

Hydrogely na bázi biopolymerních materiálů pro zemědělské aplikace

Bc. Magdalena Žalková

Diplomová práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Centrum polymerních systémů

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Magdalena Žalková**
Osobní číslo: **T21435**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **HYDROGELY NA BÁZI BIOPOLYMERNÍCH MATERIÁLŮ PRO ZEMĚDĚLSKÉ APLIKACE**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na téma "Biopolymerní materiály a jejich využití při přípravě hydrogelů".
2. Popište současné trendy ve vývoji nových typů biopolymerních hydrogelů a vlastnosti hydrogelů s ohledem na jejich využití v zemědělství.
3. Navrhněte, otestujte a optimalizujte metody přípravy biopolymerních hydrogelů na bázi syrovátky, derivátů celulózy a polyvinylalkoholu/polylaktidu a vyberte vhodná síťovadla.
4. Charakterizujte fyzikálně-chemické vlastnosti hydrogelů.
5. Vybranými experimenty zhodnoťte účinnost hydrogelů na kvalitu půdy a růst vybraných testovaných plodin.
6. Na základě získaných výsledků zhodnoťte přínos hydrogelů pro jejich využití v praxi.

Rozsah diplomové práce: **100**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Klein, M. and Poverenov, E. (2020). Natural biopolymer-based hydrogels for use in food and agriculture. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100:2337-2347. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10274>
2. Pushpamalar J., Langford S., Ahmad M. B et al. (2018) Eco-friendly smart hydrogels for soil conditioning and sustain release fertilizer *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15:2059–2074 <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1598-2>.
3. Sharma S., Tiwari S. (2020). A review on biomacromolecular hydrogel classification and its applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 162: 737-747, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.110>.
4. Singh N., Agarwal S., Jain A., Khan S. (2021). 3-Dimensional cross linked hydrophilic polymeric network "hydrogels": An agriculture boom, *Agricultural Water Management*, 253, 106939. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.106939>.
5. Tomadoni, B., Casalongué, C., Alvarez, V.A. (2019). Biopolymer-Based Hydrogels for Agriculture Applications: Swelling Behavior and Slow Release of Agrochemicals. In: Gutiérrez, T. (eds) *Polymers for Agri-Food Applications*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19416-1_7.
6. Ullah F., Othman M. B.H., Javed F., et al. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review, *Materials Science and Engineering: C*, 57: 414-433, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Mgr. Silvie Duřepková, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 10. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Diplomová práce se věnuje přípravě a charakterizaci hydrogelů na bázi obnovitelných biopolymerních materiálů a kyselé syrovátky, která je jako vedlejší produkt mlékárenské výroby v současnosti obtížně dále využitelná. Teoretická část popisuje negativní dopady sucha na krajinu a kvalitu půdy a možnosti, jak těmto negativním vlivům předcházet, zejména pomocí aplikace hydrogelů. V této části se dále uvádí přírodní suroviny, které nacházejí využití při výrobě biodegradabilních hydrogelů a možnosti jejich aplikace v zemědělství. Praktická část je věnována přípravě hydrogelů na bázi celulózy, kyseliny polymléčné a polyvinylalkoholu, síťované kyselinou citronovou o různých koncentracích a jejich následné charakterizaci. Byly studovány zejména jejich strukturní vlastnosti, schopnost absorpce a reabsorpce za různých podmínek včetně stanovení retenčních schopností v půdě. Dále byla hodnocena biodegradace v půdě a vliv aplikace hydrogelu na klíčivost a růst testovaných rostlin. Na základě získaných výsledků byl zhodnocen potenciál připravených hydrogelů pro jejich využití v zemědělství.

Klíčová slova: hydrogely, syrovátka, kyselina citronová, kyselina polymléčná, polyvinylalkohol

ABSTRACT

The diploma thesis is devoted to the preparation and characterization of hydrogels based on renewable biopolymer materials and acid whey, which as a by-product of dairy production is currently difficult to further utilize. The theoretical part describes the negative effects of drought on the landscape and soil quality and the possibilities of how to prevent these negative effects, especially by using hydrogels. In this section, natural raw materials that find use in the production of biodegradable hydrogels and the possibilities of their application in agriculture are also presented. The practical part is devoted to the preparation of hydrogels based on cellulose, polylactic acid and polyvinyl alcohol, cross-linked with citric acid of various concentrations and their subsequent characterization. Their structural properties, ability to absorb and reabsorb under different conditions were studied, including the determination of retention abilities in the soil. Furthermore, the biodegradation in the soil and the effect of hydrogel application on the germination and growth of the tested plants were evaluated. Based on the obtained results, the potential of the prepared hydrogels for their use in agriculture was evaluated.

Keywords: hydrogels, whey, citric acid, polylactic acid, polyvinyl alcohol

Ráda bych na tomto místě poděkovala Ing. Mgr. Silvii Duřpekové Ph.D., za vedení diplomové práce, cenné rady, ochotu, čas a trpělivost, kterou mi věnovala.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 SUCHO V KRAJINĚ	12
1.1 ROZDĚLENÍ SUCHA	12
1.2 NEGATIVNÍ DOPADY SUCHA NA KVALITU PŮDY.....	12
2 HYDROGELY	14
2.1 SYNTETICKÉ HYDROGELY	15
2.2 BIOPOLYMERNÍ HYDROGELY	17
2.4 SÍŤOVÁNÍ HYDROGELŮ	19
2.4.1 Fyzikálně zesíťované hydrogely	19
2.4.2 Chemicky zesíťované hydrogely.....	20
2.5 MATERIÁLY PRO PŘÍPRAVU BIOPOLYMERNÍCH HYDROGELŮ	22
2.5.1 Kyselina polymléčná	22
2.5.2 Polyvinylalkohol	24
2.5.3 Celulóza.....	25
3 KYSELÁ SYROVÁTKA JAKO NOVÝ MATERIÁL PRO VÝROBU BIOPOLYMERNÍCH HYDROGELŮ	28
II PRAKTICKÁ ČÁST	30
4 CÍL PRÁCE	31
5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ZÁŘÍZENÍ A METODY	32
5.1 CHEMIKÁLIE.....	32
5.2 POMŮCKY A ZAŘÍZENÍ	32
5.3 METODY.....	33
5.3.1 Příprava hydrogelů a jejich charakterizace	33
5.3.2 Strukturní vlastnosti hydrogelů	35
5.3.3 Mechanické vlastnosti hydrogelů.....	35
5.3.4 Absorpční vlastnosti hydrogelů.....	36
5.3.5 Biodegradace.....	37
5.3.6 Vliv aplikace hydrogelu na klíčivost a růst rostlin.....	38
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	39
6.1 STRUKTURNÍ VLASTNOSTI PŘIPRAVENÝCH HYDROGELŮ	39
6.1.1 Vizuální charakteristika	39
6.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie	40
6.1.3 Infračervená spektroskopie	41
6.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI HYDROGELŮ	44
6.2.1 Reologické měření	44
6.2.2 Tahová zkouška.....	46

6.3	ABSORPČNÍ VLASTNOSTI HYDROGELŮ.....	47
6.3.1	Kinetika absorpce hydrogelu, bobtnací poměr.....	47
6.3.2	Kinetika absorpce hydrogelu v čase za různých teplot.....	49
6.3.3	Kinetika absorpce hydrogelu v čase za různých pH.....	50
6.3.4	Účinnost hydrogelu zadržovat vodu v půdě.....	51
6.4	BIODEGRADACE	53
6.5	VLIV APLIKACE HYDROGELU NA KLÍČIVOST A RŮST ROSTLIN.....	54
	ZÁVĚR	58
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	59
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	64
	SEZNAM OBRÁZKŮ	65
	SEZNAM TABULEK.....	67

ÚVOD

V současné době se sucho a nedostatek srážek stává celosvětovým problémem v důsledku klimatických změn. Předpokládá se, že se bude v dalších letech sucho vyskytovat častěji a mít delší trvání. Jedná se o globální problém, týkající se všech kontinentů. Sucho má silně negativní dopad v zemědělství, především na kvalitu půdy, kdy vlivem sucha dochází k erozi a dalším negativním faktorům, vedoucím ke snížení retenčních schopností zemědělské půdy. Negativně je pak ovlivněna sklizeň pěstovaných plodin, což vede k významné ztrátě výnosů.

Jednou z možností řešení tohoto problému může být aplikace hydrogelů, což jsou materiály mající schopnost reverzibilně poutat srážkovou či závlahovou vodu v půdě a zpřístupňují ji rostlinám, především v období sucha. Kromě toho mají vliv na strukturu půdy, podporují mikrobiologickou aktivitu v půdě a stimulují růst rostlin.

V současné době jsou na zemědělském trhu již dostupné komerční hydrogely na bázi ropných produktů, které jsou však obtížně rozložitelné, neekologické a představují zátěž pro životní prostředí. Také vysoké náklady na výrobu syntetických hydrogelů omezují jejich aplikaci v zemědělství.

Hlavním cílem této diplomové práce bylo vyvinout ekologicky šetrné hydrogely na bázi přírodních, plně rozložitelných, běžně dostupných a nízkonákladových surovin, které nezatěžují životní prostředí. Hlavní složku představuje kyselá syrovátka, která vzniká jako vedlejší produkt při výrobě čerstvých sýrů a tvarohu. Díky vysoké nutriční hodnotě syrovátky, bude hydrogel, kromě vody také cenným zdrojem důležitých živin pro rostliny. Využitím syrovátky při výrobě hydrogelu se zároveň přispěje ke snížení množství tohoto obtížně využitelného mlékařenského odpadu.

Tato práce popisuje přípravu a charakterizaci biopolymerního hydrogelu na bázi kyselé syrovátky, derivátů celulózy s přídavkem polylaktidu a polyvinylakoholu za účelem jeho aplikace v zemědělství s cílem udržet vodu v půdě a snížit negativní dopady sucha na zemědělství.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SUCHO V KRAJINĚ

Sucho je v České republice dlouhodobým problémem. Zvýšení výskytu oblastí sucha je jedním z projevů globální změny klimatu, mezi jejíž hlavní projevy patří změna teplot vzduchu, nárůst počtu hydrometeorologických extrémů (povodně, sucha) nebo rozložení srážek. Definice sucha bývá nejčastěji vztažena k množství srážek. Jedná se o jev způsobený deficitem srážek, který následně vede k poklesu množství vody v krajině [1].

Kombinace negativních dopadů sucha je v České republice velmi výrazná především na jižní Moravě, kde se nedostatek srážek a vyšší teploty vzduchu projevují nejvíce. Pro rostliny je ideální lehký, několik dní trvající déšť, který pomáhá doplnit zásoby vody v půdě. Tyto deště jsou v současné době spíše vzácné. Období sucha jsou protínána krátkodobými srážkami o vysoké intenzitě, které z krajiny rychle odtékají a místo aby půdu zavlažily, spíše způsobují její trvalou degradaci [1].

1.1 Rozdělení sucha

Sucho se dělí obvykle do čtyř kategorií, a to na sucho meteorologické, hydrologické, zemědělské a socioekonomické. Meteorologické sucho je záporná odchylka srážek od normálu během určitého časového období [2].

Hydrologické sucho se projevuje deficitem v podzemních i v povrchových vodách (jezera, rybníky, vodní toky, přehrady). Tento typ sucha se projevuje až po nějakém čase po příchodu sucha meteorologického a může probíhat i poté, co meteorologické sucho již odeznělo [2].

Zemědělské sucho souvisí s neúrodou zemědělských plodin citlivých na sucho (zejména pšenice ozimá, ječmen jarní). Problematické je hlavně jarní sucho v kombinaci s vysokými teplotami a větrem [2].

Socioekonomickým suchem se rozumí negativní dopady sucha na člověka a jeho hospodářské aktivity. Jde tedy zejména o ohrožení zemědělské produkce, průmyslu, turistického ruchu nebo dodávky pitné vody [2].

1.2 Negativní dopady sucha na kvalitu půdy

Nedostatek vody v půdě má negativní vliv na zemědělství a s ním související rostlinnou produkci. Kolísání obsahu vody v půdě se projevuje několika způsoby. Viditelným problémem je snížení dostupnosti vláhy pro rostliny, které následně uvadají. Dalším problémem je snižování obsahu organické hmoty v půdě a ta poté může být více náchylná

k alkalizaci nebo salinizaci. Rovněž má sucho vliv na půdní mikroorganismy a jejich aktivitu. Půda má pak problém zadržet vodu a živiny, ztrácí své retenční schopnosti a možnost rozkládat organickou hmotu. V neposlední řadě také ztrácí schopnost odolávat erozním jevům. Sucho má v zemědělství vážné dopady, jak z hlediska kvantity, tak i kvality produkce [3].

2 HYDROGELY

Hydrogely v současné době patří ke slibně se rozvíjejícím materiálům, jejichž popularita v zemědělství neustále roste. Jedná se o polymerní materiál, který vykazuje schopnost bobtnat a zadržovat významnou část vody ve své struktuře, ale zároveň je ve vodě nerozpustný. Schopnost hydrogelů absorbovat vodu vyplývá z hydrofilních funkčních skupin ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONH}-$ nebo $-\text{SO}_3\text{H}$) navázaných na polymerní řetězec, zatímco jejich odolnost vůči rozpouštění vzniká zesíťováním jednotlivých řetězců [4].

Při přípravě hydrogelu se používají převážně monomery hydrofilní, někdy lze však použít také hydrofobní monomery, například k regulaci vlastností pro specifické aplikace. Mezi hydrofilní monomery se řadí například vinylalkohol, naopak mezi hydrofobní monomery patří většina monomerů syntetických [4].

Z chemického hlediska může být struktura hydrogelů různá. Mohou být amorfni (nekrytalické), semikrytalické (směs amorfni a krytalické fáze) nebo krytalické. Na stupni krytalinity následně závisí mechanické vlastnosti hydrogelu [4].

Podle způsobu přípravy můžeme hydrogely dále dělit na homopolymerní (polymerní síť je tvořena z jednoho druhu monomeru, který je základní strukturní jednotkou). Druhým typem jsou kopolymerní hydrogely, které se skládají ze dvou nebo více různých druhů monomerů s alespoň jednou hydrofilní složkou, uspořádaných v náhodné, blokové nebo střídavé konfiguraci podél řetězce polymerní sítě [4].

Polymerní síť může být hydrofilní nebo hydrofobní. Hydrofilní složky způsobují nabobtnání hydrogelu, hydrofobní složky řídí rychlost bobtnání a mechanické vlastnosti. Hydrogely jsou považovány za superabsorbenty, protože jsou schopné do své struktury absorbovat velké množství vody nebo rozpouštědla (sto až tisíce násobek své hmotnosti). Hydrogely jsou také schopny reagovat na stimuly v podobě změny pH, teploty, koncentrace soli, světla nebo přítomnost jiných molekul [5].

Vlastnosti hydrogelů jsou důležitým parametrem při hledání jejich využitelnosti. Mechanické vlastnosti, jako modul pružnosti, pevnost a soudružnost jsou u velké části hydrogelů velmi nízké. Proto se k dosažení dostatečných mechanických vlastností používají různé druhy chemických síťovadel, či různé doby síťování, což má za následek zvýšení stupně síťování. Zajistíme tím tedy větší modul pružnosti, pevnost a soudružnost. Zvýšením

těchto vlastností však vyvoláme i zvětšení křehkosti, snížení celkové elasticity a mění se rovněž stupeň bobtnání hydrogelu [6].

Multipolymer Interpenetrating polymeric hydrogel (IPN) je důležitá třída hydrogelů. Takový hydrogel je vyroben ze dvou nezávislých zesíťovaných syntetických nebo přírodních polymerních složek, obsažených v síťované formě. V semi-IPN hydrogelu je jednou složkou zesíťovaný polymer a druhou složkou je nezesíťovaný polymer [4].

Hydrogely se nejčastěji používají v různých odvětvích, jako například biomedicínské aplikace, aplikace tkáňového inženýrství a čištění odpadních vod. V posledních letech byly hodně v centru pozornosti aplikace hydrogelu jako rozhraní pro biologické snímání a kontaktní čočky [4].

Dalším odvětvím, kde hydrogely našly uplatnění, je elektroprůmysl, konkrétně mikroelektronika, výroba elektrod nebo optoelektronických a fotovoltaických přístrojů. Hydrogely mají velkou schopnost zadržovat vodu, toho se využívá mimo jiné také při výrobě technického sněhu [5].

Hydrogely lze rozdělit do dvou skupin na základě jejich přírodního nebo syntetického původu. Mezi přírodní polymery se zahrnují proteiny, jako je kolagen a želatina, a polysacharidy, jako je škrob, alginát a agaróza. Syntetické polymery, jako je kyselina polyakrylová, polyvinylalkohol, polyethylenglykol nebo polyvinylpyrrolidon, se tradičně připravují pomocí metod chemické polymerace z ropných produktů [4].

2.1 Syntetické hydrogely

Syntetické hydrogely jsou zesíťované polymery vzniklé adiční reakcí nebo polymerací s otevřením kruhu za uměle vytvořených podmínek. Jako základ pro přípravu syntetických hydrogelů se obvykle používají kyselina polyakrylová a její deriváty, polyvinylalkohol, polyethylenglykol a jeho kopolymery nebo polyvinylpyrrolidon. Syntetické hydrogely mají výhodu ve snadné průmyslové výrobě a lze u nich přesněji modifikovat jejich vlastnosti. Ve srovnání s přírodními polymerními hydrogely však mohou mít špatnou biokompatibilitu a bioaktivitu, nebudou tedy působit na biologické děje a nebudou vykazovat biologickou aktivitu díky stabilním fyzikálně-chemickým vlastnostem [7]. Navíc syntetické hydrogely pocházející z neudržitelného petrochemického průmyslu obsahují škodlivé látky, jako jsou iniciátory a síťovadla, což vede k vážným ekologickým problémům. Proto je třeba vyvíjet nové polosyntetické hydrogely kombinující výhody přírodních i syntetických hydrogelů [8].

Historie syntetických hydrogelů se datuje do konce padesátých let, kdy Otto Wichterle syntetizoval první hydrogely pro biomedicínské aplikace, konkrétně první kontaktní čočky na bázi polyhydroxyethylmethakrylátu (PHEMA) zesíťované ethylendimethakrylátem [9].

Komerčně dostupné syntetické hydrogely na bázi kyseliny polyakrylátové a celulózy mají kapacitu absorpce vody v rozmezí 1000–5000 % dle studie Biehl a kol. (2023). Díky této vlastnosti se používají v zemědělství, protože zlepšují zakládání sazenic stromů a růst kořenů a výhonků [10]. Většina komerčních hydrogelů, které se v současnosti používají v zemědělství, je však primárně založena na polyakrylamidových a akrylátových derivátech, které pocházejí z výroby ropy a jsou v půdě obtížně rozložitelné [11].

Hydrogel na bázi kyseliny polyakrylové (PAA) byl ve studii Gokmen a kol. (2021) zkoumán díky své biodegradabilitě a antimikrobiálním vlastnostem. Nejvyšší absorpční kapacita 1200 % byla pozorována u 2% zesíťovaného PAA hydrogelu při pH 10 [12].

Mezi syntetické hydrogely můžeme zařadit hydrogel na bázi poly(N-isopropylakrylamid-ko-diethylenglykoldiakrylátu) (PNIPAM) vloženého na kolagenovou porézní membránu. Syntéza hydrogelu se provádí radikálovou kopolymerací N-isopropylakrylamidu (NIPAM) s diethylenglykoldiakrylátem (DEGDA) rovněž jako síťovacím činidlem, za použití persíranu amonného jako iniciátoru a N,N,N',N'-tetramethylethylendiaminového aktivátoru. Zvýšení síťování vedlo ke snížení stupně bobtnání hydrogelů. Z morfologické studie byla pozorována tvorba hydrogelů s kompaktnější a hustší oblastí pórů, které mají schopnost udržet molekuly vody uvnitř pórů. V případě nižšího stupně zesíťování se vytvoří pouze semiporézní struktura, která molekuly vody neudrží [13].

Studie Rakhmetullayeva a kol. (2022) se věnovala hydrogelům na bázi kyseliny akrylové a methylakrylátu. Hodnoty absorpční kapacity se pohybovaly v rozmezí 220 až 280 % [14]. Hydrogely na bázi kyseliny akrylové a kyseliny hyaluronové byly zkoumány ve studii Zhang a kol. (2022) a dosahovaly absorpce okolo 120 % [15]. Chaudhuri a kol. (2022) podrobil výzkumu hydrogely na bázi kyseliny akrylové a celulózy. Zde dosahovala absorpce 190 až 366 % [16]. Ve studii Tanveer a kol. (2021) byla pozornost zaměřena na hydrogely s kyselinou akrylovou a chitosanem. Absorpční charakteristiky byly v rozmezí 200 až 1100 % [17].

2.2 Biopolymerní hydrogely

Mezi biopolymerní hydrogely můžeme zařadit přírodní látky, jako jsou polysacharidy (celulóza, škrob, chitin, kyselina hyaluronová, alginát sodný, chitosan, dextran nebo cyklodextrin) a proteiny (kolagen, fibrin nebo želatina). Pocházejí z přírodních zdrojů a vyznačují se dobrou biokompatibilitou a biologickou odbouratelností. Hydrogely připravené na bázi těchto přírodních polymerů taktéž přejímají jejich biologické vlastnosti. Těmto biodegradabilním materiálům je v dnešní době věnována řada výzkumů [7].

Použití sacharidových polymerů pro přípravu hydrogelu má oproti syntetickým polymerům výhody z hlediska bezpečnosti a dopadu na životní prostředí. Pellá a kolektiv (2023) vytvořil hydrogel ze směsi škrobu s jedním ze syntetických polymerů (akrylát sodný, N,N'-dimethylakrylamid). Přidáním syntetického polymeru se snížila interakce škrob-škrob, která omezuje bobtnací kapacitu. Hydrogely by byly potenciálně vhodné například pro zemědělské účely jako zadržovače vody, protože dosahovaly vysokého stupně bobtnání (10g na 1 g vody) [18].

Ve studii Kolya a Kang (2023) byl k přípravě hydrogelu použity vodné roztoky škrobu AAm a AMPS. Monomer akrylamidu (AAm) je však nebezpečný pro lidské zdraví. Toxicita akrylamidu byla snížena zvýšením biologické rozložitelnosti, a to interakcí s polysacharidy. K přípravě hydrogelu použity vodné roztoky škrobu, AAm a AMPS. Výsledky studie ukazují, že tyto hydrogely podporují klíčení a růst semen fazolí mungo, hrachu a chilli v půdě [19].

Ve studii Zou a kolektiv (2023) byla představena výroba nového biokompatibilního a biodegradabilního hydrogelu na bázi chitinu zesíťovaného BDDE (1,4-butandiol diglycidylether). Absorpční kapacita těchto hydrogelů se pohybovala v rozmezí 300-450 % v závislosti na obsahu chitinu [20].

Podle studie Arafa a kol. (2022) lze zlepšit zadržování vody v půdě, inhibovat růst škodlivých mikrobů a zlepšit výnos plodin pomocí hydrogelů na bázi chitosanu, alginátu sodného a močoviny, síťované chloridem vápenatým. Absorpční potenciál hydrogelů se pohyboval v rozmezí 375 až 437 %, v závislosti na množství přidaného síťovacího činidla (1, 3 a 5 %). Čím vyšší byla koncentrace síťovacího činidla, tím nižší byl stupeň absorpce hydrogelu [21].

Výzkum Bauli a kol. (2021) se zaměřil na vývoj hydrogelů na bázi karboxymethylcelulózy zesíťovaných kyselinou citrónovou, a plněných nanocelulózou, montmorillonitem nebo

vermikulitem, v různých poměrech (1, 3, 5 a 10 %), aby se zlepšila absorpce vody hydrogelů. Hydrogely s vysokým obsahem nanočástic a vermikulitu dosahovaly nejvyšší absorpce, konkrétně hodnot 19 a 15 g na gram vody. Účinnost těchto hydrogelů byla potvrzena in vivo testy s použitím okurky jako kultury [22].

Dalšími ekologicky šetrnými a v praxi již používanými hydrogely byly například hydrogely na bázi alginátu sodného (AS) a polyvinylalkoholu, zesíťované vícemocnými kovovými ionty (např. Ca (II)). AS je přírodní polysacharid z hnědých řas, je biokompatibilní, biologicky rozložitelný a netoxický [23].

Kassem a kol. (2020) zabýval hydrogely, jejichž hlavními složkami byly deriváty celulózy, jmenovitě sodná sůl karboxymethylcelulózy (NaCMC) a hydroxyethylcelulóza (HEC) a jako síťovací činidlo byla použita kyselina citrónová. Tato studie ukazuje, že absorpční vlastnosti hydrogelů jsou výrazně ovlivněny pH roztoku. Testované hydrogely byly poměrně stabilní v neutrálních (pH = 6,4) a kyselých (pH = 3) podmínkách i po 2 měsících, přičemž k rychlé degradaci všech testovaných vzorků došlo v zásaditém stavu (pH = 11) již po 120 minutách [24].

Vliv různých procentuálních podílů NaCMC na fyzikální vlastnosti hydrogelu, zejména absorpční schopnost byl studován Sallehem a kol. (2019). Hlavní složku hydrogelu tvoří lignocelulózová biomasa z palmy olejné (EFB), která je vzhledem k vydatnosti její produkce považována za odpad. Tato biomasa obsahuje přibližně 40–50 % celulózy, 20–30 % hemicelulózy a 20–30 % ligninu. Nejvyšší hodnoty absorpce dosáhl hydrogel s 1,75 % NaCMC, konkrétně 2182 % a naopak nejnižší absorpční kapacitu měl hydrogel s 2,5% obsahem NaCMC, přesněji 1170 %. V důsledku úbytku hydroxylových skupin v celulózových řetězcích má chemicky zesíťovaný hydrogel tendenci dosáhnout vyšší absorpce vody kvůli snížené interakci mezi molekulami celulózy a NaCMC [25].

2.3 Hydrogely v zemědělství

Půdní voda hraje důležitou roli pro vegetaci a rostliny. Vývoj hydrogelů je jedním z neúčinnějších řešení problémů s nedostatkem vody v zemědělství. Hydrogely mají tendenci zadržovat vodu a živiny v půdě, čímž zvyšují její produktivitu. Vodní hospodářství se ukázalo jako jeden z hlavních problémů v polosuchých a suchých regionech po celém světě. Do roku 2030 se očekává, že globální poptávka po vodě se zvýší o téměř 50 % [26].

Právě i proto je věnována velká pozornost hydrogelům a jejich využití v zemědělství, díky jejich vynikající schopnosti absorbovat a udržet vysoké množství vody v jejich struktuře (až stokrát na jejich hmotnost). Polymerní hydrogely jsou schopny uvolnit téměř 95 % absorbované vody do jejich okolí. Jakmile jsou vysušeny, mohou být znovu hydratovány pomocí závlivky nebo při dešti. Hydrogely pomáhají také snižovat erozi půdy, podporují klíčení a růst rostlin, dále snižují frekvenci zavlažování, rovněž snižují používání hnojiv a pesticidů a slouží jako zásobárna živin [26].

Hydrogely s vyšší absorpční kapacitou (neboli superabsorpční hydrogely) bývají často využívány právě v zemědělství ke zvýšení retenční kapacity půdy a ochraně pěstovaných rostlin před suchem. Hydrogely udrží vláhu v půdě několikanásobně delší dobu a cíleně ji uvolňují, zejména v období sucha. Navíc jsou stabilní po dlouhou dobu vůči UV záření, kyslíku, ozonu, kyselým dešťům, mikroorganismům a změně teploty či pH. V zemědělství mohou být hydrogely využity i pro řízené uvolňování hnojiv nebo pro řízené uvolňování pesticidů, jakožto ochrany proti škůdcům [6].

2.4 Sít'ování hydrogelů

Zesít'ování poskytuje základní mechanickou pevnost a fyzikální integritu polymerním hydrogelům [27]. Jakmile je provedeno zesít'ování mezi polymerními řetězci, tak získané sítě vykazují viskoelastické, někdy i čistě elastické chování [28].

Hydrogely lze rozdělit do dvou kategorií na základě chemické nebo fyzikální povahy zesít'ovaných spojů. Chemicky zesít'ované mají trvalá spojení pomocí chemických vazeb. Naopak fyzikální sítě mají jen přechodná spojení, která vznikají buď propletením polymerních řetězců, nebo fyzikálními interakcemi, jako jsou iontové interakce, vodíkové vazby nebo hydrofobní interakce [4].

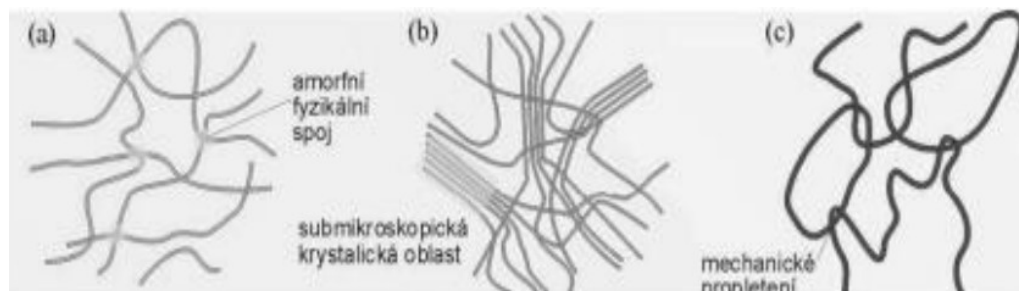
Míra sít'ování řetězce se označuje jako stupeň sít'ování a určuje tak vzdálenost (molekulovou hmotnost) mezi body sít'ování. Čím kratší je vzdálenost, tím vyšší je stupeň sít'ování [6].

2.4.1 Fyzikálně zesít'ované hydrogely

Fyzikálně zesít'ované hydrogely (Obrázek 1) získaly na významu díky jejich relativní snadnosti výroby a výhodě, že se během jejich syntézy nepoužívají sít'ující činidla. Fyzikální zesít'ování vzniká především propojením nekovalentními vazebnými silami. Tyto nekovalentní vazebné síly zahrnují elektrostatické interakce, vodíkové vazby, propletení

molekulárních řetězců atd. Této oblasti hydrogelů je věnována značná pozornost v potravinářských, farmaceutických a biomedicínských aplikacích [27], [29].

V posledních letech roste zájem o fyzikálně zesíťované gely. Existují čtyři základní metody pro získání fyzikálně zesíťovaných hydrogelů. Metoda opakovaného zmrazování a rozmrazování, pomocí tvorby stereokomplexu, iontových interakcí nebo díky vodíkovým vazbám mezi polymerními sítěmi hydrogelu [28].

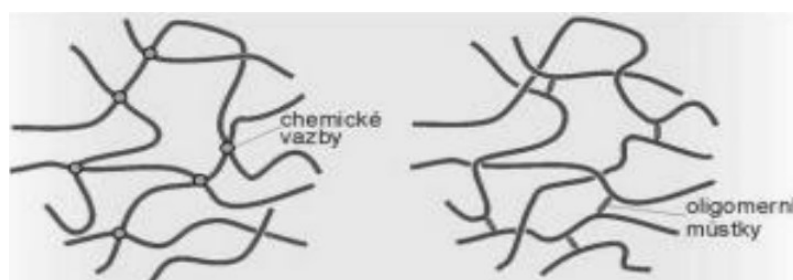


Obrázek 1: Schematické znázornění fyzikálního síťování hydrogelu [30]

2.4.2 Chemicky zesíťované hydrogely

U chemicky zesíťovaných hydrogelů (Obrázek 2) existují kovalentní vazby mezi polymerními řetězci. Proto jsou tyto řetězce stabilní a nejsou rozpustné v žádných rozpouštědlech, pokud nejsou rozštěpeny kovalentní vazby. Hydrogel vytvořený chemickým zesíťováním je mechanicky pevnější a má stabilnější strukturu než fyzikálně zesíťovaný hydrogel a tato pevnost závisí na typu chemické vazby [27].

Mezi hlavní způsoby chemického síťování patří metoda roubování monomerů a použití síťovacího činidla za účelem spojení dvou řetězců polymeru. Chemické síťování znamená vytváření kovalentních vazeb mezi vícero řetězci polymeru a síťovacím činidlem. Polymerní řetězce lze propojit se síťovacími činidly reakcí na funkčních skupinách (hydroxylových, karboxylových a aminových). Reakci polymerů s vhodnými bifunkčními nebo polyfunkčními sloučeninami obvykle stačí spustit zahřátím na vyšší teplotu, případně přidávkem katalyzátoru [7].



Obrázek 2: Schematické znázornění chemického síťování hydrogelu [30]

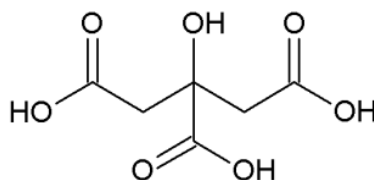
Chemická síťovadla lze rozdělit na přírodní a syntetická (Tabulka 1). Mezi syntetická síťovadla patří glutaraldehyd, i když problémem může být toxicita. Často se také používají karbodiimid, kyselina boritá, polykarboxylové kyseliny, epichlorhydrin, dihydrazid kyseliny adipové, polyaldehydy, akrylamidy a další chemické sloučeniny. Využívají se u syntetických i přírodních polymerů. Mezi přírodní síťovadla lze zařadit například enzymy (transglutaminázy, sortáza A, tyrozináza, peroxidázy), genipin, vanilín nebo kyselinu tříslovou, citronovou a fytovou. Jedním z příkladů chemicky zesíťovaného hydrogelu jsou hydrogelové kompozity založené na Xanthanu a PVA zesíťované pomocí epichlorhydrinu [27], [31].

Tabulka 1: Rozdělení síťovadel na přírodní a syntetické [31]

síťovadla	
přírodní	syntetické
enzymy	glutaraldehyd
genipin	karbodiimid
vanilín	kyselina boritá
kyselina tříslová	polykarboxylové kyseliny
kyselina fytová	epichlorhydrin
kyselina citronová	dihydrazid kyseliny adipové
	polyaldehydy
	akrylamidy

2.4.2.1 Kyselina citronová

Kyselina citronová (CA) neboli 2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová kyselina je za laboratorní teploty bílá krystalická látka s bodem tání okolo 150 °C. Ve své struktuře obsahuje jednu hydroxylovou a tři karboxylové skupiny. Kyselina citronová má strukturní vzorec uveden na obrázku 3. Jedná se o slabou organickou kyselinu vyskytující se v přírodě, která má antibakteriální vlastnosti, je necytotoxická a biologicky odbouratelná [32].



Obrázek 3: Strukturní vzorec kyseliny citronové [32]

V posledních letech se používá jako síťovací činidlo nebo změkčovadlo a má obrovský aplikační potenciál v lékařství, potravinářství a dalších průmyslových odvětvích. Při zahřívání se snadno dehydratuje a tvoří reaktivní anhydrid, který může podléhat

esterifikačním síťovacími reakcím s hydroxylovými skupinami (-OH) na jiných polymerech [33].

Jako síťovací činidlo může kyselina citronová nejen vyvolat samozesíťování škrobu a celulózy reakcí s hydroxylovými skupinami jejich příslušných molekulárních řetězců, ale také podléhat esterifikačním síťovacími reakcím s hydroxylovými skupinami na jejich molekulárních řetězcích. Kyselina citrónová je rovněž přidávána za účelem zlepšení kompatibility a současně zlepšení tepelných a mechanických vlastností filmů [33].

S cílem navrhnout plně biologicky odbouratelný a ekologický hydrogel přišla studie Duřpekové a kol. (2019). Jako netoxická alternativa byla použita snadno biologicky odbouratelná kyselina citrónová. Hydrogely zesíťované CA se ukázaly být dostatečně tuhé, aby si zachovaly svůj tvar a zároveň vysoký bobtnavý poměr [34].

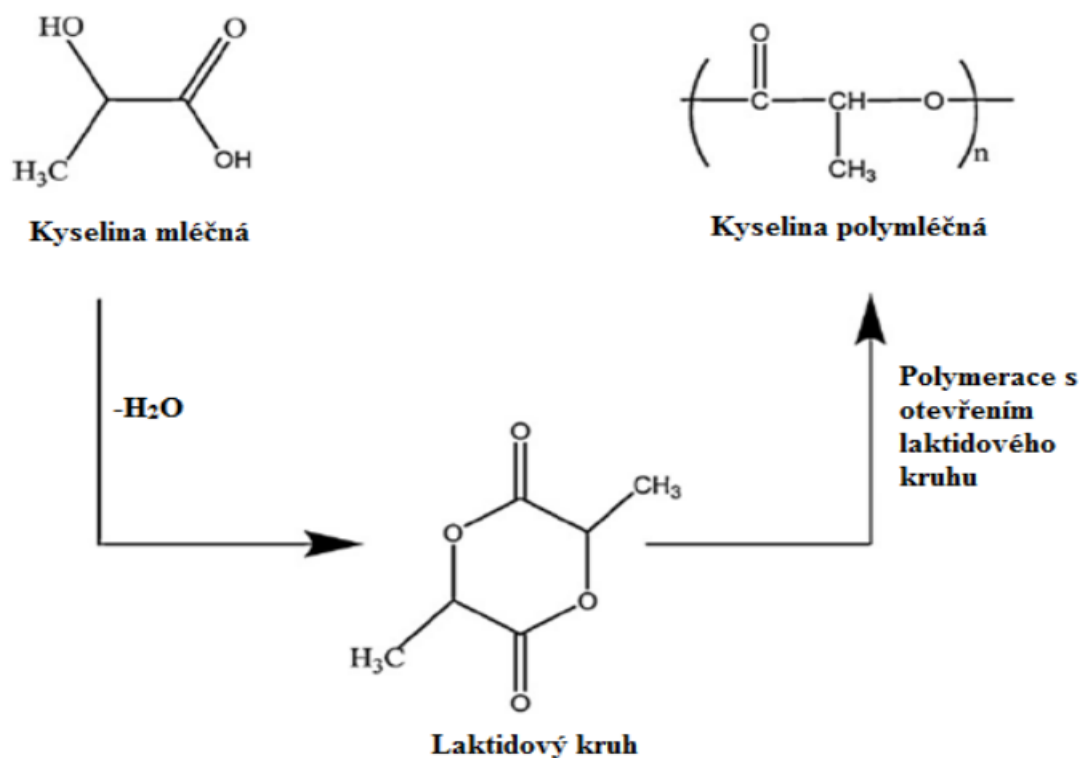
2.5 Materiály pro přípravu biopolymerních hydrogelů

2.5.1 Kyselina polymléčná

V posledních letech hrály faktory životního prostředí, jako je například vyčerpání fosilních paliv, důležitou roli ve výzkumu polymerů v oblasti udržitelných zdrojů, přičemž kyselina polymléčná (polylaktid PLA) je jednou z nejvíce se objevujících vhodných alternativ. PLA je obnovitelný alifatický polyester složený z monomerních jednotek kyseliny mléčné (LA) [35].

PLA je termoplastický polymer získaný z obnovitelných zdrojů, jako je cukrová třtina, kukuřice, maniok či dalších potravin. Jedná se o plně biologicky odbouratelný a biokompatibilní biopolymer. Vyžaduje nízkou spotřebu energie a při své výrobě produkuje minimum skleníkových plynů. Mnoho výhodných vlastností PLA (například biologická odbouratelnost, dobrá dostupnost, ekologická šetrnost, antibakteriální vlastnosti a dobré mechanické a tepelné vlastnosti) z něj činí slibný polymer pro udržitelné produkty. PLA má však také některé nedostatky, jako je nízká houževnatost, tedy snadná tvorba trhlin v materiálu, nízké bariérové vlastnosti, nízký tepelný odpor, nízká teplota skelného přechodu a další [36].

LA je kyselina 2-hydroxypropionová a je základním stavebním prvkem při syntéze PLA. Existuje ve dvou chirálních stereoisomerech: L (-) a D (+). Kyselina mléčná se vyrábí dvěma způsoby – chemicky a metodou mikrobiální fermentace [35]. Princip výroby PLA je uveden níže na obrázku 4.



Obrázek 4: Princip výroby PLA pomocí otevírání laktidového kruhu kyseliny mléčné [37]

PLA může být amorfní nebo semikrystalická v závislosti na stereochemii polymerního řetězce. PDLA a PLLA jsou semikrystalické, zatímco PDLLA a poly (mezo-laktid) jsou amorfní. Celkově má PLA dobrou tepelnou stabilitu [35].

PLA je levný a snadno dostupný polyester používaný zejména pro obalové a lékařské aplikace. Všestrannost a dostupnost dělá z PLA náhradu tradičních plastů pro použití jako podnosy, lahve a kelímky. PLA se používá k nahrazení polykarbonátu v elektrických krytech a elektronice. V budoucnu má PLA potenciál překonat jiné biologicky odbouratelné polymery, jako je polykaprolakton a poly(butylen sukcinát) [35].

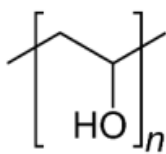
Ve studii Paswan a kol. (2022) byla použita kyselina mléčná jako síťovadlo hydrogelu na bázi guarové gumy a methylmetakrylátu za účelem zpomalení řízeného uvolňování živin a zvlhčování půdy po delší dobu. Při pokojové teplotě a pH jsou tyto polymerní materiály ve vodném prostředí stabilní a vykazují vysokou kapacitu pro asimilaci vody do síťové struktury a mají tedy využití v zemědělském sektoru [38].

Práce Duřpekové a kol. (2022) se zabývala vývojem hydrogelů na bázi syrovátky, sodné soli karboxymethylcelulózy a hydroxyethylcelulózy, síťované kyselinou citronovou. Obecně vysoký obsah syrovátky v hydrogelu jej činí velmi náchylným k mikrobiálnímu napadení, což urychluje degradaci v půdním prostředí. Proto byla do hydrogelové matrice

zakomponována nízkomolekulární kyselina polymléčná s cílem zvýšit stabilitu syrovátkového hydrogelu a udržet vlhkost v půdě po delší dobu [11].

2.5.2 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol (PVA) je ve vodě rozpustný vinylový polymer spojený vazbami uhlík-uhlík. Je široce používán v chemickém, lékařském a farmaceutickém průmyslu díky své biokompatibilitě, netoxicitě, hydrofilite a schopnosti tvořit filmy. Protože PVA obsahuje velké množství reaktivních –OH skupin, používá se při přípravě hydrogelů fyzikálním a chemickým síťováním. PVA dokáže zvýšit hustotu síťování v hydrogelových filmech CMC-PVA zesíťovaných kyselinou citronovou. Proto se předpokládá, že přítomnost PVA může zlepšit integritu matrice a mechanickou pevnost hydrogelových filmů zesíťovaných kyselinou citrónovou. Mohou také zvýšit bobtnavost hydrogelových filmů a řídit uvolňování látek po delší dobu [39]. Vzorec PVA je uveden níže na obrázku 5.



Obrázek 5: Strukturní vzorec PVA [40]

PVA má řadu vynikajících vlastností, jako je schopnost tvorby tenké vrstvy (tvorba čirých, homogenních filmů), dobrá biokompatibilita a netoxicitá. PVA je dobře rozpustný ve vodě. Rozpustnost se dá snížit tepelným zpracováním filmů, ale také pak zvýší jeho křehkost a obtížněji se s ním manipuluje [40].

Polyvinylalkohol nelze připravit z monomeru vinylalkoholu, neboť u něj dochází k přesmyku na acetaldehyd. PVA je připravován polymerací vinylacetátu na polyvinylacetát a následně dochází k hydrolyzaci vinylacetátových skupin na hydroxylové skupiny. Hydrolyzaci vinylacetátových skupin lze provést třemi způsoby: aminolýzou, acidolýzou nebo hydrolyzou v zásaditém prostředí. Při průmyslové výrobě je nejčastěji využívána hydrolyza v zásaditém prostředí. V připraveném PVA jsou vždy obsaženy nezreagované vinylacetátové skupiny, které modifikují vlastnosti polymeru [5].

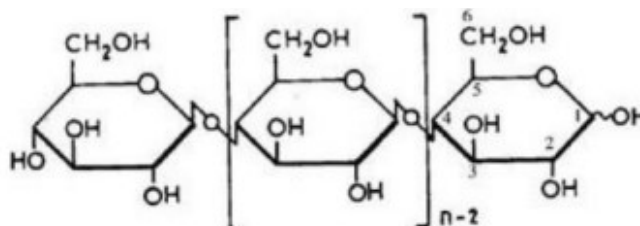
Studie Chen a kol. (2023) se zabývala přípravou hydrogelu z celulózy, která byla následně modifikována oxidací jodistanem sodným, cystaminem dihydrochloridem jako síťovacím činidlem a polyvinylalkoholem (PVA) jako zpevňujícím a síťovacím činidlem. PVA zde

bylo použito jako výztuž hydrogelu, které poté vykazovaly vynikající mechanické vlastnosti, kterých bylo využito pro zapouzdřování agrochemikálií nebo při regulaci růstu rostlin [41].

2.5.3 Celulóza

Celulóza je hojně se vyskytující biopolymer s celkovou produkcí asi 1000 tun celulózy každý rok. Požadavky na celulózu přispívají k odlesňování, což má za následek různé problémy pro životní prostředí. Použití odpadů z biomasy jako zdroje celulózy je však alternativním způsobem, jak snížit škody na životním prostředí [42].

Celulóza má sumární vzorec $(C_6H_{10}O_5)_n$. Jedná se o polysacharid, jehož základní stavební jednotkou je β -glukopyranóza spojená do polymeru 1,4-glykosidovými vazbami. Tyto vazby udávají celulóze její tyčinkovitý charakter. Celulózu tvoří šestičlenné cykly, zvané pyranóza. Obrázek 6 zobrazuje chemickou strukturu celulózy, která určuje vlastnosti jako hydrofilita, rozložitelnost, chiralita a chemická variabilita. Přítomnost $-OH$ skupin omezuje aplikaci celulózy, a to kvůli vlastnostem jako například špatná chemická odolnost, nízká pevnost, špatná rozměrová stabilita a špatná kompatibilita [43].



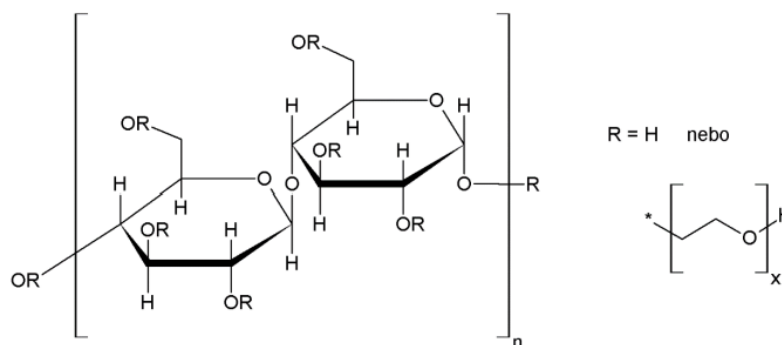
Obrázek 6: Strukturální vzorec celulózy [44]

Samotná celulóza je ve vodě nerozpustná díky existenci mnoha silným vodíkovým vazbám, které se tvoří mezi jednotlivými vlákny celulózy. Substitucí celulózy však lze dosáhnout toho, že vznikne modifikace celulózy, která je rozpustná ve vodě [44].

Ve studii Duřpekové a kol. (2021) byla použita kombinace dvou obnovitelných biopolymerů (deriváty celulózy - sodná sůl karboxymethylcelulózy (CMCNa) a hydroxyethylcelulóza (HEC)) pro přípravu hydrogelu na bázi syrovátky. Oproti běžným typům hydrogelů z akrylátu měly hydrogely s binárním systémem CMCNa/HEC velmi podobné bobtnací vlastnosti a vysokou biologickou odbouratelnost. Práce se zabývala účinky různých koncentrací celulózy při síťování hydrogelu, byla zjišťována retence vody a biologická odbouratelnost hydrogelu v půdě. Výsledky odhalily potenciál hydrogelu pro zemědělské a zahradnické použití [34].

2.5.3.1 Hydroxyethylcelulóza

Hydroxyethylcelulóza (2-hydroxyethylether celulóza) (HEC) je derivát celulózy, jehož strukturní vzorec je uveden na obrázku 7. Ve své struktuře obsahuje celulózu, na niž jsou navázány hydroxylové boční řetězce způsobující její rozpustnost ve vodě. Za laboratorní teploty je HEC hygroskopický bílý až světle hnědý, krémový prášek, bez chuti a bez zápachu. Je prakticky nerozpustný v acetonu, toluenu, ethanolu, etheru a ve většině dalších organických rozpouštědlech [32].



Obrázek 7: Strukturní jednotka monomeru HEC [32]

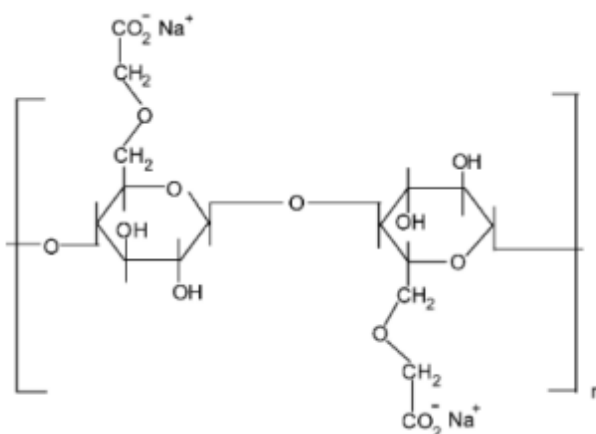
Hydroxyethylcelulózu lze využít pro výrobu transparentních roztoků s různou viskozitou. Je rovněž široce využívána v kosmetickém průmyslu jako zahušťovadlo, stabilizátor a ochranný koloid. Ve farmacii se používá jako součást bioadhezivních náplastí, jako pojivo či filmotvorná látka pro potahování tablet nebo jako součást matric polymerů pro řízené uvolňování v pevných lékových formách. Při výrobě hydrogelů je schopna tvořit velmi stabilní síť s nižší schopností absorpce. V zemědělství je hydroxyethylcelulózy využito při výrobě pesticidů nebo při obalování semen [32].

2.5.3.2 Sodná sůl karboxymethylcelulózy

Karboxymethylcelulóza je derivát karboxymethylované celulózy a používá se jako sodná sůl karboxymethylcelulózy. Sodná sůl karboxymethylcelulózy (Na-CMC) je aniontový polysacharid běžně získávaný z celulózy, kyseliny monochloroctové a hydroxidu sodného pomocí esterifikace. Jedná se o přírodní organický polymer, který je netoxický, biologicky odbouratelný, biokompatibilní, levný a odolný vůči oxidaci. Strukturní vzorec Na-CMC je zobrazen na obrázku 8. Mezi hlavní aplikace Na-CMC patří zpracování nerostů, textilní průmysl, lékařství, kosmetika, potravinářský průmysl a průmysl barev [45]. Jedná se o polysacharid s trojrozměrnou prostorovou sítí, který je široce používán jako

enkapsulační materiál v biofarmaceutickém průmyslu. Na-CMC má také velkou absorpční kapacitu díky obsahu hydroxylových a karboxymethylových skupin [46].

Thakur a Kaur (2022) k přípravě superabsorpčního hydrogelu použili síťovací činidlo na bázi kyseliny citrónové ve spojení s hydroxyethylcelulózou a sodnou solí karboxymethylcelulózy. Hydrogely na bázi karboxymethylcelulózy a polyvinylalkoholu byly připraveny s oxidem grafenu/bentonitem a byly opakovaně použitelnými adsorbenty pro aniontová barviva [47].



Obrázek 8: Strukturní vzorec Na-CMC [44]

Na-CMC nemá žádný negativní vliv na životní prostředí. Rychlost degradace závisí na molekulové hmotnosti. Na-CMC je kompatibilní se širokou škálou derivátů celulózy. Při výrobě směsí je vhodné zvolit takový derivát, který má přibližně stejnou hodnotu viskozity jako má Na-CMC [44].

3 KYSELÁ SYROVÁTKA JAKO NOVÝ MATERIÁL PRO VÝROBU BIOPOLYMERNÍCH HYDROGELŮ

Kyselá syrovátka je vedlejší produkt při zpracování mléka a výrobě sýrů a tvarohu, tudíž je vlastně produktem odpadním, který lze dále zpracovat v potravinářství, ale zhruba 50 % vyprodukované syrovátky již nemá další využití a představuje tak zátěž pro životní prostředí. Jejím použitím lze minimalizovat vznik odpadu a zároveň lze přispět ke zvýšení dostupnosti živin v půdě pro rostliny díky vysokému obsahu minerálních látek obsažených v syrovátce, jako například fosfor, který významně podporuje růst rostlin. Pozitivní jsou rovněž i ekonomické výhody při znovuvyužití vedlejších produktů [48].

Z chemického hlediska se skládá syrovátka z mléčného cukru (laktóza), bílkovin (N-látek, zejména albuminy a globuliny, kasein a parakasein, albumózy a peptony), sušiny, tuků, popelovin, vitaminů (vitaminy skupiny B (B₁, B₂–riboflavin, B₆, B₁₂), kyseliny pantotenové, vitamin C, vitamin A a biotin) a stopových množství kyseliny mléčné a citronové. Konkrétní složení závisí na druhu vyráběných sýrů [48].

Syrovátka jako vedlejší produkt výroby sýrů a kaseinu obsahuje kromě řady hodnotných bílkovin také lipidy, minerální látky, laktózu a vitamíny pocházející z mléka. Z mnoha studií vyplývá, že právě zmiňované syrovátkové bílkoviny jsou schopny jedné i více biologických aktivit, což je potenciální výhodou z hlediska výživy a zdraví. Mimo potravinářství nacházejí uplatnění také ve zdravotnickém, farmaceutickém i kosmetickém průmyslu [49].

Existují tři hlavní formy syrovátkových bílkovin, které se dělí podle různých technologií výroby využívaných k jejich separaci. Rozlišujeme sušenou syrovátku, syrovátkový koncentrát a syrovátkový izolát. Samotná sušená syrovátka se vyskytuje v několika různých variantách, a to syrovátka sladká, kyselá, demineralizovaná (primárně jako přídatná látka v potravinách, včetně kojenecké výživy), ale i v dalších redukováných formách. Rozdíl mezi sladkou a kyselou syrovátkou spočívá v přípravě a obsahu kaseinmakropeptidu. Sladká syrovátka vzniká při klasické výrobě sýra, kdy za použití syřidla (štěpí κ -kasein) vzniká relativně vysoké množství kaseinmakropeptidu, zatímco kyselá syrovátka obsahuje tohoto peptidu mnohem méně [49].

Ve studii Duřpekové a kol. (2022) je materiálem pro výrobu hydrogelu právě kyselá syrovátka, vedlejší produkt mlékárenského průmyslu vznikající při výrobě čerstvého sýra a řeckého jogurtu. Zatímco sladká syrovátka má další využití v mnoha produktech potravinářské výroby, kyselá syrovátka je pouze z malé části dále využívána (například na

výrobu riccoty), což představuje určitou zátěž pro životní prostředí. V této souvislosti byla kyselá syrovátka použita jako základní materiál pro výrobu hydrogelu k nalezení jejího efektivního využití a řešení souvisejícího znečištění [11]. Díky bohatému nutričnímu složení syrovátky může hydrogel současně působit také jako výživná látka pro rostliny a přispět ke zlepšení kvality půdy. Další výhodou kyselé syrovátky může být úprava pH alkalické půdy prostřednictvím jejího kyselého pH (4,0–5,1) [11].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce byl vývoj a charakterizace biodegradabilních hydrogelů pro zemědělské aplikace s využitím přírodních, plně rozložitelných, běžně dostupných a nízkonákladových surovin, které mohou sloužit jako alternativa ke komerčně dostupným syntetickým hydrogelům na bázi ropných produktů.

V praktické části byly připraveny hydrogely na bázi kyselé syrovátky, derivátů celulózy s přídavkem různých poměrů polyvinylalkoholu a kyseliny polymléčné. Během experimentální části byla pozornost věnována především síťování hydrogelů pomocí kyseliny citronové. Následně byly hydrogely charakterizovány vybranými metodami, konkrétně na skenovacím elektronovém mikroskopu, pomocí infračervené spektroskopie, reologických a tahových zkoušek. Byly sledovány jejich morfologické a fyzikálně-mechanické vlastnosti, tedy schopnost absorpce a reabsorpce vody, retenční schopnost půdy po aplikaci hydrogelu a vliv aplikace hydrogelu na růst rostlin. Získané výsledky experimentů byly zpracovány, vyhodnoceny a diskutovány.

5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ZÁŘÍZENÍ A METODY

5.1 Chemikálie

- Kyselá syrovátka, Milcom a.s.
- Kyselina citronová, Lach-ner s.r.o
- 2-Hydroxyethylcelulóza, Sigma-Aldrich
- Sodná sůl karboxymethylcelulózy, Sigma-Aldrich
- Polyvinylalkohol, Sigma-Aldrich, $M_w = 90\ 000\ \text{g/mol}$
- Kyselina polymléčná, $M_w = 7\ 700\ \text{g/mol}$, připravena syntézou přímo na Centru polymerních materiálů ve Zlíně. Při syntéze dochází k polykondenzaci kyseliny mléčné za působení katalyzátoru Tin(II) 2-ethylhexaonát. Pro rozpuštění polylaktidu a vytvoření výchozí suspenze pro přípravu vzorků byl použit aceton.
- Azid sodný, Penta s.r.o.
- AGRO Zahradnický substrát

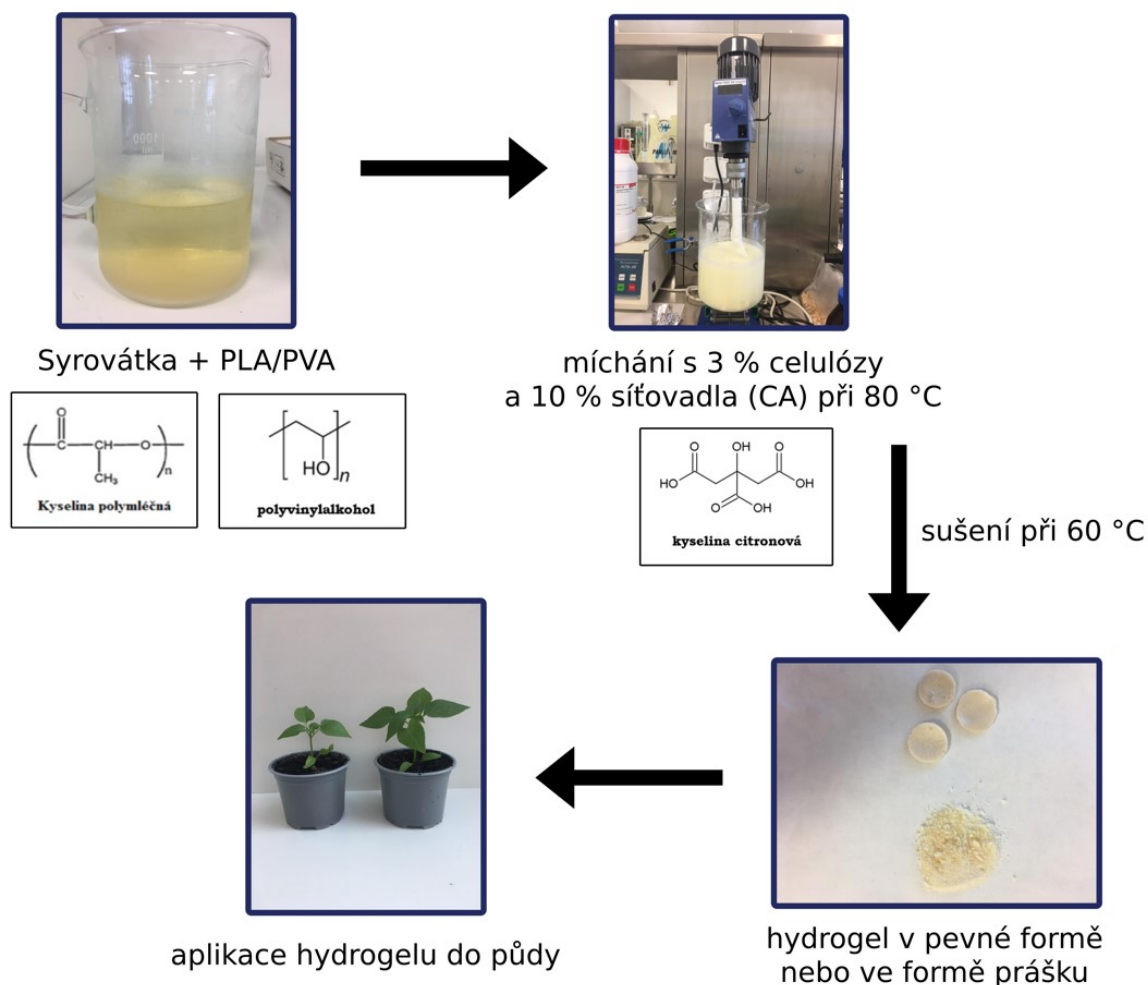
5.2 Pomůcky a zařízení

- Váhy SI-4002, Denver instrument
- Analytické váhy AS 220.R2, Radwag
- Magnetická míchačka RSM-02HP, Phoenix Instrument
- Hřídlová míchačka IKA RW20 digital
- Ruční mixer BOSCH, 750W
- Sušárna UN 55, Memmert
- Trhací stroj Testometric M350-CT
- Skenovací elektronový mikroskop, FEI Company
- Spektrometr Nicolet iS5, Thermo SCIENTIFIC
- Rotační reometr Physica MCR 502
- Běžné laboratorní sklo a pomůcky

5.3 Metody

5.3.1 Příprava hydrogelů a jejich charakterizace

Schéma přípravy hydrogelů je uvedeno na obrázku 9 a dále podrobně je postup popsán níže.



Obrázek 9: Schéma přípravy hydrogelů

Příprava hydrogelu na bázi syrovátky, PVA a derivátů celulózy

Nejprve byl na magnetickém míchadle rozpuštěn polyvinylalkohol v kyselé syrovátce v různých hmotnostních koncentracích (1 %; 2,5 % a 5 % na hmotnost kyselé syrovátky) při teplotě 80 °C a 400 otáčkách za minutu. Následně bylo do roztoku přidáno 3% hm. derivátů celulózy (sodná sůl karboxymethylcelulózy a 2-hydroxyethylcelulóza v poměru 3:1). Hydrogel byl míchán na hřídelové míchačce do rozpuštění derivátů celulózy při pokojové teplotě za vzniku silně viskozního gelu. Poté bylo přidáno síťovadlo (kyselina citronová), za kontinuálního míchání na hřídelové míchačce. Po důkladném promíchání byl takto

přípravený hydrogel rozprostřen na Petriho misky a vložen do sušárny, kde při 60 °C/24h došlo k zesíťování a vysušení hydrogelu na xerogel. Následně byla teplota snížena na 45 °C a hydrogel byl dle potřeby v sušárně dosušen. Výsledný xerogel měl podobu filmu (o průměru 100 mm), případně byl následně nadrcen na prášek. Xerogel lze vidět na obrázku 10.

Příprava hydrogelu na bázi syrovátky, PLA a derivátů celulózy

Postup přípravy hydrogelů s polylaktidem byl velmi podobný přípravě hydrogelů s polyvinylalkoholem. Rozdíl byl pouze v tom, že PLA byl nejprve rozpuštěn v acetonu při pokojové teplotě a až následně byl přidán do hydrogelu. Koncentrace PLA byly stejné jako u PVA a další postup přípravy byl již stejný jako je uvedeno výše.



Obrázek 10: Vzorek hydrogelu na Petriho misce po vysušení v sušárně

Tabulka 2: Přehled všech připravených vzorků hydrogelů a jejich označení

Hydrogely s PVA		Hydrogely s PLA		Hydrogely bez PVA/PLA	
označení vzorku	složení	označení vzorku	složení	označení vzorku	složení
A1	10CA+1PVA	B1	10CA+1PLA	C	10CA
A2	10CA+2,5PVA	B2	10CA+2,5PLA	D	15CA
A3	10CA+5PVA	B3	10CA+5PLA		
A4	15CA+1PVA	B4	15CA+1PLA		
A5	15CA+2,5PVA	B5	15CA+2,5PLA		
A6	15CA+5PVA	B6	15CA+5PLA		

5.3.2 Strukturní vlastnosti hydrogelů

5.3.2.1 SEM analýza

Morfologie vzorků hydrogelů byla studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie. K zobrazení vzorku se používají odražené částice, nejčastěji tzv. sekundární elektrony (SE) a zpětně odražené elektrony (BSE). Urychlovací napětí se pohybuje v rozmezí 0,1-30 kV [50].

Vzorek byl před měřením vysušen v sušárně při 30 °C. Vysušené hydrogely byly umístěny na základní platformu pro potažení zlatem pomocí nanášecího zařízení ve vakuu. Potažené vzorky byly poté analyzovány [50].

5.3.2.2 Infračervená spektroskopie (FTIR)

FTIR spektra byla zaznamenána při vlnové délce 4000–500 cm^{-1} na přístroji spektrometr Nicolet iS5. Jedná se o kvalitativní i kvantitativní analýzu spektra, kdy hledáme, které funkční skupiny jsou v molekule zkoumané látky obsaženy či o jakou sloučeninu se jedná [51].

Při interakci infračerveného záření s molekulou je absorbováno či emitováno pouze záření, jehož energie odpovídá rozdílu mezi jednotlivými vibračními hladinami příslušného oscilátoru. Pokud aktuální frekvence zdroje odpovídá určitému energetickému rozdílu hladin, dojde k absorpci a v infračerveném spektru se objeví absorpční pás. Infračervený spektrometr tak umožňuje měřit optické vlastnosti vzorků v závislosti na vlnočtu (případně vlnové délce nebo frekvenci). Infračervené spektrum látky představuje závislost propustnosti (transmitance) T , absorbance A , případně reflektance R na vlnočtu (cm^{-1}) či na vlnové délce (λ , μm) [51].

5.3.3 Mechanické vlastnosti hydrogelů

5.3.3.1 Reologické měření

Viskoelastické vlastnosti hydrogelů byly charakterizovány na rotačním reometru Physica MCR 502. Reologická měření byla provedena u hydrogelů v nabobtnalém stavu (po 24h absorpci v destilované vodě) s geometrií paralelních desek při teplotě 25 °C. Připravené hydrogely (o průměru 150–200 μm) byly umístěny mezi desky. Viskoelastické vlastnosti připravených vzorků byly studovány pomocí oscilačních zkoušek při $\omega = 1:0 \text{ rad/s}$ a při

amplitudě deformace 0,01 % ve frekvenčním rozsahu 0,1–40 Hz, aby se zajistilo, že všechna data budou spadat do lineární viskoelastické oblasti [52].

5.3.3.2 Tahová zkouška

Tahová zkouška spočívá v deformaci zkušební tělesa při laboratorní teplotě pomocí postupně rostoucího tahového zatížení až do vzniku lomu. Zkušební těleso (hydrogel) bylo upnuto do čelistí, které byly následně utaženy tak, aby nedošlo k vyklouznutí hydrogelu při průběhu zkoušky. Při zkoušce byla zaznamenávána působící síla a protažení zkušební tělesa [53]. Zkouška probíhala rychlostí 20 mm/min při předpětí 1 N a na 80 mm dlouhých vzorcích.

5.3.4 Absorpční vlastnosti hydrogelů

5.3.4.1 Kinetika absorpce hydrogelu, bobtnací poměr

Vysušené vzorky hydrogelu, které byly zváženy s přesností 0,0001 g, byly ponořeny do destilované vody (22 °C) po dobu 24 h. Ve stanovených časových intervalech (5, 10, 30, 60, 90, 120 minut a 1440 minut) byly vzorky vyjmuty a opatrně osušeny filtračním papírem, aby se odstranila volná povrchová voda, a poté byla změřena hmotnost nabobtnalých vzorků [54]. Bobtnací poměr (SR) byl stanoven pomocí rovnice 1:

$$WHC = \frac{w_1 - w_0}{w_0} \cdot 100 \% \quad (1)$$

kde w_0 je hmotnost vysušeného hydrogelu před začátkem bobtnání a w_1 je hmotnost hydrogelu po ukončení bobtnání [54].

Každý experiment byl proveden ve třech opakováních pro každou hmotnostní koncentraci PVA/PLA. Pro výpočet byl použit průměr tří naměřených hodnot.

U hydrogelů byla dále hodnocena schopnost absorpce za různých podmínek. Vzorky hydrogelů byly ponořeny do destilované vody o různém pH (pH = 4, 8 a 10) a teplotě (10 °C, 30 °C a 40 °C). Úprava pH proběhla přidávkem NaOH k vytvoření zásaditého prostředí a přidávkem CH₃COOH pro vytvoření kyselého prostředí. Vyhodnocení výsledů bobtnavosti, resp. SR (%) bylo provedeno podle bodu 5.3.4.1, rovnice 1.

5.3.4.2 Retence vody v půdě

Hodnocení schopnosti připraveného hydrogelu zadržovat vodu v půdě bylo provedeno vážkovou metodou za účelem hodnocení vlivu velikosti částic aplikovaného hydrogelu na

množství absorbované vody v půdě. Byly připraveny tři série vzorků. V první sérii bylo do plastových nádob odváženo 50 g důkladně vysušeného půdního substrátu, který byl smíchán s 1 g vysušeného hydrogelu (xerogelu) o velikosti cca 5-10 mm.

Druhá série obsahovala nádoby s 50 g důkladně vysušeného půdního substrátu smíchaného s 1 g vysušeného hydrogelu (xerogelu), který byl předtím rozdrcen na jemný prášek. Třetí série obsahovala pouze půdní substrát bez hydrogelu. Následně byly všechny nádoby zality stejným množstvím destilované vody (25 ml) [55].

Vzorky byly poté skladovány za stejných podmínek při kontrolované laboratorní teplotě (25 °C) a každý den byl u jednotlivých nádob zaznamenáván hmotnostní úbytek jednotlivých nádob, později každé 2-3 dny, dokud nebyl pozorován žádný další úbytek hmotnosti [55]. Níže uvedená rovnice 2 uvádí hodnoty pro výpočet retence vody v půdě (WR):

$$WR = \frac{w_t - w}{w_0 - w} \cdot 100 \% \quad (2)$$

kde w je hmotnost nádob bez vody, w_i je hmotnost nádob po přidání vody a w_t je hmotnost vzorku v jednotlivých časových intervalech [55].

Každý experiment byl proveden ve třech opakování pro každou sérii vzorků a jednotlivé hmotnostní koncentrace PVA/PLA. Pro výpočet byl použit průměr tří naměřených hodnot.

5.3.5 Biodegradace

Použitou metodou bylo sledování biodegradace pomocí plynové chromatografie (GC). Do 500 mililitrových reagenčních lahví vybavených speciálním uzávěrem se silikonovým septem bylo odváženo 100 mg sušiny hydrogelu, 5 g perlitu a 5 g půdního substrátu. Lahve byly hermeticky uzavřeny zátkami a inkubovány při 25 °C. V pravidelných intervalech byl pomocí plynotěsné injekční stříkačky odebírán z lahve plyn, tvořící se během degradace činností mikroorganismů a poté ručně vstříknut do GC přístroje k analýze. Vzorky plynné fáze (0,1 ml) byly na začátku experimentu odebírány po 2-3 dnech, poté byl interval prodloužen na sedm dní. Produkce CO₂ byla odvozena ze získané kalibrační křivky za použití směsi kalibračních plynů s deklarovaným složením. Na základě výsledků produkce CO₂ byla určena mineralizace vzorku, tedy degradace (%). Hodnota mineralizace (M, v procentech) vztahující se k počátečnímu obsahu uhlíku ve vzorku byla vypočten následovně podle rovnice 3 [34]:

$$M = \frac{m_{gc}}{m_s \cdot w_c} \cdot 100 \% \quad (3)$$

kde m_{gc} (mg) je hmotnost uhlíku vyvinutého jako CO_2 a získaná z GC analýzy, m_s (mg) je hmotnost vzorku polymeru a w_c je procento (w/w) uhlíku v materiálu [34].

5.3.6 Vliv aplikace hydrogelu na klíčivost a růst rostlin

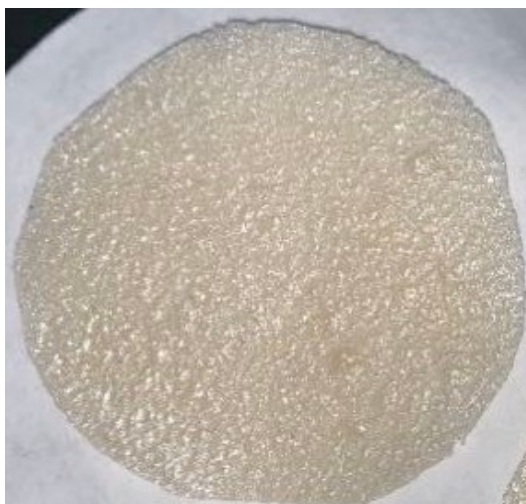
Do plastových nádob bylo naváženo 50 gramů půdního substrátu, který byl smíchán s 1 % xerogelu. Byly také připraveny vzorky kontrolní, tedy vzorky půdy bez hydrogelu. Následně bylo do každého vzorku půdy zaseto 20 semínek řepky a 20 ks hořčice. Semínka byla zavlažena vodou pouze na začátku experimentu, dokud nevyklíčila první semena. Během experimentu byla zaznamenán počet vyklíčených semen a monitorován jejich růst. Pro každou hmotnostní koncentraci PVA/PLA byly připraveny tři vzorky, ze kterých byla vypočtena průměrná klíčivost a výška rostlin po 12 dnech od začátku měření.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

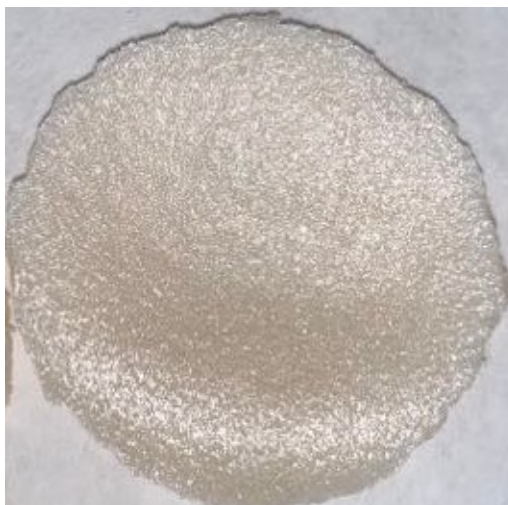
6.1 Strukturní vlastnosti připravených hydrogelů

6.1.1 Vizuální charakteristika

Připravené vysušené hydrogely měly homogenní strukturu a lehce nažloutlou barvu díky velkému obsahu syrovátky, což můžeme vidět na obrázcích 11–14. Hydrogely s obsahem PLA měly odlišnou strukturu, byly tvrdší v porovnání s PVA hydrogely (Obrázky 13 a 14). Hydrogely C a D s různým obsahem kyseliny citronové (10 a 15 %) se na pohled nijak barevně ani strukturně nelišily. Na dotek už nebyly jejich vlastnosti stejné, hydrogely s PVA byly mnohem pružnější a pevnější.



Obrázek 11: Vizuální charakteristika hydrogelu C



Obrázek 12: Vizuální charakteristika hydrogelu D



Obrázek 13: Vizuální charakteristika hydrogelu A1

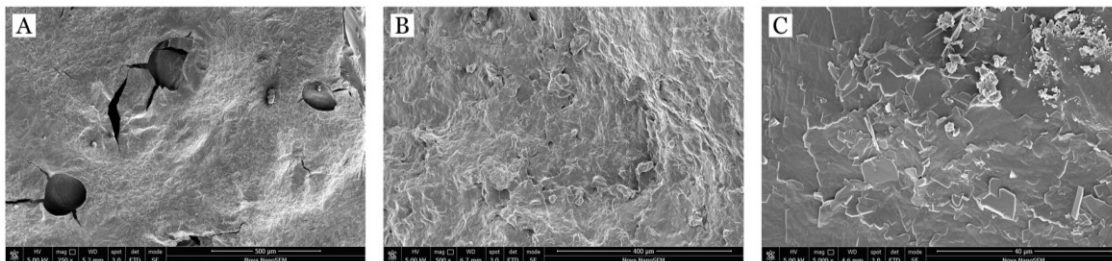


Obrázek 14: Vizuální charakteristika hydrogelu B1

6.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Na snímcích z elektronového mikroskopu (SEM) je patrný rozdíl mezi hydrogely bez přídavku PVA a s přídavkem PVA. U hydrogelů s PLA nebylo SEM provedeno. Jak lze vidět na obrázku 15 (A-C), PVA má výrazný vliv na strukturu hydrogelu. Tyto hydrogely A1 a A4 s obsahem PVA mají povrch drsnější, mnohem méně zdeformovaný, bez prasklin

a nerovností a rovněž mnohem více homogenní než hydrogel C. Hydrogely s větším obsahem kyseliny citronové (A4) jsou více a hustěji zesíťované, což je patrné z obrázku 15.

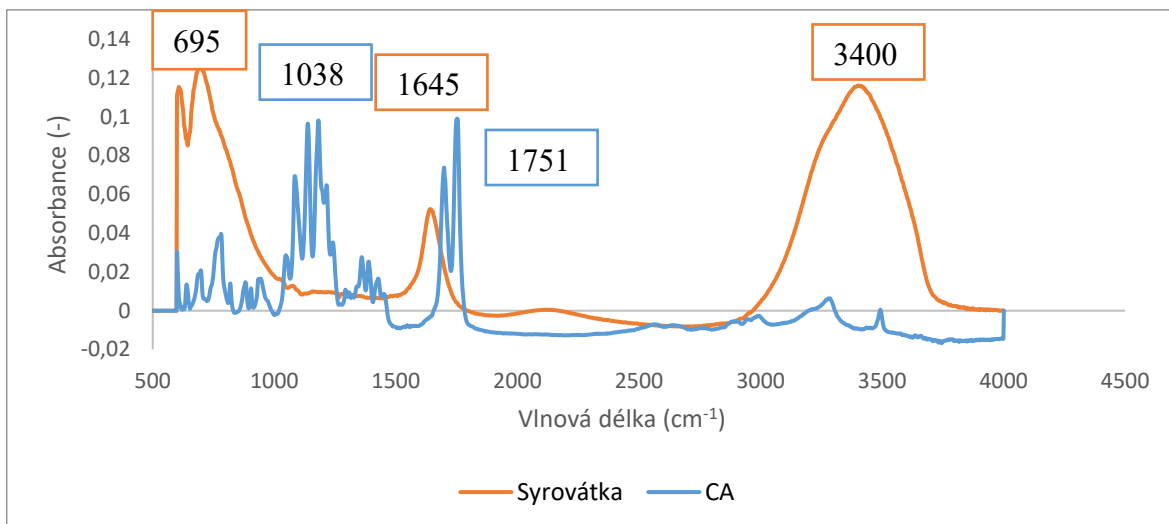


Obrázek 15: SEM hydrogelů, zvětšení 500x, A – C, B – A1, C – A4

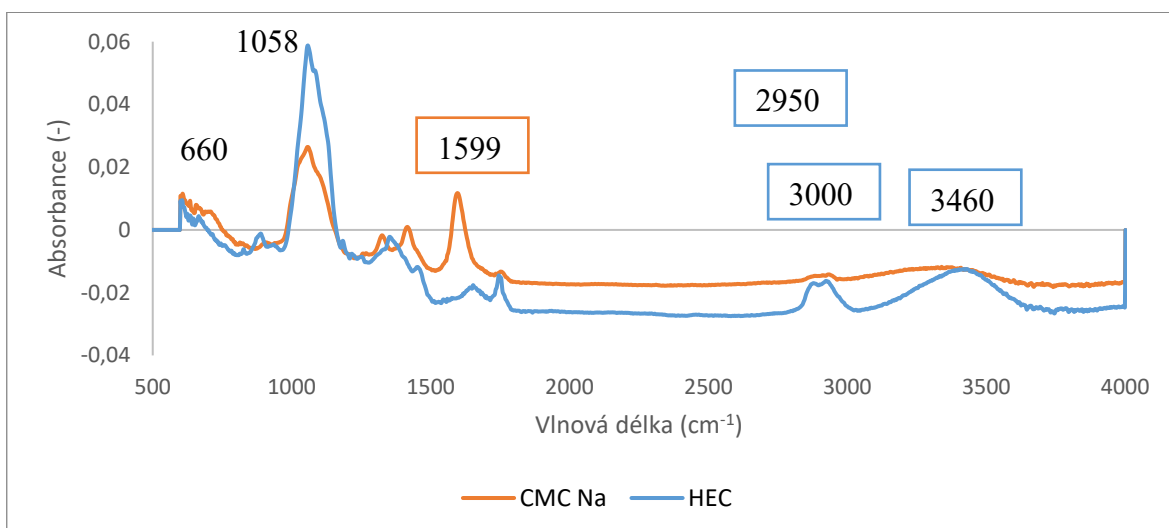
6.1.3 Infračervená spektroskopie

Pro kyselinu citronovou uvedenou na obrázku 16 jsou typické dva ostré vrcholy okolo 1750 cm^{-1} a tři ostré vrcholy mezi 1100 a 1300 cm^{-1} . Absorpční pás při 1751 cm^{-1} se připisuje C–O natahovací vibraci u CA. Pík u syrovátky při 1645 cm^{-1} značí karbonylový pás volné skupiny karboxylové kyseliny a karbonylový pás esteru vzniklý během zesíťování. Na obrázku 17 lze pozorovat charakteristický široký pík $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ je typický pro –OH připisované ke skupinám COOH kyseliny citronové a derivátům celulózy CMCNa a HEC. Pík u HEC nacházející se na 3000 a 2950 cm^{-1} představuje asymetrické a symetrické –CH– protahování (Obrázek 17) [11].

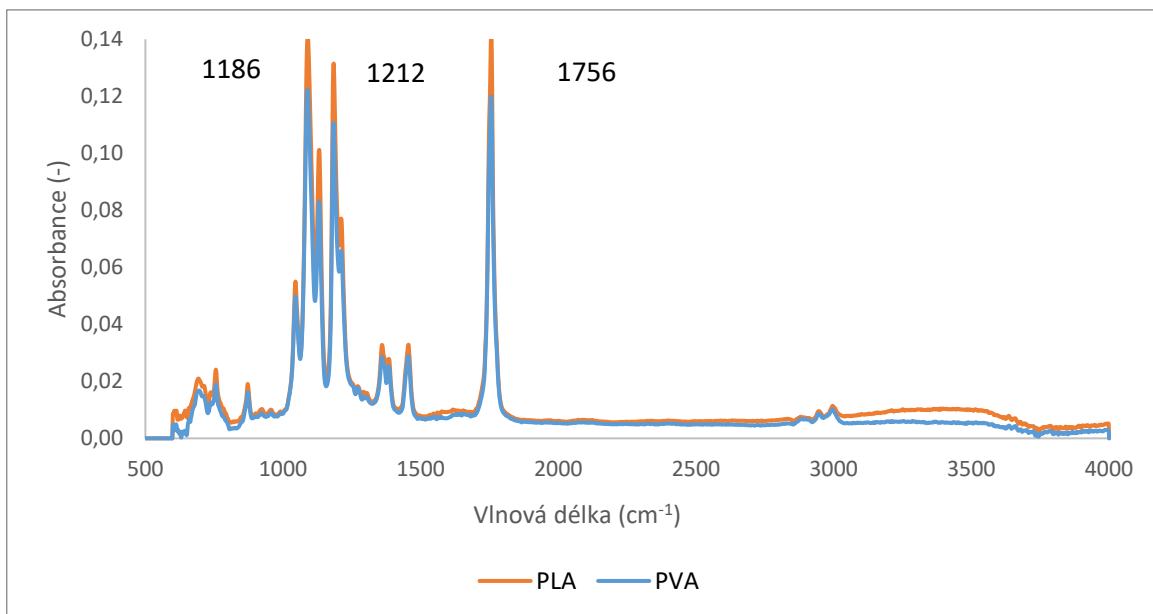
Na obrázku 17 lze vidět charakteristický vrchol okolo 1058 cm^{-1} , který je typický pro oba typy celulózy a souvisící s C–O natahovací vibrací alkoholové skupiny [11]. Pro hydroxyethylcelulózu je pík vyšší, pro karboxymethylcelulózu sodnou je pík menší [34]. Na obrázku 20 dosahuje hydrogel B1 daleko nižší absorbance při stejných vlnových délkách jako hydrogely s vyšším obsahem PLA. U hydrogelů s PVA dochází k významnému poklesu intenzity u píku při 3400 cm^{-1} a stejně tak dochází k poklesu píku při 695 cm^{-1} , typických pro syrovátku. Oblast mezi 1300 a 1050 cm^{-1} vykazovala nové absorpční píky indikující síťování. Jinak se intenzity píků u různých koncentrací PVA a PLA příliš neliší (Obrázky 19 a 20).



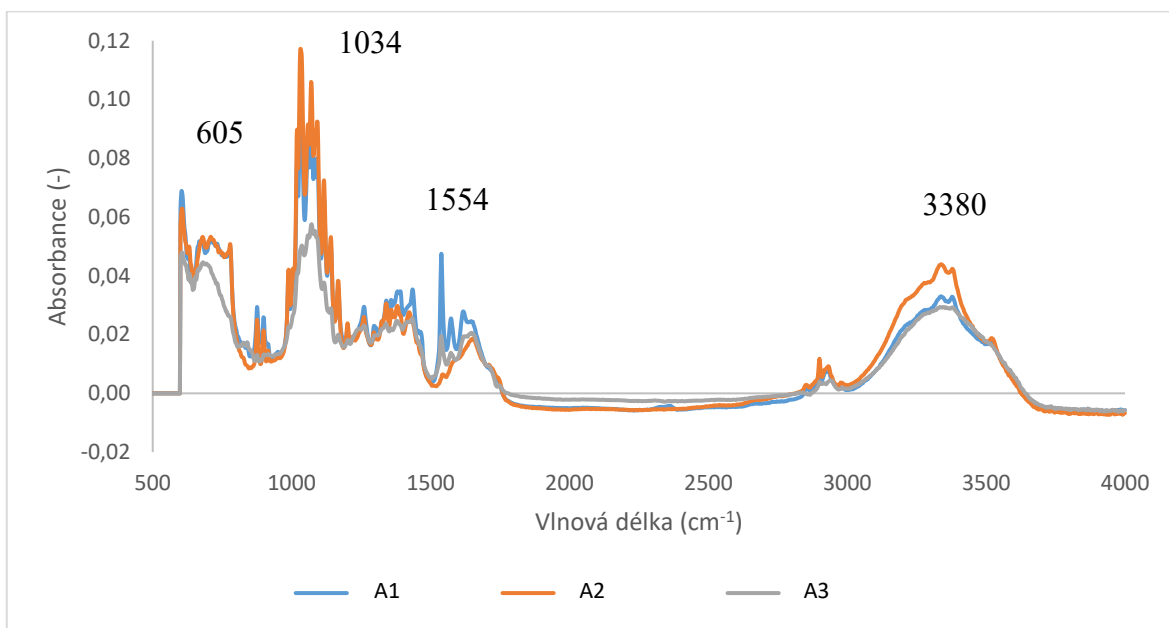
Obrázek 16: FTIR spektra pro syrovátku a kyselinu citronovou



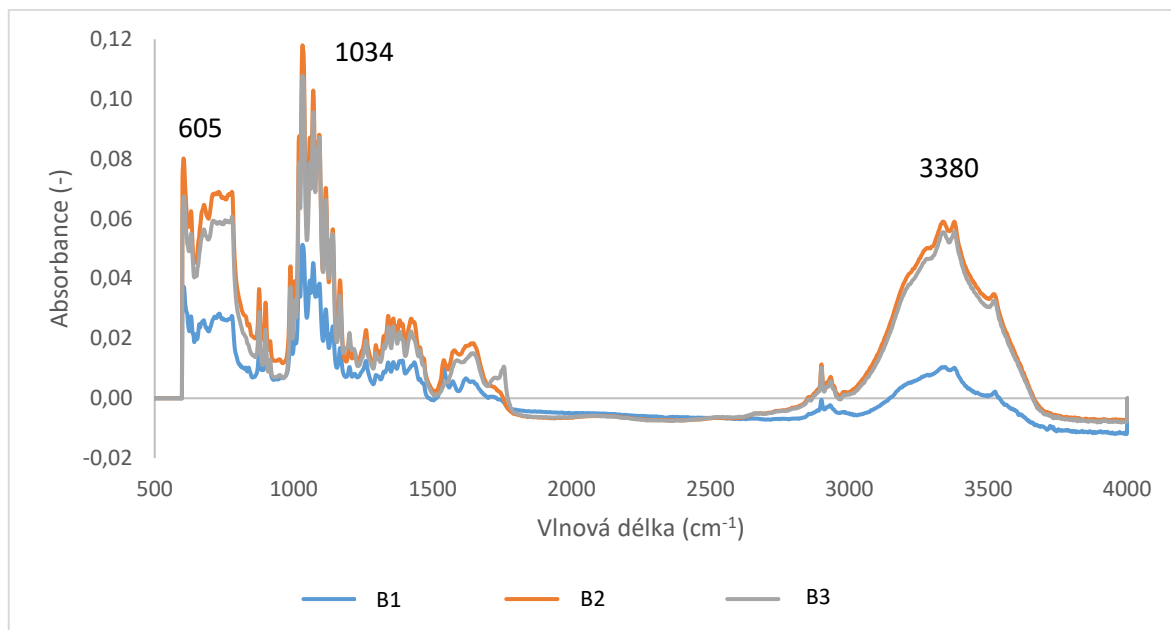
Obrázek 17: FTIR spektra pro CMC Na a HEC



Obrázek 18: FTIR spektra pro PVA a PLA



Obrázek 19: Porovnání FTIR spektra pro různé koncentrace PVA v hydrogelu

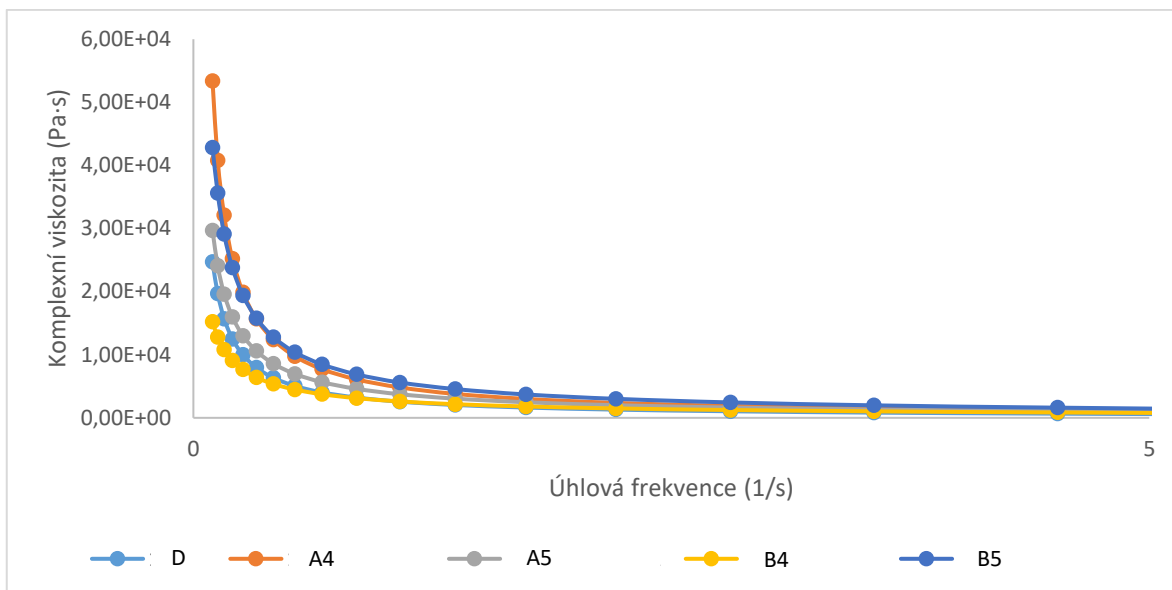


Obrázek 20: Porovnání FTIR spektra pro různé koncentrace PLA v hydrogelu

6.2 Mechanické vlastnosti hydrogelů

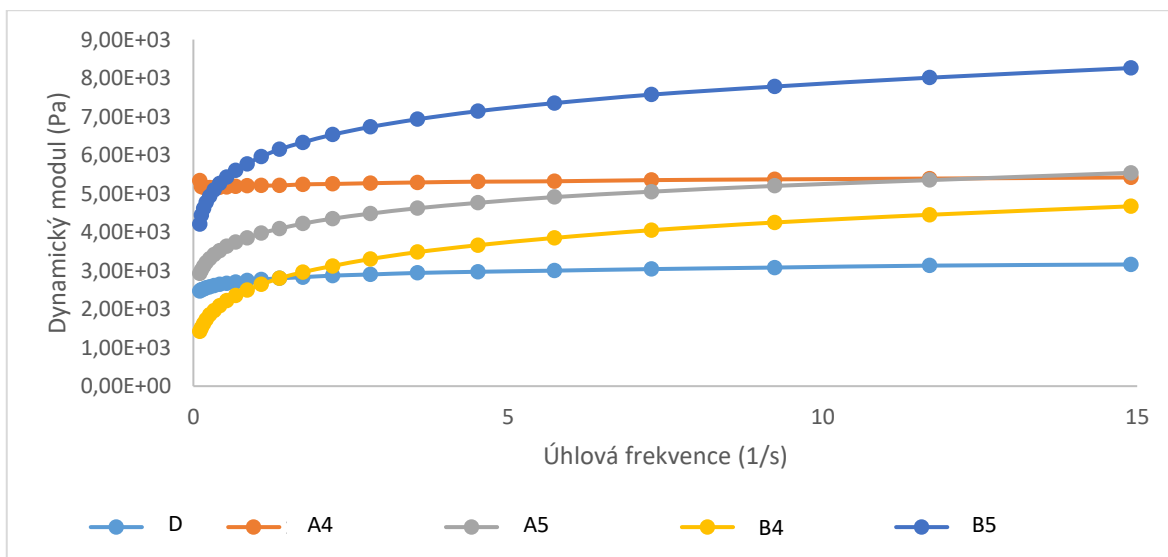
6.2.1 Reologické měření

Reologická data uvedená na obrázku 21 podrobně popisují závislost komplexní viskozity na úhlové frekvenci pro vzorky s různým obsahem PVA/PLA. Viskozita materiálu pomáhá definovat schopnost hydrogelu odolat deformaci v reakci na napětí [11]. Graf ukazuje, že viskozita klesá se stoupající frekvencí. Zvýšení frekvence způsobuje pokles doby relaxace a upřednostňuje elastické vlastnosti před viskózními. Navzdory tomu měl testovaný hydrogel tendenci zachovat si svou elasticitu i při nižších frekvencích. Nejnižší viskozitu měly vzorky C a D a následně vzorky A1 a B1. Naopak nejvyšší viskozitu měly vzorky s nejvyšším obsahem PLA/PVA, tedy vzorky A5 a B5. Menší obsah PVA/PLA (vzorky A4 a B4) znamenal méně husté zesíťování, což snížilo zároveň i mechanické vlastnosti hydrogelů.



Obrázek 21: Graf závislosti komplexní viskozity na úhlové frekvenci

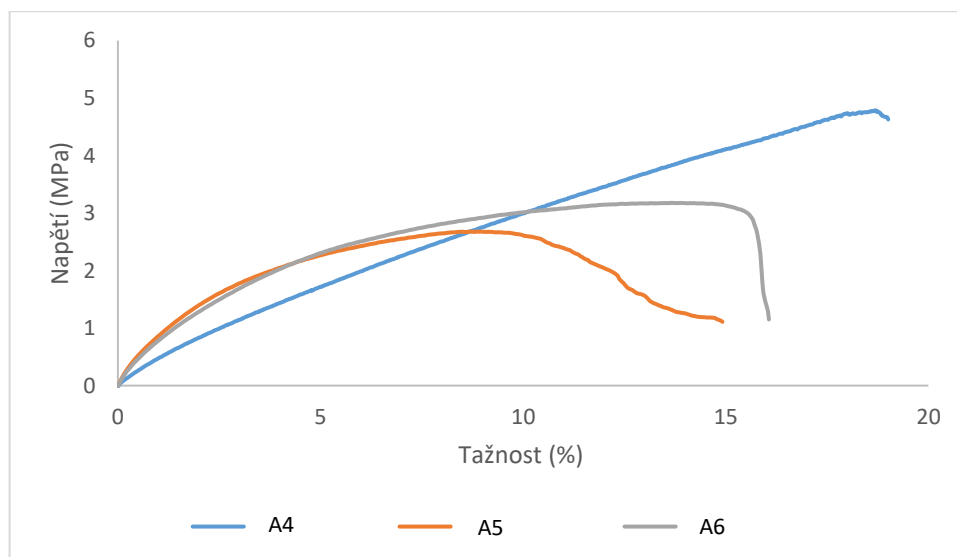
Obrázek 22 ukazuje závislost dynamického modulu pružnosti na úhlové frekvenci. Nejvyšší modul mají hydrogely A5 a B5 a vyznačují se tedy vynikající pevností a tuhostí. Naopak nejnižší modul má hydrogel D. Opět je tedy patrný pozitivní vliv hustoty zesíťování na mechanické vlastnosti, tedy čím hustší síť, tím lepší pevnost a tuhost hydrogelů.



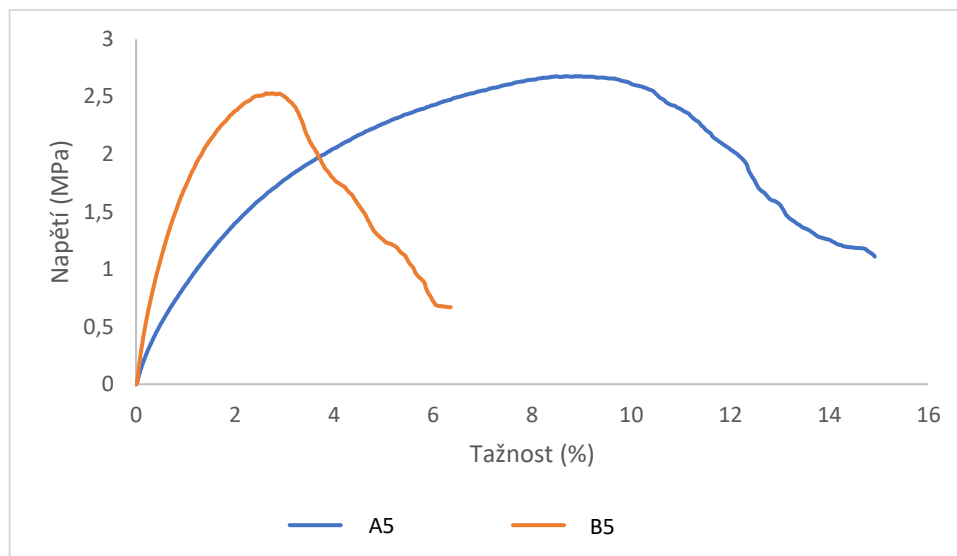
Obrázek 22: Graf závislosti dynamického modulu na úhlové frekvenci

6.2.2 Tahová zkouška

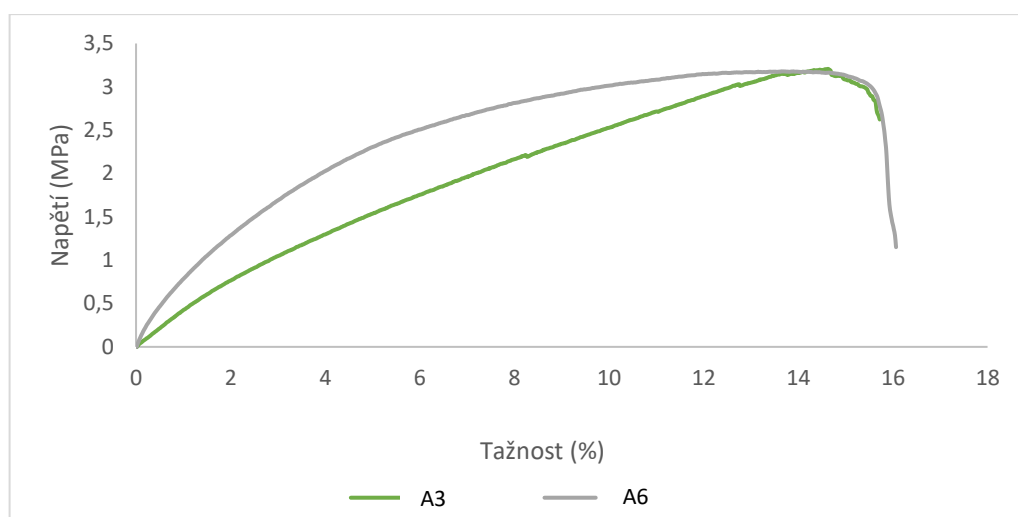
Při tahové zkoušce bylo zjišťováno maximální protažení jednotlivých typů hydrogelů, tedy jak moc jsou ochotny se prodloužit bez přetržení. Protažení se pohybovalo okolo 15 procent oproti původní délce vzorku, což je velmi málo. U tažných materiálů, například pryže bývá protažení ve stovkách procent. Na obrázku 23 byl porovnán vliv koncentrace PVA v hydrogelu a největšího protažení dosáhl vzorek A4. Obrázek 24 ukazuje rozdíl v tažnosti vzorků v závislosti na obsahu PVA nebo PLA. Hydrogely s PVA byly mnohem tažnější (v průměru až třásobně) než vzorky s PLA, u kterých bylo protažení skoro až zanedbatelné. Hydrogely s PLA dosáhly zřejmě větší hustoty sítě a tudíž se protažení spíše bránily. Z měření lze usuzovat, že zesíťování bylo velmi podobné u 10% i 15% přídavku kyseliny citronové, což můžeme vidět na obrázku 25, kde protažení dosahuje téměř stejné hodnoty.



Obrázek 23: Tahová zkouška pro hydrogely s 15 % CA, porovnání různých koncentrací PVA, závislost tažnosti a napětí



Obrázek 24: Tahová zkouška pro hydrogely s 15 % CA, porovnání tažnosti hydrogelů s PVA a PLA, závislost tažnosti a napětí

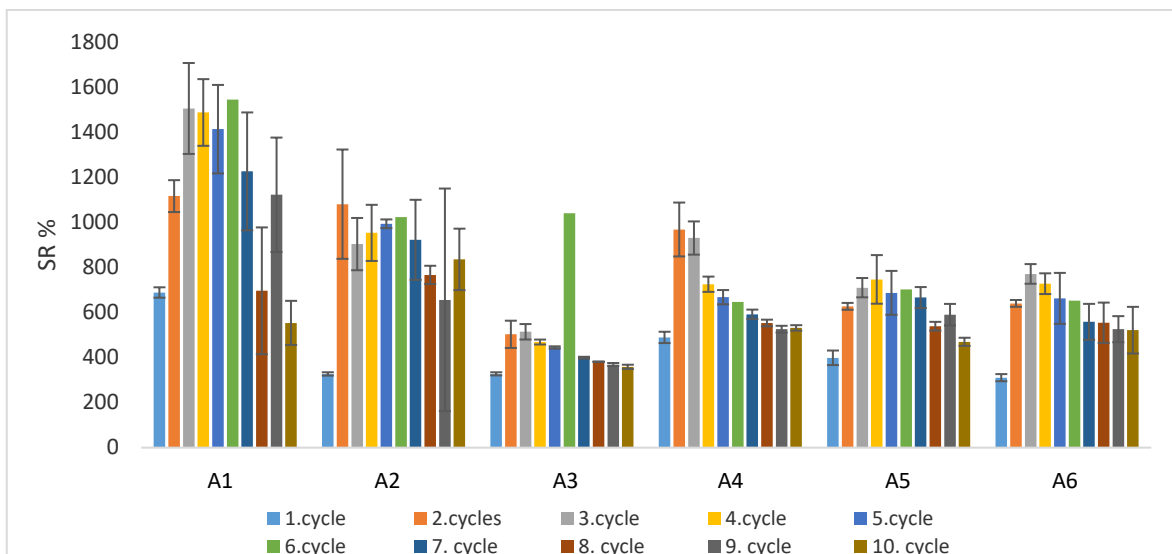


Obrázek 25: Tahová zkouška pro hydrogely se stejným obsahem PVA, porovnání tažnosti s různou koncentrací CA, závislost tažnosti a napětí

6.3 Absorpční vlastnosti hydrogelů

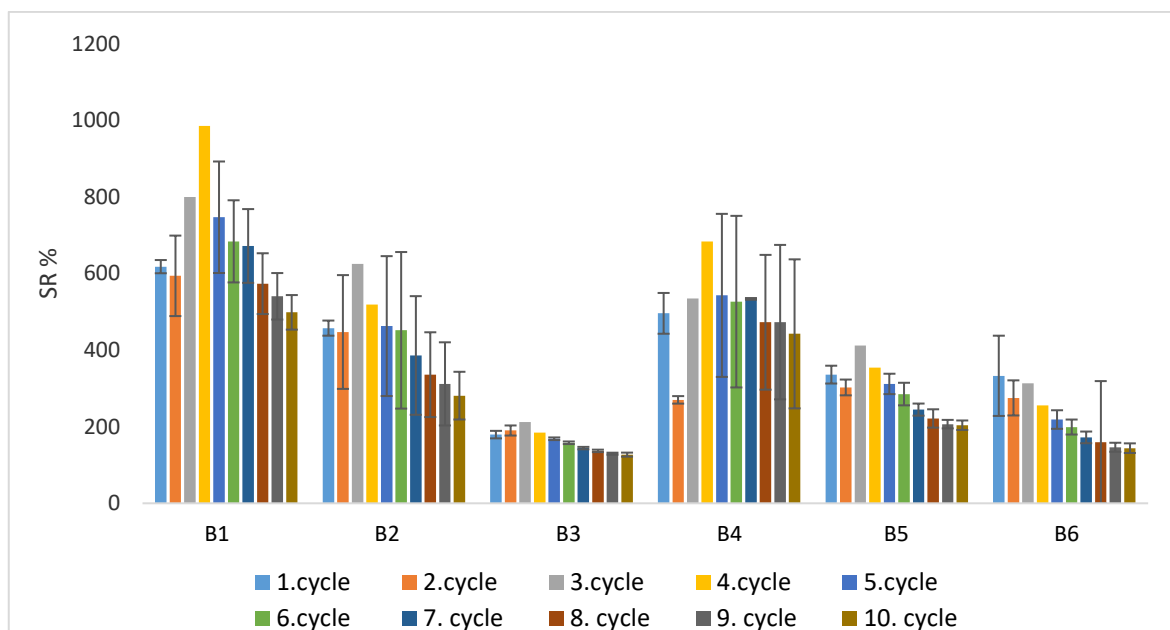
6.3.1 Kinetika absorpce hydrogelu, bobtnací poměr

Na obrázku 26 lze pozorovat, že nejvyššího bobtnacího poměr dosahoval hydrogel A1. Se snižujícím se množstvím PVA v hydrogelu klesala rovněž i jeho absorpční kapacita. Také množství kyseliny citronové mělo vliv na absorpční vlastnosti hydrogelů. Vyšší obsah CA měl za následek zvýšení hustoty zesíťování a tedy snížení bobtnacího poměru, jak je patrné z obrázku 26. Z grafu rovněž vyplývá, že jsou hydrogely schopny reabsorpce minimálně po dobu 10 cyklů, což je dáno jejich hustě zesíťovanou strukturou.



Obrázek 26: Kinetika absorpce hydrogelů v čase v destilované vodě pro vzorky s různým obsahem PVA

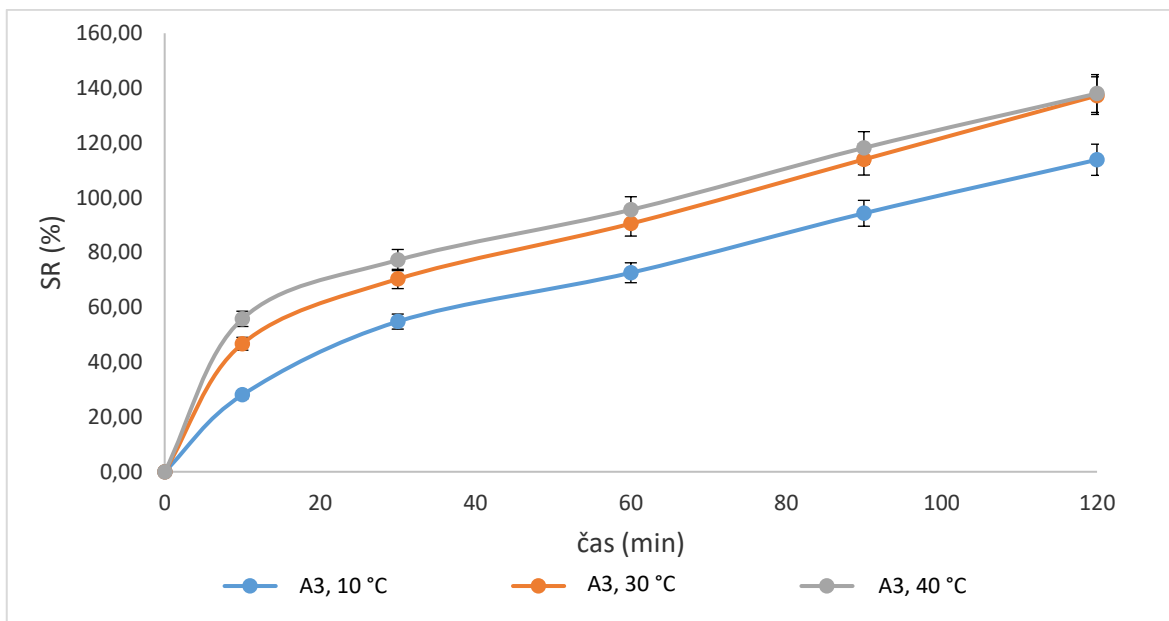
Obrázek 27 zobrazuje SR hydrogelů s různým obsahem PLA. Zde bylo dosaženo velmi podobných výsledků jako u PVA hydrogelů. Méně zesíťované hydrogely vykazovaly vyšší bobtnací poměr v porovnání se vzorky s vyšším obsahem PLA a CA. PLA hydrogely jsou schopny reabsorpce minimálně 8 cyklů, což je opět důkazem velmi dobrého zesíťování a dobré pevnostní struktury hydrogelů. Po 8 cyklech se již začala struktura hydrogelů rozpadat. Oproti hydrogelům s přídavkem PVA bylo však dosaženo nižších absorpčních kapacit, které byly vždy nižší zhruba o 400 %. Jako výhodnější v této oblasti se tudíž jeví PVA hydrogely.



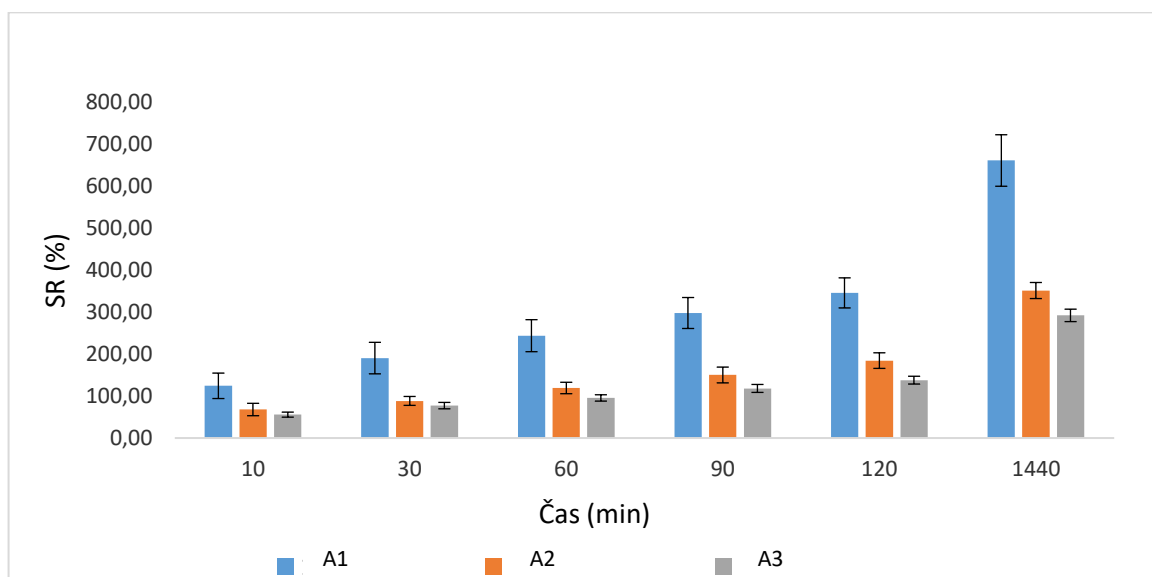
Obrázek 27: Kinetika absorpce hydrogelů v čase v destilované vodě pro vzorky s různým obsahem PLA

6.3.2 Kinetika absorpce hydrogelu v čase za různých teplot

V této části byla věnována pozornost absorpční kapacitě hydrogelů při různých teplotách (10 °C, 30 °C a 40 °C). Pro tento experiment byly vybrány vzorky s polyvinylalkoholem. Z obrázku 28 je patrné, že za vyšší teploty mají hydrogely schopnost absorbovat větší množství vody. Po 120 minutách byly hydrogely A3 schopny nabobtnat na 140 % své původní hmotnosti. Nejvíce byly schopny nabobtnat hydrogely při nejvyšší teplotě, tedy při 40 stupních. Lze tedy říci, že vyšší teplota má pozitivní vliv na absorpční kapacitu hydrogelů (Obrázek 28). Vyšší teplota totiž vede k oddálení vazeb a tím je hydrogel schopen pojmout mnohem více vody do své struktury [11].



Obrázek 28: Kinetika absorpce hydrogelů síťované 10 % CA v čase za různých teplot

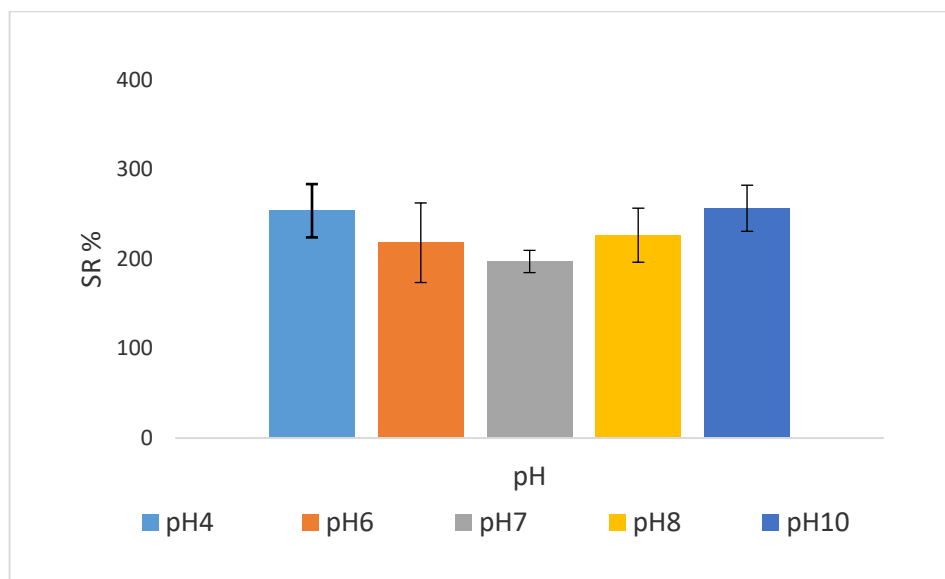


Obrázek 29: Porovnání kinetiky absorpce hydrogelů s s různým obsahem PVA v čase při teplotě 40 °C

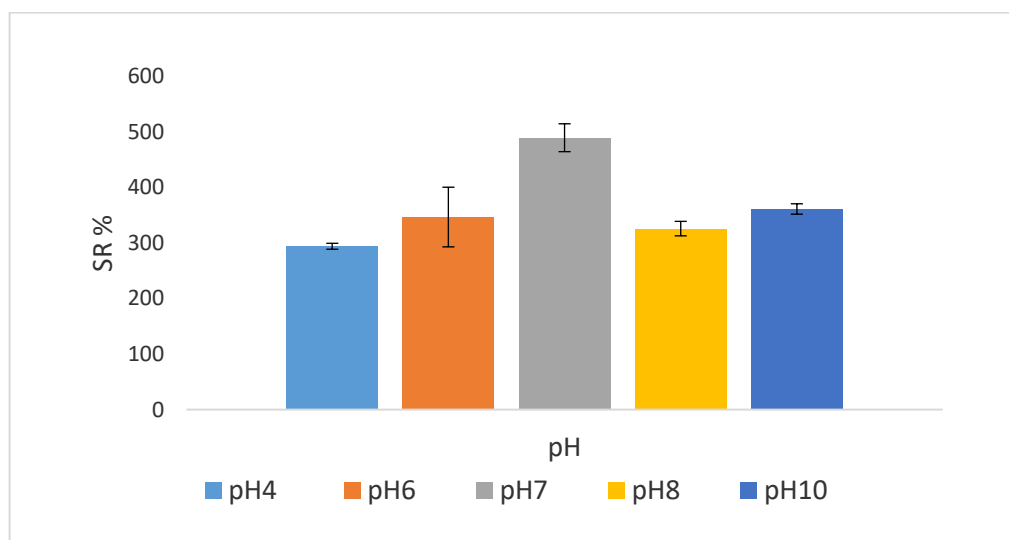
6.3.3 Kinetika absorpce hydrogelu v čase za různých pH

V další části byla zaměřena pozornost na absorpční kapacitu hydrogelů při různých pH prostředí, resp. absorpčního media (pH = 4, 6 7, 8 a 10). Pro tento experiment byly opět vybrány vzorky s polyvinylalkoholem. Jak lze pozorovat na obrázku 30 a 31, nejvíce vody je hydrogel schopen pojmout za neutrálního pH. CMCNa je iontový polyelektrolyt a je citlivý na koncentraci iontů v půdě. Zvyšováním iontové síly vnějšího roztoku (půdy) se zmenšuje rozdíl mezi koncentrací iontových látek v hydrogelu a ve vnějším roztoku, a tím

klesá i příjem vody [11]. Vyšší kapacitu absorpce, průměrně o 200 %, mají vzorky s 10 % kyseliny citronové (Obrázky 30 a 31).



Obrázek 30: Kinetika absorpce hydrogelu v čase za různých pH po 60 minutách pro vzorek A1

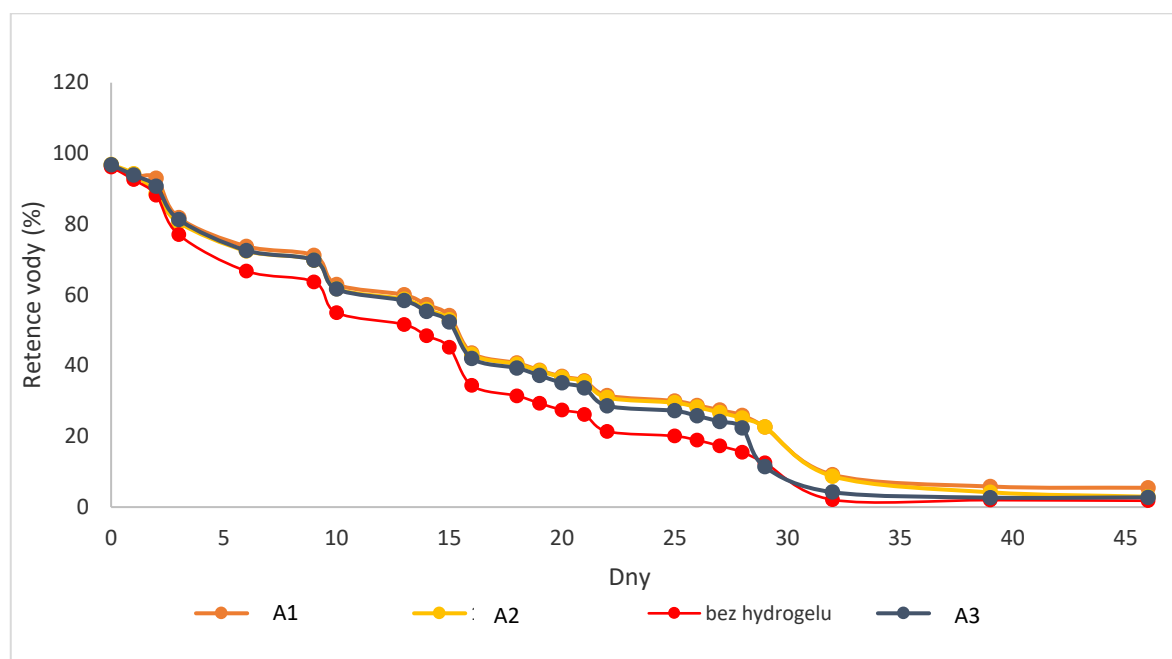


Obrázek 31: Kinetika absorpce hydrogelu v čase za různých pH po 24 hodinách pro vzorek A1

6.3.4 Účinnost hydrogelu zadržovat vodu v půdě

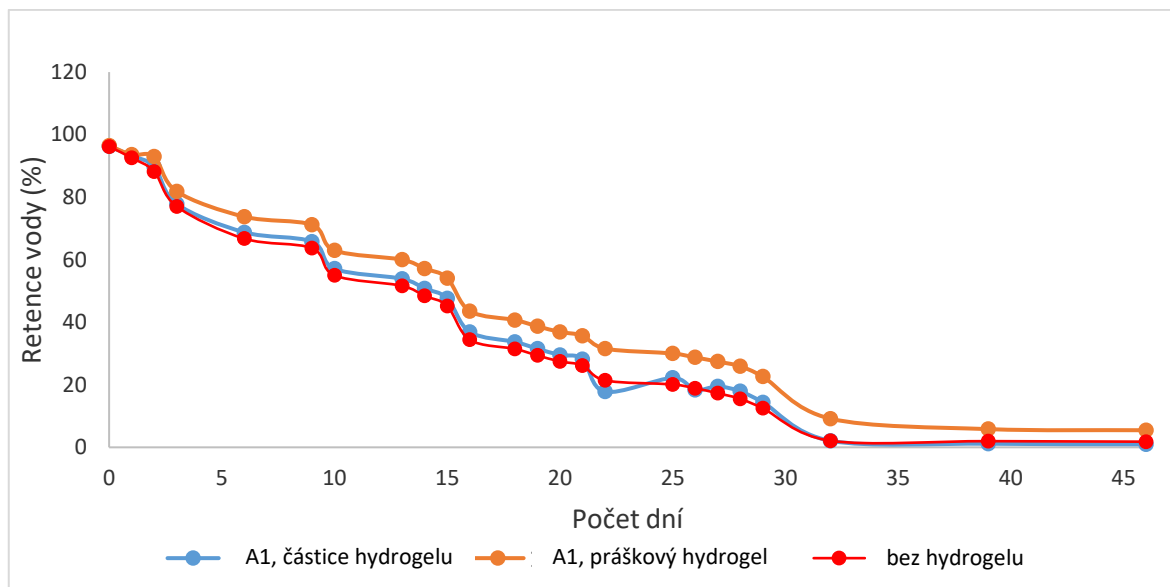
V této práci byl také hodnocen vliv aplikace hydrogelu na retenční vlastnosti půdy. Toto měření bylo provedeno u vybraných hydrogelů, síťovaných 10 % CA. Nejnižší retenční schopnosti vykazovaly kontrolní vzorky půdy (bez hydrogelu), čímž se potvrzují pozitivní účinky hydrogelu na zvýšení retence vody v půdě. Vzorek A1 dokázal po čtyřiceti dnech zadržet o 3,5 % více vody než vzorek bez přidání hydrogelu. Vzorky s nižším obsahem PVA

měly větší schopnost zadržet vodu v půdě (vzorek s A1 oproti vzorku A3 v průměru o 2,5 %), což je zaznamenáno na obrázku 32.



Obrázek 32: Porovnání retence půdy u vzorků s 10% obsahem CA s hydrogelem a bez hydrogelu

Byla hodnocena aplikace hydrogelu do půdy ve dvou formách – prášek a větší částice o průměru cca 5 mm. Z obrázku 33 lze pozorovat, že hydrogel přidáný do půdy v práškové formě byl schopen zadržet větší množství vody po více dní než pevný hydrogel (průměrně okolo 7 % po dobu 45 dní). Menší částice byly schopny nabobtnat mnohem více na svůj původní objem v důsledku různých struktur materiálů, protože vyšší pórovitost u větších částic vede k méně účinnému zadržování vody v testovaných podmínkách.



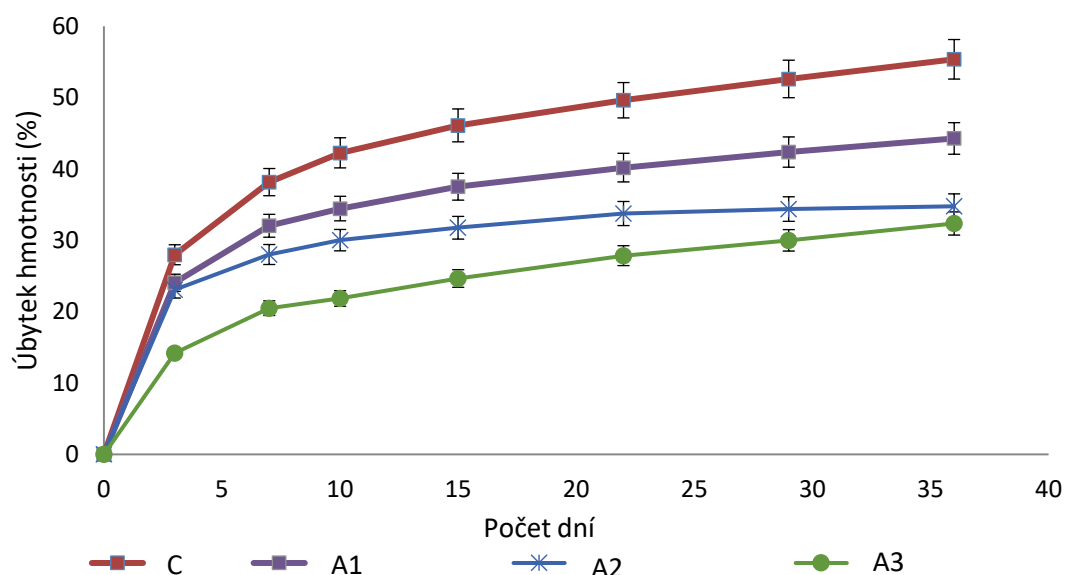
Obrázek 33: Porovnání retence půdy u vzorků s 10% obsahem CA s pevným hydrogelem, práškovým hydrogelem a bez hydrogelu

6.4 Biodegradace

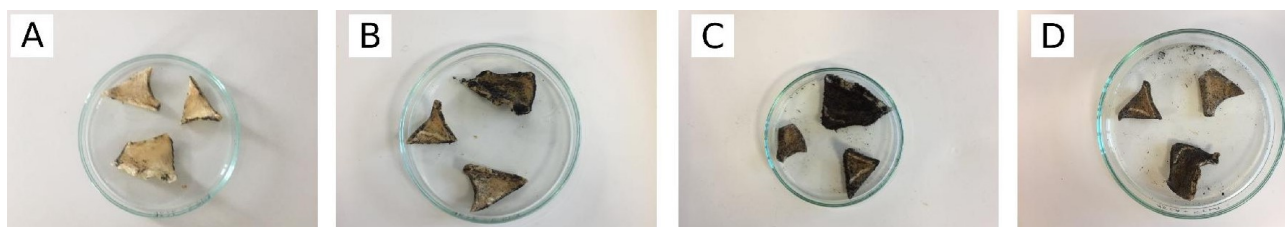
Hydrogely byly podrobeny testu biodegradace. Byly použity opět pouze vzorky s polyvinylalkoholem. Biodegradace je žádoucí vlastnost polymeru určeného k ochraně životního prostředí a zemědělskému využití. Biodegradace polymeru probíhá v několika krocích. Nejprve dochází k připojení mikroorganismu na povrch polymeru, čímž jsou vylučovány extracelulární enzymy, které způsobí štěpení primárního řetězce, což vede k tvorbě fragmentů s nízkou molekulovou hmotností, jako jsou oligomery, dimery nebo monomery (depolymerizace). Následuje růst mikroorganismu, příjem biomasy, přičemž nízkomolekulární sloučeniny polymeru jsou dále využívány mikroby jako zdroj uhlíku. Nakonec probíhá degradace polymeru ($\text{biomasa} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), tedy mineralizace (Obrázek 35) [34].

Vzorky s vyšším obsahem PVA byly v půdě stabilnější díky lepšímu zesíťování. Naopak nejméně stabilní se jevil vzorek C, tedy bez obsahu PVA v hydrogelu, kde byl úbytek hmotnosti velmi rychlý a vysoký. Konkrétně u vzorku bez hydrogelu byl po 36 dnech úbytek hmotnosti 55 % a u vzorku A3 byl po stejně dlouhé době hmotnostní úbytek jen 30 %. Rozdíl hmotností byl tedy okolo 25 procent. Opět byl tedy zjištěn pozitivní vliv PVA na síťování a stabilitu hydrogelů v půdě (Obrázek 34). Biopolymerní hydrogel na bázi kyselé syrovátky a polysacharidů představuje ideální zdroj živin pro půdní mikroorganismy a rychlost degradace urychluje [11].

Dle Duřpekové a kol., kteří testovali vliv přidavku PLA do hydrogelu dosahoval úbytek hmotnosti vzorků 70 % po 30 dnech biodegradace (GC testu) pro vzorek s 20 % PLA a téměř 100% hmotnostní úbytek pro vzorek bez PLA. Při porovnání obou měření je úbytek hmotnosti u PLA hydrogelů mnohem výraznější, konkrétně okolo 40 % nižší úbytek je u PVA hydrogelů [11].



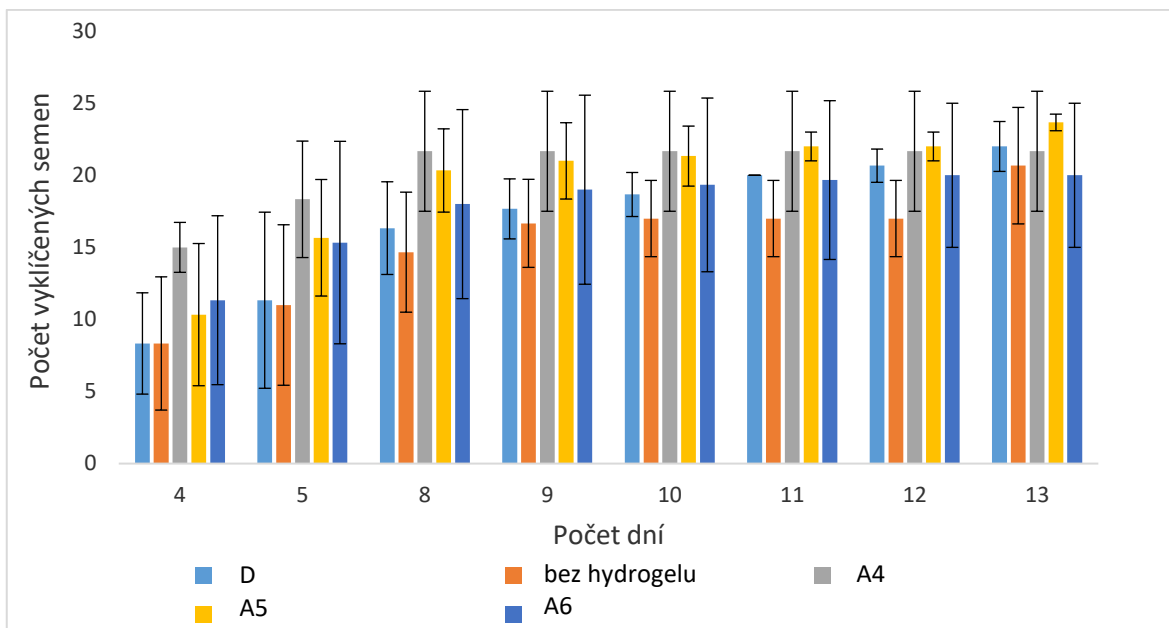
Obrázek 34: Porovnání úbytku hmotnosti u vzorků s 10 % CA



Obrázek 35: Biodegradace vzorku A3 po dobu 1 měsíce, A – den 0, B – den 10, C – den 20, D – den 30

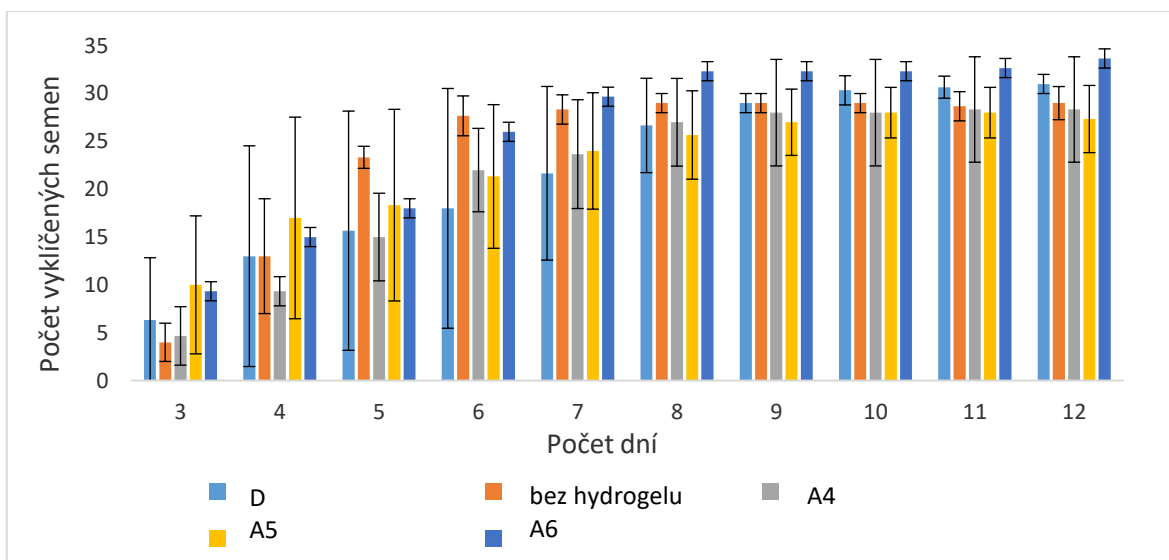
6.5 Vliv aplikace hydrogelu na klíčivost a růst rostlin

Hodnocení vlivu aplikace hydrogelu na klíčivost a růst rostlin, popisují výsledky uvedené na obrázcích 36-39. Klíčivost byla pozorována po dobu 12 dní u hořčice, respektive 13 dní u řepky. Výsledky klíčivosti v půdě s hydrogely nebyly tak významné, jak bylo očekáváno. Z obrázku 36, kde je zobrazena klíčivost řepky, lze pozorovat, že nejrychleji klíčila řepka v půdě s hydrogelem A4. Naopak počet vyklíčených semen ve vzorcích půdy bez obsahu hydrogelu byl nejnižší. Hydrogel na bázi syrovátky měl pozitivní vliv na klíčivost řepky, a to díky jeho vlastnosti zadržet vodu ve své struktuře a postupně ji při období sucha zpřístupňovat rostlinám.



Obrázek 36: Porovnání počtu vyklíčených semen řepky pro různé vzorky hydrogelů

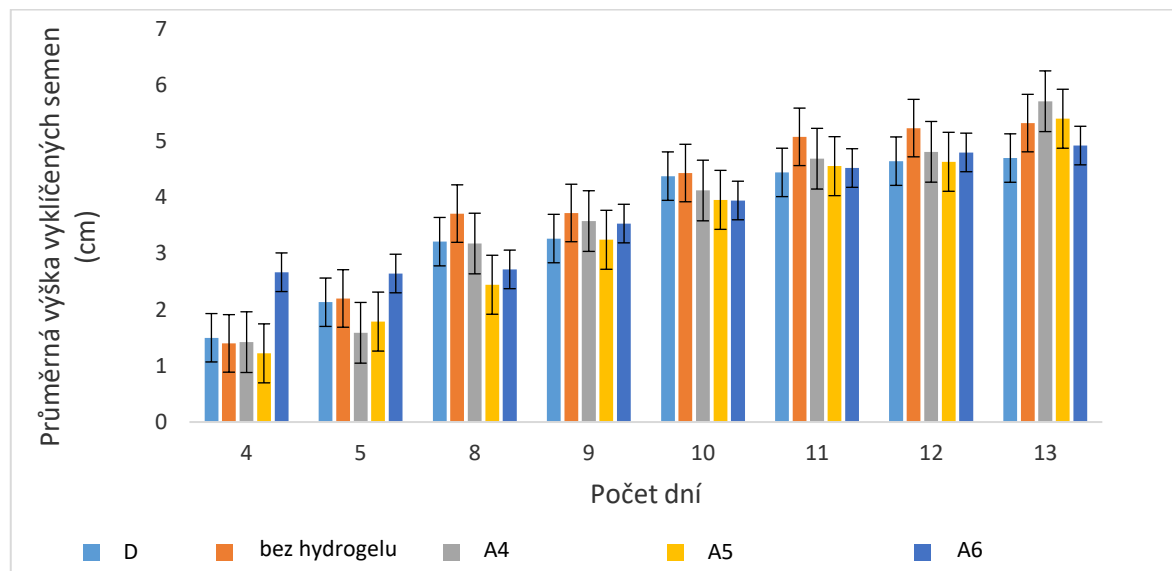
Naopak u hořčice měl kladný vliv na klíčivost hydrogel A6 a rovněž kladný vliv na klíčivost měl čistý hydrogel D, jak lze pozorovat na obrázku 37. To může být dáno tím, že hořčice není citlivá na látky obsažené v půdě.



Obrázek 37: Porovnání počtu vyklíčených semen hořčice pro různé vzorky hydrogelů

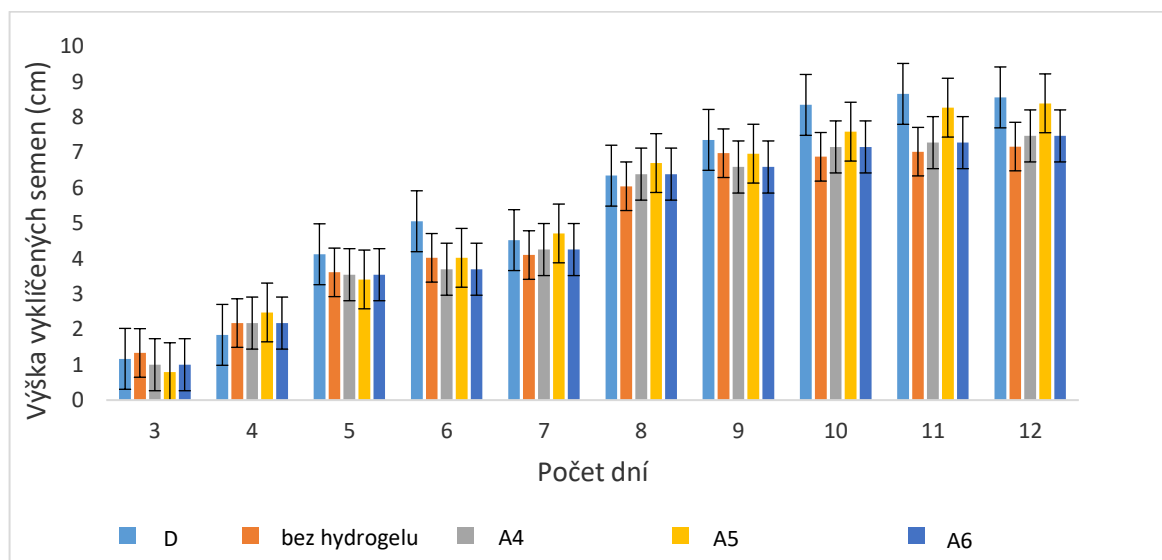
Na obrázku 38 a 39 lze porovnat výšku vyklíčených rostlin až do 12./13. dne. U řepky lze pozorovat, že hydrogel A4 měl velmi pozitivní vliv na růst a naopak vzorek bez hydrogelu vyrostl rychle, ale 10. den se růst zastavil a dosáhl nakonec nejmenšího vzrůstu. Obecně lze tedy říci, že rostliny s A6 vyrostly rychle, ale pak se jejich růst zastavil, naopak rostliny s hydrogelem, jenž obsahovaly méně PVA, hydrogely A4, rostly pomaleji, ale déle a dosáhly

vyššího vzrůstu. Vysoká koncentrace hydrogelu v půdě může způsobit následné okyselení půdy v důsledku přítomnosti kyselé syrovátky, která může ovlivnit počáteční růstovou fázi rostliny [11].



Obrázek 38: Porovnání výšky vyklíčených semen řepky pro různé vzorky hydrogelů

U hořčice byla situace trochu jiná. Zde obsah PVA v hydrogelu neměl příliš významný vliv. Hořčice rostla lépe v půdě s hydrogelem bez PVA. Obecně výška hořčice byla v průměru o 3 cm větší než řepka (Obrázek 39).



Obrázek 39: Porovnání výšky vyklíčených semen hořčice pro různé vzorky hydrogelů

Duřpeková a kol. (2022) sledovali vliv hydrogelu s přidavkem 10 % PLA na klíčivost a výšku rostlin. Oproti rostlinkám v půdě bez hydrogelu vykazovaly všechny rostliny ve vzorcích půdy doplněné hydrogelem vyšší růst asi o 2 cm ve srovnání s kontrolními

vzorky [11]. Výsledky této studie se tedy velmi blíží této studii, kde hořčice v půdě s obsahem hydrogelu vykazovala v průměru o 3 cm vyšší růst než hořčice v půdě bez hydrogelu.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce byl vývoj a charakterizace biodegradabilních hydrogelů pro zemědělské aplikace na bázi přírodních, dostupných a levných surovin. Hydrogely byly připraveny z kyselé syrovátky, dvou typů derivátů celulózy a sít'ovadla kyseliny citronové.

Nejprve byly hydrogely posuzovány z hlediska jejich struktury. Povrch hydrogelů se stal s přidáním PVA/PLA drsnějším a mnohem více homogenním. Také obsahoval méně strukturních prasklinek.

Z hlediska mechanických vlastností bylo dosaženo očekávaných výsledků. Tažnost se snižovala s přidavkem PVA a vyšší byla u vzorků s PVA než u vzorků s PLA.

Při měření absorpčních charakteristik byla zaměřena pozornost především na kinetiku bobtnání a retenci vody v půdě. Byla naměřena schopnost nabobtnání až 1500x a schopnost reabsorpce minimálně 10 cyklů u PVA hydrogelů. Oproti půdě bez hydrogelu dosahují půdy s obsahem hydrogelů zvýšené schopnosti zadržet vodu, a to v průměru o 3,5 %.

U degradačních charakteristik byla využita metoda pomocí plynové chromatografie. Byla zjištěna zvýšená stabilita PVA hydrogelů v půdě oproti hydrogelům bez PVA. Vzorky s vyšším obsahem PVA byly v půdě stabilnější díky lepšímu zesíťování. Tato vyšší stabilita v půdě poté vede k prodloužení životnosti hydrogelů.

V neposlední řadě byl studován vliv hydrogelu s PVA na růst rostlin. Byl zjištěn pozitivní vliv na klíčivost semen a růst rostlin. U řepky vyklíčilo v průměru o 2 semínka více v půdě s hydrogelem než v půdě bez hydrogelu. U hořčice vyklíčilo v průměru o 4 semínka více v půdě s hydrogelem než v půdě bez hydrogelu. Výsledky růstu nebyly tak výnamné, jak bylo očekáváno. Přídavek PVA neměl na růst rostlin příliš pozitivní vliv.

Ve výsledku lze tedy shrnout, že jako nejlepší se jeví hydrogel s 1% obsahem PVA (vzorek A4) díky nejvyšší absorpční kapacitě a největší schopnosti zadržet vodu v půdě. Z hlediska stability hydrogelu v půdě se jeví vzorky s 5% obsahem PVA (vzorek A6), které dosáhly největšího stupně zesíťování a proto v půdě vydržely nejdéle stabilní.

Výsledky této diplomové práce ukázaly, že tyto hydrogely vykazují dobré absorpční vlastnosti, mají schopnost zvýšit retenční schopnosti v půdě, jsou rozložitelné a mají pozitivní vliv na růst rostlin. Mohou tak být vhodnou alternativou ke komerčním produktům na bázi ropných produktů momentálně již dostupných na trhu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Bc. Jaroslava Pivcová, „Sucho jako hrozba: faktory ovlivňující samosprávu sídel v ČR“, Diplomová práce, Masarykova Univerzita, Brno, 2021. [Online]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/zwso4/Diplomova_prace_Jaroslava_Pivcova.pdf
- [2] Andrea Handlová, DiS., „Sucho v České republice – příčiny, následky a možnosti adaptace na příkladu vybraného území“, Bakalářská práce, Vysoká škola regionálního rozvoje a Bankovní institut – AMBIS, Praha, 2020. [Online]. Dostupné z: https://is.ambis.cz/th/wojzf/Sablona_zaverecne_prace_FINALNI_KE_VLOZENI_29_4.pdf
- [3] Zdeněk. Žalud, M. Trnka, a P. Hlavinka, *Zemědělské sucho v České republice - vývoj, dopady a adaptace*. Praha: Agrární komora České republiky, 2019.
- [4] E. M. Ahmed, „Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review“, *Journal of Advanced Research*, roč. 6, č. 2, s. 105–121, bře. 2015, doi: 10.1016/j.jare.2013.07.006.
- [5] B. FILOVÁ, „Příprava hydrogelů na bázi hyaluronanu a polyvinylalkoholu“, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2019. [Online]. Dostupné z: https://stag.utb.cz/portal/studium/prohlizeni.html?pc_pagenavigationalstate=AAAAAQAFMTE3OTITAQAAAAEACHN0YXRIS2V5AAAAQAULTkyMjMzNzIwMzY4NTQ3NzExNDQAAAAA
- [6] P. Rohrer, „Hydrogely na bázi biodegradabilních polymerů“, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2013. [Online]. Dostupné z: https://stag.utb.cz/portal/studium/prohlizeni.html?pc_pagenavigationalstate=AAAAAQAFMTE3OTITAQAAAAEACHN0YXRIS2V5AAAAQAULTkyMjMzNzIwMzY4NTQ3NzExNDEAAAAA
- [7] H. Doudová, „Hydrogelní filmy na bázi chitosanu pro topikální aplikace“, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2022. [Online]. Dostupné z: https://stag.utb.cz/portal/studium/prohlizeni.html?pc_pagenavigationalstate=AAAAAQAFMTE3OTITAQAAAAEACHN0YXRIS2V5AAAAQAULTkyMjMzNzIwMzY4NTQ3NzExNDIAAAAA
- [8] K. Yang *et al.*, „A novel injectable and self-biodegradable poly(aspartic acid) hydrogel“, *Materials & Design*, roč. 226, s. 111662, úno. 2023, doi: 10.1016/j.matdes.2023.111662.
- [9] M. Trudičová, „KOMPLEXNÍ STRUKTURNÍ CHARAKTERIZACE SEMI-INTERPENETROVANÝCH BIOPOLYMERNÍCH HYDROGELŮ“, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2018. [Online]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/80680/final-thesis.pdf?sequence=-1>
- [10] J. Biehl, H. Sandén, a B. Rewald, „Contrasting effects of two hydrogels on biomass allocation, needle loss, and root growth of *Picea abies* seedlings under drought“, *Forest Ecology and Management*, roč. 538, s. 120970, čer. 2023, doi: 10.1016/j.foreco.2023.120970.
- [11] S. Durpekova, E. D. Bergerova, D. Hanusova, M. Dusankova, a V. Sedlarik, „Eco-friendly whey/polysaccharide-based hydrogel with poly(lactic acid) for improvement of agricultural soil quality and plant growth“, *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 212, s. 85–96, čvc. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.053.
- [12] F. O. Gokmen, E. Yaman, a S. Temel, „Eco-friendly polyacrylic acid based porous hydrogel for heavy metal ions adsorption: characterization, adsorption behavior, thermodynamic and reusability studies“, *Microchemical Journal*, roč. 168, s. 106357, zář. 2021, doi: 10.1016/j.microc.2021.106357.
- [13] M.-T. Nistor, A. P. Chiriac, L. E. Nita, C. Vasile, a L. Verestiuc, „Upon the characterization of semi-synthetic hydrogels based on poly (NIPAM) inserted onto

- collagen sponge", *Composites Part B: Engineering*, roč. 43, č. 3, s. 1508–1515, dub. 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2011.10.015.
- [14] R. K. Rakhmetullayeva *et al.*, „Complex of hydrogels based on acrylic acid and methyl acrylate with copper ions", *Materials Today: Proceedings*, roč. 71, s. 38–45, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.07.246.
- [15] X. Zhang *et al.*, „Fabrication of adhesive hydrogels based on poly (acrylic acid) and modified hyaluronic acid", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, roč. 126, s. 105044, úno. 2022, doi: 10.1016/j.jmbbm.2021.105044.
- [16] S. D. Chaudhuri, A. Dey, S. Urganlawar, a D. Chakrabarty, „Influence of clay concentration on the absorption and rheological attributes of modified cellulose /acrylic acid based hydrogel and the application of such hydrogel", *Materials Chemistry and Physics*, roč. 282, s. 125942, dub. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.125942.
- [17] M. Tanveer *et al.*, „Aluminum nanoparticles, chitosan, acrylic acid and vinyltrimethoxysilane based hybrid hydrogel as a remarkable water super-absorbent and antimicrobial activity", *Surfaces and Interfaces*, roč. 25, s. 101285, srp. 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101285.
- [18] M. C. G. Pellá *et al.*, „A comparative study of starch-g-(glycidyl methacrylate)/synthetic polymer-based hydrogels", *Carbohydrate Polymers*, roč. 307, s. 120614, kvě. 2023, doi: 10.1016/j.carbpol.2023.120614.
- [19] H. Kolya a C.-W. Kang, „Synthesis of starch-based smart hydrogel derived from rice-cooked wastewater for agricultural use", *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 226, s. 1477–1489, led. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.11.260.
- [20] Y. Zou *et al.*, „Biocompatible and biodegradable chitin-based hydrogels crosslinked by BDDE with excellent mechanical properties for effective prevention of postoperative peritoneal adhesion", *Carbohydrate Polymers*, roč. 305, s. 120543, dub. 2023, doi: 10.1016/j.carbpol.2023.120543.
- [21] E. G. Arafa *et al.*, „Eco-friendly and biodegradable sodium alginate/quaternized chitosan hydrogel for controlled release of urea and its antimicrobial activity", *Carbohydrate Polymers*, roč. 291, s. 119555, zář. 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119555.
- [22] C. R. Bauli, G. F. Lima, A. G. De Souza, R. R. Ferreira, a D. S. Rosa, „Eco-friendly carboxymethyl cellulose hydrogels filled with nanocellulose or nanoclays for agriculture applications as soil conditioning and nutrient carrier and their impact on cucumber growing", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, roč. 623, s. 126771, srp. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126771.
- [23] B. Wang *et al.*, „Highly selective and sustainable clean-up of phosphate from aqueous phase by eco-friendly lanthanum cross-linked polyvinyl alcohol/alginate/palygorskite composite hydrogel beads", *Journal of Cleaner Production*, roč. 298, s. 126878, kvě. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126878.
- [24] I. Kassem *et al.*, „Phosphoric acid-mediated green preparation of regenerated cellulose spheres and their use for all-cellulose cross-linked superabsorbent hydrogels", *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 162, s. 136–149, lis. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.136.
- [25] K. M. Salleh, S. Zakaria, M. S. Sajab, S. Gan, a H. Kaco, „Superabsorbent hydrogel from oil palm empty fruit bunch cellulose and sodium carboxymethylcellulose", *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 131, s. 50–59, čer. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.028.

- [26] N. Singh, S. Agarwal, A. Jain, a S. Khan, „3-Dimensional cross linked hydrophilic polymeric network “hydrogels”: An agriculture boom”, *Agricultural Water Management*, roč. 253, s. 106939, čvc. 2021, doi: 10.1016/j.agwat.2021.106939.
- [27] S. Sharma a S. Tiwari, „A review on biomacromolecular hydrogel classification and its applications”, *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 162, s. 737–747, lis. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.110.
- [28] F. Ullah, M. B. H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, a H. Md. Akil, „Classification, processing and application of hydrogels: A review”, *Materials Science and Engineering: C*, roč. 57, s. 414–433, pro. 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.07.053.
- [29] J. Tan *et al.*, „Development of alginate-based hydrogels: Crosslinking strategies and biomedical applications”, *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 239, s. 124275, čer. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124275.
- [30] D. Krybus, „Síťování želatinových hydrogelů”, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2017. [Online]. Dostupné z: https://stag.utb.cz/portal/studium/prohlizeni.html?pc_pagenavigationalstate=AAAAAQAFMTE3OTITAQAAAAEACHN0YXRIS2V5AAAAQAULTkyMjMzNzIwMzY4NTQ3NzExNDAAAAAA
- [31] A. C. Alavarse, E. C. G. Frachini, R. L. C. G. da Silva, V. H. Lima, A. Shavandi, a D. F. S. Petri, „Crosslinkers for polysaccharides and proteins: Synthesis conditions, mechanisms, and crosslinking efficiency, a review”, *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 202, s. 558–596, bře. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.01.029.
- [32] Martina Martinková, „Gelace hydroxyethylcelulózy a hyaluronanu kyselinou citronovou”, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2016. [Online]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/58549/final-thesis.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>
- [33] C. Wang, H. Cao, L. Jia, W. Liu, a P. Liu, „Characterization of antibacterial aerogel based on ϵ -poly-l-lysine/nanocellulose by using citric acid as crosslinker”, *Carbohydrate Polymers*, roč. 291, s. 119568, zář. 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119568.
- [34] S. Durpekova, A. Di Martino, M. Dusankova, P. Drohsler, a V. Sedlarik, „Biopolymer Hydrogel Based on Acid Whey and Cellulose Derivatives for Enhancement Water Retention Capacity of Soil and Slow Release of Fertilizers”, *Polymers*, roč. 13, č. 19, s. 3274, zář. 2021, doi: 10.3390/polym13193274.
- [35] T. A. Swetha *et al.*, „A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging”, *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 234, s. 123715, dub. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123715.
- [36] A. K. Trivedi, M. K. Gupta, a H. Singh, „PLA Based Biocomposites for Sustainable Products: A Review”, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, s. S2542504823000167, bře. 2023, doi: 10.1016/j.aiepr.2023.02.002.
- [37] Bc. Petr Brych, „Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystalu celulózy povrchově upravených ligninem a modifikátorem houževnatosti”, Diplomová práce, Technická univerzita v Liberci, Liberec, 2018. [Online]. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/152179/Struktura_a_vlastnosti_biopolymoru_PLA_s_nanokrystalu_celulozy_povrchove_upravenych.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [38] M. Paswan, V. Prajapati, a B. Z. Dholakiya, „Optimization of biodegradable cross-linked guar-gum-PLA superabsorbent hydrogel formation employing response surface methodology”, *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 223, s. 652–662, pro. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.11.020.
- [39] K. K. Mali, V. S. Ghorpade, R. J. Dias, a S. C. Dhawale, „Synthesis and characterization of citric acid crosslinked carboxymethyl tamarind gum-polyvinyl

- alcohol hydrogel films", *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 236, s. 123969, kvě. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123969.
- [40] Bc. Andrea Dobiášová, „Strukturní a transportní vlastnosti semi-ípn hydrogelů na bázi polyvinylalkoholu", Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2021. [Online]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/201462/final-thesis.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>
- [41] M. Chen, P. Cai, a Y. Pan, „Dual-responsive bagasse cellulose/PVA hydrogels for sustained release of plant growth regulator", *Industrial Crops and Products*, roč. 195, s. 116432, kvě. 2023, doi: 10.1016/j.indcrop.2023.116432.
- [42] H. Suryanto, F. Kurniawan, D. Syukri, J. S. Binoj, P. D. Hari, a U. Yanuhar, „Properties of bacterial cellulose acetate nanocomposite with TiO₂ nanoparticle and graphene reinforcement", *International Journal of Biological Macromolecules*, roč. 235, s. 123705, dub. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123705.
- [43] X. Wu, Y. Yuan, S. Hong, J. Xiao, X. Li, a H. Lian, „Controllable preparation of nano-cellulose via natural deep eutectic solvents prepared with lactate and choline chloride", *Industrial Crops and Products*, roč. 194, s. 116259, dub. 2023, doi: 10.1016/j.indcrop.2023.116259.
- [44] Ing. Karolína Voleská, „Karboksymethylcelulóza v textilních aplikacích", Disertační práce, Technická univerzita v Liberci, Liberec, 2019. [Online]. Dostupné z: <https://www.ft.tul.cz/document/2420>
- [45] R. M. Kasomo *et al.*, „Selective flotation of rutile from almandine using sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) as a depressant", *Minerals Engineering*, roč. 157, s. 106544, říj. 2020, doi: 10.1016/j.mineng.2020.106544.
- [46] H. Zhang, H. Yang, J. Shao, Y. Chen, S. Zhang, a H. Chen, „Multifunctional carboxymethyl cellulose sodium encapsulated phosphorus-enriched biochar composites: Multistage adsorption of heavy metals and controllable release of soil fertilization", *Chemical Engineering Journal*, roč. 453, s. 139809, úno. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139809.
- [47] A. Thakur a H. Kaur, „Synthetic chemistry of cellulose hydrogels-A review", *Materials Today: Proceedings*, roč. 48, s. 1431–1438, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.09.201.
- [48] Alena Hejdová, „Chemické složení a vlastnosti sladké a kyselé syrovátky", Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2009. [Online]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/7843/hejdov%C3%A1_2009_bp.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [49] P. Holčápková, „Stabilitní studie hydrogelů s obsahem syrovátkových bílkovin", Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2014. [Online]. Dostupné z: https://stag.utb.cz/portal/studium/prohlizeni.html?pc_pagenavigationalstate=AAAAAQAFMTE3OTITAQAAAAEACHN0YXRIS2V5AAAAQAULTkyMjMzNzIwMzY4NTQ3NzExMzcAAAAA
- [50] prof. Ing. Jiří Němeček, Ph.D., DSc., „Metody skenovací elektronové mikroskopie SEM a analytické techniky". ČVUT Praha, Fakulta stavební, 2017. [Online]. Dostupné z: http://ksm.fsv.cvut.cz/~nemecek/teaching/dmpo/lectures/D32MPO_02.pdf
- [51] Patrik Kania, „INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE". Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [Online]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [52] S. Durpekova, K. Filatova, J. Cisar, A. Ronzova, E. Kutalkova, a V. Sedlarik, „A Novel Hydrogel Based on Renewable Materials for Agricultural Application",

International Journal of Polymer Science, roč. 2020, s. 1–13, srp. 2020, doi: 10.1155/2020/8363418.

- [53] LUDĚK JANDA, „TAHOVÁ ZKOUŠKA TRUBEK“, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2015. [Online]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=104795
- [54] T. S. Vo, T. T. B. C. Vo, T. T. Tran, a N. D. Pham, „Enhancement of water absorption capacity and compressibility of hydrogel sponges prepared from gelatin/chitosan matrix with different polyols“, *Progress in Natural Science: Materials International*, roč. 32, č. 1, s. 54–62, úno. 2022, doi: 10.1016/j.pnsc.2021.10.001.
- [55] A. El Idrissi *et al.*, „Synthesis of urea-containing sodium alginate-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent-fertilizer hydrogel reinforced with carboxylated cellulose nanocrystals for efficient water and nitrogen utilization“, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, roč. 10, č. 5, s. 108282, říj. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108282.
- [56] Saruchi, B. S. Kaith, R. Jindal, a V. Kumar, „Biodegradation of Gum tragacanth acrylic acid based hydrogel and its impact on soil fertility“, *Polymer Degradation and Stability*, roč. 115, s. 24–31, kvě. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.02.009.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

%	procenta
°C	stupně Celsia
CA	kyselina citronová
Na-CMC	Sodná sůl karboxymethylcelulózy
HCl	kyselina chlorovodíková
HEC	2-hydroxyethylcelulóza
IPN	interpenetrační polymerní hydrogel
min	minuta
mm	milimetr
PLA	kyselina polylactonová
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Schematické znázornění fyzikálního síťování hydrogelu [30]</i>	20
<i>Obrázek 2: Schematické znázornění chemického síťování hydrogelu [30]</i>	20
<i>Obrázek 3: Strukturní vzorec kyseliny citronové [32]</i>	21
<i>Obrázek 4: Princip výroby PLA pomocí otevírání laktidového kruhu kyseliny mléčné [37]</i>	23
<i>Obrázek 5: Strukturní vzorec PVA [40]</i>	24
<i>Obrázek 6: Strukturní vzorec celulózy [44]</i>	25
<i>Obrázek 7: Strukturní jednotka monomeru HEC [32]</i>	26
<i>Obrázek 8: Strukturní vzorec Na-CMC [44]</i>	27
<i>Obrázek 9: Schéma přípravy hydrogelů</i>	33
<i>Obrázek 10: Vzorek hydrogelu na Petriho misce po vysušení v sušárně</i>	34
<i>Obrázek 11: Vizuální charakteristika hydrogelu C</i>	39
<i>Obrázek 12: Vizuální charakteristika hydrogelu D</i>	39
<i>Obrázek 13: Vizuální charakteristika hydrogelu A1</i>	40
<i>Obrázek 14: Vizuální charakteristika hydrogelu B1</i>	40
<i>Obrázek 15: SEM hydrogelů, zvětšení 500x, A – C, B – A1, C – A4</i>	41
<i>Obrázek 16: FTIR spektra pro syrovátku a kyselinu citronovou</i>	42
<i>Obrázek 17: FTIR spektra pro CMC Na a HEC</i>	42
<i>Obrázek 18: FTIR spektra pro PVA a PLA</i>	43
<i>Obrázek 19: Porovnání FTIR spektra pro různé koncentrace PVA v hydrogelu</i>	43
<i>Obrázek 20: Porovnání FTIR spektra pro různé koncentrace PLA v hydrogelu</i>	44
<i>Obrázek 21: Graf závislosti komplexní viskozity na úhlové frekvenci</i>	45
<i>Obrázek 22: Graf závislosti dynamického modulu na úhlové frekvenci</i>	45
<i>Obrázek 23: Tahová zkouška pro hydrogely s 15 % CA, porovnání různých koncentrací PVA, závislost tažnosti a napětí</i>	46
<i>Obrázek 24: Tahová zkouška pro hydrogely s 15 % CA, porovnání tažnosti hydrogelů s PVA a PLA, závislost tažnosti a napětí</i>	47
<i>Obrázek 25: Tahová zkouška pro hydrogely se stejným obsahem PVA, porovnání tažnosti s různou koncentrací CA, závislost tažnosti a napětí</i>	47
<i>Obrázek 26: Kinetika absorpce hydrogelů v čase v destilované vodě pro vzorky s různým obsahem PVA</i>	48
<i>Obrázek 27: Kinetika absorpce hydrogelů v čase v destilované vodě pro vzorky s různým obsahem PLA</i>	49
<i>Obrázek 28: Kinetika absorpce hydrogelů síťované 10 % CA v čase za různých teplot</i>	50
<i>Obrázek 29: Porovnání kinetiky absorpce hydrogelů s s různým obsahem PVA v čase při teplotě 40 °C</i>	50

<i>Obrázek 30: Kinetika absorpce hydrogelu v čase za různých pH po 60 minutách pro vzorek A1</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 31: Kinetika absorpce hydrogelu v čase za různých pH po 24 hodinách pro vzorek A1</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 32: Porovnání retence půdy u vzorků s 10% obsahem CA s hydrogelem a bez hydrogelu</i>	<i>52</i>
<i>Obrázek 33: Porovnání retence půdy u vzorků s 10% obsahem CA s pevným hydrogelem, práškovým hydrogelem a bez hydrogelu.....</i>	<i>53</i>
<i>Obrázek 34: Porovnání úbytku hmotnosti u vzorků s 10 % CA.....</i>	<i>54</i>
<i>Obrázek 35: Biodegradace vzorku A3 po dobu 1 měsíce, A – den 0, B – den 10, C – den 20, D – den 30.....</i>	<i>54</i>
<i>Obrázek 36: Porovnání počtu vyklíčených semen řepky pro různé vzorky hydrogelů</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 37: Porovnání počtu vyklíčených semen hořčice pro různé vzorky hydrogelů</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 38: Porovnání výšky vyklíčených semen řepky pro různé vzorky hydrogelů</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 39: Porovnání výšky vyklíčených semen hořčice pro různé vzorky hydrogelů</i>	<i>56</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Rozdělení síťovadel na přírodní a syntetické [31].....</i>	<i>21</i>
<i>Tabulka 2: Přehled všech připravených vzorků hydrogelů a jejich označení</i>	<i>34</i>