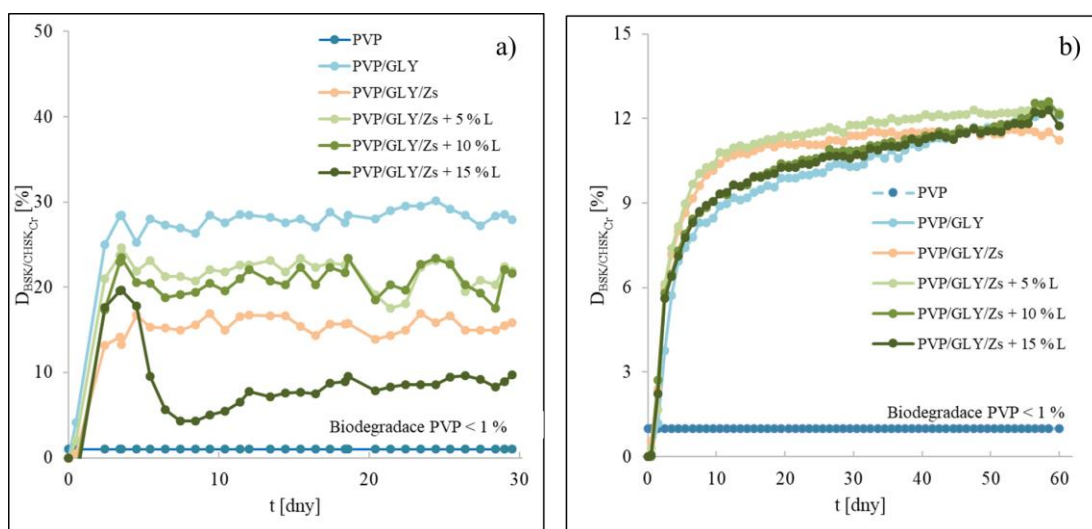
Od experimentů zabývajících se možnostmi biologického rozkladu připravených polymerních směsí s obsahem L, byly očekávány nejzajímavější výsledky. Produkce ligninolytických enzymů, které vznikají při biodegradaci ligninu (Janusz *et al.*, 2017), zvláště pak produkce laccázy, která je při bioremediacích považována za tzv. „zelený katalyzátor“ (Schlosser, 2020), by mohla být pro biodegradaci sledovaných polymerních systémů přínosnou.

I na základě předchozích prací Julinové *et al.* z let 2010 a 2017 se ukázalo, že lignin může mít příznivý dopad na biologický rozklad vodorozpustných

syntetických polymerů (PVA) ve vodném aerobním prostředí. Byly tak realizovány testy biodegradace námi připravených polymerních směsí s obsahem L ve vodném aerobním prostředí za přítomnosti směsné čistírenské kultury v podobě aktivovaného kalu. V rámci práce Julinové *et al.* (2010) bylo zjištěno, že lignosulfonát v tomto prostředí není zcela biologicky odbouráván a že biodegradačním produktem není přímo CO<sub>2</sub>, ale spíše huminové látky, které jsou ve vodě obtížně rozložitelné. Tuto skutečnost potvrdil také zvyšující se zákal reakční suspenze, rostoucí hodnota absorbance při 254 nm a stagnující hodnoty DOC v průběhu experimentů. Jako kritérium sledující biodegradaci bylo tedy v této práci zvoleno stanovení biologické spotřeby kyslíku a procento rozkladu bylo hodnoceno jako poměr BSK/CHSK<sub>Cr</sub>.

Výsledky měření biodegradace polymerních systémů získané z experimentů prováděných ve vodném prostředí zaočkovaném aktivovaným kalem pomocí přístroje OxiTop®Control jsou uvedeny na *Obrázku 5.45, a)*. Z průběhu experimentu je patrné, že kolem 4. dne docházelo k prudkému poklesu respirace, který se s rostoucí koncentrací L zvyšoval. Tuto skutečnost lze přisuzovat možnému účinku oxidačního stresu, způsobeného produkcí reaktivních forem kyslíku, na přítomné mikrobiální kultury v aktivovaném kalu. Po 30 dnech experimentu bylo dosaženo míry biodegradace u vzorků s obsahem 5 hm. % L  $21,20 \pm 1,31$  %, pro vzorek s obsahem 10 hm. % L  $20,38 \pm 2,96$  % a pro 15 hm. % L to bylo  $10,36 \pm 3,67$  %. Z výsledků je zřejmé, že se mikroorganismy zastoupené v aktivovaném kalu potřebovaly nejprve adaptovat, aby mohlo dojít k vytvoření enzymatického aparátu schopného odbourávání těchto polymerních systémů. I přes relativně nepříznivé výsledky je možno shrnout, že srovnáme-li biodegradaci polymerních systémů s biodegradací samotného PVP, která je nižší než 1 %, pak tyto systémy nepředstavují pro vodné prostředí zásadní riziko.

Výsledky testů sledující biodegradaci polymerních směsí z PVP a L s obsahem Zs po dobu 60 dnů v půdním prostředí jsou uvedeny na *Obrázku 5.45 b)*. Zjištěná biodegradace pro vzorek měkčené matrice PVP byla  $12,1 \pm 0,4$  %, pro polymerní systémy s obsahem L se pak pohybovala kolem 12 %. Z výsledku je patrné, že systémy s obsahem L dosahovaly nepatrně vyšší biodegradace než systémy pouze s obsahem Zs. Přítomnost L tak může mít pozitivní dopad na biodegradaci polymerní směsi, nicméně očekávaný efekt nebyl tak výrazný. Na základě výsledků se dá usuzovat, že pro případnou aplikaci materiálu je vhodnější volit nižší koncentraci L.



Obrázek 5.45 Biodegradace polymerních systémů s obsahem PVP, Zs a L ve a) vodném prostředí zaočkovaném inokulem aktivovaného kalu a b) půdním prostředí ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

### Vliv polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L na růst *Sinapis alba*

Stejně jako v předchozí kapitole zabývající se polymerními systémy s obsahem Zs a odpadní biomasy, byl proveden screeningový růstový test na rostlinách druhu *Sinapis alba*, pro potenciální využití těchto polymerních systémů jako nosiče semen při setí či jako biokompatibilní obal, který by chránil semeno a zároveň podpořil proces jeho klíčení, čímž by mohlo následně dojít i ke zlepšení výnosů plodiny.

Pro testy byl zvolen polymerní systém s obsahem 5 hm. % L, jelikož u něj byla zaznamenána neoptimálnější biodegradace v půdním prostředí a také disponoval nejlepšími uživatelskými vlastnostmi.

Prvním pozitivním zjištěním tohoto screeningového testu byla skutečnost, že vyklíčilo všech 10 semínek z 10 testovaných. Na konci experimentu byla stanovena hmotnost nevysušené rostlinné biomasy, délka stonků a délka kořínků. Získaná data jsou prezentována v Tabulce 5.5. Jak je možno vidět, hmotnost nevysušené rostlinné biomasy byla u kontrolního vzorku  $108,5 \pm 27,6$  mg, u rostlin rostoucích v přítomnosti pouze Zs  $105,7 \pm 22,5$  mg a u rostlin, které rostly v přítomnosti L  $109,1 \pm 20,1$  mg.

Polymerní systémy s obsahem L dosáhly ze všech testovaných vzorků v rámci práce i nejvyšší  $RGR_{ger}$   $3,59 \pm 0,30$   $cm \cdot cm^{-1} \cdot d^{-1}$ . Zjištěná délka stonků byla u kontrolního vzorku  $6,0 \pm 1,0$  cm, u rostlin rostoucích v přítomnosti pouze Zs  $7,2 \pm 0,8$  cm a u rostlin rostoucích v přítomnosti L bylo naměřeno  $6,3 \pm 1,0$  cm.

Nejzajímavější výsledky byly pozorovány u parametru délky kořínků. Pro kontrolní vzorek bylo naměřeno  $3,7 \pm 2,5$  cm, pro rostliny rostoucí

v přítomnosti pouze Zs  $1,5 \pm 0,3$  cm a pro rostliny rostoucí v přítomnosti L  $5,3 \pm 1,8$  cm. Kořenový systém byl tak cca o 250 % delší oproti rostlinám jejichž semena byla enkapsulována v polymerním systému plněném pouze Zs. Ve srovnání se vzorky uvedenými v předchozí kapitole, měly rostlinky rostoucí v přítomnosti L delší kořenový systém. To mohlo být způsobeno přítomností síry, která je právě pro tvorbu kořenového systému důležitým prvkem či přítomností huminových látek uvolněných do prostředí v důsledku biodegradace L. Nicméně, je nutno vzít v úvahu, že se jednalo o screeningové testy a bylo by nezbytné provést podrobnější výzkum.

Tabulka 5.5 Vyhodnocení biometrických parametrů u rostlinek *Sinapis alba*, rychlost jejich klíčení a růstu v přítomnosti polymerních systémů s obsahem Zs a L ( $n=10$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

vzorek	hmotnost [mg]	délka kořínků [cm]	výška rostliny [cm]	RGR <sub>ger</sub> * [cm.cm <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	RGR <sub>FW</sub> [mg.mg <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]
kontrola	108,5 $\pm$ 27,6	3,7 $\pm$ 2,5	6,0 $\pm$ 1,1	0,55 $\pm$ 0,27	0,388 $\pm$ 0,022
PVP/GLY/AG/Zs	105,7 $\pm$ 22,5	1,5 $\pm$ 0,3	7,2 $\pm$ 0,8	1,71 $\pm$ 0,94	0,387 $\pm$ 0,017
PVP/GLY/Zs + 5 % L	109,1 $\pm$ 20,1	5,3 $\pm$ 1,8	6,3 $\pm$ 1,0	3,59 $\pm$ 0,30	0,391 $\pm$ 0,025

\*vypočítáno z intervalu 24 hod prvního vyklíčení

Jak již bylo několikrát zmíněno, plniva v systému mohou být potenciálním zdrojem důležitých makro a mikrobiogenních prvků pro růst rostlin. Schopnost akumulace prvků obsažených v plnivech do biomasy rostlin byla studována pomocí AAS. Jako srovnání sloužila opět kontrola, takže rostlinky, které byly zasazeny do půdy bez přítomnosti polymerních systémů. Výsledky měření po ukončení tohoto experimentu jsou uvedeny v Tabulce 5.6.

Tabulka 5.6 Vyhodnocení akumulace prvků zastoupených v polymerních systémech s obsahem Zs a L do rostlinné biomasy ( $n=3$ , průměr  $\pm$  směrodatná odchylka)

	Zn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Na [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Mg [mg.kg <sup>-1</sup> ]	K [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Ca [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Fe [mg.kg <sup>-1</sup> ]
Marschner, 2012	20	-	2 000	10 000	5 000	100
kontrola	295 $\pm$ 1	4 083 $\pm$ 8	2 810 $\pm$ 37	25 773 $\pm$ 45	877 $\pm$ 7	3 362 $\pm$ 13
PVP/GLY/AG/Zs	309 $\pm$ 7	5 633 $\pm$ 35	2 846 $\pm$ 132	36 102 $\pm$ 90	810 $\pm$ 16	3 271 $\pm$ 18
PVP/GLY/Zs + 5 % L	322 $\pm$ 5	3 025 $\pm$ 16	2 359 $\pm$ 32	24 367 $\pm$ 22	440 $\pm$ 5	3 683 $\pm$ 17

Závěrem je možno konstatovat, že L nemá negativní dopad na růst *Sinapis alba* v rané fázi a je možným zdrojem Fe a S, které mohou být pro růst rostliny přínosné.

## 6. ZÁVĚR

PVP je v současnosti hojně využívaným polymerem, bohužel většina dosud provedených studií ho považuje za rezistentní vůči mikrobiálnímu působení. Z toho důvodu hrozí, že by mohlo docházet k jeho hromadění v životním prostředí. To že se PVP v současnosti v životním prostředí skutečně nachází (např. v řekách) potvrzuje literární rešerše. Disertační práce byla zaměřena na hledání případných degradérů sledovaného polymeru a snaze podpořit abiotickou či biotickou degradaci polymerních systémů na bázi PVP – lze ji tak rozdělit do tří základních okruhů.

Nejprve byla věnována pozornost studiu možností biodegradace PVP v různých prostředích. Otestována byla například směsná kultura řas, dále biocenóza získaná z chlévské mrvy a v neposlední řadě prostředí mycelia ligninolytické houby *Pleurotus ostreatus*. Ze všech testovaných prostředí bylo nejzajímavějších výsledků dosaženo při experimentech s houbovým myceliem. Ukázalo se, že v jeho prostředí dochází za přítomnosti PVP k nárůstu respirační aktivity ve srovnání s endogenní respirací samotného mycelia. Následné analýzy, především FTIR a NMR, pak poukázaly na možnost, že působením mycelia houby patrně dochází k narušení původní struktury polymeru. Což by teoreticky mohly způsobovat ligninolytické enzymy, které mají silnější oxidačně-redukční potenciál ve srovnání s bakteriálními enzymy. Při vzájemné konfrontaci výsledků FTIR a NMR analýzy s biodegradačními křivkami se principiálně nabízí možnost, že nejprve dochází k naštípnutí řetězců polymeru a poté následuje narušení struktury laktamových kruhů, což vede pravděpodobně ke vzniku různých meziproduktů, které byly dále biologicky rozložitelné směsnou mikrobiální kulturou v podobě aktivovaného kalu z ČOV. Pro podrobný popis biodegradačních drah nízkomolekulárního i vysokomolekulárního PVP by bylo nutné provést celou řadu dalších analýz. Výsledky této práce tak mohou sloužit jako podklady pro další výzkum.

V další části práce byla věnována pozornost přípravě polymerních systémů s obsahem  $\text{Fe}^{3+}$  iontů pro podporu abiotické degradace. FTIR analýza ukázala, že přítomnost  $\text{Fe}^{3+}$  sice při plnění 0,5 hm. % v polymerním systému napomáhá jisté míře fotooxidace, nicméně následná biodegradace těchto ozářených polymerních systémů v prostředí mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu dosahovala hodnot  $8,2 \pm 0,6$  % a nebyla nikterak významná. Navíc se ukázalo, že vyšší koncentrace  $\text{Fe}^{3+}$  v polymerním systému může jejich biodegradaci po ozáření naopak znesnadňovat.



Jako hlavní předmět disertační práce byla příprava polymerních systémů s obsahem syntetického zeolitu. Výsledky testování ukázaly, že syntetický zeolit může mít při vhodně zvolené koncentraci plnění (2,5 hm. % vztaženo na navážku PVP) pozitivní význam pro vlastnosti polymerních systémů na bázi PVP a také mírně pozitivní účinek na biodegradaci polymerních systémů ve vodném prostředí aktivovaného kalu, v půdním prostředí ale naopak docházelo k mírnému zhoršení biologického stupně rozkladu.

Dále byla proto sledována možnost podpořit biologickou rozložitelnost polymerních systémů na bázi PVP s ohledem na výsledky experimentů s ligninolytickou houbou a provedenou literární studii. Jako plniva do polymerních systému tak byla zakomponována lignocelulóza z odpadní biomasy, biochar či lignosulfonát vápenatý.

Při stanovení základních charakteristik, testování tepelných a mechanických vlastností připravených polymerních systémů na bázi PVP s obsahem syntetického zeolitu a organických plniv se ukázalo, že přidaná plniva do systému mají na sledované vlastnosti značný vliv. FTIR analýza potvrdila, že mezi jednotlivými komponentami dochází k interakcím, především k tvorbě vodíkových můstků. Optická mikroskopie ukázala, že částice plniva až na odpadní biomasu v sušené formě byly rovnoměrně distribuovány. V případě biocharu v polymerní matici tvořily náhodné „sítě“, které se s rostoucí koncentrací plniva stávaly kompaktnějšími. Mechanické vlastnosti polymerních systémů byly přijatelné, po této stránce bylo dosaženo nejlepších vlastností s použitím biocharu. Rozpustnost ve vodě a navlhavost polymerních systémů byly uspokojivé z hlediska manipulace a dalšího případného využití. Výsledky respirometrických testů ukázaly příznivý účinek přídatku odpadní biomasy na biologickou rozložitelnost, především v zastoupení 0,5 hm. %, ať už ve formě sušené či pyrolyzované. U polymerních systémů s obsahem lignosulfonátu vápenatého to bylo zastoupení 5 hm. %. Pozitivním zjištěním byla také skutečnost, že navržená kombinace plniv z kategorie obnovitelných zdrojů měla pozitivní účinek na růst *Sinapis alba* v počátečním stádiu a polymerní matrice neinhibovala v testovaných koncentracích vývoj rostliny v rané fázi.

Co se týká praktického využití připravených polymerních systémů, tak by bylo samozřejmě nezbytné dále optimalizovat technologický postup jejich přípravy pro reálné podmínky, které jsou od těch laboratorních poněkud odlišné. Nicméně se dá shrnout, že všechna použitá plniva (syntetický zeolit, odpadní biomasa, lignosulfonát) mají pro přípravu polymerních systémů značný potenciál, což ostatně potvrzuje i literární rešerše.

## 7. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

V současnosti, kdy je životní prostředí zahlcené plastovými odpady je hledání potenciálních degradérů polymerů a plastů, které v přírodě nepodléhají přirozenému rozkladu bezesporu důležité. Jedním z těchto obtížně rozložitelných vodou rozpustných polymerů je i polyvinylpyrrolidon (PVP), který je frekventovaně využíván v mnoha různých odvětvích a jeho osud v životním prostředí nebyl dosud popsán. V rámci této práce byla sledována biodegradace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem syntetického zeolitu a dalších plniv. Součástí byla také studie zabývající se hledáním potenciálních degradérů sledovaného polymeru v čisté formě. Přínos této práce se dá shrnout v následujících bodech:

- **Sledování biologické rozložitelnosti PVP v různých typech prostředí**

V rámci této části byly vůbec jako první provedeny studie zabývající se biodegradací PVP v prostředí směsné kultury řas, v prostředí specifické biocenózy získané z agroodpadu a především ligninolytické houby *Pleurotus ostreatus*. Hlavním přínosem je zjištění, že zmíněná houba má vliv na strukturu polymeru, který je zřejmě schopna degradovat za vzniku různých dále rozložitelných metabolitů.

- **Fotooxidace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zp a Fe<sup>3+</sup>**

V další části studie bylo zjištěno, že plnění 0,5 hm. % Fe<sup>3+</sup> v polymerních systémech po jejich ozáření napomáhá jisté míře fotooxidace, která způsobuje primární změny struktury PVP. Aditiva obsahující Fe<sup>3+</sup> tak mají potenciál částečně přispět k abiotické degradaci PVP.

- **Polymerní systémy na bázi PVP s obsahem Zs a organických plniv**

Bylo zjištěno, že zvolená plniva z kategorie obnovitelných zdrojů (odpadní biomasa v sušené nebo pyrolyzované formě, lignosulfonát vápenatý) do polymerních systémů na bázi PVP mohou zlepšit jejich vlastnosti a patrně mohou i mírně napomáhat jejich biodegradaci. Výhodou zvolených plniv do polymerních systémů s potenciálním využitím v oblasti agrochemie je především pozitivní význam zastoupených makro a mikrobiogenních prvků v plnivech pro růst rostlin. Pozitivním zjištěním je i skutečnost, že polymerní matrice neinhibuje vývoj rostliny.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- ABD EL-MOHDY, H.L. and GHANEM, S., 2009. Biodegradability, Antimicrobial Activity and Properties of PVA/PVP Hydrogels Prepared by  $\gamma$ -irradiation. *Journal of Polymer Research*. **16**(1). DOI: 10.1007/s10965-008-9196-0. ISBN 1022-9760.
- ABDELRAZEK, E.M., RAGAB, H.M. and M. ABDELAZIZ, 2013. Physical Characterization of Poly(vinylpyrrolidone) and Gelatin Blend Films Doped Magnesium Chloride. *Plastic and Polymer Technology*. **2**(1).
- ALBERTSSON, A-CH and S.J. HUANG, 1995. *Degradable polymers, recycling and plastic waste management*.1. New York·Basel·Hong Kong: M.Dekker. ISBN:0-8247-9668-3.
- ALCANTARA, M.T.S., et al., 2011. Effect of different plasticizers on poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels cross-linked by radiation. *INAC 2011*, Belo Horizonte, MG, Brazil. ISBN: 978-85-99141-04-5.
- ALVAREZ-AGUINAGA, E.A., et al., 2020. Unpredicted photocatalytic activity of clinoptilolite–mordenite natural zeolite. *Royal society of chemistry*. **2020**(10),39251-39260. DOI: 10.1039/d0ra06421a.
- ALVER, E., METIN, A.Ü. and H. ÇİFTÇİ, 2014. Synthesis and Characterization of Chitosan/Polyvinylpyrrolidone/Zeolite Composite by Solution Blending Method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **24**(6), 1048-1054. DOI: 10.1007/s10904-014-0087-z.
- ANTIĆ, V.V., et al., 2011. Quantitative Determination of Poly(vinylpyrrolidone) by Continuous-flow Off-line Pyrolysis-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **90**(2), 93-99. DOI: 10.1016/j.jaap.2010.10.011.
- ARFAT, Y.A., 2017. *Plasticizers for Biopolymer Films, in Glass Transition and Phase Transitions in Food and Biological Materials*. 1. UK:John Wiley. DOI: 10.002/9781118935682.ch6.
- AUERBACH, S.M., CARRADO, K.A. and P.K. DUTTA, 2003. *Handbook of zeolite science and technology*. 1. New York: M. Dekker. ISBN 978-082-4740-207.
- AVRAMOVA, N., 1998. *Polymer additives: the miscibility of blends*. Springer Dordrecht. **1**, 513-518. DOI: 10.1007/978-94-011-5862-6\_56. ISBN 978-94-010-6477-4.
- BABU, V.P. and W.J. KOROS, 2018. The Role of Polyvinylpyrrolidone in Forming Open-porous, Macrovoid-free Mixed Matrix Sorbents from Torlon®, a Polyamide-imide polymer\*. DOI: 10.1002/pen.24823. ISSN 00323888.

- BAJPAI, A.K. and N. VISHWAKARMA, 2000. Adsorption Behavior of Poly(vinylpyrrolidone) Toward Fuller's Earth Suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*. **78**(72), 2122-2133.
- BAUER, K.N., 2018. Mechanistic study on the hydrolytic degradation of polyphosphates. *European Polymer Journal*. **108** (2018), 286-296. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.058.
- BĚHÁLEK, L., 2016. *Polymer*. ISBN 978-80-88058-68-7.
- BEHAZIN, E., MISRA, M. and A.K. MOHANTY, 2017. Sustainable Biocomposites from Pyrolyzed Grass and Toughened Polypropylene: Structure–Property Relationships. *American Chemical Society Omega*. **2**(5), 2191-2199. DOI: 10.1021/acsomega.7b00122.
- BERNAL-BALLEN, A., et al., 2018. Poly(vinyl pyrrolidone) Solutions Irradiated with Microwaves: Study and Analysis of their Possible Degradation. *Biointerface research in applied chemistry*. **8**(3), 3273-3277.
- BLUM, A.E. and D.D EBERL, 2004. Measurement of Clay Surface Areas by Polyvinylpyrrolidone (PVP) Sorption and its Use for Quantifying Illite and Smectite Abundance. *Clays and clay minerals*. **52**(5), 589-602. DOI: 10.1346/CCMN.2004.0520505.
- BRULC, J.M., et al., 2009. Gene-centric Metagenomics of the Fiber-adherent Bovine Rumen Microbiome Reveals Forage Specific Glycoside Hydrolases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. **106**(6),1948-1953. DOI: 10.1073/pnas.0806191105.
- CANTRELL, K.B., et al., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*. **107**, 419–428. DOI:10.1016/j.biortech.2011.11.084.
- COSTA, P., et al., 2001. Modeling and comparison of dissolution profiles. *European journal of pharmaceutical sciences*, **13**(2): 123-133.
- CRINI, G. and E. LICHTFOUSE, 2018. *Green adsorbents for Pollutant removal*. Springer. DOI:10.1007/978-3-319-92111-2\_7.
- ČEJKA, J. and H. VAN BEKKUM, 2005. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*. 1. Czech Republic: Elsevier Science. ISBN 978-0-444-520-661.
- ČSN EN ISO 11734 (75778) *Jakost vod - Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace – Metoda stanovení produkce bioplynu*. Praha: Český normalizační institut, 2000, 19 s.

- ČSN EN ISO 9408: *Jakost vod - Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí stanovením spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru*. Praha: Český normalizační institut, 2000, 20 s.
- ČSN EN ISO 9888 *Jakost vod - Hodnocení aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí - Statická zkouška (Zahn-Wellensova metoda)*. Praha: Český normalizační institut, 2000, 16 s.
- ČSN ISO 15705 (757521) *Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSKcr) - Metoda ve zkumavkách*. Praha: Český normalizační institut, 2000, 24 s.
- DESHMUKH, K.S., et al., 2016. *Fungi: Applications and Management Strategies*. CRC Press. ISBN 9781498724913
- EBNESAJJAD, S., 2013. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastic: Properties, Processing and Applications*. USA: Elsevier. ISBN:978-1-4557-2834-3.
- EL-HOUSSINY, A. S., WARD, A.A.M. , MANSOUR, S.H. a ABD- EL- MES-SIEH, S. L., 2012. Biodegradable blends based on polyvinyl pyrrolidone for insulation purposes. *Journal of Applied Polymer Science*. **124**, 3879-3891. DOI: 10.1002/app.35483.
- EL-SHEEKH, M. M., et al., 2018. Biodegradation of Some Dyes by the Green Alga *Chlorella vulgaris* and the Cyanobacterium *Aphanocapsa elacluista*. *Egyptian Journal of Botany*. **58**(3), 311-320. DOI:10.21608/ejbo.2018.2675.1145.
- ELWAKEEL, K.Z., et al., 2018. Functionalization of polyacrylonitrile/Na-Y-zeolite composite with amidoxime groups for the sorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) metal ions. *Chemical Engineering Journal*. **332**, 727-736. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.091.
- EUBELER, J.P., 2010. *Biodegradation of Synthetic Polymers in the Aquatic Environment*. Bremen. Disertační práce. Univerzita v Bremenu.
- FARUK, O. and M. SAIN, 2016. *Lignin in Polymer Composites*. USA: Elsevier.
- FLIEGEROVÁ, K., et al., 2010. Diversity of Anaerobic Fungi within Cow Manure Determined by ITS1 Analysis. *Folia Microbiologica*. **55**(4), 319-325. DOI: 10.1007/s12223-010-0049-y.
- FRANCO, P and I. De MARCO, 2020. The Use of Poly(N-vinyl pyrrolidone) in the Delivery of Drugs: A Reviw. *Polymers*. **12**(5)1114. DOI:10.3390/polym12051114.

- GIORCELLI, M., 2018. Biochar as a high performance low cost filler for polymer composites. In: *3rd Edition of International Conference and Exhibition on Polymer Chemistry: March 26-28, 2018, Vídeň, Rakousko*. ISSN: 2471-9935. DOI: 10.4172/2471-9935-C1-008.
- GRUMEZESCU, A., 2017. *New Pesticides and Soil Sensors*. 1. Bukurešť. ISBN 9780128043707.
- HABIBA, U., et al., 2017. Synthesis of Chitosan/Polyvinyl alcohol/Zeolite Composite for Removal of Methyl Orange, Congo red and Chromium(VI) by flocculation/adsorption. *Carbohydrate Polymers*. **157**, 1568-1576. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.11.037.
- HALIP, J.A., et al., 2021. A Review: Chemical Treatments of Rice Husk for Polymer Composites. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. **11**(4), 12425-12433. DOI:10.33263/BRIAC1141242512433.
- HASSINGER, D.A., 2018. Utilizing natural Components to Combat Antropogenic effect: Biodegradation of Single-use Plastics by White-rot Fungi. Camden. Master Thesis. Rutger, the State University of New Jersey.
- HASSOUNA, F., et al., 2011. Influence of Iron Salts on the Photooxidation of Poly(N-vinylpyrrolidone) in Aqueous Solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **218**(2-3), 239-246. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.01.007.
- HASSOUNA, F., et al., 2009. Photooxidation of Poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the Solid State and in Aqueous Solution. *Polymer Degradation and Stability*. **94**(12), 2257-2266. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.08.007.
- HAYASHI, S., ONUMA, T. and F. KAGAYA, 2017. Fixing of Electrophoretically Deposited Natural Zeolite Particles by Geopolymer Reaction for Heavy Metal Ion Adsorbents. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. **125**(12), 894-898.
- HULSE, V., 2019. *Biochar as a Substitute for Carbon Black in Lithographic Ink Production*. Rochester, Master Thesis. New York, Rochester Institute of Technology.
- CHAKRABORTY, S., WANG, B and P.K. DUTTA, 2016. Tolerance of Polymer-Zeolite Composite Membranes to Mechanical Strain. *Journal of Membrane Science*. **518**, 192-202. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.06.040.
- CHALKIAS, D.A. et al., 2018. Preparation of Polyvinylpyrrolidone-based Polymer Electrolytes and their Application by In-situ Gelation in Dye-sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*. **271**, 632-640. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.194.

- CHAO, Y.Ch., et al., 2013. Preparation and Application of PEG/PVP Copolymers. *Journal of Polymers and the Environment*. **21**(1), 160-165. DOI: 10.1007/s10924-012-0450-5.
- CHEN, S., et al., 2018. Preparation and Characterization of Slow-release Fertilizer Encapsulated by Biochar-based Waterborne Copolymers. *Science of The Total Environment*. **615**, 431-437. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.209.
- CHINAR, T., BENBOUZID, M. and S. BENFARHI, 2017. Removal Of Lead Ions Using A Cellulose Acetate/ Zeolite Composite Membrane And Their Analyzes By Inverse Voltammetry. *Journal of New Technology and Materials*. **7**(2), 106-112.
- INOUE, M., et al., 2011. Effect of Cow Manure Biochar on Maize Productivity under Sandy Soil Condition. *Soil use and Management*. **27**(2), 205-212.
- ISO 4892-2:2013: *Plastics -- Methods of exposure to laboratory light sources -- Part 2: Xenon-arc lamps*, 2013. 3.
- JANUSZ, G., et al., 2017. Lignin degradation: microorganisms, enzymes involved, genomes analysis and evolution. *FEMS Microbiology Reviews*. **41**(6), 941-962. DOI: 10.1093/femsre/fux049.
- JERMAKKA, J., MERTA, E., MROUEH, U., ARKKOLA, H., 2015. *Solutions for control of nitrogen discharges at mines and quarries*. Finland:Julkaisija Utgivare Publisher. ISBN: 978-951-38-8319-5.
- JULINOVÁ, M. et al., 2010. Lignin and starch as potential inductors for biodegradation of films based on poly(vinyl alcohol) and protein hydrolysate. *Polymer Degradation and Stability*. **95**(2)225-233. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.008.
- JULINOVÁ, M., et al., 2012. Removal of Polyvinylpyrrolidone from Wastewater Using Different Methods. *Water Environment Research*. **84**(12), 2123-2132. DOI: 10.2175/106143012X13373575830999.
- JULINOVA, M., et al., 2013. Initiating Biodegradation of Polyvinylpyrrolidone in an Aqueous Aerobic Environment: Technical Note / Zainicjowanie Biodegradacji Poliwinylpyrrolidonu W Środowisku Wodno-Tlenowym. *Ecological Chemistry and Engineering S*. **20**(1), 199-208. DOI: 10.2478/eces-2013-0015. *Elastomery J*. **17**, 21–27.
- JULINOVÁ, M. et al., 2017. Utilization of Waste Lignin and Hydrolysate From Chromium Tanned Waste in Blends of Hot-Melt Extruded PVA-Starch. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-14.
- JULINOVÁ, M., VAŇHAROVÁ, L. and M. JURČA, 2018. Water-soluble Polymeric Xenobiotics – Polyvinyl alcohol and Polyvinylpyrrolidon – And Potential

- Solutions to Environmental Issues: A brief review. *Journal of Environmental Management*. **228**, 213-222.
- KAJTÁR, D. A., et al., 2017. Interfacial Interactions and Reinforcement in Thermoplastics/Zelite composites. *Composites Part B: Engineering*. **114**, 386-394. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.12.015.
- KATTAUER, J., 2015. *Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů*. Zlín, Diplomová práce. UTB ve Zlíně.
- KHARISOV, B. I., KHARISOVA, O. V. and V. ORTIZ-MENDES, 2016. *Encyclopedia of NANOTECHNOLOGY*. 1. London: CRC Press Taylor and Francis Group. ISBN 978-1-4665-8089-3.
- KOLÁČKOVÁ, T., et al., 2021. Mineral and trace element composition after digestion and leaching into matcha ice tea infusions (*Camellia sinensis* L.). *Journal of Food Composition and Analysis*, 97. DOI: 10.1016/j.jfca.2020.103792.
- KRASINSKYI, V., et al., 2018. Effect Of Small Additives Of Polyamide Modified By Polyvinylpyrrolidone And Montmorillonite On Polypropylene Technological Properties And Heat Resistance. *Advances in Science and Technology Research Journal*. **12**(2), 83-88. DOI: 10.12913/22998624/90924.
- KUBAČKOVÁ, J. et al., 2013. Antioxidant properties of lignin in rubber blends.
- KUMAR, R.V., et al., 2017. Biodegradation of Polyethylene by Green Photosynthetic Microalgae. *Journal of Bioremediation and Biodegradation*. **8**(1). DOI: 10.4172/2155-6199.1000381.
- KUMAR, K.N., RAO, J.L. and Y.C. Ratinakaram, 2015. Optical, Magnetic and Electrical Properties of Multifunctional Cr<sup>3+</sup>: Polyethylene oxide (PEO) + Polyvinylpyrrolidone (PVP) Polymer Composites. *Journal of Molecular Structure*. **1100**, 546-554. DOI:10.1016/j.molstruc.2015.07. 066.
- LAHUTA, R., 2013. *Antibakteriální folie na bázi vodou rozpustných polymerů*. Zlín, Diplomová práce. UTB ve Zlíně.
- LARKIN, R.L. and R.E. KUPEL, 1965. Quantitative Analysis of Polyvinylpyrrolidone in Atmosphere Samples and Biological Tissues. *American Industrial Hygiene Association Journal*. **26**(6), 558-561. DOI: 10.1080/00028896509342773.
- LEE, A.R. and M. TROMBETTA, 2013. Electrospinning of PCL/PVP Blends for Tissue Engineering Scaffolds. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. **24**(6), 1425-1442. DOI: 10.1007/s10856-013-4893-6.
- LI, J., et al. Coupling of biostimulation and bioaugmentation for enhanced bioremoval of chlorethylens and BTEX from clayey soil. *Ecotoxicology*, 2021. DOI: 10.1007/s10646-020-02323-2.



- LI, M., et al. Biodegradation of 17 $\beta$ -estradiol by bacterial co-culture isolated from manu-re. *Scientific reports*, 2018, 8.1: 1-8. DOI:10.1038/s41598-018-22169-0.
- LIU, M., et al., 2000. An Investigation of the Interaction between Polyvinylpyrrolidone and Metal Cations. *Reactive and Functional polymers*. **44**(1), 55-64. DOI: 10.1016/S1381-5148(99)00077-2.
- LIU, Y., et al., 2018. Synthesis of zeolite P1 from fly ash under solvent-free conditions for ammonium removal from water. *Journal of Cleaner Production*. **202**, 11-22. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.08.128.
- LÓRIA-BASTARRACHEA, M.I., et al., 2011. A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinylpyrrolidone). *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*. 104, 737-742. DOI:10.1007/s10973-010-1061-9.
- LU, W.J., et al, 2021. Advanced poly(vinyl pyrrolidone) decorated chlorinated polyvinylchloride membrane with low area resistance for vanadium flow battery. *Journal of Membrane science*. **620**(2021)118947. DOI:10/2016/j.memsci.2020.118947.
- LUO, Y., et al., 2021. Multifunctional Role of Polyvinylpyrrolidone in Pharmaceutical Formulations. *AAPS PharmSciTech*, **22**(1)34. DOI: 10.1208/S12249-020-01909-4.
- da LUZ, J.M.R., et al., 2013. Degradation of Oxo-biodegradable Plastic by *Pleurotus ostreatus*. *Plos one*. 2013, 1-17. DOI: 10.1371/journal.pone.0069386.
- da LUZ, J.M.R., et al., 2015. Degradation of Green Polyethylene by *Pleurotus ostreatus*. *Plos one*. 2015. DOI:10.1371/journal.pone.0126047.
- MAI, C., et al., 2004. Degradation of Acrylic Copolymers by White-rot Fungi. *Applied microbiology and biotechnology*, **65**(4), 479-487. DOI: 10.1007/s00253-004-1668-5.
- MALAMIS, S., et al., 2012. Investigation of the Inhibitory effects of Heavy Metals on Heterotrophic biomass Activity and Their Nitigaion through the Use of Natural Minerals. *Journal of the Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. **47**(13),1992-9. DOI:10.1080/10934529.2012.695266.
- MASHOUF ROUDSARI, G., MOHANTY, A.K. and M. MISRA, 2017. A Statistical Approach to Develop Biocomposites from Epoxy resin, Poly(furfuryl alcohol), Poly(propylene carbonate), and Biochar. *Journal of Applied Polymer Science*. **134**(38). DOI: 10.1002/app.45307.
- MARSCHNER, P, 2012. *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Australia: Elsevier. ISBN:978-0-12-384905-2.

- MĚRKOVÁ, M., 2018. *Biodegradabilita sloučenin využívaných k ochraně a úpravě materiálů*. Zlín. Disertační práce. UTB ve Zlíně.
- MILSTEIN, O. et al., 1992. Fungal Biodegradation of Lignopolystyrene Graft Copolymers. *Applied and Environmental Microbiology*. **58**(10), 3225-3232.
- MOHAMED, A.M., et al, 2017. Permeability and Tensile Strength of Concrete with Arabic Gum Biopolymer. *Advances in Civil Engineering*. 1-7. DOI: 10.1155/2017/4703841.
- MOHANTY, J.R., et al., 2014. Effect of Chemically Modified Date Palm Leaf Fiber on Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polyvinylpyrrolidone. *Fibers and Polymers*. **15**(5), 1062-1070. DOI: 10.1007/s12221-014-1062-6.
- MOTSA, M.M., et al., 2014. Polypropylene–Zeolite Polymer Composites for Water Purification: Synthesis, Characterisation and Application. *Desalination and Water Treatment*. **53**(10), 2604-2612. DOI: 10.1080/19443994.2013.867537.
- NAGARAJAN, V., et al., 2016. Biocomposites with size-fractionated biocarbon: Influence of the microstructure on macroscopic properties. *ACS omega*, 1(4), 636-647.
- NASKAR, M.K., et al., 2011. Influence of PVP buffer layer on the formation of NaA zeolite membrane. *Journal of Porous Materials*, **18**(3), 319-327. DOI: 10.1007/s10934-010-9381-5.
- NEŠIĆ, A., et al., 2017. Pectin-Polyvinylpyrrolidone Films: A Sustainable Approach to the Development of Biobased Packaging Materials. *Composites Part B: Engineering* . **110**, 56-61. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.016.
- NIGIZ, F.U., VELI, S. and N.D. HILMIOGLU, 2017. Deep Purification of Seawater Using a Novel Zeolite 3A Incorporated Polyether-block-amide Composite membrane. *Separation and Purification Technology*. **188**, 90-97. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.07.017.
- NUNES-PEREIRA, J., et al., 2018. Highly Efficient Removal of Fluoride from Aqueous Media through Polymer Composite Membranes. *Separation and Purification Technology*. **205**, 1-10. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.05.015.
- OGUNSONA, E. O., et al., 2017. Sustainable biocomposites from biobased polyamide 6, 10 and biocarbon from pyrolyzed miscanthus fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **134**(4). DOI:10.1002/app.44221.
- ORLIAC, O. et al. 2003. Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins. *Industrial Crops and Products*. **18**(2), 91-100.

- PALLI L., et al., 2014. Effect of Carbon Source on the Degradation of 2-naphtalenesulfonic Acid Polymers Mixture by *Pleurotus ostreatus* in Petrochemical Wastewater. *Process Biochemistry*. **49**, 2272-2278. DOI: 10.1016/j.procbio.2014.08.015.
- PALLI L., et al., 2016. Biodegradation of 2-naphtalensulfonic Acid Polymers by White-rot Fungi: Scale-up into Non-sterile Packed Bed Bioreactors. *Chemosphere*. **164**, 120-127. DOI:10.1013/j.chemosphere.2016.08.071.
- PAPAZI, A., et al., 2019. Comparative Biodegradation of All Chlorinated Phenols by the Microalga *Scenedesmus obliquus* – The Biodegradation Strategy of Microalgae. *Journal of Biotechnology*. **296**, 61-68. DOI:10.1016/j.jbiotec.2019.03.010.
- PARAMBATH, A., 2018. *Engineering of biomaterials for Drug Delivery Systems: beyond Polyethylene glycol*. 1. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier. Woodhead Publishing series in biomaterials. ISBN 978-008-1017-517.
- PAULA, E.L. and V. MANO, 2012. Preparação, caracterização e estudos de biodegradação de blendas à base de PDLLA e PVP. *Química Nova*. **35**(6), 1084-1089. DOI: 10.1590/S0100-40422012000600003.
- PEKAŘOVÁ, S., 2018. *Využití stanovení plynných produktů pomocí plynové chromatografie ke sledování biodegradačních procesů s přihlédnutím k materiálovým vlastnostem makromolekulárních substrátů*. Zlín, Disertační práce. UTB ve Zlíně.
- PURNOMO, A.S., et al., 2013. Biotransformation of Heptachlor and Heptachlor epoxide by White-rot Fungus *Pleurotus ostreatus*. *International Biodeterioration and Biodegradation*. **82**, 40-44. DOI:10.1016/j.ibiod.2013.02.013.
- PURNOMO, G., et al., 2018. *Zeolite-based biomaterials for biomedical application: A review*. DOI: 10.1063/1.5042933.
- QUAIK, S., et al., 2020. Veterinary antibiotics in animal manure and manure laden soil: Scenario and challenges in Asian countries. *Journal of King Saud University – Science*. **32**(2), 1300-1305. DOI: 10.1016/j.jksus.2019.11.015.
- QUARTINELLO, F., et al., 2021. Together Is Better: The Rumen Microbial Community as Biological Toolbox for Degradation of Synthetic Polyesters. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. DOI: doi.org/10.3389/fbioe.2021.684459
- QIAN, L., et al., 2020. Degradation of perfluorooctanoic acid adsorbed on Fe-zeolites with molecular oxygen as oxidant under UV-A irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. **278** (2020). DOI:10.1016/j.apcatb.2020.119283.

- RAMASUBRAMANIAN, K., et al., 2015. Fabrication of Zeolite/Polymer Multi-layer Composite Membranes for Carbon dioxide Capture: Deposition of Zeolite Particles on Polymer Supports. *Journal of Colloid and Interface Science*. **452**, 203-214. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.04.014.
- RAMESHKUMAR, S., et al., 2020. Bio-based and biodegradable polymers – State-of-art, challenges and emerging trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. **21**, 75-81. DOI: 10.1016/j.cogsc.2019.12.005.
- RAYA-MORENO, I., et al., 2017. Comparing Current Chemical Methods to Assess Biochar Organic Carbon in a Mediterranean Agricultural Soil Amended with Two Different Biochars. *Science of Total Environment*. **598**, 604-615. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.168.
- de ROSA, A.L.D., et al., 2018. Biosorption of Rhodamine B dye from Dyeing Stones Effluents Using the Green Microalga *Chlorella pyrenoidosa*. *Journal of Cleaner Production*. **198**, 1302-1310. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.07.128.
- ROSDI, A.N., et al., 2016. Preparation and Characterization of Zeolite Polymer Composite Proton Exchange Membrane. *Desalination and Water Treatment*. **57**(1), 13-24. DOI: 10.1080/19443994.2015.1006815.
- ROWELL, R.M., et al., 2007. Incorporation of Animal Manures as Reinforcing Fillers in High-Density Polyethylene and High-Density Polypropylene Composites. *9th International Conference on Wood and Biofiber Plastic Composites*. Wisconsin:Forest Product Society. ISBN:1-892529-50-5.
- ROY, N., et al., 2012. Biodegradation of PVP–CMC hydrogel Film: A Useful Food Packaging Material. *Carbohydrate Polymers*. **89**(2), 346-353. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.03.008.
- SABARISH, R. and G. UNNIKRISHNAN, 2018. Polyvinyl alcohol/Carboxymethyl cellulose/ZSM-5 zeolite Biocomposite Membranes for Dye Adsorption Applications. *Carbohydrate Polymers*. **199**, 129-140. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.06.123.
- SALEH, H.E.D.M. and R.O.A. RAHMAN, 2016. *Management of Hazardous wastes*. Chorvatsko:In Tech. 103-120. ISBN:978-953-51-2617-1.
- SHANKAR, S., 2015. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*. **81**. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2015.08.015.
- SCHLOSSER D., 2020. *Laccases in Bioremediation and Waste Valorisation*. 1<sup>st</sup> edition. Germany: Springer. ISBN: 978-3-030-47905-3.

- SILVA, M.F., et al, 2005. Thermal and FTIR study of Polyvinylpyrrolidone/Lignin Blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **79**, 367-370. DOI:10.1007/s10973-005-0066-2.
- de SILVA, D.A., et al., 2011. Development of a PVP/kappa-carrageenan/PEG hydrogel Dressing for Wound Healing Applications in Sri Lanka. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*. **39**(1), 25-33. DOI: 10.4038/jnsfsr.v39i1.2920.
- SOMASHEKARAPPA, H., et al., 2013. Preparation and Characterization of HPMC/PVP Blend Films Plasticized with Sorbitol. *Indian Journal of Materials Science*, 7. DOI: 10.1155/2013/307514.
- SOROORY, H., MASHAK, A. a A. RAHIMI, 2013. Application of PDMS-based Coating in Drug Delivery Systems Using PVP as Channeling Agent. *Iranian Polymer Journal*. **22**(11), 791-797. DOI: 10.1007/s13726-013-0178-7.
- SOTOUDEHNIA, F., et al., 2020. Characterization of bio-oil and biochar from pyrolysis of waste corrugated cardboard. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **145**, 104722. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104722.
- SUAVE, J., JOSÉ, H.J. a R.F.P.M MOREIRA, 2018. Photocatalytic Degradation of Polyvinylpyrrolidone in Aqueous Solution Using TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Environmental Technology*. **39**(11), 1404-1412. DOI: 10.1080/09593330.2017.1330365.
- SULEK, M.W., et al., 2018. The Effect of Anionic Surfactant – Polyvinylpyrrolidone Complexes Formed in Aqueous Solutions on Physicochemical and Functional Properties of Shampoos. *Polimery*. **63**(7-8), 549-556. DOI: 10.14314/polimery.2018.7.10.
- SUNG, W.P. and J.C.M. KAO, 2015. *Environment, Energy and Applied Technology*. London: CRC Press.
- ŠERÁ, J., 2018. *Studium biotické a abiotické degradace polyesterů s využitím molekulárně biologických metod*. Zlín, Disertační práce. UTB ve Zlíně.
- ŠRÉDLOVÁ, K., 2015. *Biodegradace polychlorovaných bifenylnů v podzemní vodě pomocí biologických přístupů*. Praha. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze.
- TAGHIZADEH, M.T. and S. NASIRIANFAR, 2018. Ultraviolet Irradiation Effect on Polyvinylpyrrolidone/Polyaniline Films with Additives. *Polymer-Plastic Technology and Engineering*. DOI: 10.1080/03602559.1447124.
- TANAKA, F.N., et al., 2018. *Water Absorption and Physicochemical Characterization of Novel Zeolite-PMAA-co-PAAm Nanocomposites*. DOI: 10.1166/jnn.2018.15515.

- TARLETON, S, 2015. *Progress in Filtration and Separation*. London:Academic Press. ISBN: 978-0-12-384746-1.
- TEEPAKAKORN, A., et al., 2018. Removal of Water-soluble Polymers from an aqueous Solution by Adsorption onto an Acidic Clay. *Clays and Clay minerals*. **66**(2), 96-103. DOI: 10.1346/CCMN.2018.064079.
- TEODORESCU, M. and M. BERCEA, 2015. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications. *Polymer-Plastic Technology and Engineering*. **54**, 923-943. DOI:10.1080/03600255.2014.979 506.
- TRIMPIN, S., et al., 2001. Recalcitrance of Poly(vinylpyrrolidone): Evidence through Matrix-Assisted Laser Desorption-Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **938**(1-2), 67-77.
- TRIPATHI, S., et al., 2020. Effects of light availability on leaf attributes and seedling growth of four tree species in tropical dry forest. *Ecological Processes*, **9**(1), 1-16.
- UZOMA, K. C. et al., 2017. Effect of Cow Manure Biochar on Maize Productivity under Sandy Soil Condition. *Soil Use and Management*. **27**, 205-212. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2011.00340.x.
- VÄISÄNEN, T. et al., 2016. Utilization of Agricultural and Forest Industry Waste and Residues in Natural Fiber Polymer Composites: A review. *Waste management*. **54**, 62-73. DOI:10\_1016/j.wasman.2016.
- VANĀHAROVÁ, L., 2015. *Biologický rozklad PVP v půdním prostředí*. Zlín. Diplomová práce. UTB ve Zlíně.
- VEDRTNAM, A., 2018. Fabrication and Characterization of Cow dung-Polyvinyl Alcohol Composite Film. *Composites Communications*. **8**, 31-35. DOI: 10.1016/j.coco.2018.03.004.
- VENKATESULU, G., et al., 2016. Design and Application of H-ZSM-5 Zeolite Loaded Hydroxy Propyl Cellulose / Poly(Vinyl Pyrrolidone ) mixed matrix membranes for dehydration of ethanol by Pervaporation. *Indian Journal of Advance in Chemical Science*. **4**(4), 496-505.
- VINTER, Š., 2018. *Stabilizace/solidifikace nebezpečných odpadů pomocí silikonových polymerů*. Zlín. *Disertační práce*. UTB ve Zlíně.
- VORONOVA, M., et al., 2018. Preparation and Characterization of Polyvinylpyrrolidone/Cellulose Nanocrystals Composites. *Nanomaterials* (8), 1011. DOI:10.3390/nano8121011.
- WANG, G., et al., 2012. Physicochemical and Functional Properties, Microstructure and Storage Stability of Whey Protein/Polyvinylpyrrolidone Glue Sticks. *BioResources*. **7**(4), 5422-5434.

- WASHBURN, N.R., 2019. Research - Lignin. *Carnegie Mellon University* [online]. Pittsburgh: Carnegie Mellon University [cit. 2019-07-24]. Dostupné z: <http://www.chem.cmu.edu/groups/washburn/res-lignin.html>.
- WOODS, K.K., SELLING, G.W. and P.H. COOKE, 2009. Compatible Blends of Zein and Polyvinylpyrrolidone. *Journal of Polymers and the Environment*. **17**(2), 115-122. DOI: 10.1007/s10924-009-0128-9.
- WOSZUK, A. et al., 2017. Effect of Zeolite Properties on Asphalt foaming. *Construction and Building Materials*. **139**, 247-255. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2017.02.054.
- WYPYCH, A., 2017. Introduction. *Databook of Plasticizers*. Elsevier, 2017, 1-3. DOI: 10.1016/B978-1-895198-96-6.50003-1. ISBN 9781895198966.
- WYPYCH, G., 2016. *Handbook of polymers*. 2nd edition. Toronto: ChemTec Publishing, ISBN 18-951-9892-5.
- XIONG, J.Q., et al., 2018. Can Microalgae Remove Pharmaceutical Contaminants from water? Trends in Biotechnology. **36**(1), 30-44. DOI:10.1016/j.tibtech.2017.09.003.
- YUSEFI, M., et al., 2018. Performance of Cow Dung Reinforced Biodegradable Poly(Lactic Acid) Biocomposites for Structural Applications. *Journal of Polymer and the Environment*. **26**, 474-486. DOI:10.1007/s10924-017-0963-2.
- ZAHARRI, N. and N. OTHMAN, 2010. Optimization of Zeolite as Filler in Polypropylene Composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. **29**(14), 2211-2226. DOI:10.1177/0731684409347593.
- ZHANG, Q, et al., 2020. Biocomposites from Organic Solid Wastes Derived Biochars: A Review. *Materials*. **13**(18), 3923. DOI: 10.3390/ma13183923.
- ZHANG, Q., et al., 2017. Effect of Biochar on Mechanical and Flame Retardant Properties of Wood – Plastic composites. *Results in Physics*. **7**, 2391-2395. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.04.025.
- ZHAO, G., et al., 2018. In situ Microbial Remediation of Crude oil-soaked Marine Sediments Using Zeolite Carrier with a Polymer Coating. *Marine Pollution Bulletin*. **129**(1), 172-178. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.02.030.
- ZHAO, H., et al., 2012. The effects of copper, manganese and zinc on plant growth and elemental accumulation in the manganese-hyperaccumulator *Phytolacca americana*. *Journal of Plant Physiology*. **169**, 1243-1252. DOI: 10.1016/j.jplph.2012.04.016.
- ZHOU, Z., et al., 2017. Assessment of Ruminant Bacterial and Archaeal Community Structure in Yak (*Bos grunniens*). *Frontiers in Microbiology*. **8**, 179. DOI: 10.3389/fmicb.2017.00179.

# SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ

## Tabulky

Tabulka 1.1 Plniva používaná pro přípravu kompozitů s obsahem PVP, jejich vliv na vlastnosti a oblast využití .....	22
Tabulka 4.1 Procentuální obsah aditiv v jednotlivých polymerních systémech (vztaženo na navážku PVP) .....	45
Tabulka 5.1 Vlnočty pásů charakteristických vibrací pro PVP K 15 a PVP K 30 (KBr technika) .....	60
Tabulka 5.2 Charakteristika plniv pro přípravu polymerních systémů (n=3, průměr ± směrodatná odchylka) .....	73
Tabulka 5.3 Vyhodnocení biometrických parametrů u rostlinek <i>Sinapis alba</i> , rychlost jejich klíčení a růstu v přítomnosti polymerních systémů s obsahem Zs a odpadní biomasy (n=10, průměr ± směrodatná odchylka) .....	99
Tabulka 5.4 Vyhodnocení akumulace prvků zastoupených v polymerních systémech s obsahem Zs a odpadní biomasy do rostlinné biomasy (n=3, průměr ± směrodatná odchylka) .....	99
Tabulka 5.5 Vyhodnocení biometrických parametrů u rostlinek <i>Sinapis alba</i> , rychlost jejich klíčení a růstu v přítomnosti polymerních systémů s obsahem Zs a L (n=10, průměr ± směrodatná odchylka) .....	111
Tabulka 5.6 Vyhodnocení akumulace prvků zastoupených v polymerních systémech s obsahem Zs a L do rostlinné biomasy (n=3, průměr ± směrodatná odchylka) .....	111

## Obrázky

Obrázek 1.1 Struktura PVP .....	8
Obrázek 1.2 Cesty vstupu PVP do životního prostředí dle (Julinová, 2018) .....	11
Obrázek 1.3 Možnosti snížení emisí a odstranění PVP z životního prostředí .....	12
Obrázek 1.4 Mechanismus tvorby hydroperoxidů (dle Hassouna et al., 2009) .....	14
Obrázek 1.5 Struktura ligninu (Washburn, 2015) .....	16
Obrázek 4.1 Kalibrační přímka s intervalem spolehlivosti pro stanovení $CHSK_{Cr}$ v rozsahu 0–600 mg·l <sup>-1</sup> .....	35
Obrázek 4.2 Struktura clinoptilolitu (Jermakka, 2015) .....	38
Obrázek 4.3 Struktura syntetického zeolitu Na-P1 (Wozzuk et al., 2017) .....	40
Obrázek 5.1 Úbytek $D_{DOC}$ z PVP v prostředí řas a) biotické podmínky, b) abiotické podmínky (n=3, průměr ± směrodatná odchylka) .....	53
Obrázek 5.2 Biologická rozložitelnost PVP K15 v prostředí specifické biocenózy z chlévské mrvy za a) aerobních a b) anaerobních podmínek (n=3, průměr ± směrodatná odchylka) .....	55
Obrázek 5.3 Respirační láhev s prostředím zaočkovaným myceliem houby <i>Pleurotus ostreatus</i> .....	55
Obrázek 5.4 Vyhodnocení biodegradace PVP K15 v prostředí slámy (n=3, průměr ± směrodatná odchylka) .....	56
Obrázek 5.5 Vyhodnocení biodegradace PVP K15 v prostředí dřevěných hoblin (n=3, průměr ± směrodatná odchylka) .....	57
Obrázek 5.6 Vyhodnocení biodegradace PVP K30 v prostředí dřevěných hoblin (n=3, průměr ± směrodatná odchylka) .....	57
Obrázek 5.7 Rozdílové FTIR spektrum extraktu z biodegradace PVP K 15 <i>Pleurotus ostreatus</i> ve srovnání se spektrem čistého PVP K 15 (KBr technika) .....	61
Obrázek 5.8 Rozdílové FTIR spektrum extraktu z biodegradace PVP K 30 <i>Pleurotus ostreatus</i> ve srovnání se spektrem čistého PVP K 30 (KBr technika) .....	62



Obrázek 5.9 Pořízená <sup>1</sup> H NMR spektra degradačního prostředí (1), polymeru PVP K 15 po degradačním experimentu (2) a spektrum původního polymeru PVP K 15(3).....	63
Obrázek 5.10 Pořízená <sup>1</sup> H NMR spektra degradačního prostředí (1), polymeru PVP K 30 po degradačním experimentu (2) a spektrum původního polymeru PVP K 30(3).....	64
Obrázek 5.11 Produkce CO <sub>2</sub> během experimentu sledujícím biodegradaci PVP v aktivovaném kalu a) a biodegradaci u extraktů po působení houby <i>Pleurotus ostreatus</i> zaočkovaných inokulem aktivovaného kalu b) (n=3, průměr ± směrodatná odchylka).....	65
Obrázek 5.12 Srovnání produkce CO <sub>2</sub> během experimentu sledujícím biodegradaci PVP v přítomnosti extraktů po působení mycelia ze slepého stanovení a extraktu adaptovaného na degradaci PVP (n=3, průměr ± směrodatná odchylka).....	66
Obrázek 5.13 FTIR spektrum polymerního systému PVP/GLY/Zp + 0,5% Fe <sup>3+</sup> před a po UV degradaci pro oblast 1800 – 600 cm <sup>-1</sup> (ATR-Di technika).....	68
Obrázek 5.14 Tvorba imidů resp. tvorba sukciimidových kruhů (Hassouna et al.,2011).....	69
Obrázek 5.15 FTIR spektrum polymerního systému PVP/GLY/Zp + 0,5% Fe <sup>3+</sup> před a po ozáření pro oblast 1800 – 1500 cm <sup>-1</sup> (ATR-Di technika).....	69
Obrázek 5.16 Srovnání účinnosti biologického odbourávání polymerních systémů s obsahem 2,5 hm. % Zp a Fe <sup>3+</sup> iontů po ozáření a bez ozáření (n=3, průměr ± směrodatná odchylka).....	71
Obrázek 5.17 SEM snímky použitých plniv pro přípravu polymerních systémů.....	74
Obrázek 5.18 XRF spektra jednotlivých druhů plniv.....	75
Obrázek 5.19 Fotografie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs o různých koncentracích...	76
Obrázek 5.20 Fotografie z optické mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem 2,5 hm. % Zs .....	77
Obrázek 5.21 FTIR spektra polymerních systémů s obsahem PVP a Zs o různých koncentracích (ATR-Di technika) .....	78
Obrázek 5.22 Interakce mezi karbonylovou skupinou laktamového kruhu z PVP a zeolitem (Naskar, et al., 2011).....	79
Obrázek 5.23 Navlhavost a rozpustnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs o různých koncentracích (n=3, průměr ± směrodatná odchylka) .....	80
Obrázek 5.24 Vliv různých koncentrací Zs jako plniva na teplotu skelného přechodu a teplotu tání polymerních systémů na bázi PVP.....	81
Obrázek 5.25 Biodegradace polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs ve vodném prostředí zaočkovaném inokulem aktivovaného kalu a) a v půdě b) (n=3, průměr ± směrodatná odchylka).....	82
Obrázek 5.26 Fotografie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a DC o různých koncentracích.....	84
Obrázek 5.27 Fotografie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a BCh o různých koncentracích.....	85
Obrázek 5.28 Fotografie z optické mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a DC či BCh o různých koncentracích .....	86
Obrázek 5.29 FTIR spektra plniv Zs, DC a BCh (ATR-Di technika).....	88
Obrázek 5.30 FTIR spektra polymerních systémů s obsahem PVP, Zs a DC o různých koncentracích (ATR-Di technika).....	89
Obrázek 5.31 FTIR spektra polymerních systémů s obsahem PVP, Zs a BCh o různých koncentracích (ATR-Di technika).....	89
Obrázek 5.32 Navlhavost a rozpustnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a odpadní biomasy o různých koncentracích (n=3, průměr ± směrodatná odchylka) .....	91

<i>Obrázek 5.33 Vliv různých koncentrací odpadní biomasy jako plniva na teplotu skelného přechodu a teplotu tání polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs.....</i>	<i>92</i>
<i>Obrázek 5.34 Vliv různých koncentrací odpadní biomasy jako plniva na Youngův modul a prodloužení při přetržení polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs (n=5, průměr ± směrodatná odchylka).....</i>	<i>93</i>
<i>Obrázek 5.35 Biodegradace polymerních systémů s obsahem PVP, Zs a DC ve vodném prostředí s inokulem aktivovaného kalu a) a půdě b) (n=3, průměr ± směrodatná odchylka).....</i>	<i>95</i>
<i>Obrázek 5.36 Biodegradace polymerních systémů s obsahem PVP, Zs a BCh ve vodném prostředí s inokulem aktivovaného kalu a) a půdě b) (n=3, průměr ± směrodatná odchylka).....</i>	<i>97</i>
<i>Obrázek 5.37 Fotografie polymerních systémů jako nosiče semínek Sinapis alba s obsahem plniv.....</i>	<i>97</i>
<i>Obrázek 5.38 Fotografie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L o různých koncentracích .....</i>	<i>101</i>
<i>Obrázek 5.39 Fotografie z optické mikroskopie polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L o různých koncentracích.....</i>	<i>102</i>
<i>Obrázek 5.40 FTIR spektra polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L o různých koncentracích v rozsahu 4000 cm<sup>-1</sup> – 2500 cm<sup>-1</sup>, (ATR-Di technika).....</i>	<i>103</i>
<i>Obrázek 5.41 FTIR spektra polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L o různých koncentracích v rozsahu 1900 cm<sup>-1</sup> –700 cm<sup>-1</sup> (ATR-Di technika).....</i>	<i>104</i>
<i>Obrázek 5.42 Navlhavost a rozpustnost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs a L o různých koncentracích (n=3, průměr ± směrodatná odchylka).....</i>	<i>105</i>
<i>Obrázek 5.43 Vliv různých koncentrací L na teplotu skelného přechodu a teplotu tání polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs.....</i>	<i>106</i>
<i>Obrázek 5.44 Vliv různých koncentrací L na teplotu lepidlosti a tvrdost polymerních systémů na bázi PVP s obsahem Zs (n=3, průměr ± směrodatná odchylka).....</i>	<i>108</i>
<i>Obrázek 5.45 Biodegradace polymerních systémů s obsahem PVP, Zs a L ve a) vodném prostředí zaočkovaném inokulem aktivovaného kalu a b) půdním prostředí (n=3, průměr ± směrodatná odchylka).....</i>	<i>110</i>

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AG	arabská guma
BCh	biochar
BSK	biologická spotřeba kyslíku
CA	acetát celulóza
CMC	karboxymethylcelulóza
DC	sušená odpadní biomasa
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
GC/MS	plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
GC/TCD	plynová chromatografie s tepleň-vodivostní detekcí
GLY	glycerol
GPC	gelová permeační chromatografie
HDPE	vysokohustotní polyethylen
HIPS	houževnatý polystyren
CHSK <sub>Cr</sub>	chemická spotřeba kyslíku (dichromanová metoda)
IC	anorganický uhlík
L	lignosulfonát vápenatý
LDPE	nízkohustotní polyethylen
MA	minerální agar
MALDI-TOF-MS	hmotnostní spektrometrie s průletovým analyzátozem a ionizací laserovou desorpcí v přítomnosti matrice
M <sub>w</sub>	molekulová hmotnost
NMR	nukleární magnetická rezonance
p	plastifikátor
PA	polyamid
PMMA-co-PAAm	kopolymer polymethylmethakrylátu a polyakrylamidu
PAH	polyaromatické uhlovodíky
PAN	polyakrylonitril
PBAT	polybutylenadipát-co-tereftalát
PC	polykarbonát
PDMS	polydimethylsiloxan
PE	polyethylen
PEF	polyethylenfuranoát
PEG	polyethylenglykol

PES	polyethersulfon
PET	polyethylentereftalát
PLA	kyselina polymléčná
PMMA	polymethylmethakrylát
PP	polypropylen
PS	polystyren
PSU	polysulfon
PTFE	polytetrafluorethylen
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
PVDF	polyvinylidenfluorid
PVP	polyvinylpyrrolidon
SAN	styrenakrylonitril
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_m$	teplota tání
TPA	analýza profilu textury
XRF	rentgenofluorescenční analýza
Z	zeolit
Zp	zeolit přírodní
Zs	zeolit syntetický

## PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA

### **Příspěvky v mezinárodních časopisech s impakt faktorem (WoS)**

VAŇHAROVÁ, L., JULINOVÁ, M. and R. SLAVÍK. PVP based Materials: Biodegradation in Different Environments. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 2017, vol. 24, no. 2, p. 299–309. DOI:10.1515/eces-2017-0021.

Journal Impact factor: 1.467

VAŇHAROVÁ, L., JULINOVÁ, M., JURČA, M., MINAŘÍK, A. VINTER, Š., ŠAŠINKOVÁ, D. and E. WRZECIONKO. Environmentally-friendly Polymeric Films based on Biocarbon, Synthetic Zeolite and PVP for Agricultural Chemistry. *Polymer Bulletin*, 2021, vol.78, no. 7. DOI: 10.1007/s00289-021-03765-z.

Journal Impact factor: 2.87

JULINOVÁ, M., VAŇHAROVÁ, L. and M. JURČA. Water-soluble Polymeric Xenobiotics – Polyvinyl alcohol and Polyvinylpyrrolidon – and Potential Solutions to Environmental Issues: A brief review. *Journal of Environmental Management*, 2018, no.228, p.213-222. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.010.

Journal Impact factor: 4.865

JULINOVÁ, M., VAŇHAROVÁ, L., JURČA, M., MINAŘÍK, A., DUCHEK, P., KAVEČKOVÁ, J. and D. ROUCHALOVÁ. Effect of Clays, Waste Cellulose and Bamboo Fibre on the Biodegradation Rate of Thermoplastic Starch in Different Environments. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, vol.28, no.2, p.566-568. DOI: 10.1007/S10924-019-01624-7.

Journal Impact factor: 2.765

### **Příspěvky v časopisech uvedených v databázi Scopus**

DVOŘÁČKOVÁ, M.; BARTUŇKOVÁ, M.; KOUTNÝ, M. a L. VAŇHAROVÁ. Biodegradace směsí PLA/PHB ve vodném termofilním anaerobním prostředí. *Waste forum*, 2017, no. 3, p. 209–217. ISSN: 1804-0195.

### **Příspěvky ve sbornících z konferencí**

VAŇHAROVÁ, L., JULINOVÁ, M. a R. SLAVÍK. Využití odpadních surovin biologického původu na přípravu materiálů na bázi polyvinylpyrrolidonu. In *Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí*. 2017. ISBN:978-80-85990-30-0.

VAŇHAROVÁ, L., JULINOVÁ, M. a J. KATTAUER. Příprava a charakterizace materiálu: Polyvinylpyrrolidon/syntetický zeolit/lignin. In *Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí*. 2018. ISBN:978-80-85990-12-6.

VAŇHAROVÁ, L. a M. JULINOVÁ. Biodegradability of materials based on poly(vinylpyrrolidone)/Fe<sup>3+</sup> after UV irradiation. In *Polymery*. 2018. ISBN:978-80-85009-92-7.

JULINOVÁ, M., VAŇHAROVÁ, L., JURČA, M. a P. DUCHEK. Biologický rozklad směsných materiálů na bázi termoplastifikovaného škrobu určených pro zemědělské aplikace. In *Czech Chemical Society:Symposium Series 5*. 2018. ISSN:2336-7202.

# CURRICULUM VITAE

## Osobní údaje

Jméno a příjmení: Ludmila Vaňharová

Titul: Ing.

Datum narození: 20.3.1991

Kontaktní adresa: Racková 14, 760 01 Zlín

Email: vanharovaludmila@seznam.cz

## Vzdělání

2015 – dosud *Doktorské studium*

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Obor: Technologie makromolekulárních látek

2013 – 2015 *Navazující magisterské studium*

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

Získaný titul: Ing.

2010 – 2013 *Bakalářské studium*

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

Získaný titul: Bc.

## Zaměstnání

10/2019 – 4/2021

Fatra, a.s.

## Zahraniční stáže

červen – červenec 2018

Odborná stáž Slovinsko

National Institute of Chemistry Ljubljana

## Znalosti

Jazykové znalosti: Anglický jazyk – pokročilý, Německý jazyk - začátečník

Počítačové znalosti: MS Windows, Internet, MS Office, SAP, IBM Notes

## Účast na grantových projektech

IGA/FT/2016/012 Výzkum procesů ovlivňujících kvalitu potravin a stav životního prostředí

IGA/FT/2017/003 Možnosti snížení výskytu nežádoucích látek v potravinách a v životním prostředí

IGA/FT/2018/009 Rozvoj dosavadních poznatků v oblasti snižování nežádoucích látek v životním prostředí a v potravinářství

IGA/FT/2019/011 Nežádoucí látky v potravinách a v životním prostředí a možnosti jejich snížení  
Inovační voucher (registrační č.p. CZ.01.1.02/0.0/0.0/17 115/0011226) Projekt Ecoluxin 2. TRA-DELIN s.r.o., 20017/2018.

