

Hydrogely a jejich potenciální využití při čištění odpadních vod

Bc. Pavlína Žižková

Diplomová práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Pavlína Žižková
Osobní číslo: T23255
Studijní program: N0712A030001 Environmentální inženýrství
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Hydrogely a jejich potenciální využití při čištění odpadních vod

Zásady pro vypracování

- Vypracujte literární rešerši na zadané téma.
- Navrhněte optimální postup přípravy hydrogelu.
- Proveďte základní charakteristiku vámi připraveného hydrogelu.
- Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnotte.

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

Seznam doporučené literatury:

1. ARICAN, Fatih, et al. Synthesis and characterization of superabsorbent hydrogels from waste bovine hair via keratin hydrolysate graft with acrylic acid (AA) and acrylamide (AAM). *Chemical Papers*, 2021, 75: 6601-6610.
2. WATTIE, Bryan; DUMONT, Marie-Josée; LEFSRUD, Mark. Synthesis and properties of feather keratin-based superabsorbent hydrogels. *Waste and Biomass Valorization*, 2018, 9: 391-400.
3. CALDERA-VILLALOBOS, Martín, et al. Biobased hydrogels and their composite containing MgMOF74 for the removal of textile dyes and wastewater treatment. *Water Environment Research*, 2022, 94.9: e10785.
4. DOMÍNGUEZ-ROBLES, Juan, et al. Lignin-based hydrogels with "super-swelling" capacities for dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115: 1249-1259.
5. CAO, Hui, et al. Behaviour and mechanism of the adsorption of lead by an eco-friendly porous double-network hydrogel derived from keratin. *Chemosphere*, 2022, 289: 133086.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Markéta Julinová, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení diplomové práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- 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 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 na diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu a charakteristiku hydrogelů z kolagen-keratinového hydrolyzátu pro jejich potenciální využití při čištění odpadních vod. Literární část této práce je věnována popisu hydrogelů, jejich rozdělení a vlastnostem. Dále jsou uvedeny příklady aplikací hydrogelů v různých odvětvích. V neposlední řadě je přiblížena problematika přítomnosti organokovových barviv a jejich odstranění v odpadních vodách. Praktická část je zaměřena na přípravu hydrogelů. U připravených hydrogelů byla ověřena jejich nasákavost ve vodném prostředí a také v roztocích o různé salinitě a různé hodnotě pH. K prověření zesítnění připravených hydrogelů byla použita FTIR spektrometrie. Biologická rozložitelnost hydrogelů byla hodnocena v říčním sedimentu a v půdním prostředí. Dále byl proveden test klíčivosti řeřichy zahradní (*Lepidium sativum*) na připravených hydrogelech. U vybraných hydrogelů byla studována adsorpce kovokomplexních barviv (ostalanová žluť SG). Na základě provedených experimentů byla zjištěna odlišnost v míře zesítnění připravených hydrogelů, která měla vliv na jejich vlastnosti a na chování samotných hydrogelů v dalších testech. Biodegradační testy v prostředí říčního sedimentu ukázaly nízkou biodegradabilitu připravených hydrogelů (od $0,53 \pm 2,37$ % do $18,44 \pm 0,36$ %) a biodegradace v půdním prostředí poukázala na možnou inhibici půdních mikroorganismů díky nevymytým reagentům. Z výsledků adsorpčních testů vyplývá, že připravené hydrogely jsou schopny adsorbovat ostalanovou žluť SG a průběh adsorpce lépe odpovídá Freundlichovu modelu, dle kterého dochází k vícevrstvé adsorpci na heterogenním povrchu. Účinnost sorpce byla až $79,10 \pm 0,25$ % a adsorpční kapacita $1,204 \pm 0,162$ mg/g.

Klíčová slova: Hydrogel, kolagen-keratinový hydrolyzát, adsorpce, kovokomplexní barviva, odpadní vody

ABSTRACT

This diploma thesis focuses on the preparation and characterization of hydrogels based on collagen-keratin hydrolysate for their potential use in wastewater treatment. The theoretical part of the thesis is dedicated to the description of hydrogels, their classification, and properties. Furthermore, examples of hydrogel applications in various fields are provided. Finally, the issue of the presence of organometallic dyes in wastewater and their removal is discussed. The experimental part focuses on the preparation of hydrogels. The swelling ability of the prepared hydrogels was tested in an aqueous environment as well as in solutions with varying salinity and pH levels. FTIR spectroscopy was used to verify the crosslinking of the prepared hydrogels. The biodegradability of the hydrogels was evaluated in river sediment and soil environments. A germination test of garden cress (*Lepidium sativum*) was also performed on the prepared hydrogels. For selected hydrogels, the adsorption of metal-complex dyes (Ostalan Yellow SG) was studied. Based on the experiments carried out, differences in the degree of crosslinking of the prepared hydrogels were observed, which affected their properties and behavior in subsequent tests. Biodegradation tests in river sediment showed low biodegradability of the prepared hydrogels (ranging from $0,53 \pm 2,37$ % to $18,44 \pm 0,36$ %), while biodegradation in soil pointed to possible inhibition of soil microorganisms due to unwashed reagents. The results of the adsorption tests indicate that the prepared hydrogels are capable of adsorbing Ostalan Yellow SG, and the adsorption process corresponds better to the Freundlich model, which describes multilayer adsorption on a heterogeneous surface. The sorption efficiency reached up to $79,10 \pm 0,25$ %, and the adsorption capacity was $1,204 \pm 0,162$ mg/g.

Keywords: Hydrogel, collagen-keratin hydrolysate, adsorption, metal-complex dyes, wastewater

Na tomto místě bych ráda vyjádřila upřímné poděkování vedoucí mé diplomové práce doc. Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a trpělivost, kterou mi věnovala po celou dobu experimentů a při psaní této práce. Děkuji za čas a podporu, bez které by tato práce nemohla vzniknout v této podobě.

OBSAH

ÚVOD.....	13
I TEORETICKÁ ČÁST.....	14
1 HYDROGELY.....	15
1.1 GELY.....	15
1.2 ROZDĚLENÍ GELŮ	15
1.2.1 Reverzibilní gely	15
1.2.2 Ireverzibilní gely	17
1.3 VLASTNOSTI GELŮ	18
1.3.1 Mechanické vlastnosti.....	18
1.3.2 Biodegradace.....	18
1.3.3 Nasákavost	22
1.3.4 Elektrická vodivost a difuzivita	22
1.4 HYDROGELY Z PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ	23
1.4.1 Keratin.....	23
1.4.2 Kolagen	24
1.5 APLIKACE HYDROGELŮ	24
1.6 ORGANOKOVOVÁ BARVIVA.....	27
1.6.1 Odstranění barviv pomocí hydrogelů.....	28
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	30
2 CÍL PRÁCE	31
3 PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE HYDROGELŮ	32
3.1 POUŽITÝ MATERIÁL, CHEMIKÁLIE A PŘÍPRAVA ROZTOKŮ.....	32
3.2 POUŽITÉ POMŮCKY A ZAŘÍZENÍ	33
3.3 PŘÍPRAVA HYDROGELŮ	35
3.4 STANOVENÍ ROZPUSTNOSTI HYDROGELŮ VE VODNÉM PROSTŘEDÍ.....	37
3.5 FTIR	37
3.6 XRF	38
3.7 BIODEGRADAČNÍ TESTY	38
3.7.1 Metodika měření – stanovení produkce	39
3.7.2 Příprava kalibrační řady	39
3.7.3 Vyhodnocení naměřených dat.....	40
3.8 FLUORESCENČNÍ MIKROSKOPIE	41
3.9 TEST KLÍČIVOSTI	42
3.10 NASÁKAVOST.....	42
3.11 ADSORPCE.....	43
3.11.1 Sledování kinetiky adsorpce	45

3.11.2	Stanovení adsorpčních izoterem.....	45
3.11.3	Vyhodnocení naměřených dat	46
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	48
4.1	VIZUÁLNÍ HODNOCENÍ.....	50
4.2	FTIR	51
4.3	STANOVENÍ NASÁKAVOSTI VE VODNÉM PROSTŘEDÍ	53
4.4	NASÁKAVOST V ROZTOKU NaCl A RŮZNÉ PH	58
4.5	BIODEGRADACE.....	61
4.5.1	Říční sediment	61
4.5.2	Půda	63
4.6	TEST KLÍČIVOSTI	66
4.7	ADSORPCE.....	67
4.7.1	Volba barviva	67
4.8	KINETIKA SORPCE.....	68
4.9	ADSORPČNÍ ROVNOVÁHA	71
	ZÁVĚR.....	74
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	77
	SEZNAM OBRÁZKŮ	85
	SEZNAM TABULEK.....	87
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	88
	SEZNAM PŘÍLOH.....	89

ÚVOD

Hydrogely jsou tvořeny trojrozměrnou makromolekulární sítí a jsou připravené z hydrofilních polymerů. Dokážou absorbovat vysoký obsah vody a zároveň si stále uchovat svoji trojrozměrnou integritu. Hydrogely nalézají uplatnění v mnoha odvětvích jako např. ochrana životního prostředí a zemědělství, lékařské a farmaceutické aplikace. V posledních několika letech dochází k rozkvětu příprav hydrogelů na bázi přírodních polymerů, a to hlavně díky jejich vynikajícím vlastnostem – biologická odbouratelnost, biokompatibilita a šetrnost k životnímu prostředí.

V posledních letech se klade větší důraz na nalezení nových technik odstraňování znečišťujících látek z odpadních vod, jelikož dosavadní techniky nestačí na zvyšující se nároky na kvalitu vyčištěné vody. Z tohoto důvodu jsou v hledáčku právě hydrogely, které by mohly vyřešit tento problém.

Velmi výhodné se zdá při výrobě hydrogelů využít kombinaci přírodních i syntetických materiálů. Cílem kombinace těchto složek je získání nejlepších vlastností z obou – biologická odbouratelnost a lepší mechanické vlastnosti.

Dalším aspektem této práce je využití odpadních surovin při výrobě hydrogelů. Ze zpracovatelského průmyslu (drůbežárny, rybolov, kožedělný průmysl) vzniká velké množství odpadních surovin, které nemají žádné využití a je nutno s nimi nakládat jako s odpadem. Jejich osud často tedy končí na skládce odpadů. Z proteinů odpadních surovin jako jsou např. chlupy nebo peří lze připravit hydrolyzáty, které mohou být následně využity při přípravě hydrogelů.

Předmětem této práce je příprava hydrogelů právě z odpadních surovin – kolagen-keratinového hydrolyzátu, který je získán hydrolýzou králičích chlupů. Připravené hydrogely by měly mít vhodné vlastnosti pro jejich využití v oblasti čištění odpadních vod.

Cílem práce bylo také tedy prověření vlastností a charakteristika připravených hydrogelů a ověření účinnosti adsorpce kovokomplexních textilních barviv.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 HYDROGELY

Hydrogely spadají pod skupinu polymerních materiálů. Díky jejich hydrofilní struktuře a trojrozměrné síti jsou schopny zadržovat velké množství vody. Prvořadý význam hydrogelů je hlavně v průmyslových a ekologických oblastech. V poslední době dochází k nahrazování přírodních hydrogelů za syntetické. Takové hydrogely mají vyšší absorpční schopnosti, delší životnost a velké množství chemických látek, ze kterých mohou být vyrobeny. Za velmi výhodné se také jeví kombinace přírodních i syntetických látek, kdy se využívá pozitivních vlastností obou složek. [1]

1.1 Gely

Gely jsou tvořeny trojrozměrnou makromolekulární sítí, která má makroskopickou velikost. Vytvořená síť prostupuje disperzním prostředím. Makromolekulární síť vytvořeného gelu může vzniknout chemickou reakcí. Jedná se tedy o kovalentně síťované gely. Další možností je vznik makromolekulární sítě pomocí fyzikálních sil (van der Waalsovy síly, vodíkové vazby, dipolární síly). Gely vzniklé tímto způsobem se nazývají fyzikálně síťované. Celý proces vzniku gelu se nazývá gelace. Tím, že dojde k odstranění disperzního prostředí (vysušením gelu) vznikne systém, který pak obsahuje pouze disperzní podíl – xerogel. Původní gel se mnohdy označuje jako lyogel. [1]

1.2 Rozdělení gelů

Gely jsou nejčastěji rozdělovány dle jejich chování ve vysušeném stavu:

- Gely reverzibilní – při vysoušení dochází ke zmenšování jejich objemu a vznikají kompaktní xerogely (systém, který obsahuje pouze disperzní podíl, bez disperzního prostředí). Takové xerogely jsou schopny přecházet do původního stavu adsorpcí kapaliny.
- Gely ireverzibilní – ve vysušeném stavu mají téměř stejný objem jako původní gel (lyogel). Při styku s disperzním prostředím mohou adsorbovat určité množství kapaliny, do původního stavu se však nevrátí. [1]

1.2.1 Reverzibilní gely

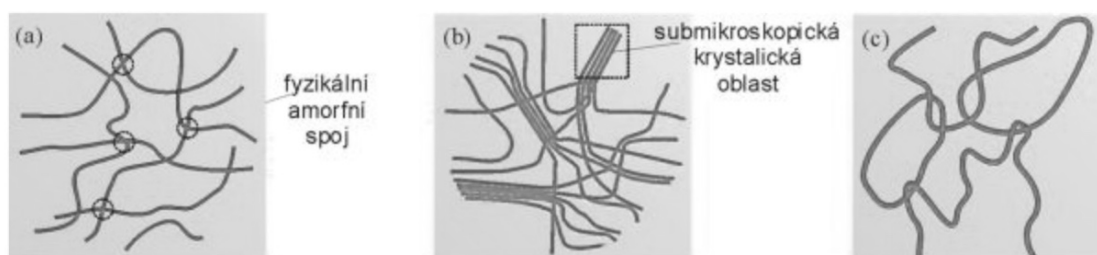
Prostorovou strukturu reverzibilního gelu tvoří síť makromolekulárních řetězců, které jsou spojeny pomocí fyzikálních nebo chemických sil. Reverzibilní gely dle toho členíme

na fyzikálně nebo kovalentně síťované gely. Místa, kde dochází ke spojení se nazývají uzly, uzlové oblasti nebo uzlové body. [1, 2]

1.2.1.1 Fyzikálně síťované gely

Fyzikálně síťované gely vznikají spojením úseků polymerních řetězců díky působení fyzikálních sil. Spojení je realizováno pomocí uzlů, uzlových oblastí. Tyto oblasti jsou tvořeny mezi jakýmkoliv úseky makromolekul. Jedna taková makromolekula může být spojena do vícero uzlových oblastí. Ke spojení jednotlivých řetězců může docházet, jakmile se sníží afinita vysokomolekulární látky k rozpouštědлу a to díky, např. snížení teploty nebo zvýšením koncentrace rozpouštědla.

Dalším způsobem vzniku fyzikálně síťovaných gelů je geometrické síťování (mechanické propletení řetězců), viz obrázek 1. Ke geometrickému síťování dochází působením tepelného pohybu. Gely vzniklé tímto způsobem nejsou trvalé, propletení řetězců je pouze dočasné a po určité době se opět rozpletou. [2]



Obrázek 1 Síťování vysokomolekulárních gelů [2]

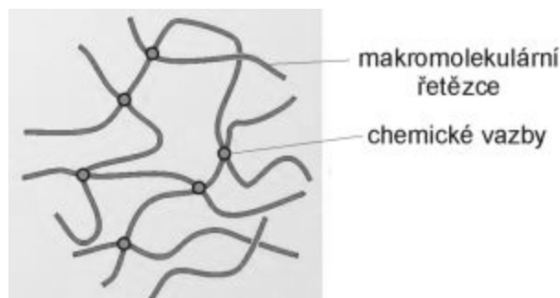
(a) amorfni gel, (b) gel se submikroskopickou krystalickou oblastí, (c) geometrické síťování gelu

1.2.1.2 Kovalentně síťované gely

Kovalentně síťované gely jsou tvořeny trojrozměrnou síťovanou strukturou o makroskopické velikosti, viz obrázek 2. Tato struktura je tvořena zejména chemickými vazbami a může vznikat několika způsoby:

- Síťování lineárního polymeru pomocí vhodného síťovacího činidla, např. borax při výrobě PVA hydrogelů [3].
- Nelineární kondenzační nebo adiční polymerace monomerů.

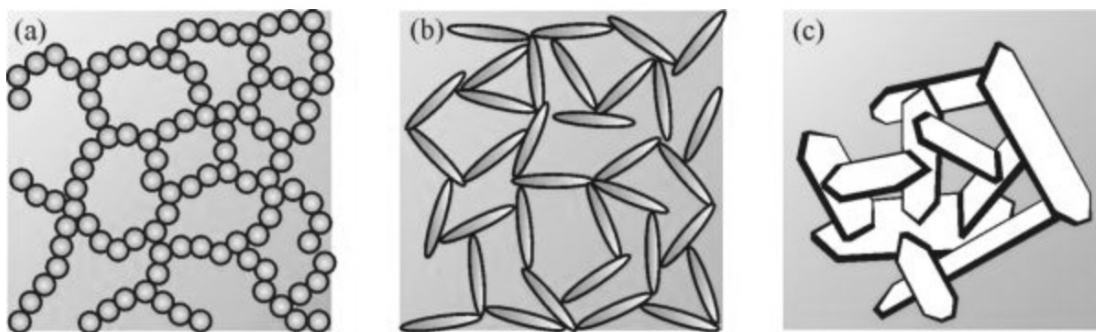
Díky chemickým vazbám mají gely velmi pevnou strukturu. Vysoušením gelů v rozpouštědlech vznikají xerogely, které absorbují rozpouštědlo. Převést xerogely zpět na roztok by bylo možné pouze rozrušením chemických vazeb. [2]



Obrázek 2 Kovalentní síťování u gelů [2]

1.2.2 Ireverzibilní gely

Ireverzibilní gely vznikají gelací lyofobních solů. Pokud dojde k částečnému narušení ochranné vrstvy disperzních částic, dojde ke ztrátě stability některých částí povrchu. Díky tomu se částice vzájemně spojí a vytvoří prostorovou síť. Typy částic a jejich spojení lze vidět na obrázku 3. V mezerách této sítě dojde k uzavření disperzního prostředí. Ireverzibilní gely mají ve vysušeném stavu zhruba stejný objem jako původní lyogely, jsou ovšem porézní. Dokážou tedy adsorbovat velké množství kapaliny. U tohoto typu gelů hraje při vzniku roli velikost a tvar částic. Nejvhodnější tvar částic pro vznik gelu je anizometrický tvar (převládání jednoho nebo dvou z jejich rozměrů). Na rychlost tvorby gelů a také na výsledné vlastnosti gelů má velký vliv i teplota. Při vyšších teplotách je vznik gelu rychlejší. [2]



Obrázek 3 Ireverzibilní gel (a) s izometrickými částicemi, (b) s jehlicovitými částicemi, (c) s destičkovými částicemi [2]

1.3 Vlastnosti gelů

1.3.1 Mechanické vlastnosti

Gely mají charakteristické vlastnosti, které jsou typické pro tuhý stav. Gel je tedy schopen vydržet tečné napětí až po určitou hodnotu, pod kterou se jeví jako elastické tuhé těleso. Tato hodnota je určena koncentrací a pevností uzlů. Reverzibilní kovalentně síťované gely, které mají malý počet uzlů, jsou velice elastické. Čím je více spojů mezi řetězci, tím se snižuje možnost změny tvaru dané makromolekuly a tím pádem je gelová makromolekulární struktura méně ohebná.

Mnohé gely, hlavně fyzikálně síťované, mají značné tixotropní vlastnosti (dochází ke změně viskozity gelů v závislosti na čase nebo síle, která na ně působí). Jestliže jsou síly, které přitahují původní disperzní částice do síťové struktury velice slabé, je možné gel po důkladném protřepání převést zpět na sol. Protřepáním dojde k rozrušení vazeb mezi částicemi. Po krátkém odstání vzniklého solu se vazby mohou znovu obnovit a poté opět dojde ke gelaci. [4, 5, 6]

1.3.2 Biodegradace

Biodegradace je proces přeměny materiálů na jednodušší meziprodukty nebo konečné produkty působením živých organismů. Biologický rozklad materiálů se projevuje zejména úbytkem hmotnosti nebo ztrátou funkčnosti daného materiálu.

Podle toho, v jakém prostředí degradace probíhá, dochází k dělení na dva druhy:

- Aerobní degradace (probíhá za přístupu kyslíku) - konečnými produkty jsou oxid uhličitý, voda a nová biomasa.
- Anaerobní degradace (bez přístupu kyslíku) - vzniká metan a oxid uhličitý, dále voda a nová biomasa. [7, 8]

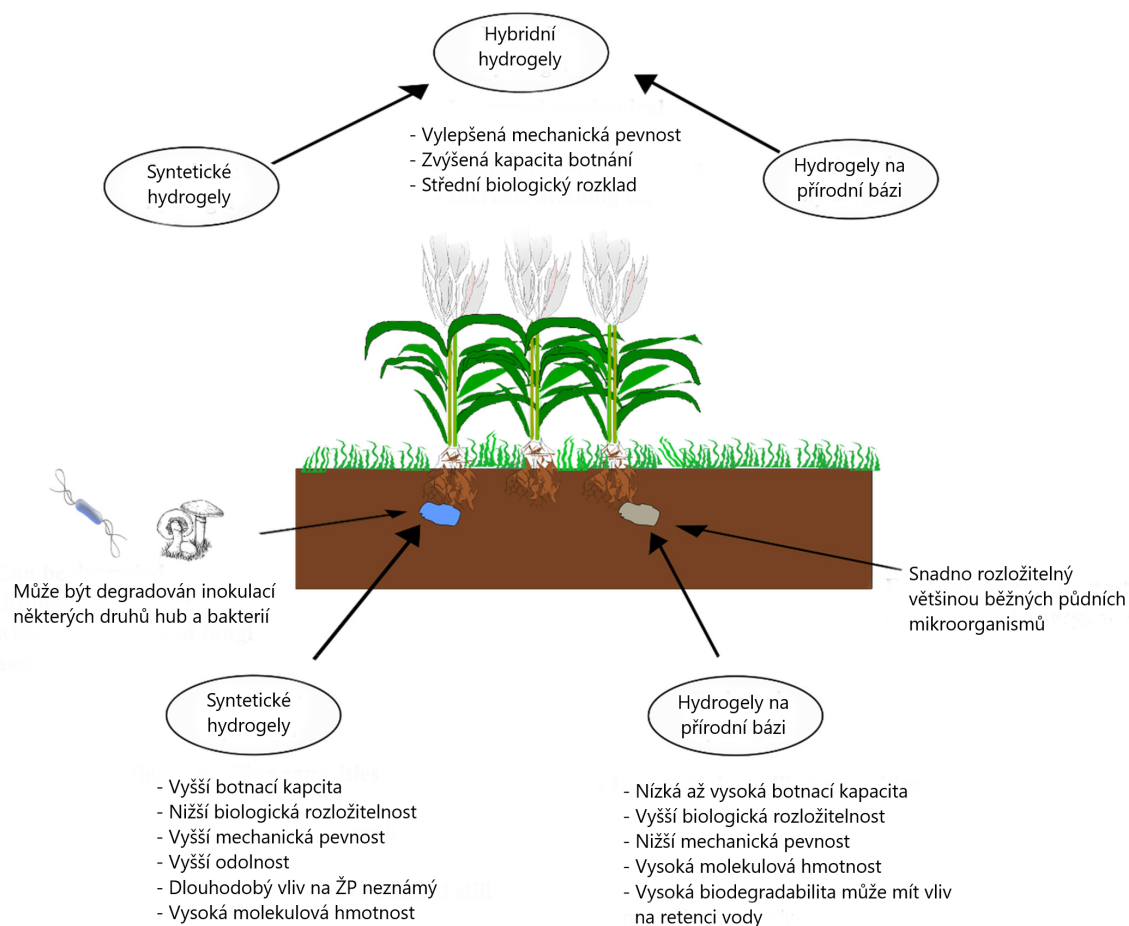
Biodegradace je ovlivňována různými faktory, zejména strukturou biodegradovatelné látky. U látky je důležité zohlednit délku jejího řetězce, případnou násobnost vazeb, postranní skupiny nebo konformaci látky. Obecně platí, že delší polymerní řetězce jsou hůře biodegradovatelné, protože mají větší počet vazeb, které musí podlehnout rozkladu, a to celý proces může zpomalit. Dalším faktorem může být i hydrofobicita řetězce, jelikož hydrofobní materiály jsou méně dostupné pro vodu a enzymy, a to také může zpomalovat proces biodegradace. [9]

Biodegradabilní hydrogely jsou nejčastěji využívány v oblasti medicíny, kde lze pomocí takových systémů dosáhnout cíleného dodávání léčiva do vybrané oblasti těla. Příkladem jsou hydrogely, které mohou být degradovány mikrobiálními enzymy v tlustém střevě a tím pádem, se využívají pro dodání léčiv, které jsou specifické pro tlusté střevo. Biologicky rozložitelné hydrogely lze připravit ze syntetických i přírodních polymerů.

U těchto produktů je velice důležitá rovnováha mezi mechanickými a degradačními vlastnostmi, jelikož se očekává, že biologicky rozložitelný materiál si musí udržet určitou funkčnost po určitou požadovanou dobu. Degradační proces může vést ke ztrátě mechanických vlastností hydrogelu. Významný vliv na rychlost degradace může mít i schopnost hydrogelu vázat vodu. [10]

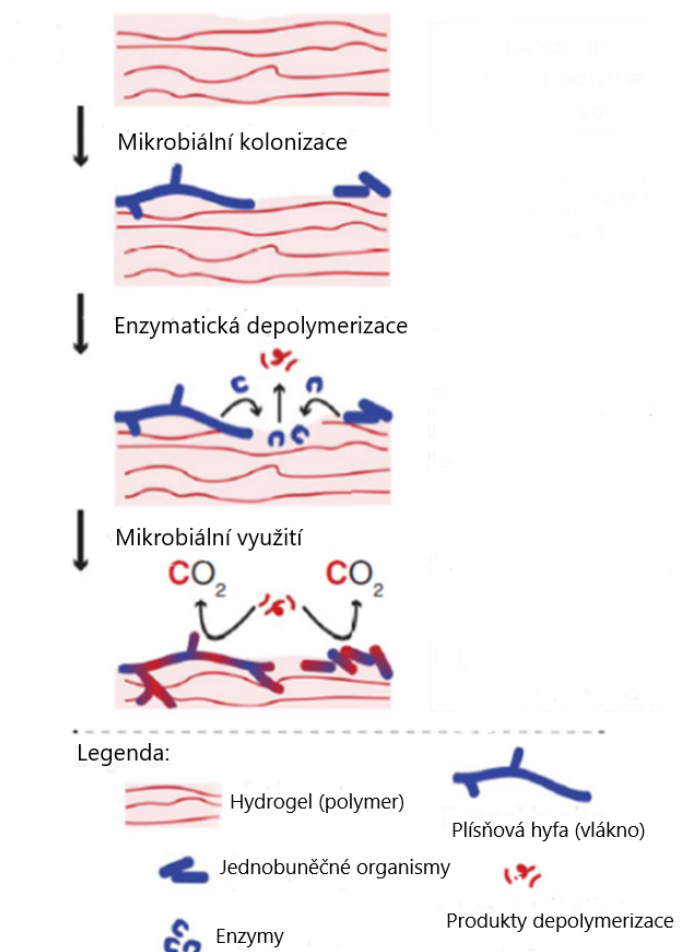
Dle Wen, Q. a kol. [11] je pravděpodobné, že k biodegradaci hydrogelů na bázi polyakrylamidu nebo polyakrylátu dochází v důsledku toho, že mikroorganismy nejprve využívají amidovou skupinu polymeru jako zdroj dusíku. Uhlíková kostra polymeru, která po deaminaci zůstává, představuje pro většinu mikroorganismů „výzvu“, jelikož je velice odolná. Rychlost degradace této skupiny se odvíjí především od fyzikálních vlastností polymeru (molekulová hmotnost) a také od podmínek prostředí, ve kterém se daný hydrogel nachází. Z mnoha studií vyplývá, že jsou tři hlavní řídicí faktory biodegradace syntetických hydrogelů v půdě. Těmito faktory je složení hydrogelu, hloubka umístění hydrogelu v půdě a s tím související teplota půdy. [11]

Vzhledem k tomu, že hydrogely na přírodní bázi jako např. hydrogely na bázi škrobu, celulózy, mají oproti syntetickým hydrogelům rozdílný typ uhlíkového řetězce (lineární, rozvětvený) mají tím i vyšší rychlost degradace v půdě. Rozdíly mezi jednotlivými druhy hydrogelu jsou znázorněny v obrázku 4.



Obrázek 4 Charakteristika syntetických, přírodních a hybridních hydrogelů [12]

Prvním stupněm při biodegradaci hydrogelů je kolonizace mikroorganismy (obrázek 5). Tyto organismy uvolňují enzymy, které rozkládají polymerní sítě na menší molekuly. Mikroorganismy poté absorbují vzniklé nízkomolekulární látky a využijí je ve formě energie na tvorbu oxidu uhličitého a také na stavbu buněčných struktur. [12]



Obrázek 5 Klíčové kroky mikrobiální degradace hydrogelů [12]

Dalším příkladem biodegradace hydrogelů mohou být hydrogely vyrobené z kolagenového hydrolyzátu. Stefan D. S. a kol. [13] prováděli výzkum biologické rozložitelnosti hnojiv jejichž matricí byl právě kolagen jako zbytkový materiál z kožedělného průmyslu. Výsledky ukazují, že stupeň biologické rozložitelnosti je mnohem vyšší pro hydrolyzát kolagenu než pro hnojiva, kde jsou základem zapouzdřené živiny jako dusík, fosfor a draslík. Předpokládá se, že v první fázi dochází k odbourání organických a anorganických sloučenin s vysokou rozpustností (peptidy, rozpustné polymery – škrob, aminokyseliny). V další fázi dochází ke snižování rychlosti uvolňovaných oxidovatelných sloučenin a dochází k degradaci látek jako jsou např. proteiny (sloučeniny s nízkou rozpustností). [13]

1.3.3 Nasákavost

Během nasákavosti dochází k samovolnému pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla xerogelem. Doprovodným jevem je zvyšování hmotnosti a nabývání objemu gelu. Výsledkem je lyogel, ve kterém pohlcená kapalina tvoří disperzní prostředí.

V první fázi dochází k difuzi pouze rozpouštědla do xerogelu, ale nedochází k difuzi molekuly vysokomolekulární látky do rozpouštědla, protože tyto molekuly jsou spoutány v gelu. Díky tomu můžeme v první fázi pozorovat pouze zvyšování objemu gelu. Jakmile se poruší asociační spoje, které jsou mezi makromolekulami dojde k tomu, že makromolekuly mohou začít difundovat do roztoku.

Při tomto procesu mohou nastat dvě varianty:

- Omezená nasákavost, která je způsobena tím, že je polymer omezeně mísitelný s daným rozpouštědlem – vytvoří se dvě fáze, anebo prostorová síť, která je tvořena kovalentními vazbami a ta brání přechodu jednotlivých makromolekul do roztoku.
- Neomezená nasákavost je charakterizována jako pohlcování kapaliny xerogelem. Při dostatečném množství rozpouštědla v prostředí dochází k zániku styčných bodů a makromolekuly jsou schopny přecházet do roztoku.

Na způsobu nasákavosti má hlavní podíl pevnost uzlů, vzájemná přitažlivost polymeru a rozpouštědla, struktura gelu, ale i fyzikální podmínky jako je tlak, teplota a přítomnost dalších rozpuštěných látek. S rostoucí teplotou dochází ke zvyšování rychlosti nasákavosti. [5, 6]

1.3.4 Elektrická vodivost a difuzivita

Elektrická vodivost gelů, u kterých disperzní prostředí obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, nabývá téměř stejných hodnot jako elektrická vodivost v solu. Podobné, či stejné hodnoty jsou způsobeny tím, že se malé molekuly nebo ionty rozpuštěných látek pohybují téměř stejně jak v disperzním prostředí v prostoru mezi sítí disperzního podílu, tak i v odpovídajícím solu. Vzhledem k tomu, že gely mají síťovou strukturu, není difuzivita nízkomolekulárních iontů téměř ovlivněna tepelným prouděním. [5]

1.4 Hydrogely z přírodních polymerů

V posledních letech jsou biologicky rozložitelné materiály pocházející z obnovitelných zdrojů stále větším trendem. Využívání obnovitelných zdrojů zajišťuje udržitelný rozvoj a také to přispívá ke snížení znečištění životního prostředí. Velmi zajímavou skupinou se zdají být přirozeně se vyskytující biopolymery, které mohou být využívány jako alternativa k polymerům na bázi ropy. Výhoda přírodních polymerů jako jsou např. sacharidy, proteiny nebo lipidy spočívá v jejich vysoké dostupnosti, biologické rozložitelnosti, kompatibilitě a také díky jejich relativně nízké ceně.

Proteiny jsou zajímavé díky své různorodé struktuře, která obsahuje různé řetězce aminokyselin, které poskytují mnoho funkčních skupin ve srovnání s lipidy nebo sacharidy. Strukturální vláknité bílkoviny a příslušné hydrolyzáty mohou být získány z drůbeže, rybolovu nebo z odpadu kožedělného průmyslu. Mezi velmi běžnou živočišnou bílkovinu se řadí keratin (stavební prvek chlupů, peří nebo kopyt) a kolagen (složka kůže, kostí a šlach). [14, 15, 16]

1.4.1 Keratin

Keratin se řadí mezi proteiny a nachází se ve strukturách různých tkání savců a ptáků např. vlasy, nehty, srst, ovčí vlna, ptačí peří. Keratin obsahuje velké procentuální množství aminokyselin cysteinu. Vysoký obsah cysteinu zapříčiňuje tvorbu velkého počtu příčných vazeb mezi sulfhydrylovými skupinami aminokyselin na proteinovém skeletu, které jsou navázány disulfidovými vazbami nebo disulfidickými můstky. Příčné vazby poté způsobují nerozpustnost keratinu ve vodě, a proto je provádění reakcí ve vodném prostředí doprovázeno narušením disulfidových vazeb.

Vlastnosti keratinu jsou důležitým faktorem při výrobě nových hydrogelů a od nich se odvíjí i procesní podmínky výroby. V důsledku zachování nativní struktury keratinu je důležité nepřekračovat v žádném bodě výroby teplotu tepelné degradace. [17]

Keratinové hydrogely mohou být připraveny z různých zdrojů keratinu při použití různých extrakčních podmínek a různých metod gelace. [18]

1.4.2 Kolagen

Kolagen je hlavní strukturní složkou různých pojivových tkání v těle, např. kůže, vazy, šlachy, krevní cévy, kosti nebo chrupavky. Existují různé typy kolagenů a mezi nejběžnější se řadí typ I, II a III. Pro výrobu kolagenových hydrogelů se nejčastěji využívá typ I, který je oblíbený díky vysokému podílu v pojivových tkáních těla a také díky jeho snadné extrakci a čištění z tkáně. Materiály založené na bázi kolagenu mohou nabídnout mnoho výhod, mezi které patří např. biokompabilita, biologická odbouratelnost a vysoká univerzálnost. Mezi negativní vlastnosti je řadí např. nízká mechanická pevnost, proto je čistý kolagen obvykle hybridizován s jinými polymery. [19]

Kolagenové hydrogely nalézají využití v odvětví tkáňového inženýrství a očního lékařství. [20]

1.5 Aplikace hydrogelů

Aplikace hydrogelů je velice různorodá. Hydrogely nachází využití téměř v každém odvětví. Příkladem může být lesnictví, medicína, zemědělství, čištění odpadních vod, zahradnictví či vinohradnictví. Za odstartování používání hydrogelů můžeme považovat vynalezení kontaktních čoček českým vědcem a vynálezcem Otto Wichterlem.

Zajímavou aplikací některých typů syntetických hydrogelů je schopnost zachytu vody ze vzduchu (mlha, vlhkost). Tato myšlenka se zdá velice slibnou pro zajištění vodních zdrojů v suchých oblastech. Ke sběru vody ze vzduchu se využívá systému hydrogelových membrán, které v noci slouží k zachytu kapek mlhy, které se po zachytu shromažďují v zásobní nádobě. Přes den naopak dochází ke generování páry, která může v těchto oblastech sloužit k čištění slané nebo kontaminované vody. [21] Různé oblasti použití hydrogelů jsou znázorněny na obrázku 6.



Obrázek 6 Biosenzory a hydrogelové materiály pro širokou škálu aplikací v produkci čisté vody [22]

- **Lesnictví a zemědělství**

Nesprávné hospodaření s půdou, jako je znečišťování půdy a odlesňování může způsobovat erozi půdy a snížení úrodnosti půdy. V důsledku této lidské činnosti je nutno využívat technologie, které pomohou ke zlepšení kvality půdy. Takovýmto způsobem mohou sloužit hydrogely, které jsou považovány za superabsorbenty a pro své atraktivní vlastnosti jsou v těchto odvětvích hojně využívány. [23]

V zemědělství a lesnictví jsou nejčastěji používány hydrogely syntetického původu. Hydrogely ze syntetických materiálů dokážou zadržet vodu a živiny u kořenového systému rostlin a dřevin dostatečně dlouhou dobu. Důvodem preference syntetických hydrogelů oproti hydrogelům z přírodních materiálů je hlavně jejich stálější chemické složení. V tomto případě se zdá jako velice efektivní, jednoduchá a nejvýhodnější aplikace hydrogelu v podobě tablety. Jako nosič hydrogelu v tabletách se nejčastěji používají piliny nebo hobliny. Hydrogel je schopen vázat vodu a postupně ji předávat rostlině, dřevitá část v tabletě dokáže zabránit roztažnosti hydrogelu během jeho nasákavosti. [24, 25]

- **Medicína**

V inženýrství nervových tkání jsou hydrogely příznivým trojrozměrným prostředím, které umožňuje zvyšovat růst, migraci a proliferaci nervových buněk, čímž dokonce překonávají i tradiční biomateriály. Pro oblast neurální regenerace jsou velmi cennými vlastnostmi hydrogelu výjimečná hydrofilita, flexibilita, biokompabilita a biologická rozložitelnost. Pro výrobu hydrogelů v tomto odvětví se mohou používat materiály jako je např. kolagen, želatina, kyselina hyaluronová nebo kyselina polyakrylová.

Dalším způsobem využití jsou injekční hydrogely, které lze vstříkovat v kapalném stavu. Tyto typy hydrogelů mohou být jak z přírodních, tak i syntetických materiálů. Injekční hydrogely se využívají k implantaci biologicky relevantních materiálů, které mají určitý stupeň tekutosti, pomocí injekcí. Tyto injekce podporují regeneraci tkání a poskytují mechanickou podporu. [26]

Hydrogely jsou využívány také v oblasti dodávání rostlinných léků. Vysoká kapacita absorpce vody umožňuje plnění rostlinných léčiv do hydrogelů, které jsou v zásadě vodné povahy. V mnohých studiích se také vyskytují informace, že některé hydrogely umožňují prodloužené uvolňování léčiva. Využití najdou i hydrogelové náplasti s obsahem bylinných extraktů, které mohou být použity pro léčbu atopické dermatitidy. [20]

V tělesných tekutinách se mohou nacházet různé biomarkery, které poskytují základní informace o zdraví a fyziologickém stavu lidského těla. Jedním z příkladů může být pot. V oblasti medicíny se do popředí dostává neinvazivní odběr vzorků a snímání analytů právě z potu, který obsahuje různé rozpuštěné látky, které je jindy obvykle nutné invazivně extrahovat z krve. Této tématice se věnuje Saha T. a kol. [27] ve své práci navrhuje náplast pro akumulaci potu, která využívá k propojení pokožky a povrchu náplasti právě hydrogel. Hydrogel odvádí pot spolu s biomarkery z povrchu kůže. Extrahovaný pot a biomarkery putují skrz jimi navrhovanou náplast až do odpařovací podložky, kde dochází k odparu potu a záchytu biomarkerů. [27]

- **Čištění odpadních vod a vod přírodních**

V současné moderní době existuje mnoho způsobů, jakým lze upravit surovou vodu pro pitné účely. Mezi používané metody patří např. získávání atmosférické vody, odsolování mořské vody. K získávání čisté vody použitím odsolováním mořské vody se v posledních letech často využívá fototermální destilace nebo pokročilá metoda osmózy. Nejvíce využívaným fototermickým destilačním materiálem je fototermický film. S touto fólií se pojí mnohé problémy, a tudíž se přistoupilo k zavedení hydrogelového materiálu do systému destilace. Tyto hydrogelové materiály se vyznačují vysokou účinnou kapacitou odsolování mořské vody.

Při čištění odpadní vody se u hydrogelů využívá jejich specifický povrch, vysoká porézní struktura a povrchová aktivita (funkční skupiny) při odstraňování iontů těžkých kovů nebo barviv. Vysoká absorpce vody je důležitá pro schopnost hydrogelu adsorbovat barviva a ionty těžkých kovů. Hydrogely jsou tedy ideálními adsorbenty. Pro zvýšení účinku adsorpce jsou při výrobě hydrogelů přidávány různé polymery (alginát, polyvinylalkohol, deriváty celulózy atd.)

Dalším způsobem čištění odpadní vody může být používání membránových filtračních systémů. Tyto systémy slouží k oddělování a odstraňování různých nežádoucích částic, jako mohou být např. rozpuštěné pevné látky, zákal nebo sediment. Membránový filtrační systém na bázi alginátového hydrogelu v poslední době ukázal, že má vysokou účinnost proti mnoha různým druhům znečištění. Alginátová hydrogelová membrána může být používána i spolu v kombinaci s různými organickými materiály, jako je např. chitosan. Problémem při aplikaci těchto systémů mohou být horší mechanické vlastnosti, a to hlavně při jejich instalaci při úpravě vody. Je tedy snaha tyto mechanické vlastnosti vylepšit. [28]

1.6 Organokovová barviva

Kovová komplexní barviva jsou pro svou stálost při praní a na světle převládající skupinou barviv využívaných pro barvení vlny, nylonu nebo hedvábí. Zavedením kovu do molekuly kyselého barviva se zvyšuje stálost na světle, jelikož je tím poskytnuta ochrana proti UV záření. Mezi nejběžnější azobarviva s kovovým komplexem můžeme zařadit komplexy chromu (Cr^{III}), kobaltu ($\text{Co}^{\text{II,III}}$) a mědi (Cu^{II}). Jelikož jsou tyto kovy považovány za prioritní znečišťující látky, představují tak velký problém pro životní prostředí. [29] Na trhu je více než 100 000 komerčně dostupných barviv a mnohé z těchto barviv mohou být toxické s karcinogenními účinky. Organokovová barviva jsou díky jejich aromatické

strukturu a syntetickému původu obtížněji odstranitelné z odpadních vod. V minulých letech docházelo k vývoji a používání ekologicky šetrných barviv. Tato inovace vedla k úvahám o jiných méně toxických kovech např. železa. Tyto alternativy méně toxických azobarviv ovšem nejsou příliš využívány, jelikož azobarviva s komplexem železa mají nižší stálost než např. komplex s chromem nebo kobaltem. [30]

Likvidace znečištěných odpadních vod z textilního průmyslu se v dnešní době běžně provádí kombinací fyzikálně-chemických (oxidace, koagulace, srážení, flokulace) a biologických procesů. Díky v posledních letech zvyšujícím se nárokům na životní prostředí dochází k vývoji nových technologií na čištění těchto odpadních vod. Hojně využívanou metodou je např. ultrafiltrace. Některé čistírny odpadních vod tuto technologii využívají k odsolování odpadních vod poté, co jsou tyto odpadní vody zpracovány v bloku biologického čištění a tím dochází k eliminaci většiny organické zátěže. [29]

Mezi další účinnou metodu odstraňování barviv z odpadních vod se řadí adsorpce. Nejpoužívanějším adsorbentem je aktivní uhlí, to je ale příliš drahé a v důsledku toho tak dochází k jeho náhradě za levnější alternativy. K těmto alternativám se řadí např. popílek, struska, rašelina, jíl, chitosan, piliny a hydrogely. Mnohé studie dokazují, že právě hydrogely jsou z vyjmenovaných alternativ tou nejslibnější pro odstraňování různých typů barviv i jiných nežádoucích látek z odpadních vod. [31]

1.6.1 Odstranění barviv pomocí hydrogelů

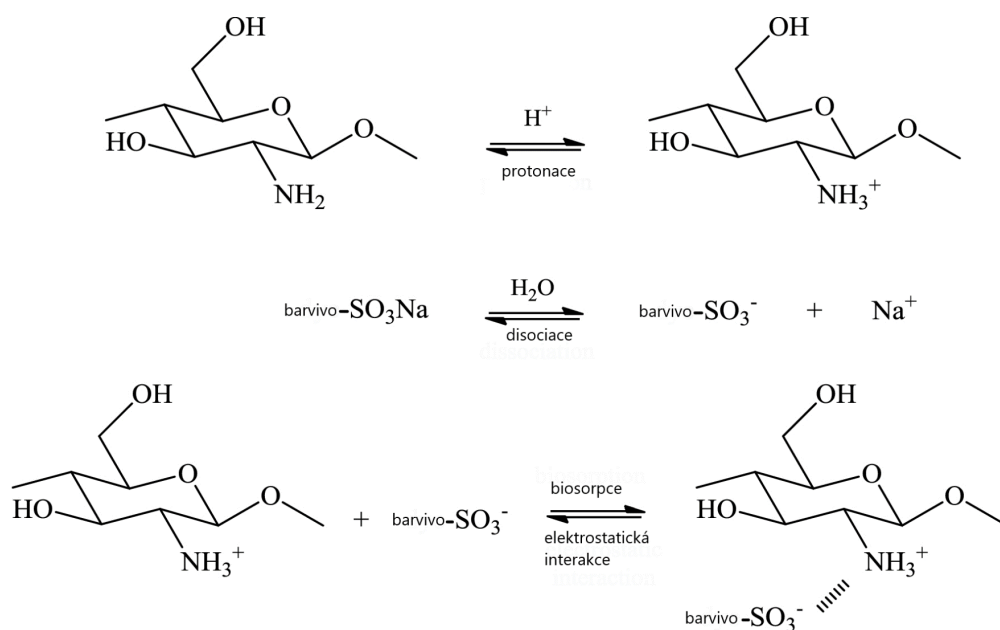
V současné době vzrůstá zájem také o biosorbenty, zejména o zesíťované hydrogely na bázi chitosanu. Chitosanové hydrogely jsou pro svou účinnost při odstraňování velkého spektra znečišťujících látek, ale také díky jejich snadné syntéze, hojně studovanými materiály. Existuje několik typů systémů pro získání experimentálních dat a pro průmyslové aplikace, patří mezi ně např. vsádkové metody, procesy s pevným ložem nebo filtry s pohyblivými nebo fluidními loži. Nejpoužívanějším systémem je vsádková metoda. Tento způsob zahrnuje smíchání známého objemu vody se známou koncentrací barviva, s daným množstvím biosorbentu za předem stanovených podmínek (rychlost a doba míchání, koncentrace, pH, teplota). Směs je míchána po jasně danou dobu a následně dojde k oddělení biosorbentu (centrifugace, sedimentace, filtrace). Dalším krokem je stanovení koncentrace v supernatantu a ve výchozím roztoku a poté je vypočítána účinnost materiálu, respektive výkonnost z hlediska odstranění znečištění. Vsádková metoda je hojně využívána, protože je to levná, jednoduchá a snadno nastavitelná metoda odstranění znečištění.

Cuiying Lin a kol. [32] ve své práci popisují návrh materiálu, který byl připraven jednoduchým tepelným zesíťováním chitosanu v přítomnosti kyseliny polyakrylové. 1 g vyrobeného materiálu byl schopen odstranit 990 mg barviva methylenové modři, což bylo dle výsledků studie více než u běžných materiálů. Vyrobený materiál byl stabilní a šlo jej 10krát recyklovat s mírným až zanedbatelným snížením účinnosti. [32]

V nedávné době bylo prokázáno, že velice dobře fungují i bio-enkapsulace mikrobiálních buněk do hydrogelových kuliček. Tiwari Himanshu a kol. [33] popisují použití hydrogelových kuliček GO-CA (grafen-oxid-kalcium-alginát) s mikroorganismem, který má potenciál na rozklad barviva, *Klebsiella grimontii* pro degradaci Acid Blue 113. Tato barva je využívána převážně pro barvení vlny, nylonu a hedvábných tkanin. Výsledky ukazují, že použití takovýchto hydrogelových kuliček s vhodným mikroorganismem, by mohlo být účinnou technikou pro odstranění barviva Acid Blue 113 a jím podobných z odpadních vod. [33]

• Biosorpční mechanismus

Hlavním úkolem je vybrat nejslibnější typ adsorbentu, zejména z hlediska vysoké kapacity. Dalším důležitým úkolem je identifikace mechanismu adsorpce. Crini G. a Badot P. [34] svou prací prokázali mechanismy, kde vazba barviva probíhá na aminových skupinách (obrázek 7) a je také možný příspěvek hydroxylových skupin při tomto procesu. [34] Obecně odstranění barviva chitosanem zahrnuje dva mechanismy – komplexaci a iontovou výměnu. [35]



Obrázek 7 Mechanismus adsorpce aniontového barviva zesítěným chitosanovým hydrogelem v kyselém prostředí [35]

II PRAKTICKÁ ČÁST

2 CÍL PRÁCE

V poslední době se dostávají hydrogely do širšího povědomí díky jejich vynikajícím vlastnostem absorbovat velké množství vody a s tím i škodlivých látek. Hydrogely se ukazují jako velmi efektivní a levnou variantou v oblasti čištění odpadních vod na rozdíl např. od aktivního uhlí. Důležitým aspektem u přípravy hydrogelů je jejich účinnost při odstraňování nežádoucích látek z vod, ale také jejich osud v prostředí během jejich likvidace. Cílem této práce je příprava hydrogelů z odpadních surovin v kombinaci se syntetickými látkami, a tak získání příznivých vlastností z obou sfér. Následně charakterizace připravených hydrogelů a studium adsorpce kovokomplexních barviv, které se vyskytují v odpadních vodách z textilního průmyslu.

3 PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE HYDROGELŮ

3.1 Použitý materiál, chemikálie a příprava roztoků

- Kolagen-keratinový hydrolyzát získaný hydrolýzou z králíčích chlupů byl laskavě poskytnut od prof. Ing. Karla Kolomazníka, DrSc.; (FAI – Ústav automatizace a řídicí techniky)
- Persíran amonný, čistota 98%, (Sigma-Aldrich, Německo)
- Kyselina akrylová, čistota 99%, (Sigma-Aldrich, Německo)
- N,N'-Methylenbis(akrylamid), čistota 99%, (Sigma-Aldrich, Německo)
- Ostalanová modř SG (Synthesia, Česká republika)
- Rylanová modř SG (Synthesia, Česká republika)
- Ostalanová žlutá SG (Synthesia, Česká republika)
- Chlorid sodný p.a. (Penta s.r.o., Česká republika)
- Hydroxid sodný p.a. (Lach-Ner, s.r.o., Česká republika)
- Kyselina chlorovodíková 35%+ p.a. (Penta s.r.o., Česká republika)
- Složení minerálního média (1 l) – biodegradace říční sediment:
 - 1 ml roztoku $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (22,5 g/l)
 - 1 ml roztoku CaCl_2 (27,5 g/l)
 - 1 ml roztoku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25 g/l)
 - 5 ml roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10,0 g/l)
 - 10 ml fosfátového pufru (8,2 g/l KH_2PO_4 , 21,75 g/l $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 44,7 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
 - 1 ml roztoku stopových prvků (0,75 g/l H_3BO_3 , 0,05 g/l $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,18 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g/l $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,05 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
 - doplněno destilovanou vodou do 1000 ml

- Složení minerálního média (1 l) – biodegradace půda:
 - 1 ml roztoku $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (22,5 g/l)
 - 1 ml roztoku CaCl_2 (27,5 g/l)
 - 1 ml roztoku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25 g/l)
 - 5 ml roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10,0 g/l)
 - 20 ml fosfátového pufru (8,2 g/l KH_2PO_4 , 21,75 g/l $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 44,7 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
 - 1 ml roztoku stopových prvků (0,75 g/l H_3BO_3 , 0,05 g/l $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,18 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g/l $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,05 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
 - doplněno destilovanou vodou do 1000 ml

3.2 Použité pomůcky a zařízení

- Váhy, (Scaltec Instruments, Německo)
- Analytické váhy, (Santorius, Německo)
- Míchadlo magnetické s ohřevem MSH-20D, (Witeg, Německo)
- Míchadlo magnetické s ohřevem MR Hei-Tec, (Heidolph, Německo)
- Sušárna laboratorní UM200, (Memmert, Německo)
- Rentgenový spektrometr ElvaX, (Elvatech, Ukrajina)
- Spektrofotometr, model Helios Epsilon, (Thermo Spectronic, USA)
- Spektrometr hmotnostní HPR-40 DSA, (Hiden Analytical, Spojené království)
- Total organic analyzer TOC-LCSH/TOC-SSM, (Shimadzu Corp, Japonsko)
- Mikroskop biologický BX53F (Olympus, Japonsko)
- Napájecí zdroj záření pro fluorescenční světelný zdroj U-LH100HG (Olympus, Japonsko)
- Spektrometr Nicolet iS10 FTIR – ATR Smart iTR, (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)

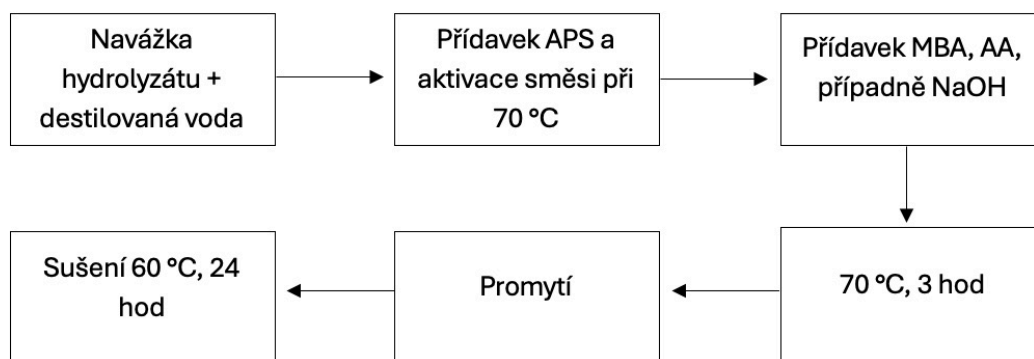
- pH/ION metr 735, (inoLab series WTW, Česká republika)
- pH elektroda SenTix, (inoLab series WTW, Česká republika)
- Automatické pipety Discovery Comfort, (Hight Tec Lab, Polsko)
- Automatické pipety Research plus, (Eppendorf, Německo)
- Magnetická míchačka Telesystem, (H+P Labortechnik AG, Německo)
- Běžné laboratorní pomůcky a sklo

3.3 Příprava hydrogelů

V této kapitole je popsán postup přípravy hydrogelů, které jsou složeny z kolagen – keratinového hydrolyzátu (**KKH**) rozpuštěného v destilované vodě. Dalšími složkami jsou persíran amonný (**APS**), kyselina akrylová (**AA**) a N,N'-Methylenbis(akrylamid) (**MBA**).

Příprava hydrogelů probíhala dle práce Hui Cao a kol. [36], ve které připravovali porézní keratin-PAA hydrogel. Tento postup byl upraven pro práci s kolagen-keratinovým hydrolyzátem [36].

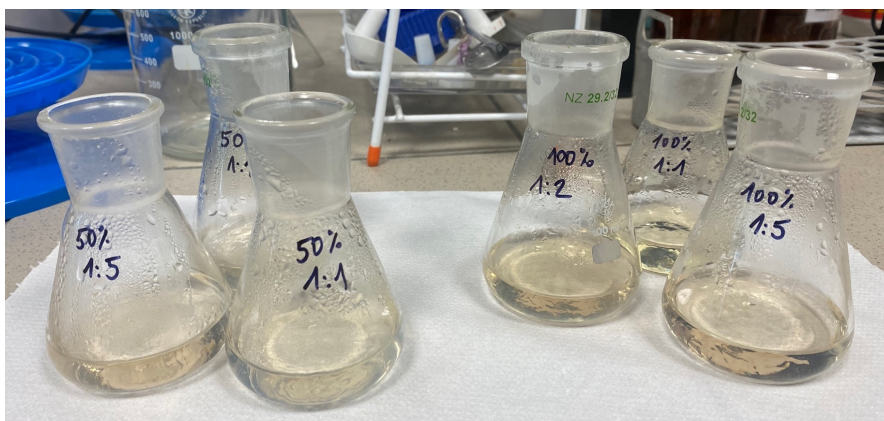
Do erlenmayerovy baňky o objemu 100 ml bylo odměřeno 30 ml destilované vody, do které bylo následně kvantitativně převedeno 60 mg kolagen-keratinového hydrolyzátu. Po úplném rozpuštění KKH bylo upraveno pH pomocí 0,1 M NaOH na neutrální hodnotu pH. Ke směsi bylo přidáno určité množství persíranu amonného, který působí jako iniciátor radikálů. Vodný roztok KKH a persíranu amonného byl zahříván po dobu 5 minut při 70 °C, aby došlo k aktivaci APS. Po tomto kroku bylo přidáno určité množství kyseliny akrylové a N,N'-Methylenbis(akrylamidu). Obě tyto sloučeniny sloužily jako síťovací činidla. Směs byla důkladně promíchána na magnetické míchačce a dle potřeby byl přidán 20 M NaOH pro neutralizaci kyseliny akrylové. Následně byla erlenmayerova baňka se směsí předělána na magnetickou míchačku s ohřevem, kde byla směs ponechána při 70 °C po dobu 3 hodin (obrázek 9, 10). Po uplynutí dané doby byl vytvořený hydrogel důkladně promyt destilovanou vodou a po předělání produktu na Petriho misku byl vložen do sušárny. Sušení hydrogelů probíhalo při 60 °C po dobu 24 hodin (do konstantní hmotnosti). Schéma výroby je vyobrazené na obrázku 8. Vysušené hydrogely byly skladovány při laboratorní teplotě v exikátoru nad silikagelem. Takto vyrobené hydrogely byly připraveny na další testování jejich vlastností. Složení vyrobených hydrogelů je zachyceno v tabulce 1.



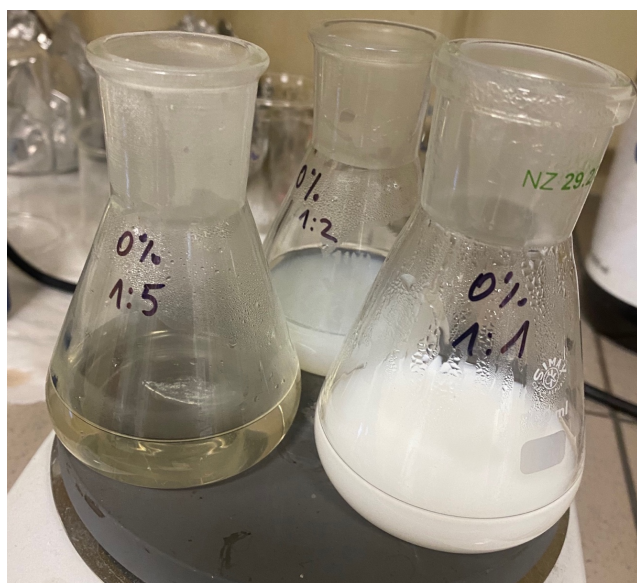
Obrázek 8 Schéma přípravy hydrogelů

Tabulka 1 Přehled připravených vzorků hydrogelů a jejich složení

	Poměr		KKH	AA	APS	MBA	20M NaOH
0 % neutralizace AA	APS:MBA	značení	[mg]	[ml]	[mg]	[mg]	[ml]
	1:2	12KKH0	60	3	270,8	541,6	0
	1:5	15KKH0	60	3	100	541,6	0
	1:1	11KKH0	60	3	541,6	541,6	0
100 % neutralizace AA	1:2	12KKH100	60	3	270,8	541,6	2,2
	1:5	15KKH100	60	3	100	541,6	2,2
	1:1	11KKH100	60	3	541,6	541,6	2,2
50 % neutralizace AA	1:2	12KKH50	60	3	270,8	541,6	1,1
	1:5	15KKH50	60	3	100	541,6	1,1
	1:1	11KKH50	60	3	541,6	541,6	1,1



Obrázek 9 Příprava hydrogelů - 50 % a 100 % neutralizace AA



Obrázek 10 Příprava hydrogelů bez neutralizace AA

3.4 Stanovení rozpustnosti hydrogelů ve vodném prostředí

Pro stanovení rozpustnosti hydrogelů ve vodném prostředí bylo využito stanovení celkového organického uhlíku pomocí přístroje TOC-LCSH/TOC-SSM (Shimadzu Corp., Japonsko). Stanovení probíhalo ve vialkách, do kterých bylo napipetováno přesně definované množství destilované vody (30 ml). Do vialek bylo následně vloženo s přesností na 5 desetinných míst 12 mg rozdrceného hydrogelu. Pro každý hydrogel byl nachystán triplet vialek. Vialky byly poté umístěny na magnetickou míchačku s otáčkami nastavenými na 500 otáček za minutu. Po 24 hodinách byl obsah vialek přefiltrován do zkumavek určených na analýzu DOC přes filtry, které byly předem promyté horkou destilovanou vodou a vysušené v sušárně (filtrační papír KA 1, ø 80 mm, Papírna Perštejn, s.r.o., Česká republika). Zkumavky byly následně vloženy do autosampléru analyzátoru DOC. Obsah rozpuštěného organického uhlíku byl následně přepočten na navážku každého hydrogelu. Výpočet rozpustnosti v procentech je uveden v rovnici 3.

$$m_{DOC} = \frac{DOC \cdot V}{1000} \quad (1)$$

$$C_{teor.} = \frac{(m \cdot 1000) \cdot C_{elementární}}{100} \quad (2)$$

$$Rozpustnost = \frac{m_{DOC}}{C_{teor.}} \cdot 100 \quad (3)$$

kde:

m_{DOC}	- rozpuštěný organický uhlík	[mg]
DOC	- rozpuštěný organický uhlík	[mg/l]
V	- objem vody použitého k testům	[30 ml]
$C_{teor.}$	- teoretický obsah uhlíku v hydrogelech	[mg]
m	- navážka suchého hydrogelu	[g]
$C_{elementární}$	- obsah elementárního uhlíku v hydrogelech	[mg]

3.5 FTIR

K proměření IČ spekter hydrogelů byl použit spektrometr Nicolet iS10 FTIR – ATR Smart iTR, (Thermo Fisher Scientific Inc., USA). K měření byla použita metoda ATR (Attenuated Total Reflectance – odrazová totální spektroskopie) na krystalu diamantu. Rozsah vlnočtu 400 – 4000 cm^{-1} , rozlišení 2 cm^{-1} , počet scanů 64. Analýza byla provedena programem Omnic.

3.6 XRF

K proměření spekter byl použit rentgenový spektrometr ElvaX, (Elvatech, Ukrajina). Zdrojem záření je rhodiová rentgentka. Pro těžké prvky je napětí rentgenky 45kV, proud 10 μ A.

3.7 Biodegradační testy

- **Říční sediment**

Biodegradační test probíhal dle normy ISO 22404:2019 ovšem pomocí modifikovaného postupu, který byl uzpůsoben testu biodegradace v prostředí říčního sedimentu. [37]

Říční sediment byl odebrán z řeky Dřevnice ve Zlíně (8. 11. 2024), ještě na místě odběru byl proset (ocelové síto, velikost ok 1,4 mm), aby došlo k odstranění nežádoucích látek (kamenů, listů nebo rostlin). Sediment byl následně v laboratoři odvodněn přefiltrováním přes jemnou tkaninu. Test probíhal ve skleněných biometrických lahvích, které byly před testem řádně sterilizovány. Láhve (500 ml) obsahovaly 50 mg vysušeného vzorku (hydrogely byly nadrceny na hrubý prášek), 40 g mokrého sedimentu a 17 ml sterilního minerálního média.

Láhve označené jako slepý pokus neobsahovaly žádný vzorek hydrogelu. Láhve s označením standard obsahovaly v souladu s normou ISO 22404:2019 bezpopelové celulózové filtry (filtrační papír KA 4-M, $\varnothing$ 110 mm, Papírna Perštejn, s.r.o., Česká republika). Hydrogelové vzorky a referenční materiály byly položeny mezi vodu a vrstvu sedimentu (mezifázové rozhraní). Pro každý vzorek hydrogelu byl připraven triplet inkubačních lahví. Láhve byly po přidání všech komponentů uzavřeny plynotěsnými uzávěry, které obsahovaly septa ze silikonového kaučuku. Biometrické láhve byly kontinuálně udržovány při mírném třepání (40 otáček/minuta), tak aby nedošlo k narušení vrstvy sedimentu a zároveň, aby byl zajištěn správný přestup kyslíku z plynné fáze do kapalně a přestup CO_2 z kapalně fáze do plynné fáze. Tento postup je snahou o napodobení přírodních podmínek v řece, kdy dochází ke styku pohyblivé hladiny vody v důsledku proudění vody se sedimentem.

- **Půda**

Biodegradační test probíhal dle modifikovaného postupu normy ISO 17556:2019. [38] Půda byla odebraná 9. 2. 2025 ve Zlínském kraji. Horninový typ půdy: sediment zpevněný, hornina: pískovec, jílovec, půdní typ: kambizem (hnědá, lesní půda). [39, 40] Odebraná půda

byla zbavena nežádoucích látek a následně byla prosátá přes několik sít, aby bylo dosaženo co nejjemnější struktury. Půda byl ponechána několik dní vyschnout a před navážením do lahví byla změřena její vlhkost. Dle hodnoty vlhkosti bylo vypočteno množství minerálního média tak, aby vlhkost směsi půda/perlit byla 15,62 %. Do biometrických lahví bylo odváženo 15 g prosáté půdy, 5 g perlitu a odměřeno 10 ml minerálního média. Pro každý vzorek byl připraven triplet inkubačních lahví. Takto připravené lahve byly inkubovány při 25 °C po dobu 1 týdne. Po týdnu inkubace byly do lahví přidány standardy a samotné vzorky. Jako standard zde byla použita celulóza (celulózový mikrokrytalický prášek, 20 µm, Sigma-Aldrich, Irsko). Navážka suchých hydrogelů zde byla 10 mg (hydrogely byly nadrceny na hrubý prášek).

Během biodegradčních testů probíhá měření produkce oxidu uhličitého (CO₂), který vzniká při aerobní biodegradaci. Množství oxidu uhličitého bylo stanovováno pomocí hmotnostního spektrometru s membránovým vstupem HPR-40 DSA.

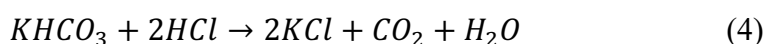
3.7.1 Metodika měření – stanovení produkce

Hmotnostní spektrometr je nutné zapnout alespoň třicet minut před zahájením měření, dojde tak k ustálení všech parametrů měření. Dále je také za potřeby nastavit plyny, které jsou během měření sledovány, tedy CO₂ a dále argon (Ar), který byl použit jako plynný standard. Před začátkem každého měření byl vyměněn mikrofiltr o porozitě 0,45 µm, který se nachází před kapilárou. Kapilární jehlou bylo následně propíchnuto septum, díky kterému dochází k průchodu analyzovaných plynů z lahve do hmotnostního spektrometru. Jehla byla po každém nápichu septa pročištěna.

Měření probíhalo jednou týdně. Láhve byly po měření dle potřeby provzdušňovány po dobu 5 minut zvlhčeným vzduchem. Vzduch byl pomocí čerpadel vháněn přes promývací láhve, které obsahovaly destilovanou vodu do inkubačních lahví. Provzdušňováním se zajistil dostatečný přístup kyslíku a tím byla zajištěna stabilita aerobního prostředí.

3.7.2 Příprava kalibrační řady

K přípravě kalibrační řady je využíváno reakce, ke které dochází mezi hydrogenuhličitanem draselným (KHCO₃) a kyselinou chlorovodíkovou (HCl):



Na analytických vahách bylo s přesností na čtyři desetinná místa odváženo 1,1 g hydrogenuhličitanu draselného. Navážka byla poté kvantitativně převedena do 100 ml

odměrné baňky s destilovanou vodou. Po rozpuštění KHCO_3 byla baňka doplněna po rysku destilovanou vodou. Do plynotěsných reagenčních lahví bylo napipetováno určité množství roztoku v závislosti na požadované koncentraci oxidu uhličitého pro sestavení kalibrační křivky. Přípravovány byly koncentrace 0; 0,2; 0,45; 1; 1,5; 2; 3; a 8 % CO_2 . Následně byly do lahví vloženy zkumavky s 10 ml 1 M HCl , tak aby zůstaly nepřevrácené. Láhve byly řádně uzavřeny a poté byly zkumavky převráceny tak, aby se oba roztoky smíchaly.

Po proměření byla sestavena kalibrační křivka jako závislost koncentrace CO_2 na poměru odezvy detektoru na CO_2 a Ar . Hodnoty byly proloženy metodou nejmenších čtverců a byla vytvořena rovnice lineární regrese, ze které byl odečten absolutní člen a směrnice přímky.

3.7.3 Vyhodnocení naměřených dat

- Signál vzorku

$$S_{vz} = \frac{S_{CO_2}}{S_{Ar}} \quad (5)$$

kde:

S_{vz}	- poměr odezvy detektoru pro CO_2 a Ar	[-]
S_{CO_2}	- odezva detektoru pro CO_2	[-]
S_{Ar}	- odezva detektoru pro Ar	[-]

- Denní produkce uhlíku – vyjádřeno ve formě CO_2

$$m_C = \frac{p \cdot (S_{vz} - q) \cdot V_L}{100 \cdot k \cdot R \cdot T} \cdot M_C \quad (6)$$

kde:

m_C	- množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CO_2	[mg]
p	- atmosférický tlak	[kPa]
S_{vz}	- poměr odezvy detektoru pro CO_2 a Ar	[-]
q	- absolutní člen získaný z rovnice lineární regrese kalibrace	[-]
V_L	- plyný objem inkubační láhve	[ml]
k	- směrnice přímky z rovnice lineární regrese kalibrace	[-]
R	- molární plynová konstanta	$\left[\frac{J}{\text{mol} \cdot K} \right]$
T	- termodynamická teplota v době provzdušňování	[K]
M_C	- atomární hmotnost C	[g/mol]

- Kumulativní produkce uhlíku – vyjádřeno ve formě CO₂

$$m_{(k)C}(2) = m_{(k)C}(1) + m_C(2) \quad (7)$$

kde:

$m_{(k)C}(2)$	- kumulativní produkce C z aktuálního měření	[mg]
$m_{(k)C}(1)$	- kumulativní produkce C z předchozího měření	[mg]
$m_C(2)$	- denní produkce C z aktuálního měření	[mg]

- Substrátová produkce uhlíku – vyjádřeno ve formě CO₂

$$m_{(s)} = m_C - \phi m_C \quad (8)$$

kde:

$m_{(s)}$	- substrátová produkce C ve formě CO ₂	[mg]
m_C	- denní produkce C ve formě CO ₂ – láhev se vzorkem	[mg]
ϕm_C	- průměrná denní produkce C ve formě CO ₂	[mg]

- Procentuální mineralizace C z hlediska produkce CO₂

$$D_C = \left(\frac{m_{(s)C}}{m_m \cdot TC \cdot 0,01} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

kde:

D_C	- procentuální mineralizace C z hlediska produkce CO ₂	[%]
$m_{(s)C}$	- substrátová produkce C ve formě CO ₂	[mg]
m_m	- hmotnost vzorku	[mg]
TC	- obsah celkového C ve vzorku	[%]

3.8 Fluorescenční mikroskopie

K detekci mikrobiálního oživení hydrogelu byl použit kit LIVE/DEAD® BacLight Bacterial Viability Kit od firmy Molecular Probes. Tento kit obsahuje dvě fluorescenční barviva. Barvivo SYTO® 9 slouží ke vstupu do bakteriální buňky neporušenými, ale i porušenými membránami a barvivo propidium jodid prostupuje do buňky pouze poškozenými membránami. Z každého barviva bylo napipetováno 1,5 µl a smícháno s 1 ml destilované vody. Vzorek hydrogelu byl skalpelem nařezán a přenesen na podložní sklíčko. Na vzorek hydrogelu byla přidána kapka směsi barviva s destilovanou vodou. Po 10 sekundách byla

kapalina odpipetována a vzorek byl promyt destilovanou vodou. Následně byl vzorek přiklopen krycím sklíčkem. Takto připravený vzorek byl přenesen na mikroskop. Pod vhodnými filtry lze pozorovat mikroorganismy, které díky barvivu fluoreskují. Živé mikroorganismy fluoreskují zeleně a mrtvé mikroorganismy, které mají narušené membrány fluoreskují červeně.

K vyhodnocení dat byl použit software Olympus cellSens Standard (verze 1.18; Build 16686).

3.9 Test klíčivosti

K testu klíčivosti byly vysušené hydrogely naváženy a namočeny na 24 hodin do destilované vody. Jako slepý pokus byl použit perlit, který byl také namočen na 24 hodin. Perlit a nasáklé hydrogely byly po uplynutí 24 hodin zbaveny přebytečné vody a byly vloženy do plastových mističek. Pro každý vzorek byl připraven triplet plastových nádob. Do každé nádoby bylo odpočítáno 30 semínek řechy zahradní (*Lepidium sativum*). Takto připravené mističky byly vloženy do mikrotenového sáčku s dírkami, aby byly napodobeny podmínky ve skleníku. Vzorky byly vyfoceny 0. den a poté každý další den, aby byla zaznamenána klíčivost semínek.

3.10 Nasákavost

Předem vysušené a na analytických vahách zvážené vzorky hydrogelu (100 mg) byly vloženy do kádinky obsahující destilovanou vodu (50 ml). K tomuto testu byly využity celé kousky hydrogelu. Ve stanovených časových intervalech byly hydrogely přeceděny přes nerezový košíček s velikostí pórů 0,1 mm a poté byla zaznamenána jejich hmotnost s přesností na 5 desetinných míst. Po zvážení byly vráceny do kádinky. Tento proces vážení probíhal každou hodinu a poslední vážení bylo po 24 hodinách. Vzorek hydrogelu byl následně přenesen na laboratorní sklíčko a ponechán na vzduchu při laboratorní teplotě vyschnout do konstantní hmotnosti. Vysušený hydrogel byl připraven pro další cyklus zkoušky nasákavosti. Data z měření byla následně vyhodnocena a přepočítána na procentuální hodnotu nasákavosti hydrogelu (rovnice 10). Testována byla také stabilita a odolnost hydrogelů vůči počtu cyklů nasákavosti, aniž by došlo k výraznému poklesu hodnot procentuální nasákavosti či fragmentaci hydrogelů, která by výrazně ovlivňovala vážení.

Součástí zkoušky nasákavosti bylo také zjistit, jak se dané hydrogely chovají v různém prostředí. Nasákavost byla také zkoušena v roztocích o různém pH (1, 3, 5, 9, 11, 13) a různé koncentraci NaCl (0,1; 0,2; 0,3; 0,8 mol/dm³).

$$\text{Nasákavost (\%)} = \frac{m_i}{m_0} \cdot 100 \quad (10)$$

kde:

m_i - hmotnost nasáklého hydrogelu v daném čase [g]

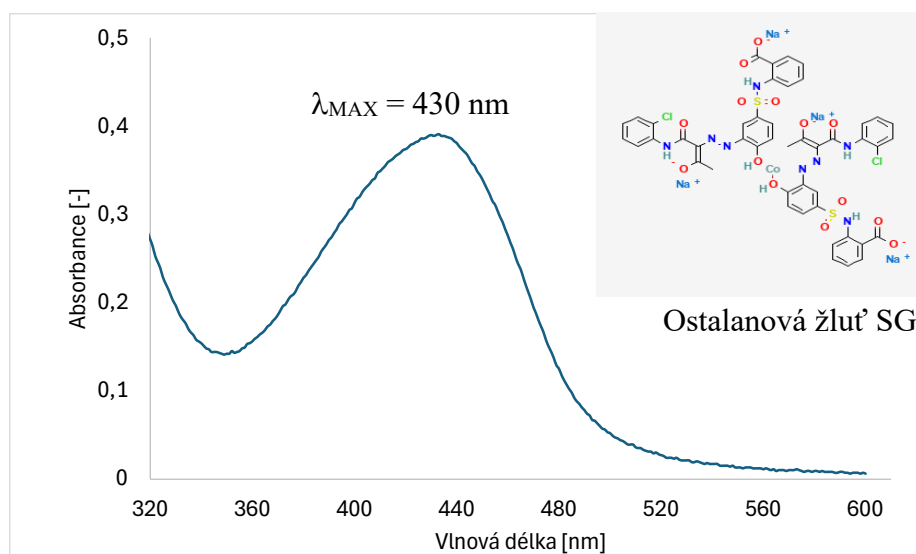
m_0 - hmotnost hydrogelu v čase 0 [g]

Testy probíhaly při laboratorní teplotě 25 °C.

3.11 Adsorpce

Pro studium sorpčních vlastností hydrogelů byly použity komplex-kovové textilní barvy, které byly získány od firmy Synthesia, a. s.

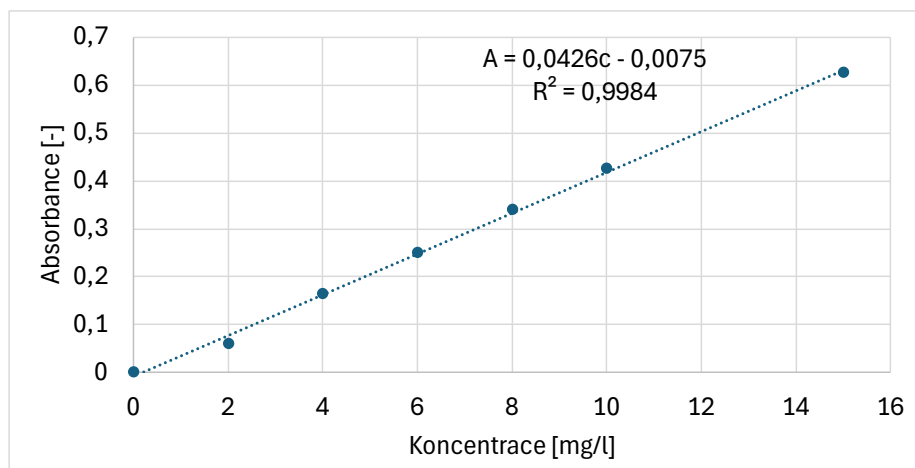
Pro testovanou textilní barvu – Ostalanová žluť SG, bylo naměřeno její spektrum na UV/VIS spektrofotometru. Spektrum bylo proměřeno v rozsahu od 320–600 nm pro koncentraci barviva 25 mg/l. Z naměřeného spektra (obrázek 11) byla následně odečtena maximální vlnová délka, která byla použita pro měření adsorpce ostalanové žluti hydrogely.



Obrázek 11 Spektrum ostalanové žluti SG [41]

Pro spektrofotometrické stanovení snížení koncentrace barvy byly použity vialky (obrázek 13). Jelikož se nejedná o certifikovaný materiál na spektrofotometrické stanovení,

byla sestavena kalibrační křivka barviva pro každou vialku. Kalibrace byla proměřena v rozsahu koncentrace barviva od 0 – 15 mg/l. Ukázka kalibrační křivky za použití vialky č. 1. je znázorněna na obrázku 12. V tabulce 2 jsou uvedené regresní koeficienty a hodnota spolehlivosti pro použité vialky. Kalibrace a další spektrofotometrické stanovení byly měřeny na spektrofotometru, model Helios Epsilon, (Thermo Spectronic, USA).



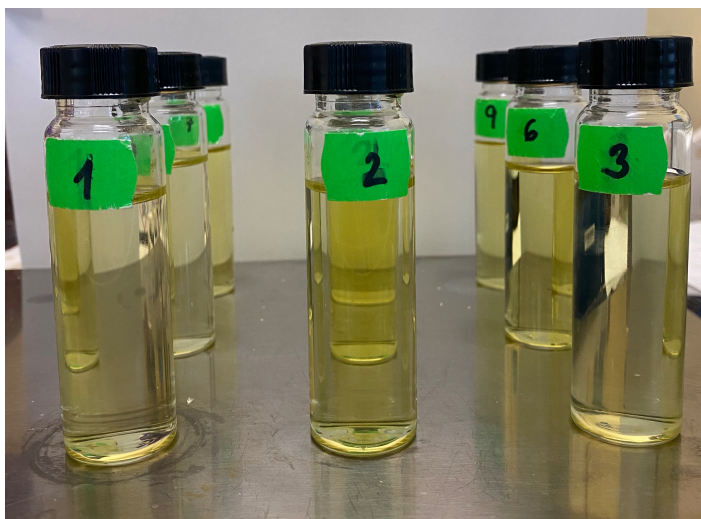
Obrázek 12 Kalibrační křivka za použití vialky č. 1

Tabulka 2 Regresní koeficienty a interval spolehlivosti pro používané vialky

Vialka č.	Regresní koeficient k	Regresní koeficient q	R ²
1	0,0426	0,0075	0,9984
2	0,0419	0,0061	0,9983
3	0,0418	0,0054	0,9982
4	0,0419	0,0061	0,9986
5	0,0418	0,0064	0,9983
6	0,0417	0,0026	0,9987
7	0,0410	0,0038	0,9983
8	0,0410	0,0042	0,9981
9	0,0409	0,0048	0,9981

3.11.1 Sledování kinetiky adsorpce

Nejprve byly namíchány roztoky barev o koncentraci 10 mg/l. Vysušené hydrogely byly rozdrceny na menší částice a bylo odváženo 50 mg. Do vialek znázorněných na obrázku 13 bylo odměřeno 30 ml roztoku barviva a následně bylo do vialek vloženo odvážené množství hydrogelu. Tento okamžik byl zaznamenán jako čas 0 a ve zvolených časových intervalech byly vialky vloženy do spektrofotometru a byla změřena absorbance roztoku. Poslední měření proběhlo po 24 hodinách. Obsah ve vialkách byl po celou dobu pokusu míchán při 220 otáčkách za minutu. Naměřené hodnoty absorbance byly následně přepočteny pomocí směrnice přímky na hodnoty koncentrace barviva. Z těchto hodnot byla sestavena závislost změny koncentrace barviva na čase a stanoven procentuální úbytek koncentrace barviva. Po skončení experimentu byly obsahy vialek přefiltrovány a hydrogely byly vysušeny při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti.



Obrázek 13 Vialky s roztokem Ostalanové žluti SG

3.11.2 Stanovení adsorpčních izoterem

Z pracovního roztoku ostalanové žluti byly do 100 ml odměrných baněk připraveny roztoky ostalanové žluti o koncentracích 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10; mg/l. Do připravených vialek bylo odváženo 50 mg nadrceného hydrogelu a přidáno 30 ml roztoku o dané koncentraci ostalanové žluti. Směs byla míchána při 220 otáčkách za minutu po dobu nutnou pro ustanovení rovnováhy (24 hodin). Po uplynutí potřebné doby byly vialky sundány z míchačky, aby mohl obsah sedimentovat. Následně byla provedena analýza roztoků barviva na spektrofotometru (Thermo Spectronic, USA) při 430 nm a byla zaznamenána

hodnota absorbance daných roztoků. Pro detailnější popis byla sestavena Freundlichova a Langmuriova izoterma.

3.11.3 Vyhodnocení naměřených dat

V souvislosti s naměřenými rovnovážnými koncentracemi roztoku ostalanové žluti bylo po adsorpci vypočítáno naadsorbované množství daného barviva na daný vzorek hydrogelu dle vztahu (11):

$$q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \quad (11)$$

kde:

q	- naadsorbované množství barviva	[mg/g]
c ₀	- počáteční koncentrace barviva	[mg/l]
c	- rovnovážná koncentrace barviva	[mg/l]
V	- objem roztoku barviva	[l]
m	- hmotnost hydrogelu	[g]

Kinetika adsorpce byla vyhodnocena podle modelů pseudo-prvního řádu a pseudo-druhého řádu, rovnice (12) a (13):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (13)$$

kde:

q _e	- rovnovážné množství naadsorbovaného barviva na 1 g hydrogelu	[mg/g]
q _t	- množství naadsorbovaného barviva na 1 g hydrogelu v čase t	[mg/g]
t	- čas	[min]
k ₁	- rychlostní konstanta	[1/min]
k ₂	- rychlostní konstanta	$\left[\frac{g}{mg \cdot min} \right]$

Model pseudo-prvního řádu naznačuje, že probíhá adsorpce pomocí fyzikálních sil, zatímco model pseudo-druhého řádu popisuje chemisorpci.

K vyhodnocení adsorpčních dat byly použity rovnice Langmuirovy (14) a Freundlichovy (15) adsorpční izotermy:

$$q = q_{max} \cdot \frac{k_L \cdot c}{1 + k_L \cdot c} \quad (14)$$

$$q = k_F \cdot c^{1/n} \quad (15)$$

kde:

q	- množství naadsorbovaného barviva na 1 g hydrogelu	[mg/g]
q _{max}	- maximální adsorpční kapacita	[mg/g]
c	- rovnovážná koncentrace barviva	[mg/l]
k _L	- Langmuirova konstanta	[l/mg]
k _F	- Freundlichova konstanta	[mg/g]

Langmuirova izoterma popisuje jednovrstevnou adsorpci na homogenním povrchu a Freundlichova izoterma popisuje průběh adsorpce ve více vrstvách na heterogenním povrchu. [42]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Proces přípravy kompaktního hydrogelu nebyl jednoduchý a vedl přes četné pokusy, které byly často provázeny omyly a neúspěchy. Tento výzkum zahrnoval experimentování s různými poměry KKH, iniciátoru APS a síťovacími činidly AA a MBA, přičemž bylo nutné pečlivě zvažovat, jak jednotlivé složky ovlivní výsledný produkt. Dále kromě toho byly testovány různé časové intervaly a teploty během přípravy, neboť i sebemenší změna v procesu měla za následek změnu vlastností finálního hydrogelu.

Dalším klíčovým parametrem bylo pH prostředí. Během experimentů byly zkoušeny různé varianty pH, a to jak kyselé, tak i zásadité. Tím se prokázalo, jak důležitou roli hraje i chemické prostředí v rámci přípravy hydrogelů. Aby byla lépe zaznamenána variabilita a výsledky těchto pokusů, byly různé kombinace parametrů a použitých reagensů pečlivě evidovány.

Prvním měněným parametrem byl obsah KKH ve směsi. Byly zkoušeny dvě různé navážky, a to 60 a 120 mg. Dále byl optimalizován i obsah síťovacích činidel – AA (1,5; 3; 4,5 ml) a MBA (270,8; 541,6; 812,4 mg). Zkoušeny byly i různé obsahy iniciátoru APS ve směsi (50, 100 a 150 mg). Dalším optimalizovaným parametrem byla teplota. S ohledem na tepelnou stabilitu KKH byly zkoušeny tři reakční teploty - 30, 60 a 70 °C a také délka „vaření“, která se pohybovala v rozmezí od 3 do 6 hodin. U některých poměrů bohužel nedošlo ani ke gelování směsi. K efektu gelování taktéž nedocházelo při nízkém obsahu APS ve směsi. Při teplotách pod 70 °C nedocházelo k vytvoření gelu.

Na základě těchto experimentů bylo zvoleno základní složení směsi, a to 60 mg KKH, 3 ml AA, 541,6 mg MBA a hmotnostní poměr APS:MBA 1:1, 1:2 a 1:5. (kapitola 3.3, tabulka č. 1.) Reakční teplota směsi byla stanovena na 70 °C, přičemž se jako velmi účinné ukázalo nejprve rozpustit KKH v definovaném množství destilované vody, poté přidat navážku APS a aktivovat tuto směs při 70 °C po dobu 5 minut. Následně byly ke směsi přidány i zbylé reagenty.

Základní charakteristika takto připravených hydrogelů je uvedena v tabulce 3.

Důležitou roli při výrobě hydrogelu hraje koncentrace iniciátoru radikálů, která taktéž ovlivňuje schopnost vázat vodu. Zvýšení koncentrace iniciátoru má za následek tvorby velkého množství volných radikálů na substrátech, a to vede k zahuštění sítě. Nižší koncentrace APS ve vztahu k MBA má tedy za následek snížení kapacity nasákavosti. [43]

Jak naznačují data prezentované v tabulce 3 se snižujícím se obsahem APS dochází k prodloužení doby gelovatění

Dalším faktorem, který může ovlivnit vlastnosti výsledného hydrogelu je koncentrace síťovacího činidla – MBA. Množství MBA ve směsi ovlivňuje kapacitu nasákavosti. Vyšší koncentrace síťovacího činidla má za následek vyšší hustotu síťování. Dochází ke zmenšení mezer mezi řetězci kopolymeru a výsledná vysoce zesíťovaná struktura nemůže expandovat a díky tomu, tak nedokáže zadržovat velké množství vody. U hydrogelů už malé zvýšení stupně zesíťování způsobuje značné snížení kapacity nasákavosti. [43, 44, 45] Z tohoto důvodu byla stanovena fixní koncentrace MBA u všech typů hydrogelů.

Další typy hydrogelů byly koncipovány tak, že složení bylo zachováno, a navíc byla provedena neutralizace kyseliny akrylové pomocí 20M NaOH. Kyselina akrylová byla neutralizována z 50 a ze 100 %. Neutralizace této kyseliny při přípravě hydrogelů ovlivňuje několik důležitých faktorů. Prvním z těchto faktorů je iontová síla. Neutralizací AA pomocí NaOH se část karboxylových (-COOH) skupin kyseliny akrylové přemění na karboxylátové (-COO^-) ionty. Karboxylátové ionty se navzájem svými zápornými náboji odpuzují a vede to k rozpínání polymerní sítě hydrogelu. Tímto se zvyšuje iontová síla, zvyšuje se nasákavost a také elasticita hydrogelu. Naopak nadměrná neutralizace může vést ke snížení absorpční kapacity, a to v důsledku relativně špatné reaktivity -COONa . [43, 44, 45]

Bylo zjištěno, že neutrální nebo částečně neutralizovaná kyselina akrylová má lepší rozpustnost ve vodě, což umožňuje rovnoměrnější polymeraci. Neutralizace také snižuje kyselost roztoku, tudíž zabraňuje degradaci iniciátorů polymerace. Z informací prezentovaných v tabulce 3 lze tedy konstatovat, že vyšší stupeň neutralizace vede k měkčím, více elastickým hydrogelům s větší schopností vázat vodu, což je v souladu s literární studií Pourjavadi A. a kol. [44]

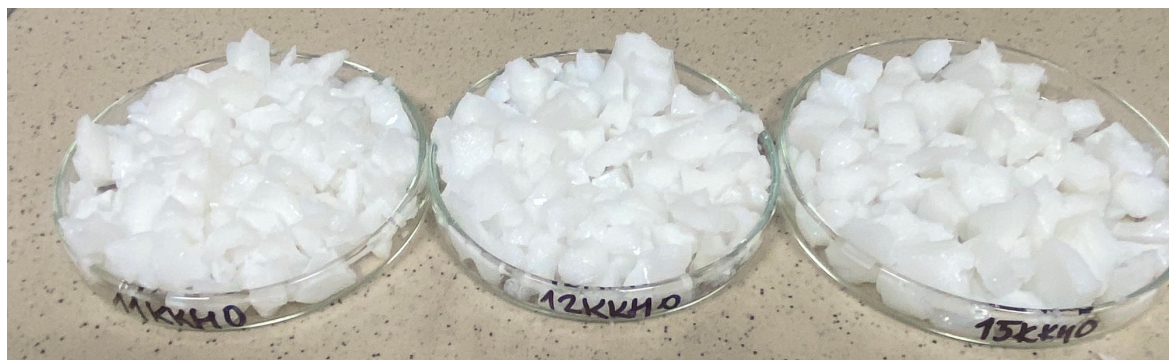
Studována také byla rozpustnost jednotlivých hydrogelů (tabulka 3). Z výsledků je patrné, že hydrogely, u kterých byla 100% neutralizace AA mají nejvyšší hodnoty rozpustnosti. Hydrogely bez neutralizace AA a s 50% neutralizací AA mají téměř srovnatelné hodnoty rozpustnosti.

Tabulka 3 Základní charakteristika připravených hydrogelů

Značení	Barva	Doba vytvoření gelu [min]	Pevnost	Rozpustnost [%]
11KKH0	Bílá	11	Pevné	$4,73 \pm 1,13$
12KKH0	Bílá	18	Pevné	$3,57 \pm 0,90$
15KKH0	Bílá	20	Pevné	$4,50 \pm 0,78$
11KKH50	Krémová/čirá	17	Měkké	$3,62 \pm 0,54$
12KKH50	Krémová/čirá	20	Měkké	$3,48 \pm 0,36$
15KKH50	Krémová/čirá	48	Měkké	$3,97 \pm 0,82$
11KKH100	Krémová/čirá	13	Měkké	$7,36 \pm 0,91$
12KKH100	Krémová/čirá	48	Měkké	$8,84 \pm 0,29$
15KKH100	Krémová/čirá	51	Měkké	$6,60 \pm 0,72$

4.1 Vizuální hodnocení

Hydrogely uvedené na obrázku 14 byly připraveny s poměrem APS:MBA 1:1, 1:2 a 1:5, přičemž nebyla provedena neutralizace kyseliny akrylové. Tyto vzorky hydrogelů se již na první pohled liší od ostatních připravených typů, a to jak barvou, tak strukturou. Mají čistě bílou barvu, na dotek působí pevněji a kompaktněji. Tento druh hydrogelů vykazuje relativně vysokou mechanickou pevnost, díky čemuž si lépe udržuje svůj původní tvar ve srovnání s hydrogely, u kterých byla provedena neutralizace AA.



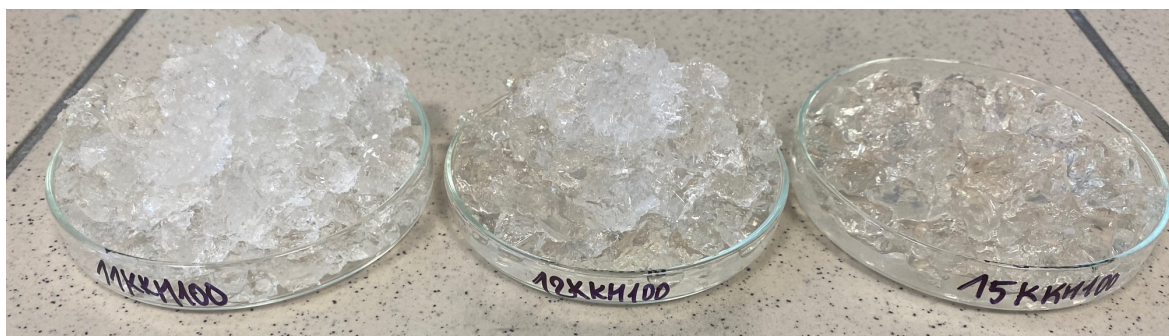
Obrázek 14 Fotografie hydrogelů – 0 % neutralizace AA

Další typy hydrogelů jsou zachyceny na obrázcích 15 a 16. Jedná se o hydrogely, u kterých došlo k 50% a 100% neutralizaci kyseliny akrylové. Tyto varianty vykazují velmi podobné vlastnosti. Během procesu výroby měly tyto hydrogely krémovější barvu a jejich struktura byla výrazně měkkší a rosolovitější než u hydrogelů prezentovaných na obrázku 14. Během promývání destilovanou vodou absorbovaly tyto hydrogely značné množství vody, a to vedlo k výraznému zvětšení jejich objemu po promytí. Navíc, po promytí se tyto vzorky

hydrogelů staly čirými. Na rozdíl od prvního typu byly tyto vzorky měkčí, gelovější (rosolovitější) a manipulace s nimi byla obtížnější.



Obrázek 15 Fotografie hydrogelů – 50 % neutralizace AA



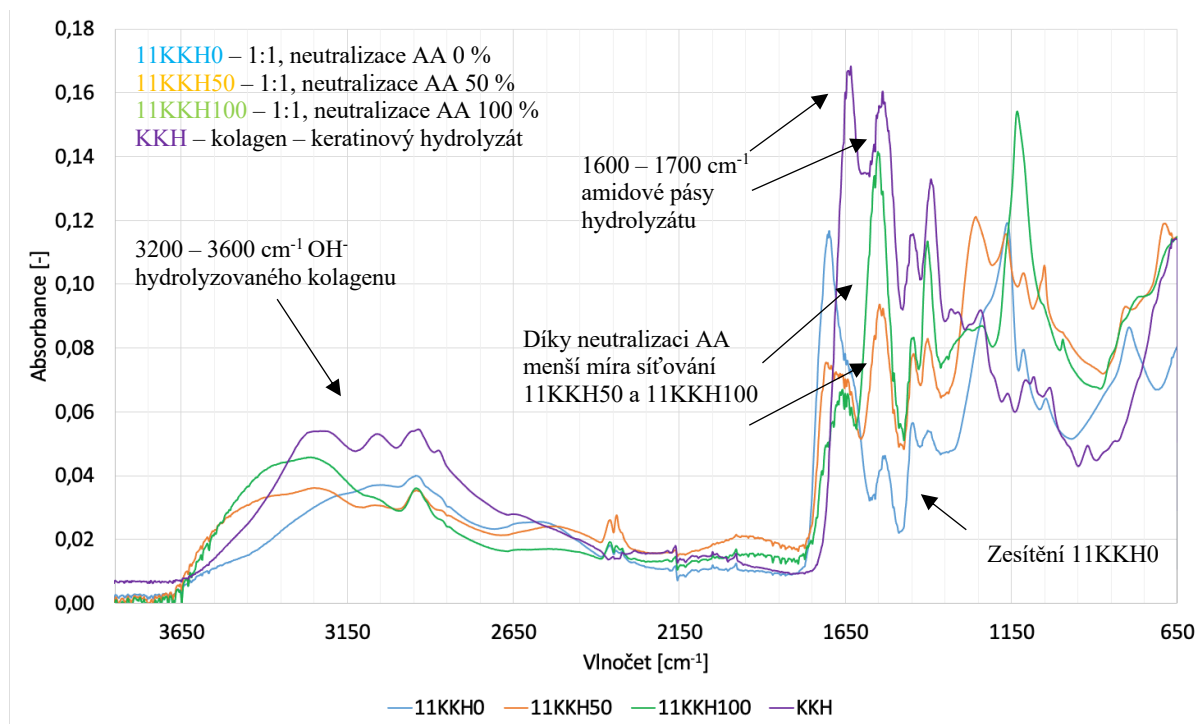
Obrázek 16 Fotografie hydrogelů – 100 % neutralizace AA

4.2 FTIR

Metodou ATR-FTIR byly změřeny FTIR spektra připravených hydrogelů. Z uvedených spekter (obrázek 17) lze identifikovat adsorpční pásy při vlnové délce 3200-3600 cm^{-1} , které lze přiřadit hydroxylovým skupinám obsaženým v KKH. Při hodnotách vlnové délky 1600 – 1700 cm^{-1} lze pozorovat amidové pásy hydrolyzátu. FTIR spektra všech hydrogelů jsou uvedena v příloze.

Z ukázkových FTIR spekter hydrogelů s poměrem APS:MBA 1:1 je také patrné síťování hydrogelů. U vzorku kolagen-keratinového hydrolyzátu jsou viditelné amidové pásy hydrolyzátu (1635 a 1538 cm^{-1}). U hydrogelu 11KKH0 lze pozorovat snížení intenzity těchto adsorpčních pásů a ke vzniku adsorpčního pásu při 1700 cm^{-1} . Na základě práce Hui Cao a kol. [36], lze tedy usuzovat, že došlo k největšímu stupni zesítnění ze všech připravených hydrogelů. U hydrogelů 11KKH50 a 11KKH100 není patrné takové snížení intenzity pásů, tudíž lze vyvodit, že tyto hydrogely mají méně zesítněnou strukturu. Tento fakt potvrzují i později prováděné experimenty (kap. 4.3) U hydrogelů 11KKH50 a 11KKH100 došlo během zkoušky nasákavosti k fragmentaci hydrogelů již při prvním

cyklu. Stejného výsledku dosáhly i hydrogely 12KKH50, 15KKH50, 12KKH100 a 15KKH100. Naopak životnost hydrogelu 11KKH0 byla až 10 cyklů. U hydrogelů 12KKH0 a 15KKH0 došlo k fragmentaci po 5. cyklu, ale ne tak významné, aby fragmentace zabránila v pokračování experimentu. [46, 47]



Obrázek 17 FTIR spektrum KKH (fialová), 11KKH0 (modrá), 11KKH50 (oranžová), 11KKH100 (zelená)

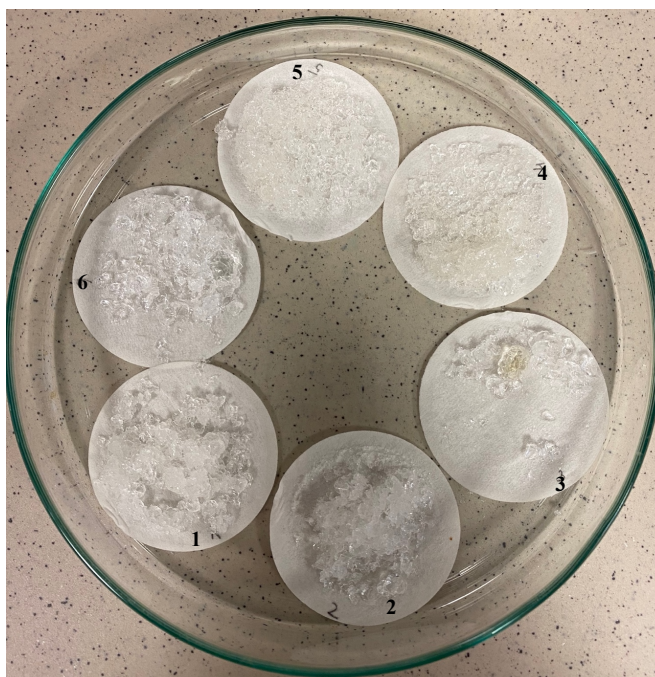
Z výsledků analýzy FTIR je zřejmé, že méně pevné síťování hydrogelů KKH50 a KKH100 může mít za následek jejich fragmentaci v destilované vodě (obrázek 18). Tento jev může být způsoben nižší hustotou kovalentních vazeb mezi polymerními řetězci, což může vést k jejich snadnějšímu rozpadu na menší fragmenty. Naopak hydrogely KKH0, které mají pevnější síťování, vykazují vyšší stabilitu a odolnost vůči fragmentaci.

Hydrogely s pevnějším síťováním mohou být vhodnější pro aplikace, kde je požadována vysoká mechanická stabilita a odolnost vůči rozpadu (biomedicínské implantáty, tkáňové inženýrství). Naopak hydrogely s méně pevným síťováním mohou být využity v aplikacích, kde je žádoucí rychlá degradace a uvolňování látek (injekční hydrogely, zemědělství). [48, 49]

4.3 Stanovení nasákavosti ve vodném prostředí

Na nasákavost hydrogelů mohou mít vliv různé faktory, včetně času, pH, teploty a také různé koncentrace solných roztoků.

Poměr nasákavosti závisí na dostupnosti hydrofilních skupin ($-OH$, $-COOH$, $-CONH$) v zesíťovaném hydrogelu. Hydrofilní skupiny jsou tedy zodpovědné za absorpci z vodné fáze a v důsledku odpuzování mezi hydrofilními skupinami uvnitř hydrogelu dochází ke zvyšování objemu vody. Při dosažení rovnováhy dochází k tomu, že voda plně proniká do volných prostor v síti hydrogelu a poměr nasákavosti je konstantní. [44]

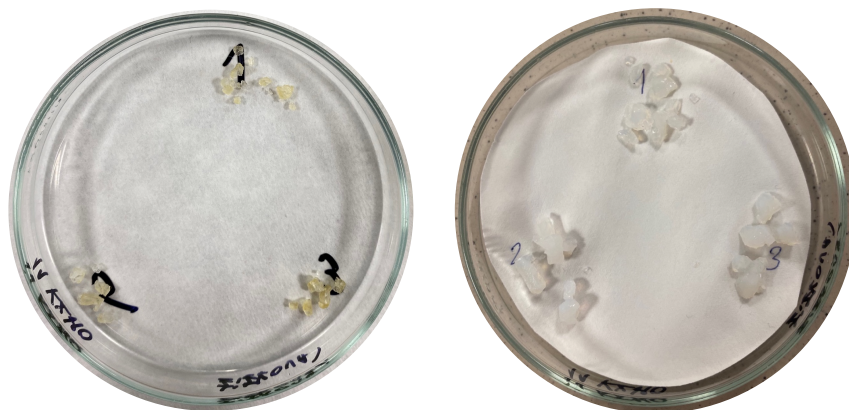


Obrázek 18 Fotografie hydrogelů KKH50 a KKH100 po testu nasákavosti (1 – 11KKH50; 2 - 12KKH50; 3 – 15KKH50; 4 – 11KKH100; 5 – 12KKH100; 6 – 15KKH100)

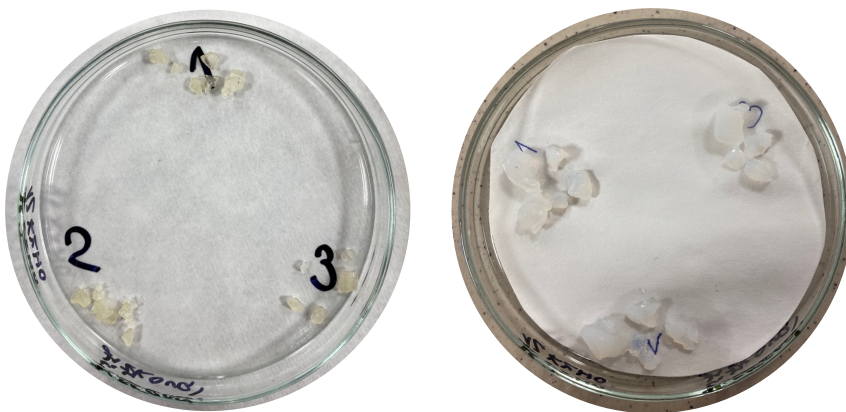
Na obrázku 18 jsou zobrazeny hydrogely KKH50 a KKH100 v nasáklém stavu po 24 hodinách. U těchto druhů hydrogelů došlo již po několika minutách v destilované vodě k fragmentaci na částice o velikosti 5-1 mm, které byly za podmínek experimentů „nezvážitelné“. Tato skutečnost znemožnila další relevantní vážení hydrogelů, což vedlo k odlišným experimentálním podmínkám ve srovnání s hydrogely KKH0. Na základě uvedených vlastností a vizuálního hodnocení (kapitola 4.1) hydrogelů KKH50 a KKH100 lze konstatovat, že rozpad na částice je způsoben jejich složením. Je pravděpodobné, že za tuto skutečnost může méně pevné síťování těchto hydrogelů.

Vzhledem k výše zmíněným důvodům bylo rozhodnuto, že další experimenty budou prováděny pouze s hydrogely 11KKH0, 12KKH0 a 15KKH0, tj. u kterých nebyla provedena neutralizace AA.

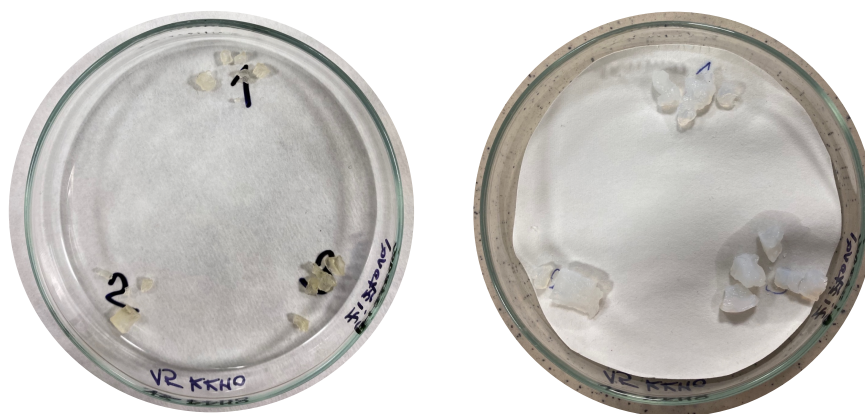
Na obrázcích 19, 20 a 21 jsou zachyceny hydrogely 11KKH0, 12KKH0 a 15KKH0 ve vysušeném stavu (vlevo) a nasycené vodou (vpravo) po 24 hodinách.



Obrázek 19 Fotografie hydrogelu 11KKH0 vysušený (vlevo) a nasycený vodou (vpravo) po 24 h



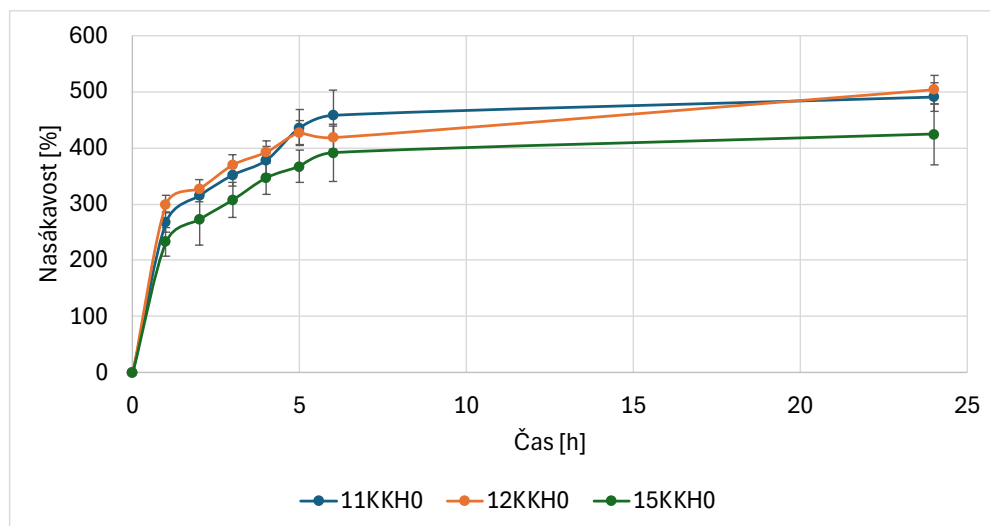
Obrázek 20 Fotografie hydrogelu 12KKH0 vysušený (vlevo) a nasycený vodou (vpravo) po 24 h



Obrázek 21 Fotografie hydrogelu 15KKH0 vysušený (vlevo) a nasycený vodou (vpravo) po 24 h

Test nasákavosti byl také zaměřen na zjištění, kolik cyklů reabsorpce jsou vyrobené hydrogely KKH0 schopny vydržet, tj. jaká je jejich životnost. Po téměř celou dobu zkoušky si hydrogely zachovávaly svůj původní stav, tedy velikost a tvar testovaných vzorků (zkušební tělísko cca 5 mm) při prvním cyklu. Od 8. cyklu začalo docházet k fragmentaci vzorků na částice, přičemž velikost částic se snižovala s rostoucím počtem cyklů. Tento jev bohužel znemožnil pokračování testu po 10. cyklu, protože vážení fragmentů hydrogelů bylo příliš složité a při vážení by docházelo ke vzniku chyb, které by ovlivnily reprodukovatelnost výsledků. Z tohoto důvodu byla zkouška nasákavosti ukončena po 10. cyklu.

Na obrázku 22 je znázorněna závislost procentuální nasákavosti hydrogelu na čase v průběhu 1. cyklu. Graf ukazuje, že k ustanovení rovnováhy nasákavosti dochází mezi 6 a 24 hodinou experimentu. Naměřené hodnoty nasákavosti pro jednotlivé druhy hydrogelů jsou následující: u hydrogelu 11KKH0 činila nasákavost $491,1 \pm 25,9$ %, u hydrogelu 12KKH0 byla $504,03 \pm 18,87$ % a u hydrogelu 15KKH0 dosáhla hodnoty $424,61 \pm 54,48$ %. Z uvedených výsledků vyplývá, že se hodnoty nasákavosti zkoumaných druhů hydrogelů pohybují v podobném rozmezí, přičemž nejnižší nasákavost vykazuje hydrogel 15KKH0.



Obrázek 22 Kinetika nasákavosti hydrogelů na čase ($n = 3$, průměr $\pm$ směrodatná odchylka)

Obrázek 23 dokumentuje změny nasákavosti tří typů hydrogelů (11KKH0, 12KKH0, 15KKH0) v závislosti na čase a jednotlivých cyklech. Z naměřených dat vyplývá, že v prvním cyklu vykazovaly všechny tři typy hydrogelů velmi podobné hodnoty nasákavosti, což naznačuje srovnatelnou schopnost absorbovat vodu v počáteční fázi testu. Od druhého cyklu dochází u hydrogelů již k výraznějšímu rozdílu v nasákavosti. Mezitím co hodnota nasákavosti u hydrogelu 11KKH0 mírně stoupla, dochází u hydrogelů 12KKH0 a 15KKH0 k mírnému poklesu hodnot.

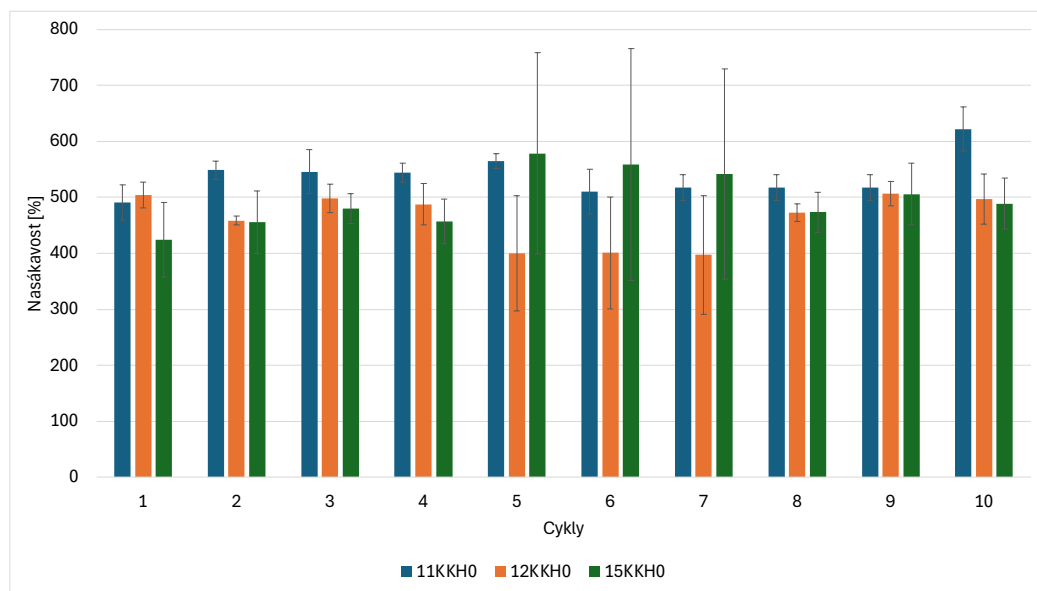
Hydrogel 11KKH0 dosahoval nejstabilnějších hodnot během všech cyklů nasákavosti, což může naznačovat jeho velmi dobré schopnosti udržet vodu i během opakované reabsorpce. Tato stabilita činí z hydrogelu 11KKH0 potenciálního kandidáta pro aplikace, kde je klíčová konzistence a spolehlivost. Nejvyšší hodnotu nasákavosti tento typ hydrogelu vykazoval při posledním cyklu, $662,22 \pm 39,89$ %. Od prvního cyklu se tedy jedná o nárůst nasákavosti z původních $337,6 \pm 22,0$ % cca o 50 %.

Hydrogel 12KKH0 naopak vykazoval téměř totožné hodnoty nasákavosti v rámci statistické odchylky během prvních čtyř cyklů. Nicméně od 5. cyklu došlo k poklesu jeho nasákavosti. Tento pokles může být důsledkem změn struktury hydrogelu během experimentu nebo jeho omezené schopnosti zvládat opakované cykly. Nejnížší hodnota nasákavosti byla naměřena během 7. cyklu, $396,99 \pm 106,46$ %. Během 5., 6. a 7. cyklu jsou zároveň naměřeny nejvyšší chybové úsečky. Tyto chyby měření mohou být způsobeny rozpadem hydrogelu na menší částice, ke kterému právě docházelo od 5. cyklu. Od 8. cyklu opět došlo

ke zvýšení hodnot nasákavosti. Poslední, 10. cyklus byly naměřeny téměř shodné hodnoty jako u 1. cyklu, $496,79 \pm 45,12 \%$

Hodnoty nasákavosti hydrogelu 15KKH0 byly již od 1. cyklu nižší než u dalších dvou vzorků. Hodnoty nasákavosti se pohybovaly v rozmezí $424,61 \pm 66,73 \%$ až $488,70 \pm 45,17 \%$. Během cyklu lze pozorovat opačný efekt než u hydrogelu 12KKH0. U hydrogelu 15KKH0 došlo k výraznému zvýšení hodnot, ovšem opět s vyšší chybovou úsečkou. Tyto chyby měření jsou nejspíše opět způsobeny fragmentací hydrogelů. Od 8. cyklu došlo opět k ustálení hodnot, podobně jako u hydrogelu 12KKH0. Tyto hydrogely (12KKH0, 15KKH0) vykazovaly v posledních třech měřeních velmi podobné hodnoty nasákavosti. Konečná hodnota nasákavosti hydrogelu 15KKH0 po 10. cyklu činí $488,70 \pm 45,17 \%$.

Celkově tato data přinášejí cenné informace o absorpci vody jednotlivých typů hydrogelů a jejich chování během opakovaných cyklů. Zjištěné rozdíly mezi jednotlivými typy hydrogelů mohou být klíčové při rozhodování o jejich vhodnosti pro konkrétní aplikace v praxi.



Obrázek 23 Nasákavost hydrogelů po 24 hodinách během jednotlivých cyklů ($n = 3$, průměr $\pm$ směrodatná odchylka)

4.4 Nasákavost v roztoku NaCl a různé pH

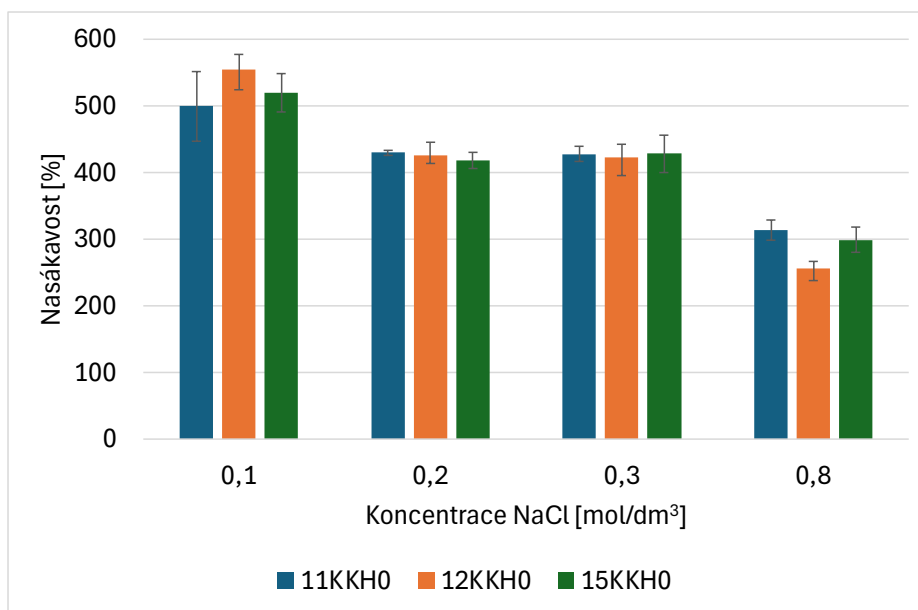
V rámci daného tématu je nutno zjistit, jaké chování a vlastnosti hydrogely budou mít v různých typech vodního prostředí. Vzhledem k tomuto faktu, byly zvoleny čtyři koncentrace roztoku NaCl (0,1; 0,2; 0,3; 0,8 mol/dm³) a šest odlišných hodnot pH (1, 3, 5, 9, 11, 13). Tyto zkoušky by měly přibližně popsat chování hydrogelů v reálných podmínkách odpadních vod. Vysokou salinitu mohou vykazovat např. průmyslové odpadní vody (z rafinérií, z výroby papíru), dále také zemědělské odpadní vody, odpadní vody z odsolovacích zařízení a splaškové odpadní vody z domácností, které mohou mít zvýšenou salinitu používáním změkčovačů vody nebo čisticích prostředků.

Dle výzkumu Arbind Chaurasiya a kol. [50] má pozitivní vliv na nasákavost hydrogelů i změna pH z kyselé do zásadité oblasti. Při vyšším pH dochází k elektrostatickému odpuzování OH⁻ skupin s COO⁻ ionty. Při nižším pH dochází naopak v důsledku protonace karboxylátového aniontu k snížení nasákavosti. Nežádoucí vliv na nasákavost může mít podle Chaurasiya a kol. [50] i zvyšující se koncentrace solného roztoku. Snížení hodnot nasákavosti autoři odůvodnili interakcemi mezi ionizovanými skupinami hydrogelového řetězce s ionty ze solného roztoku, které způsobují snížení elektrostatického odpuzování. [50]

Výsledky výše zmíněné studie tvrdí, že zvyšující se koncentrace solného roztoku nepříznivě ovlivňuje nasákavost hydrogelů. Z dat prezentovaných na obrázku 24 je zřejmé, že vyšší salinita roztoku skutečně negativně ovlivňuje nasákavost. Při koncentraci 0,1 mol/dm³ NaCl se hodnoty nasákavosti pohybují u všech tří typů hydrogelů okolo 500 %, což může být způsobeno optimálními podmínkami pro interakci mezi polymerními řetězci a molekulami vody. U koncentrace 0,2 mol/dm³ NaCl dochází ke snížení nasákavosti na hodnoty okolo 400 %, což je trend, který pokračuje i při koncentraci 0,3 mol/dm³ NaCl. Mezi těmito dvěma koncentracemi není tedy žádný statisticky významný rozdíl. Což naznačuje, že vyšší koncentrace solného roztoku začíná narušovat tyto interakce. K výraznému poklesu hodnot dochází při koncentraci 0,8 mol/dm³ NaCl. Hodnoty nasákavosti zde klesají ke 300 %. Nejnížší hodnotu má hydrogel 12KKH0 256,24 ± 11,30 %. Tato skutečnost může být způsobena vysokou salinitou, která významně narušuje strukturu hydrogelů a jejich schopnost absorbovat vodu.

Nejnižší hodnotu nasákavosti vykazuje hydrogel 12KKH0, což naznačuje, že tento typ hydrogelu je nejspíše nejvíce citlivý na vysokou koncentraci solného roztoku.

Při použití hydrogelů pro čištění odpadních vod je důležité zohlednit salinitu odpadních vod, aby byla zajištěna optimální účinnost absorpce kontaminantů. Jak vyplývá, z naměřených dat, vysoká salinita může negativně ovlivnit výkon vyrobených hydrogelů na bázi kolagen-keratinového hydrolyzátu, což je klíčové pro návrh efektivních systémů pro čištění odpadních vod.



Obrázek 24 Nasákavost hydrogelů v roztocích NaCl ($n = 3$, průměr $\pm$ směrodatná odchylka)

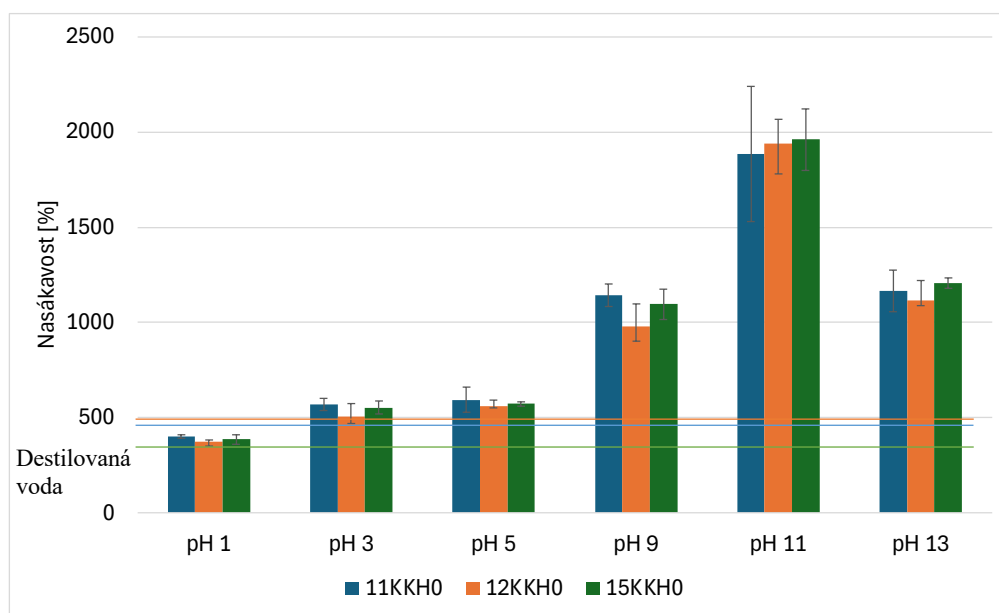
Z hodnot uvedených na obrázku 25 je zřejmé, že pH prostředí hraje klíčovou roli v procesu nasákavosti hydrogelů. Z naměřených dat lze vyvodit, že zásadité pH má pozitivnější vliv na nasákavost hydrogelů. V rámci experimentu se jako nejvíce příznivé prostředí pro nasákavost hydrogelů ukázalo pH 11, kdy hodnoty nasákavosti dosahovaly přibližně 2000 % u všech tří zkoušených typů hydrogelů. Naopak při příliš vysokém pH (pH 13) dochází ke snížení hodnot nasákavosti na úroveň srovnatelnou s méně zásaditým prostředím (pH 9). U hydrogelů, které se nacházely ve vodném prostředí s hodnotou pH 11 a 13 docházelo během průběhu experimentu k fragmentaci na malé částice.

V grafu jsou zaznačeny hodnoty nasákavosti hydrogelů i pro destilovanou vodu, z čehož lze konstatovat, že tyto hodnoty jsou podobné hodnotám nasákavosti z kyselého prostředí.

V práci Pourjavadi A. a Kurdtabar M. [44] toto vysvětlují následovně. Při pH 11 hydrogelové struktury dosahují maximální hodnoty nasákavosti, což může být způsobeno

optimálními podmínkami pro interakci mezi polymerními řetězci a molekulami vody. Při pH 13 dochází k destabilizaci těchto interakcí, což vede k poklesu nasákavosti. Podobný efekt je pozorován i při pH 9. V kyselém prostředí nejspíše dochází k tomu, že je většina karboxylových aniontů protonována, a díky tomu jsou eliminovány hlavní anion-aniontové odpuzivé síly a následně jsou sníženy hodnoty nasákavosti. Při vyšších hodnotách pH dochází naopak k ionizaci některých karboxylátových skupin a k elektrostatickému odpuzování mezi COO^- skupinami, díky tomuto efektu dochází ke zvyšování nasákavosti. [44]

Experimentální data také naznačují, že destilovaná voda poskytuje prostředí s nasákavostí srovnatelnou s velmi kyselým prostředím, což může být důsledkem absence iontů, které by mohly ovlivnit nasákavost hydrogelů. Tyto výsledky podtrhují význam pH při optimalizaci vlastností hydrogelů pro specifické aplikace, jako jsou např. biomedicínské materiály, kde kontrola nasákavosti hraje klíčovou roli pro jejich funkčnost.



Obrázek 25 Graf závislosti nasákavosti hydrogelů na hodnotě pH ($n = 3$, průměr $\pm$ směrodatná odchylka)

4.5 Biodegradace

Vzhledem k tomu, že hydrogely vyrobené v této práci by měly mít využití v oblasti čištění odpadních vod, není tedy zcela žádoucí příliš rychlá degradace hydrogelů. Ovšem důležitou otázkou je posouzení vlivu na životního prostředí. „*Hydrogely nabízejí obrovský společenský přínos, ale jejich nedostatečná udržitelnost se ukazuje jako významný problém*“ řekl Xu. [51]

Během výroby hydrogelů je tedy důležité se zamyslet nad jeho následným osudem v životním prostředí, případně jaký může být jeho dopad na okolní prostředí.

Rychlost degradace hydrogelů závisí na několika faktorech, např. teplota, pH, vlhkost, obsah kyslíku nebo dostupnost živin. Dalším faktorem může být i obsah vody. Při dostatečném množství vody může hydrogel zvětšit svůj objem a tím se zvyšuje plocha hydrogelu, čímž poskytuje mikroorganismům lepší přístup. Dle výzkumu P. Kaur a kol., [52] dochází v první fázi biodegradace ke zvyšování nasákavosti, což zvyšuje plochu povrchu hydrogelu pro mikrobiální osídlení. Ve druhé fázi zvýšený obsah vody v hydrogelu způsobuje uvnitř pórů vznik anaerobních podmínek, které zabráňují růstu některých typů mikroorganismů a tím i biodegradaci. V poslední fázi dochází k otevírání hydrogelové struktury, což umožňuje přístup mikroorganismů k hydrogelu.

Velmi významným faktorem u biodegradace hydrogelů je také stupeň zesítnění. Vysoká hustota zesítnění brání podle N. Huarong a kol. [53] vstupu mikroorganismů a enzymů. [53]

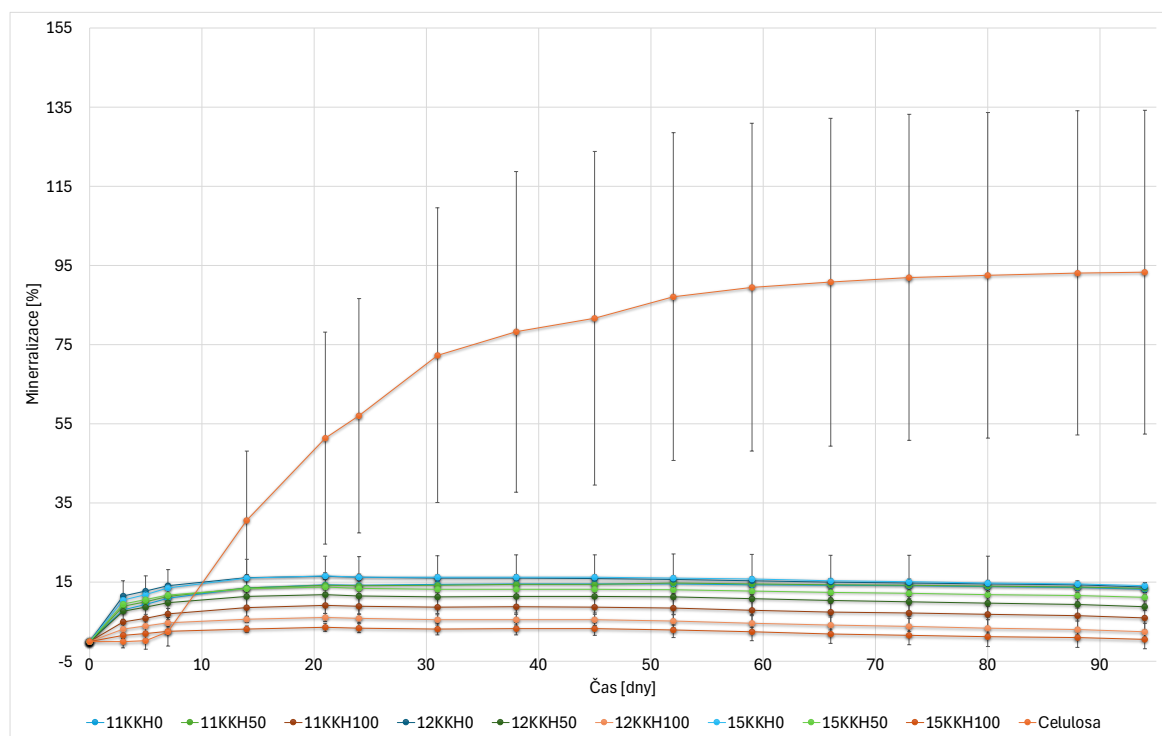
Biodegradace byla testována u všech připravených hydrogelů. I přesto, že hydrogely, u kterých byla během přípravy provedena neutralizace AA neměly dostatečné mechanické vlastnosti a tím pádem je nebylo vhodné využít k adsorpci barviv, bylo také studováno jejich chování a biodegradace v říčním sedimentu a v půdě.

4.5.1 Říční sediment

Pro účel biodegradačního testu byl odebrán říční sediment z řeky Dřevnice ve Zlíně. Vzorky vysušeného hydrogelu byly vloženy na mezifázové rozhraní voda – sediment. Biodegradační test probíhal dle normy ISO 22404:2019 postupem upraveným pro prostředí říčního sedimentu. Biodegradační experiment probíhal po dobu 94 dní. Biologický rozklad hydrogelů v říčním sedimentu byl hodnocen na základě měření produkce CO₂.

Výsledky biodegradace hydrogelů jsou uvedeny na obrázku 26 a 27. Degradace celulózy jako referenčního materiálu probíhala během prvních 7 dní experimentu velmi

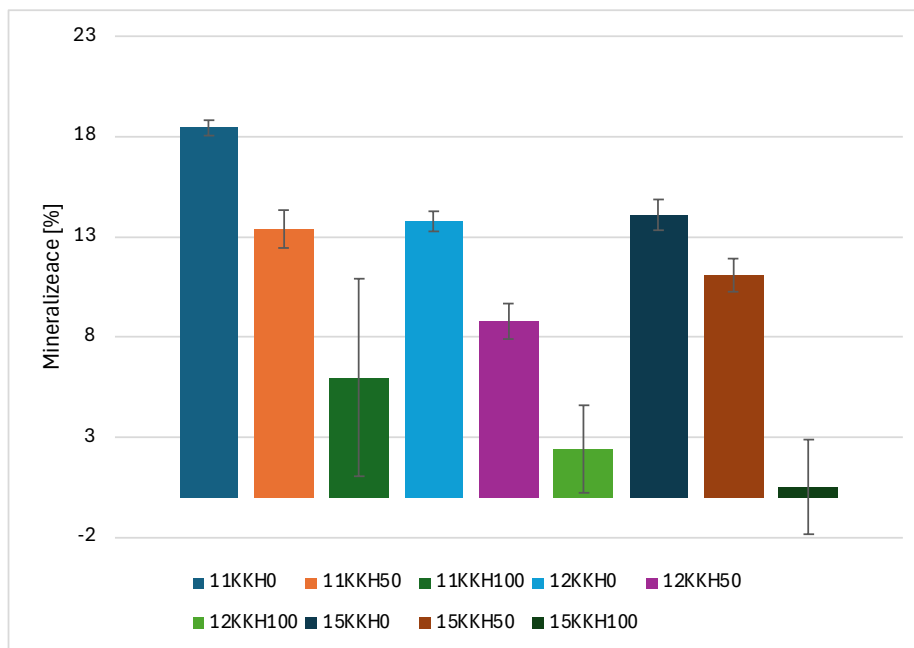
pomalů. Hodnoty degradace 7. den byly $2,49 \pm 3,61$ %. Po 14 dnech se hodnoty degradace pohybovaly u $30,58 \pm 17,46$ %. Poslední 94. den byla degradace celulózy na hodnotě $93,27 \pm 40,86$ %. Odchyly mezi jednotlivými měřeními lze odůvodnit přirozenou heterogenitou prostředí říčního sedimentu. I přes snahu o zajištění standardizace podmínek se v testovaném prostředí těžce dosahuje stoprocentní homogenity. Tento fakt se následně může odrazit v rozdílných rychlostech biodegradace mezi jednotlivými opakováními. Norma ČSN EN ISO 14855-1 (640512) uvádí, že biodegradací test je platný tehdy, pokud množství vyvinutého CO_2 z referenčního materiálu je větší než 60 % po 180 dnech. [54] Vzhledem k naměřeným výsledkům biodegradace celulózy, lze test považovat za platný.



Obrázek 26 Biodegradace vzorků v prostředí říčního sedimentu ($n = 3$, průměr $\pm$ směrodatná odchylka)

Z výsledků lze pozorovat, že nejvyšší hodnoty biodegradace byly po ukončení experimentu naměřeny u hydrogelů, u kterých nedošlo během přípravy k neutralizaci kyseliny akrylové (11KKH0, 12KKH0, 15KKH0). U hydrogelu 11KKH0 je to $18,44 \pm 0,36$ %, u hydrogelu 12KKH0 $13,78 \pm 0,52$ % a u hydrogelu 15KKH0 byly hodnoty degradace $14,11 \pm 0,76$ %. U hydrogelů, u kterých došlo během přípravy k 50% neutralizaci kyseliny akrylové, se hodnoty biodegradace pohybovaly v rozmezí

od $8,79 \pm 0,90$ % po $13,38 \pm 0,95$ %. Nejnižší procentuální degradaci vykazovaly hydrogely se 100% neutralizací kyseliny akrylové – 11KKH100, 12KKH100 a 15KKH100. Nejmenší degradace dosáhl hydrogel 15KKH100, u kterého byly po 94 dnech naměřeny hodnoty mineralizace $0,53 \pm 2,37$ %. Naopak u hydrogelu 12KKH100 byly naměřeny hodnoty mineralizace $2,42 \pm 2,19$ %, kdy se v rámci chyby hodnoty přibližují hodnotám degradace u hydrogelu 12KKH50.



Obrázek 27 Biodegradace hydrogelů v prostředí říčního sedimentu

(n = 3, průměr ± směrodatná odchylka)

4.5.2 Půda

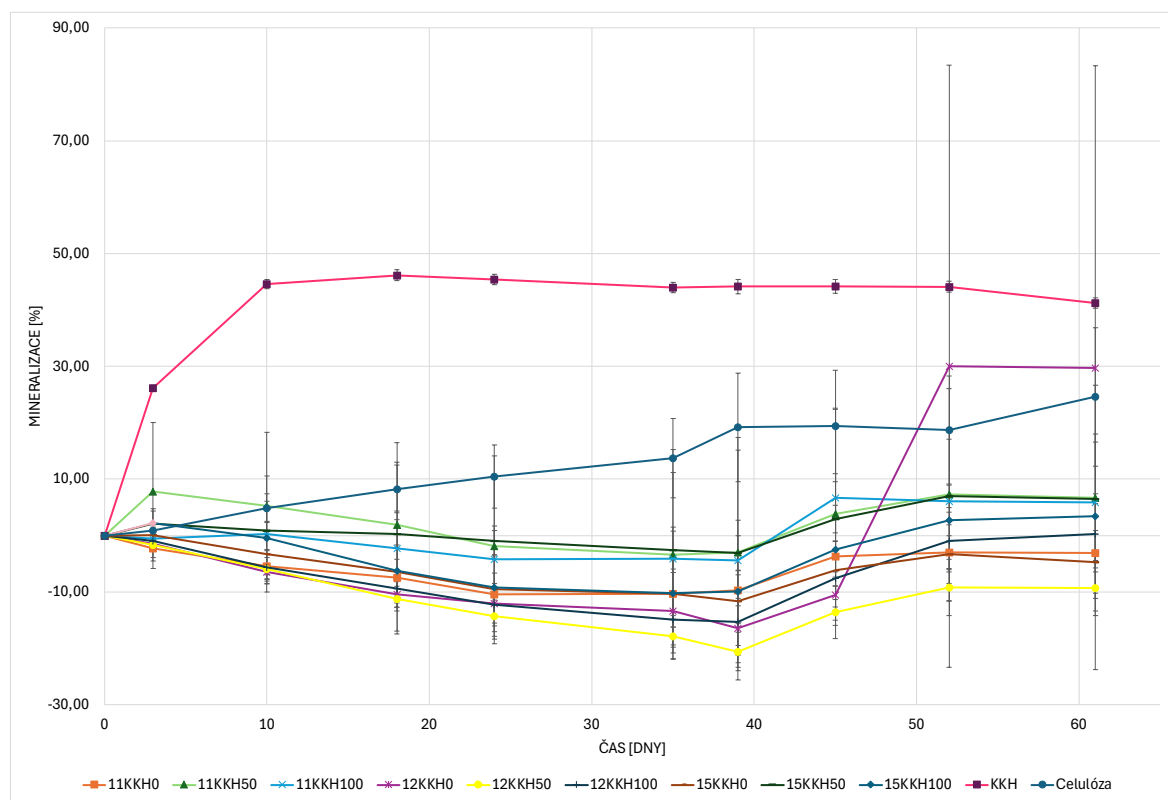
Pro účel biodegradačního testu byla odebrána půda půdního typu kambizem (hnědá, lesní půda). Biodegradační test probíhal dle modifikovaného postupu normy ISO 17556:2019. Test probíhal po dobu 61 dní při teplotě 25 ± 1 °C. Biologický rozkladu hydrogelů v říčním sedimentu byl hodnocen na základě měření produkce CO₂.

Výsledky biodegradace jsou uvedeny na obrázku 28 a 29. Biodegradace mikrokrystalické celulózy probíhala v prostředí půdy velmi pomalu. Hodnota biodegradace po 61 dnech byla pouhých $24,60 \pm 12,27$ %. Z průběžných výsledků bylo patrné, že hodnoty pro biodegradaci nejsou zcela v pořádku a následně byla zjištěna technická závada u biometrických lahví připravených pro rozklad celulózy jako referenčního materiálu. Vzhledem k tomu, že součástí biodegradačního testu byl také kolagen-keratinový

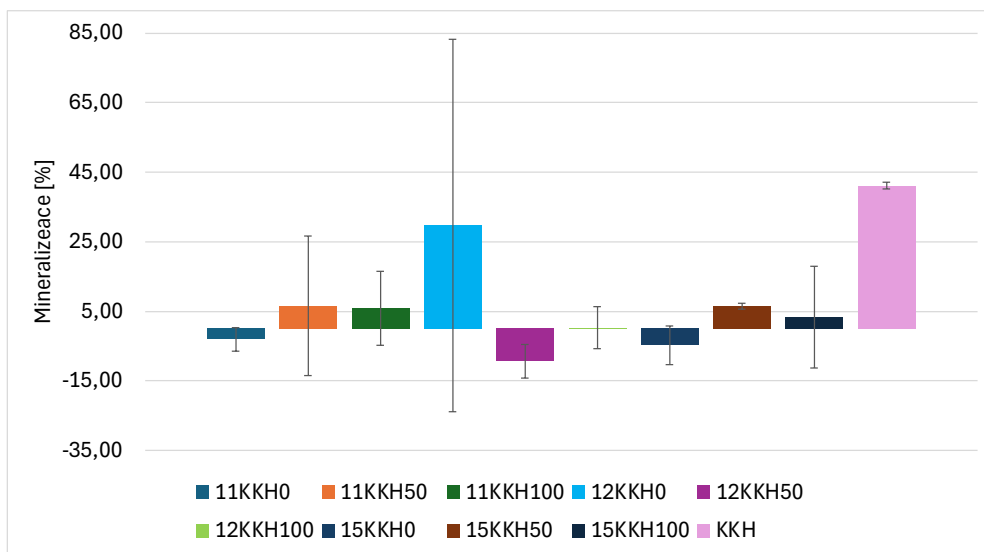
hydrolyzát, který se skládá z přírodních proteinů, které snadno podléhají enzymatickému a mikrobiálnímu rozkladu, lze tedy i tento materiál považovat do jisté míry za referenční. Z výsledků biodegradace KKH je možno potvrdit, že půdní prostředí je dostatečně aktivním prostředím.

U vzorku kolagen-keratinového hydrolyzátu byla naměřena degradace po 7. dnech $26,13 \pm 0,46$ %. Poslední 61. den experimentu byla naměřena hodnota biodegradace KKH $41,20 \pm 0,94$ %. Z naměřených dat lze konstatovat, že tento materiál je v půdě dobře rozlišitelný.

Naměřená data biodegradace pro vzorky hydrogelů naznačují skutečnost, že hydrogely vytváří nepříznivé prostředí pro mikroorganismy vyskytující se v půdě a mají inhibiční účinek (vyjádřeno jako záporné hodnoty % mineralizace dle CO_2). Do 39. dne nebyla pozorována žádná degradace testovaných vzorků.

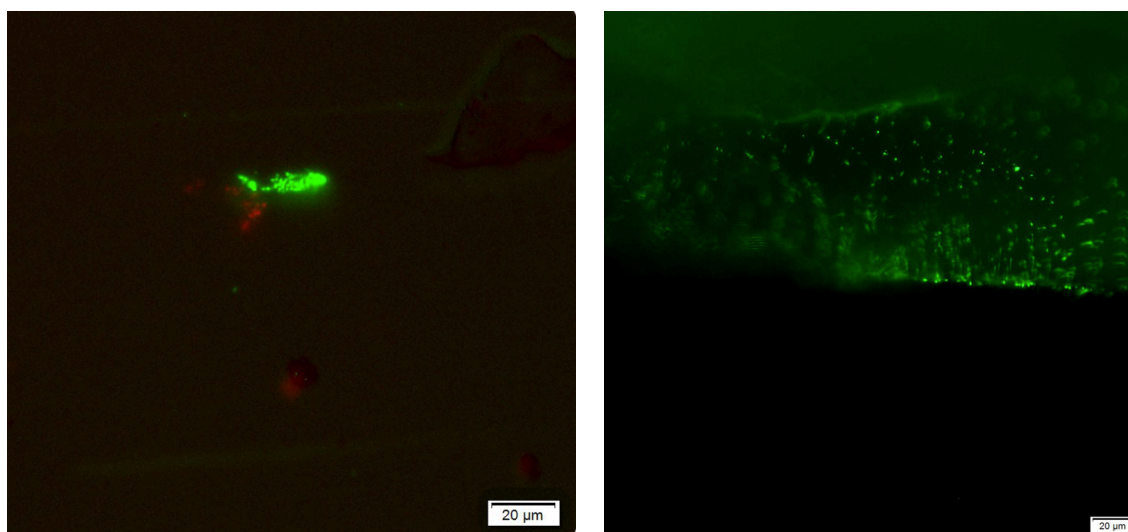


Obrázek 28 Biodegradace vzorků v půdě (n = 3, průměr $\pm$ směrodatná odchylka)



Obrázek 29 Biodegradace hydrogelů v půdě (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka)

Po ukončení biodegradačních testů byla provedena fluorescenční mikroskopie vybraných hydrogelů (obrázek 30). Na snímcích jsou zachyceny jak živé, tak i mrtvé buňky mikroorganismů. Z uvedených mikrofotografií je vidět, že mikrobiální oživení hydrogelů není příliš velké. Vzhledem k tomu, že strukturu hydrogelů mohou tvořit různé póry, mohou mikroorganismy obývat právě tato místa. Ze snímků fluorescenční mikroskopie je patrné, že mikroorganismy osídlují pravděpodobně jak póry na povrchu hydrogelu, tak i v jeho vnitřních částech.



Obrázek 30 Fluorescenční mikrofotografie mikrobiálního oživení na vzorcích hydrogelů 15KKH0 (vlevo, zvětšení 200 x) a 11KKH0 (vpravo, zvětšení 100 x): zelené - živé; červené – mrtvé

4.6 Test klíčivosti

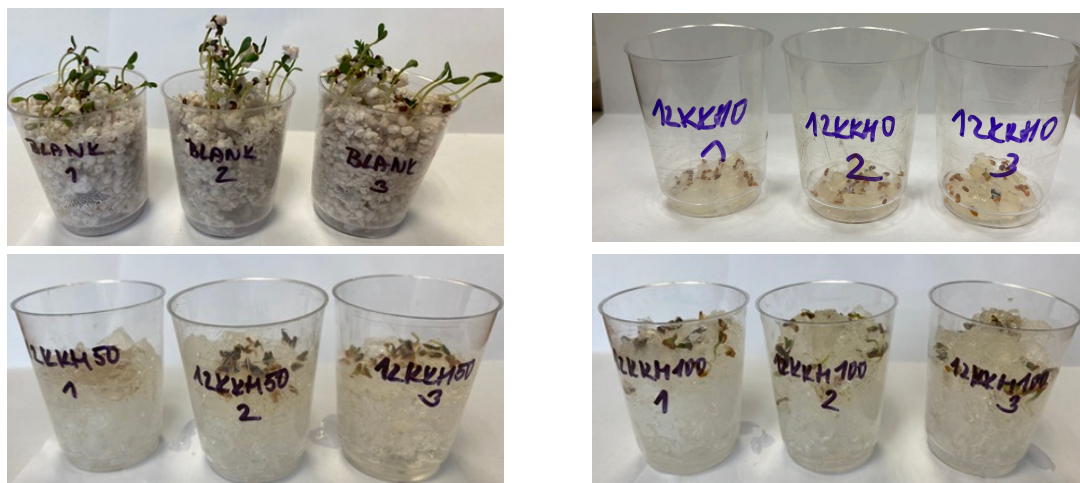
Výsledky biodegradačních testů v prostředí říčního sedimentu naznačují, že hydrogely, u kterých byla provedena při přípravě neutralizace kyseliny akrylové (11KKH50, 12KKH50, 15KKH50, 11KKH100, 12KKH100, 15KKH100) způsobují inhibici mikroorganismů. Vzhledem k velké míře nasákavosti těchto hydrogelů, kterou může způsobovat právě neutralizace kyseliny akrylové při výrobě, nebyly tyto druhy hydrogelů pravděpodobně dostatečně promyty destilovanou vodou jako hydrogely, u kterých neutralizace AA neproběhla (11KKH0, 12KKH0, 15KKH0). Tyto poznatky vedou k závěru, že k tomuto jevu nejspíše dochází díky nedokonalému vymytí zbylých reagentů (MBA, APS, AA). Persíran amonný se řadí mezi nízkomolekulární chemické sloučeniny se silnými oxidačními vlastnostmi. Huarong N. a kol. [53] ve své studii věnující se přípravě nanočástic za přítomnosti APS popisují, že mechanismus jeho působení je zaměřen na membránové proteiny na buněčném povrchu, což může vést ke snížení variability buněk a zvýšení buněčné apoptózy. Studie, která se věnovala přípravě nanočástic potvrdila cytotoxicitu této látky [53]. Z chemického listu pro MBA je patrné, že tato látka je nejen špatně biologicky rozložitelná, ale je známá i svojí toxicitou a mutagenními účinky. [53, 55, 56]

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem byl proveden test klíčivosti s řeřichou zahradní (*Lepidium sativum*). [57]

Test probíhal po dobu 4 dnů, průběh je zaznamenán na obrázcích viz příloha. Na obrázku 31 je zachycen 4. den. U slepého pokusu bylo možno pozorovat naklíčených 28 ze 30 semínek již po jednom dnu. 3. den pokusu měly rostlinky řeřichy okolo 0,5 cm a 4. den již 1 cm.

U všech druhů hydrogelů, u kterých byla provedena neutralizace kyseliny akrylové bylo po druhém dni naklíčeno více než 25 semínek ze 30. 3. den experimentu měly klíčky u hydrogelů 12KKH100, 15KKH50 0,3 cm. Ostatní vzorky hydrogelů neklíčily ani 4. den experimentu. Hydrogely u kterých při přípravě nebyla provedena neutralizace kyseliny akrylové (11KKH0, 12KKH0, 15KKH0) nedošlo ke klíčení semínek řeřichy za celý experiment.

Výsledky testu klíčivosti podporují hypotézu o nedokonalém vymytí zbytkových reagentů po přípravě hydrogelů. Tyto látky způsobují nepříznivé, inhibiční prostředí pro mikroorganismy.



Obrázek 31 Test klíčivosti (4. den) řepičky zahradní (*Lepidium sativum*)

4.7 Adsorpce

4.7.1 Volba barviva

Používaná barviva v této práci se řadí mezi barviva 1:2 kovokomplexní – Ostalan[®], Ostalan[®]S a Rylan[®]. Tato barviva jsou určena hlavně pro barvení a tisk vlny a polyamidu. Barvy jsou velmi stálé na světle a jsou velmi dobře kombinovatelné mezi sebou. 1:2 kovokomplexní barviva jsou barviva, která nemají žádnou, jednu nebo dvě sulfoskupiny. [58]

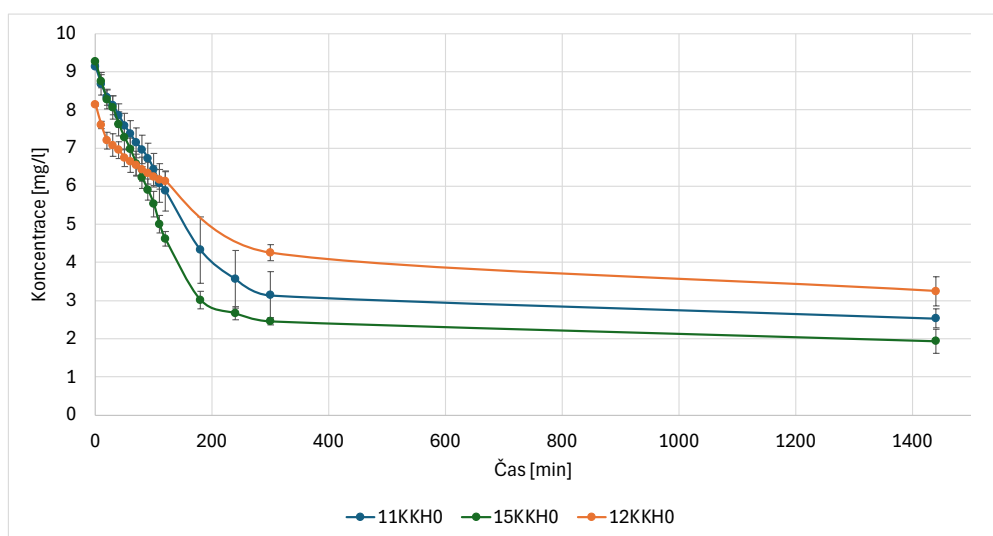
Pomocí rentgenové fluorescenční analýzy bylo zjištěno, že ostalanová modř obsahuje chrom, železo a nikl. Rylanová modř obsahuje chrom a železo a ostalanová žlutá obsahuje kobalt.

Při prvních testech adsorpce bylo zjištěno, že hydrogely neadsorbují textilní barvy s obsahem chromu – ostalanová modř, rylanová modř. Hodnoty procentuálního úbytku barviva z roztoku se pohybovaly pod 8 %. Procentuální úbytek koncentrace barviva ostalanové žluté se pohyboval od 60 do 79 %. Z tohoto důvodu byly další experimenty prováděny pouze s barvivem ostalanová žlutá SG.

V průběhu experimentu bylo zjištěno, že barvivo ostalanová žlutá SG je citlivá na změnu pH a při zvýšení či snížení hodnoty pH docházelo k změně zbarvení roztoku barviva. Tudíž všechny experimenty s barvivem ostalanová žlutá SG probíhaly při neupraveném pH (5,67).

4.8 Kinetika sorpce

Závislost koncentrace roztoku ostalanové žluti SG na čase je vyobrazena na obrázku 32. Sledování kinetiky adsorpce barviva probíhalo při neupraveném pH (5,67). K ustanovení rovnováhy došlo mezi 6 a 24 hodinou experimentu. Procentuální úbytek koncentrace barviva byl u hydrogelu 11KKH0 $72,27 \pm 0,40$ %, u hydrogelu 12KKH0 $60,12 \pm 0,24$ % a nejvyšší procentuální úbytek byl zaznamenán u hydrogelu 15KKH0 – $79,10 \pm 0,25$ %.

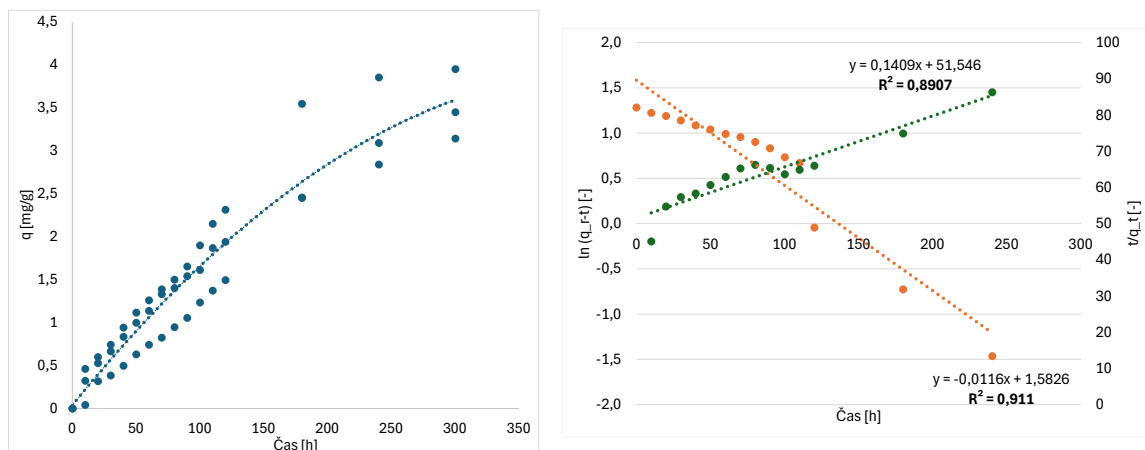


Obrázek 32 Časová závislost koncentrace ostalanové žluti SG v kapalně fázi po přidání hydrogelu ($n = 3$, průměr $\pm$ směrodatná odchylka)

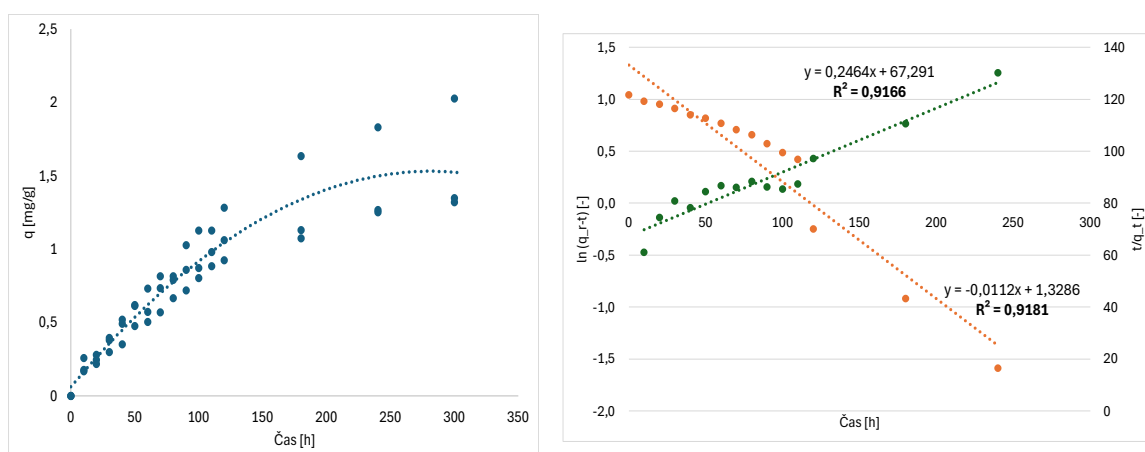
Pro detailnější popis kinetiky adsorpce byla data proložena modely pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu reakce. Těchto modelů se může využívat pro návrh a optimalizaci adsorpčních procesů v různých aplikacích – čištění vody, odstraňování znečišťujících látek nebo separace chemických látek.

Pro pseudo-první řád platí, že adsorpce probíhá pouze na jednom typu aktivního místa na povrchu adsorbentu a řídí se rychlostí povrchové reakce, zatímco pseudo-druhý řád reakce předpokládá, že adsorpce probíhá na dvou typech aktivních míst na povrchu adsorbentu nebo že adsorpce zahrnuje i chemickou reakci. Rudzinski a kol. [59] uvádí, že kinetika pseudo-druhého řádu popisuje systémy, které nejsou daleko od rovnovážného stavu. Předpokládá se, že skutečné naadsorbované množství je množství adsorbované v rovnováze. [59, 60] U modelu kinetiky pseudo-druhého řádu se předpokládá, že rychlost adsorpce je úměrná dostupným místům pro adsorpci a nezávisí na počáteční koncentraci adsorbátu. Rychlost adsorpce je tedy závislá na adsorpční kapacitě. [61, 62]

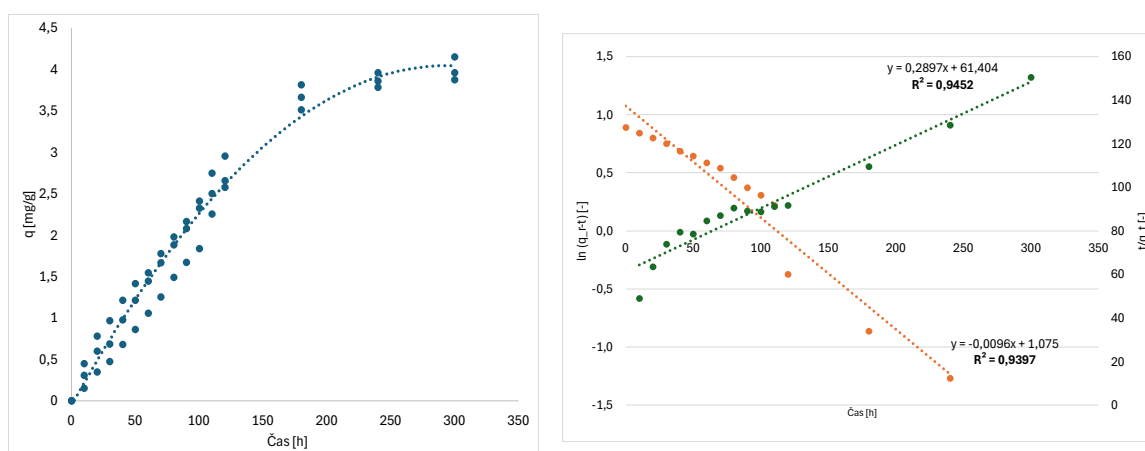
Na obrázcích 33, 34 a 35 jsou zobrazeny kinetiky adsorpce pro hydrogel 11KKH0, 12KKH0 a 15KKH0 a lineární forma modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu.



Obrázek 33 Kinetika adsorpce hydrogelu 11KKH0



Obrázek 34 Kinetika adsorpce hydrogelu 12KKH0



Obrázek 35 Kinetika adsorpce hydrogelu 15KKH0

V tabulce 4 jsou shrnuty parametry modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu. Dle hodnot korelačních koeficientů lze usuzovat, že pro adsorpční kinetiku hydrogelu 15KKH0 vyhovuje model pseudo-druhého řádu. Pro hydrogel 11KKH0 vyhovuje spíše model pseudo-prvního řádu a v případě 12KKH0 nelze jednoznačně určit, který model je lépe vyhovující. Z toho lze usuzovat, že u hydrogelů 11KKH0 dochází k fyzikální adsorpci a 15KKH0 pravděpodobně dochází k chemické adsorpci organokovové barvy. U hydrogelu 12KKH0 není statisticky významný rozdíl mezi korelačními koeficienty a vzhledem k této skutečnosti nelze tedy s přesností určit jaký typ adsorpce zde přednostně probíhá

Rozdílnosti v průběhu adsorpce jsou pravděpodobně dány rozdílnou mírou zesíťování a dostupností funkčních skupin. Vzhledem k výsledkům je nutné tuto problematiku dále ještě prostudovat.

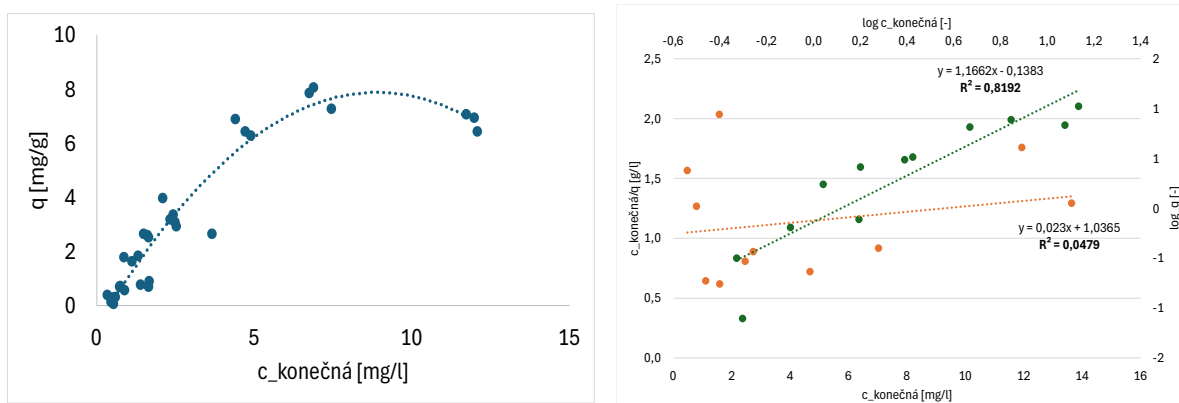
Tabulka 4 Kinetika adsorpce – parametry modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu ($n = 3$, průměr $\pm$ směrodatná odchylka)

Hydrogel	Pseudo-první řád			Pseudo-druhý řád		
	k_1 [1/min]	q_e [mg/g]	R^2	k_2 [g/mg·min]	q_e [mg/g]	R^2
11KKH0	$0,012 \pm 0,005$	$4,956 \pm 1,129$	$0,9110 \pm 0,0403$	$0,006 \pm 0,231$	$5,199 \pm 4,166$	$0,8907 \pm 0,2306$
12KKH0	$0,006 \pm 0,002$	$1,889 \pm 0,486$	$0,9181 \pm 0,0141$	$0,003 \pm 0,002$	$2,509 \pm 1,002$	$0,9166 \pm 0,0111$
15KKH0	$0,015 \pm 0,007$	$5,687 \pm 1,764$	$0,9397 \pm 0,0456$	$0,017 \pm 0,029$	$5,517 \pm 3,793$	$0,9452 \pm 0,2506$

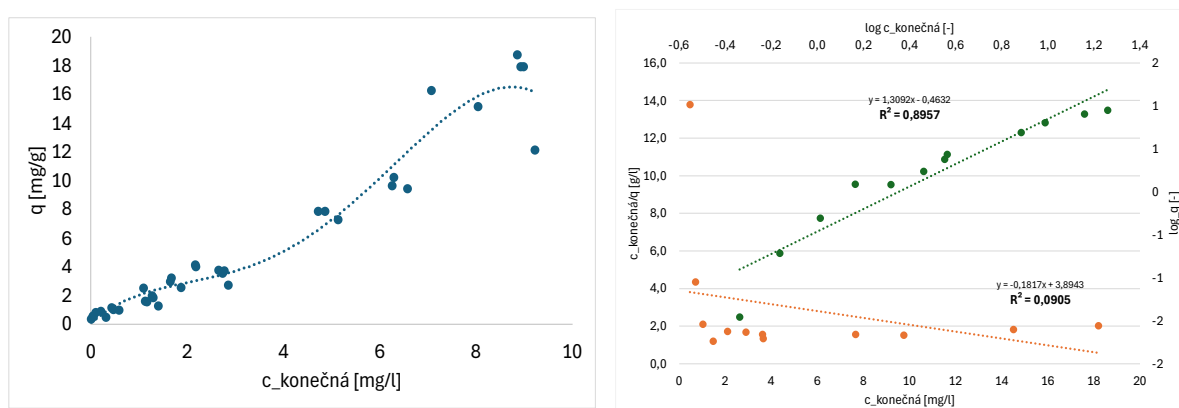
4.9 Adsorpční rovnováha

K vyjádření a posouzení adsorpční kapacity adsorbentu se používá adsorpční izoterma. [63] Na obrázcích 36, 37 a 38 jsou zobrazeny adsorpční izotermy pro adsorpci ostalanové žluti SG a jejich linearizace dle Langmuierova a Freundlichova modelu. U hydrogelů 12KKH0 a 15KKH0 lze pozorovat sigmoidální průběh izoterem, i přesto byla tato data proložena dle výše zmíněných modelů pro alespoň základní popis procesů.

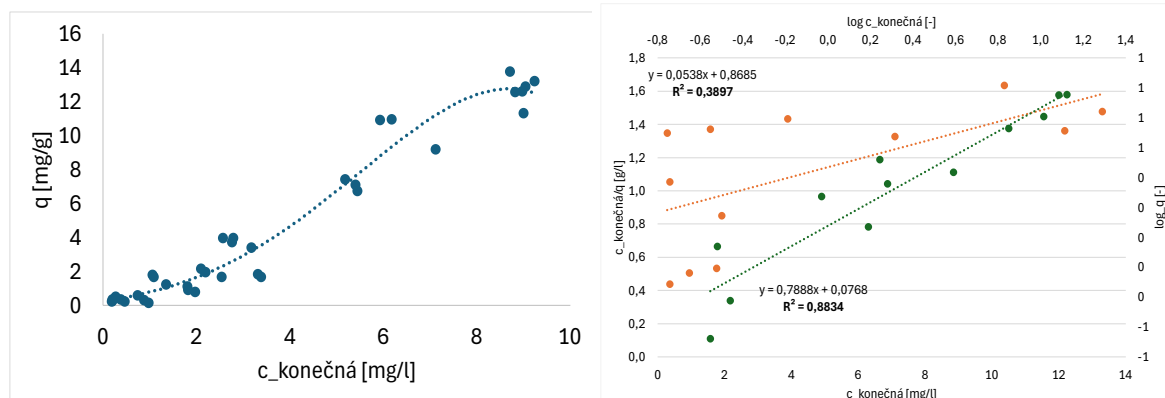
Christoph Hinz [64] uvádí, že sigmoidální průběh izotermy mohou mít za následek dvě příčiny. První příčinou mohou být přitažlivé síly rozpuštěné látky, v tomto případě barviva, na povrchu adsorbentu a tím způsobit kooperativní adsorpci. Druhou příčinou může být inhibice sorpce rozpuštěné látky (barviva) konkurenční reakcí v roztoku, např. kompletační reakce. Tento druh izotermy se vyskytuje jen v málo případech adsorpce. [64]



Obrázek 36 Adsorpční izoterma pro adsorpci ostalanové žluti SG na 11KKH0 (vlevo) a její linearizace dle Langmuierova a Freundlichova modelu (vpravo)



Obrázek 37 Adsorpční izoterma pro adsorpci ostalanové žluti SG na 12KKH0 (sigmoidální průběh) (vlevo) a její linearizace dle Langmuierova a Freundlichova modelu (vpravo)



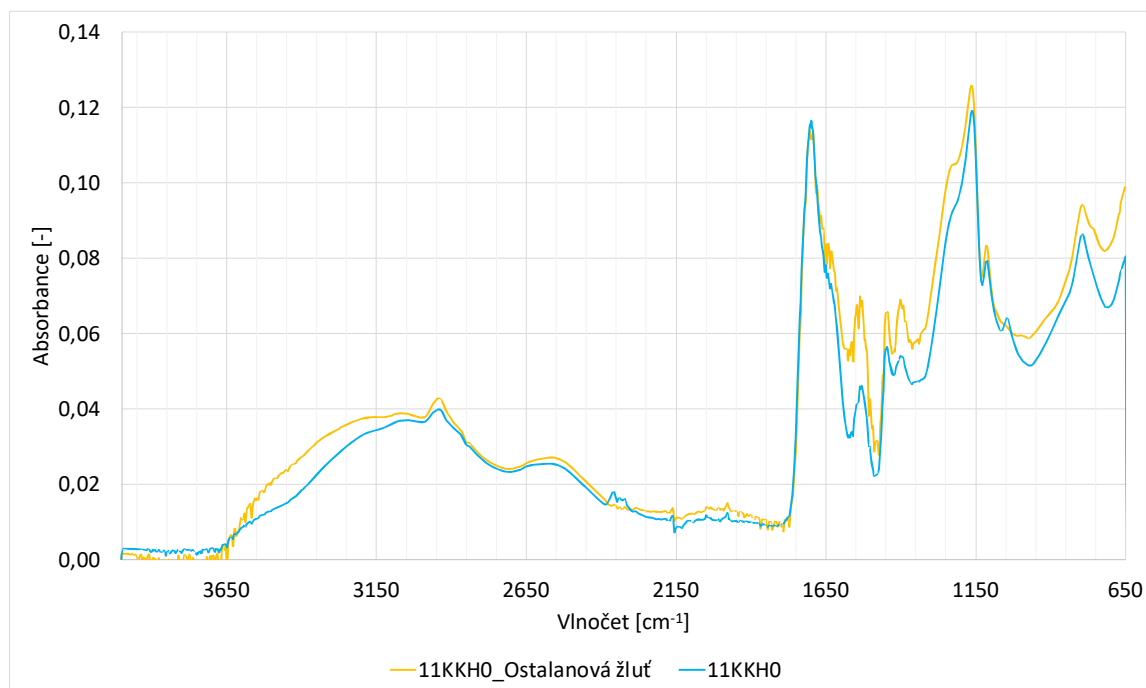
Obrázek 38 Adsorpční izoterma pro adsorpci ostalanové žluti SG na 15KKH0 (sigmoidální průběh) (vlevo) a její linearizace dle Langmuierova a Freundlichova modelu (vpravo)

Tabulka 5 Adsorpční izotermy – parametry Langmuirovy a Freundlichovy izotermy (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka)

Hydrogel	Parametry Langmuirovy izotermy			Parametry Freundlichovy izotermy		
	$q_{\max}$ [mg/g]	k_L [l/mg]	R^2	n	k_F [mg/g]	R^2
11KKH0	$32,19 \pm 30,58$	$0,184 \pm 0,243$	$0,0479 \pm 0,0221$	$0,87 \pm 0,03$	$0,742 \pm 0,069$	$0,8192 \pm 0,0379$
12KKH0	$7,60 \pm 4,59$	$0,850 \pm 0,897$	$0,0905 \pm 0,0449$	$0,79 \pm 0,09$	$0,362 \pm 0,090$	$0,8957 \pm 0,0298$
15KKH0	$20,40 \pm 9,16$	$0,046 \pm 0,011$	$0,3897 \pm 0,1843$	$1,30 \pm 0,19$	$1,204 \pm 0,162$	$0,8834 \pm 0,0259$

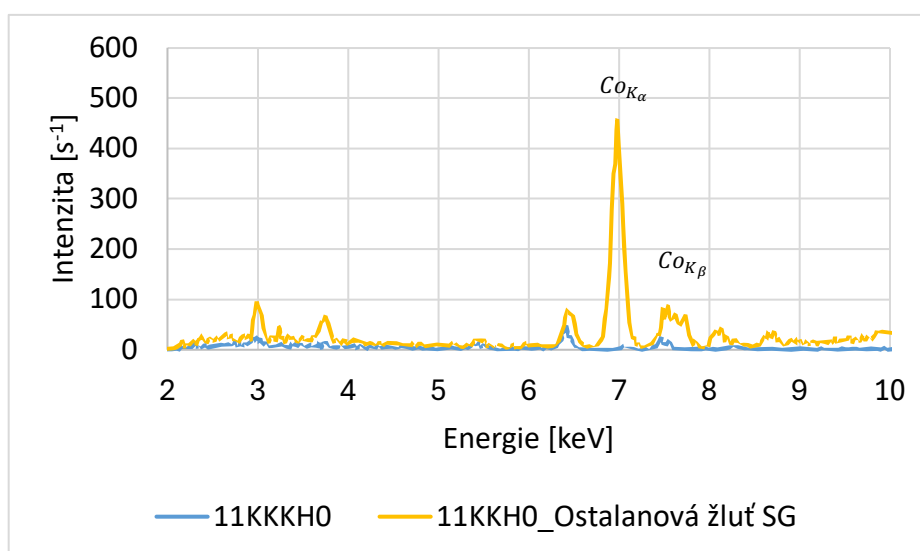
Průběh adsorpce ostalanové žluti na hydrogely lépe odpovídá Freundlichovu modelu (tabulka 5). Freundlichův model adsorpční izotermy popisuje reverzibilní a neideální průběh adsorpce. U tohoto typu modelu se předpokládá, že dochází k vícevrstevné adsorpci u heterogenního povrchu. Během adsorpce budou nejprve obsazeny silnější vazebná místa a po ukončení adsorpce dojde k exponenciálnímu poklesu adsorpční energie. [65]

Na obrázku 39 je zobrazené FTIR spektrum hydrogelu 11KKH0 současně s hydrogelem 11KKH0 po adsorpci ostalanové žluti SG. Z naměřeného spektra není viditelný posun adsorpčních pásů, které by jednoznačně potvrzovaly přítomnost či interakci barviva a hydrogelu. Ovšem hydrogely po vytažení z roztoku ostalanové žluti SG mají žlutou barvu.



Obrázek 39 FTIR spektrum 11KKH0 (modré), 11KKH0_Ostalanová žluť SG (žluté)

Pro ověření, zda hydrogely po adsorpci ostalanové žluti obsahovaly příslušný kov (Co) byla použita rentgenová fluorescenční spektroskopie. Na základě změřených dat (obrázek 40) lze usoudit, že hydrogel po adsorpci barviva obsahuje na svém povrchu kobalt.



Obrázek 40 XRF spektrum 11KKKH0 (modré) a 11KKH0_Ostalanová žluť SG (žluté)

ZÁVĚR

Cílem této práce byla příprava hydrogelů vhodných k použití v oblasti čištění odpadních vod, jejich charakterizace a ověření jejich schopnosti adsorpce kovokomplexních textilních barviv.

Byla provedena optimalizace postupu přípravy hydrogelů, během které byla zvolena nejvhodnější teplota, reakční doba a také celkové poměry použitých reagensů. K přípravě hydrogelů byl použit kolagen-keratinový hydrolyzát, jako iniciační činidlo byl zvolen persíran amonný, N,N'-Methylenbis(akrylamid) a kyselina akrylová sloužily jako síťovací činidla. Hydrogely byly připravovány při 70 °C po dobu 3 hodin.

Již na první pohled byly viditelné rozdíly mezi připravenými hydrogely. Hydrogely, u kterých nedošlo k neutralizaci kyseliny akrylové (11KKH0, 12KKH0, 15KKH0), měly bílou barvu a na dotyk byly pevnější a kompaktnější. Naopak hydrogely, u kterých byla neutralizována kyselina akrylová (11KKH50, 12KKH50, 15KKH50, 11KKH100, 12KKH100, 15KKH100) byly po promytí destilovanou vodou bezbarvé a zřetelně absorbovaly více vody než hydrogely bez neutralizace AA. U hydrogelů byla provedena FTIR analýza, z jejichž výsledků je zřejmé zesíťování jednotlivých hydrogelů. Hydrogely 11KKH0, 12KKH0 a 15KKH0 vykazují nejvyšší stupeň zesíťování. U hydrogelů s 50% a 100% mírou neutralizace AA dochází během přípravy k menší míře síťování polymerních struktur.

S ohledem na uvedené skutečnosti byly další testy (nasákavost, adsorpce) provedeny s hydrogely bez neutralizace kyseliny akrylové (11KKH0, 12KKH0, 15KKH0).

Z výsledků testu nasákavosti je možné konstatovat, že k ustanovení rovnováhy dochází mezi 6 a 24 hodinou experimentu a že hodnoty nasákavosti hydrogelů jsou během prvního cyklu téměř shodné. Zkoumána také byla cyklická reabsorpce hydrogelů. Výsledky ukazují, že hydrogel 11KKH0 dosahoval během cyklů nejstabilnějších hodnot. Nejvyšší hodnota nasákavosti hydrogelu 11KKH0 činila $662,22 \pm 39,89$ %. U hydrogelů 12KKH0 a 15KKH0 docházelo během cyklů ke kolísání hodnot nasákavosti. Právě tyto dva typy hydrogelů vykazovaly v posledních několika měřeních dosti podobné hodnoty nasákavosti. Od 8. cyklu začalo docházet k fragmentaci hydrogelů a test byl ukončen po 10. cyklu.

Během testu nasákavosti v roztocích o různé salinitě byl viditelný pokles nasákavosti hydrogelů s rostoucí koncentrací NaCl. V rámci daného tématu byl proveden test nasákavosti v roztocích s různou hodnotou pH. V zásaditém prostředí byla nasákavost hydrogelů nad 1000 %. Při hodnotách pH 11 a pH 13 docházelo k velké fragmentaci

hydrogelů. V kyselé oblasti se nasákavost hydrogelů pohybovala okolo 500 %. Nasákavost při pH 1 je u hydrogelu 12KKH0 srovnatelná s hodnotami nasákavosti v destilované vodě.

Biodegradace hydrogelů v říčním sedimentu ukázala nízkou míru biodegradability připravených hydrogelů. Nejvyšší biodegradabilitu vykazoval hydrogel 11KKH0, která po 94 dnech dosahovala $18,44 \pm 0,36$ %. Naopak nejnižší biodegradabilitu vykazoval hydrogel 15KKH100 s hodnotou $0,53 \pm 2,37$ %. Hydrogely vykazují nižší až žádnou biodegradabilitu v půdním prostředí na rozdíl od kolagen-keratinového hydrolyzátu, který byl po 61 dnech rozložen z $41,20 \pm 0,94$ %. Z výsledků biodegradačních testů vyplývá, že hydrogely s 50% a 100% mírou neutralizace mají inhibiční účinek na organismy přítomné v říčním sedimentu a půdě. Tento účinek nejspíše způsobují nevymyté zbytkové reagenty použité pro přípravu hydrogelů. Po biodegradaci byla u vybraných hydrogelů provedena fluorescenční mikroskopie, která prokázala nízké osídlení hydrogelů mikroorganismy.

Pro potvrzení či vyvrácení hypotézy o inhibičním účinku reziduí reagentů byl proveden test klíčivosti řeřichy zahradní (*Lepidium sativum*) se všemi hydrogely. Výsledky testu klíčivosti potvrzují hypotézu o inhibičním účinku nezreagovaných látek přítomných v hydrogelu.

Dále byla provedena adsorpce s kovokomplexními textilními barvami. Z několika barev byla vybrána ostalanová žluť SG, která obsahuje kobalt. Dle kinetiky sorpce je patrné, že k ustanovení rovnováhy dochází mezi 6 a 24 hodinou měření. Úbytek koncentrace barviva byl u hydrogelu 11KKH0 $72,27 \pm 0,40$ %, u hydrogelu 12KKH0 $60,12 \pm 0,24$ % a u hydrogelu 15KKH0 $79,10 \pm 0,25$ %. Data kinetiky adsorpce byla následně proložena modely pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu reakce. Z modelů vyplývá, že u hydrogelu 11KKH0 nejspíše probíhá fyzikální typ adsorpce. Naopak u hydrogelu 15KKH0 chemický typ adsorpce a u hydrogelu 12KKH0 je možný průběh obou typů adsorpce. K analýze adsorpčních dat bylo dále využito Langmuirova a Freundlichova modelu adsorpčních izoterem. Z výsledků vyplývá, že Freundlichův model lépe odpovídá průběhu adsorpce, nicméně u hydrogelu 12KKH0 a 15KKH0 je viditelný sigmoidální průběh adsorpce. Z tohoto důvodu je potřeba dále tuto problematiku studovat a prohlubovat znalosti v této oblasti.

Z uvedených výsledků lze konstatovat, že připravené hydrogely jsou perspektivním materiálem v oblasti čištění odpadních vod vzhledem k jejich vysokému procentu účinnosti adsorpce kovokomplexního barviva.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. Online. *Journal of Advanced Research*. 2015, roč. 6, č. 2, s. 105-121. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>.
- [2] BARTOVSKÁ, Lída a ŠIŠKOVÁ, Marie. Online. In: *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. VŠCHT Praha, 2005. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/reverzibilni_gel.html.
- [3] LORENC, Pavel. *Studium relaxačních vlastností hydrogelů s využitím reologických technik*. Online, Bakalářská práce, vedoucí Jiří Smilek, Brno: VUT, 2020. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=216381.
- [4] GROLL, Juergen; TOPUZ, Fuat a BUENGER, Daniel. Hydrogels in sensing applications. Online. *Progress in Polymer Science*. 2012, roč. 37, č. 12, s. 1678-1719. ISSN 0079-6700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.09.001>.
- [5] BARTOVSKÁ, Lidmila a ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 6, přeprac. Praha: VŠCHT, 2010. ISBN 978-80-7080-745-3.
- [6] NOVÁK, Josef a kol.. *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz*. Online. Praha: VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-675-3/pages-pdf/403.html.
- [7] IKADA, Y. a TSUJI, H. Biodegradable Polyesters for Medical and Ecological Applications. Online. *Macromolecular Rapid Communications*. 2000, č. 21, s. 117-132. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3927\(20000201\)21:3<117::AID-MARC117>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(20000201)21:3<117::AID-MARC117>3.0.CO;2-X).
- [8] SMITH, R. Biodegradable polymers for industrial applications: properties, processing and applications. Boca Raton: CRC Press, 2005. 531 s. PDL handbook series. ISBN 08-493-3466-7
- [9] BASTIOLI, C. Handbook of biodegradable polymers [online]. 1. vyd. UK: Rapra Technology, 2005. s. 534 ISBN 978-185-9573-891. Dostupné z: http://books.google.cz/books/about/Handbook_of_Biodegradable_Polymers.html?id=r9pEs6NsGE4C&redir_esc=y

- [10] PARK, Kinam a KAMATH, Kalpana R. Biodegradable hydrogels in drug delivery. Online. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 1993, č. 11, s. 59-84. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0169-409X\(93\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0169-409X(93)90027-2).
- [11] WEN, Qinxue; CHEN, Zhiqiang; ZHAO, Ye; ZHANG, Huichao a FENG, Yujie. Biodegradation of polyacrylamide by bacteria isolated from activated sludge and oil-contaminated soil. Online. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, roč. 175, č. 1-3, s. 955-959. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.102>.
- [12] ADJUIK, Toby; NOKES, Sue a MONTROSS, Michael. Biodegradability of bio-based and synthetic hydrogels as sustainable soil amendments: A review. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 2023, roč. 140, č. 12. ISSN 1097-4628. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.53655>.
- [13] STEFAN, D. S.; ZAINESCU, G.; MANEA-SAGHIN, A.-M; TRIANTAPHYLLIDOU, I.-E; TZOUMANI, I et al. Collagen-Based Hydrogels Composites from Hide Waste to Produce Smart Fertilizers. Online. *Materials*. 2020, roč. 13, č. 19, s. 4396. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma13194396>.
- [14] WIECZOREK, Dorota; SŁUBIK, Anna; MASŁOWSKA-LIPOWICZ, Iwona a GENDASZEWSKA, Dorota. Collagen and Keratin as a Components of Hydrogels. Online. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. 2022, roč. 30, č. 3, s. 61-69. Dostupné z: <https://doi.org/10.2478/ftce-2022-0024>.
- [15] NICULESCU, Mihaela-Doina; LASOŃ-RYDEL, Magdalena; EPURE, Doru-Gabriel a GAIDAU, Carmen. Biocomposites based on collagen and keratin with properties for agriculture and industrie applications. Online. *The EuroBiotech Journal*. 2019, roč. 3, č. 3, s. 160-166. Dostupné z: <https://doi.org/10.2478/ebtj-2019-0019>.
- [16] SKWAREK, M; PIPIAK, P a SIECZYŃSKA, K. Effect of fish collagen and poly(hexamethylene biguanide) hydrochloride on the content of micro- and macroelements in maize plants. Online. *Przemysł Chemiczny*. 2020, roč. 99, č. 10, s. 1534-1537. Dostupné z: <https://doi.org/10.15199/62.2020.10.19>.
- [17] WATTIE, Bryan; DUMONT, Marie-Josée a LEFSRUD, Mark. Synthesis and Properties of Feather Keratin-Based Superabsorbent Hydrogels. Online. *WASTE AND BIOMASS VALORIZATION*. 2018, roč. 9, č. 3, s. 391-400. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9773-0>.

- [18] ESPARZA, Y; BANDARA, N; ULLAH, A a WU, J. Hydrogels from feather keratin show higher viscoelastic properties and cell proliferation than those from hair and wool keratins. Online. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2018, roč. 1, č. 90, s. 446-453. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.067>.
- [19] TRAN, H. D. N; PARK, K. D.; CHING, Y. C; HUYNH, C. a NGUYEN, D. H. A comprehensive review on polymeric hydrogel and its composite: Matrices of choice for bone and cartilage tissue engineering. Online. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020, roč. 89, č. 25, s. 58-82. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2020.06.017>.
- [20] LAI, Wing-Fu a ROGACH, Andrey L. Hydrogel-Based Materials for Delivery of Herbal Medicines. Online. *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*. 2017, roč. 8, č. 13, s. 11309-11320. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16120>.
- [21] SHI, Y.; ILIC, O.; ATWATER, H. a GREER, J. All-day fresh water harvesting by microstructured hydrogel membranes. Online. *Nature Communications volume*. 2021, roč. 12, č. 1, s. 2797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23174-0>
- [22] ZHIBIN, Zhang a kol. Hydrogel materials for sustainable water resources harvesting & treatment: Synthesis, mechanism and applications. Online. *Chemical Engineering Journal*. 2022, č. 439. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135756>.
- [23] DAS, Dipankar; BHATTACHARJEE, Sulagna a BHALADHARE, Sachin. Preparation of Cellulose Hydrogels and Hydrogel Nanocomposites Reinforced by Crystalline Cellulose Nanofibers (CNFs) as a Water Reservoir for Agriculture Use. Online. *ACS Applied Polymer Materials*. 2023, roč. 5, č. 4, s. 2895–2904. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00109>.
- [24] MACKŮ, Jan a kol. Způsoby aplikace hydrogelu a možnosti jeho využití v lesnickém provozu s inovovanými možnostmi dávkování, Certifikovaná metodika. Online. 7. Strnady, 2022. ISBN 978-80-7417-243-4. Dostupné z: https://www.vulhm.cz/files/uploads/2023/03/LP_7_2022.pdf.
- [25] ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE. *Hydrogelové tablety v lesnictví*. Online. 2025. Dostupné z: <https://www.fld.czu.cz/cs/r-6828-projekty-a-spoluprace-s-praxi/r-12093-aplikovane-vystupy/r-12096-ostatni-vystupy/r-19803-hydrogelove-tablety-v-lesnictvi>.

- [26] ZHU, Ning; ZHUANG, Yaping; SUN, Wanju; WANG, Juan; WANG, Fan et al. Multistructured hydrogel promotes nerve regeneration. Online. *Materials Today Advances*. 2024, roč. 21, s. 100465. ISSN 2590-0498. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2024.100465>.
- [27] SAHA, Tamoghna; FANG, Jennifer; MUKHERJEE, Sneha; DICKY, Michael D a VELEV, Orlin D. Wearable Osmotic-Capillary Patch for Prolonged Sweat Harvesting and Sensing. Online. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021, roč. 13, č. 7, s. 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c22730>.
- [28] AHMAD, Faheem a kol. An eco-friendly hydroentangled cotton non-woven membrane with alginate hydrogel for water filtration. Online. *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES*. 2023, roč. 256, č. 128422. ISSN 0141-8130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128422>.
- [29] ZARKOGIANNI, Maria a kol. Synthesis, characterization and application of anionic metal complex azo dyes as potential substitutes for Cr-complex dyes. Online. *Sage Journals*. 2014, roč. 84, č. 19. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/0040517514534749>.
- [30] CRINI, Grégorio a kol. Cross-Linked Chitosan-Based Hydrogels for Dye Removal. Online. *Springer Nature*. 2019, č. 26, s. 381–425. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-030-16581-9_10.
- [31] ÖZACAR, Mahmut a AYHAN ŞENGİL, İ. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. Online. *Bioresource Technology*. 2005, roč. 96, č. 7, s. 791-795. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.07.011>.
- [32] CUIYING, Lin; SHIXING, Li; MENG, Chen a RONG, Jiang. Removal of Congo red dye by gemini surfactant C12-4-C12 · 2Br-modified chitosan hydrogel beads. Online. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2016, roč. 38, č. 1, s. 46-57. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1138229>.
- [33] TIWARI, Himanshu; TRIPATHI, Pranjal; KUMAR SONWANI, Ravi a SHARAN SINGH, Ram. A synergistic approach combining Adsorption and Biodegradation for effective treatment of Acid Blue 113 dye by *Klebsiella grimontii* entrapped Graphene Oxide-Calcium Alginate Hydrogel Beads. Online. *Bioresource Technology*. 2023, roč. 387, č. 129614. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129614>.

- [34] CRINI, Grégorio a BADOT, Pierre-Marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Online. *Progress in Polymer Science*. 2008, roč. 33, č. 4, s. 399-447. ISSN 0079-6700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
- [35] CRINI, Grégorio; TORRI, Giangiacomo; LICHTFOUSE, Eric; KYZAS, George Z.; WILSON, Lee D. et al. Dye removal by biosorption using cross-linked chitosan-based hydrogels. Online. *Environmental Chemistry Letters*. 2019, roč. 17, č. 4, s. 1645-1666. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00903-y>.
- [36] Cao, Hui; XIUNA, Ma; WEI, Ziqi; YANG, Tan; SIWEI, Chen et al. Behavior and mechanism of the adsorption of lead by an eco-friendly porous double-network hydrogel derived from keratin. Online. *Chemosphere*. 2022, roč. 289. ISSN 0045-6535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133086>.
- [37] ISO. 22404 (64 0502), *Determination of the aerobic biodegradation of non-floating materials exposed to marine sediment*. 2019.
- [38] ISO. 17556 (640513), *Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved*. 2019.
- [39] *Geologické a geovědní mapy*. Online. Dostupné z: <http://www.geologicke-mapy.cz/regiony/ku-635898/#mapy-online>.
- [40] *Česká geologická služba*. Online. Dostupné z: <https://mapy.geology.cz/pudy/>.
- [41] *PubChem*. Online. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acid-Yellow-220>.
- [42] HASAN, Mazen M. Freundlich and Langmuir Isotherms as Models for the Adsorption of Toxicants on Activated Charcoal. Online. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 1987, roč. 76, č. 4, s. 319-327. ISSN 0022-3549. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jps.2600760412>.
- [43] POURJAVADI, A.; BARZEGAR, Sh. a MAHDAVINIA, G.R. MBA-crosslinked Na-Alg/CMC as a smart full-polysaccharide superabsorbent hydrogels. Online. *Carbohydrate Polymers*. 2006, roč. 66, č. 3, s. 386-395. ISSN 0144-8617. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.03.013>.

- [44] POURJAVADI, A. a KURDTABAR, M. Collagen-based highly porous hydrogel without any porogen: Synthesis and characteristics. Online. *European Polymer Journal*. 2007, roč. 43, č. 3, s. 877-889. ISSN 0014-3057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.12.020>
- [45] XIAOZHONG, Zhou; YAN, Ma; NA, Wang a ZIQIANG, Lei. Facile synthesis of an acrylic acid-co-2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid copolymer / polyvinylpyrrolidone semi-IPN hydrogel with excellent swelling and anti-leakage properties. Online. *Materials Today Communications*. 2024, roč. 39, s. 109190. ISSN 2352-4928. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109190>
- [46] ENEV, Vojtěch; SEDLÁČEK, Petr; JARÁBKOVÁ, Sabína; VELCER, Tomáš a PEKAŘ, Miloslav. ATR-FTIR spectroscopy and thermogravimetry characterization of water in polyelectrolyte-surfactant hydrogels. Online. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,. 2019, č. 575, s. 1-9. ISSN 0927-7757. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.089>.
- [47] XINGFENG, Zhu; PING, Lu; WEI, Chen a JIAN, Dong. Studies of UV crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone) hydrogels by FTIR, Raman and solid-state NMR spectroscopies. Online. *Polymer*. 2010, roč. 51, č. 14, s. 3054-3063. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.006>.
- [48] *Injekční hydrogely pro regeneraci tkání*. Online. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/cs/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/tissue-engineering/injectable-hydrogels>.
- [49] KADLECOVÁ, Michaela. *Hydrogely na bázi semi-interpenetrovaných sítí polyethylenglykolu*. Online, Bakalářská práce, vedoucí Petr Sedláček. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie, 2023. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/210774>.
- [50] ARBIND, Chaurasiya; POORN, Prakash Pande; SHANKAR, Ravi; KHARE, Prateek; KUMAR, Praveen et al. Synthesis and characterization of chemically functionalized novel smart guar gum xanthate based hydrogel: Swelling, isotherm, kinetics, thermodynamic and reusability studies. Online. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2025, č. 200, s. 112584. ISSN 0022-3697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.112584>.

- [51] Princeton. *Reusable and recyclable, this new hydrogel squishes the old version's environmental impact*. Online. Dostupné z: <https://cbe.princeton.edu/news/reusable-and-recyclable-new-hydrogel-squishes-old-version's-environmental-impact>.
- [52] KAUR, P; AGRAWAL, R a PFEFFER, F.M. Hydrogels in Agriculture: Prospects and Challenges. Online. *Journal of Polymers and the Environment*. 2023, roč. 31, s. 3701-3718. Dostupné z: <https://doi.org/0.1007/s10924-023-02859-1>.
- [53] HUARONG, Nie; MINGZHU, Liu; FALU, Zhan a MINGYU, Guo. Factors on the preparation of carboxymethylcellulose hydrogel and its degradation behavior in soil. Online. *Carbohydrate Polymers*. 2004, roč. 58, č. 2, s. 184-189. ISSN 0144-8617. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.035>.
- [54] ČSN ISO EN. 14855-1 (640512), *Stanovení úplné aerobní biodegradability za řízených podmínek kompostování - Metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého - Část 1: Obecná metoda*. 2013.
- [55] CHEN, Song; LEYU, Wang; GENLAN, Ye; XIAOPING, Song; YUTONG, He et al. Residual Ammonium Persulfate in Nanoparticles Has Cytotoxic Effects on Cells through Epithelial-Mesenchymal Transition. Online. *PubMed*. 2017, roč. 7, s. 11769. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41598-017-12328-0>.
- [56] CHEMICALBOOK. *N,N'-Methylenebisacrylamide*. Online. Dostupné z: <https://www.chemicalbook.com/>.
- [57] BRENNER, Markus a WEICHOLD, Oliver. Autogenous Cross-Linking of Recycled Keratin from Poultry-Feather Waste to Hydrogels for Plant-Growth Media. Online. *Polymers*. 2021, roč. 13, č. 20, s. 3581. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13203581>.
- [58] SYNTHESIA. Textilní barviva. Online. Dostupné z: <https://dyes.synthesia.eu/cze/organicka-barviva/textilni-barviva>.
- [59] RUDZINSKI, Wladyslaw a PLAZINSKI, Wojciech. Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. Online. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006, roč. 110, č. 33, s. 16514–16525. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp061779n>.

- [60] RUDZINSKI, Wladyslaw a PLAZINSKI, Wojciech. Studies of the Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: On the Possibility of Distinguishing between the Diffusional and the Surface Reaction Kinetic Models by Studying the Pseudo-First-order Kinetics. Online. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, roč. 111, č. 41, s. 15100–15110. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp073249c>.
- [61] SIMI, Debnath a RATAN, Das. Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model. Online. *Ceramics International*. 2023, roč. 49, č. 10, s. 16199-16215. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.218>.
- [62] QIU, Hui; LU, Lv; BING-CAI, Pan; QING-JIAN, Zhang; WEI-MING, Zhang et al. Critical review in adsorption kinetic models. Online. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*. S. 716-724. Dostupné z: <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.
- [63] ZÁBRANSKÁ, Jana. Laboratorní metody v technologii vody. Online. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, 1997. ISBN 8070802723.
- [64] HINZ, Christoph. Description of sorption data with isotherm equations. Online. *Geoderma*. 2001, roč. 99, č. 3-4, s. 225-243. Dostupné z: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00071-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00071-9).
- [65] AL-GHOUTI, Mohammad A. a DA'ANA, Dana A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. Online. *Journal of Hazardous Materials*. 2020, roč. 393, s. 122383. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Síťování vysokomolekulárních gelů [2].....	16
Obrázek 2 Kovalentní síťování u gelů [2]	17
Obrázek 3 Ireverzibilní gel (a) s izometrickými částicemi, (b) s jehlicovitými částicemi, (c) s destičkovými částicemi [2].....	17
Obrázek 4 Charakteristika syntetických, přírodních a hybridních hydrogelů [12].....	20
Obrázek 5 Klíčové kroky mikrobiální degradace hydrogelů [12]	21
Obrázek 6 Biosenzory a hydrogelové materiály pro širokou škálu aplikací v produkci čisté vody [22].....	25
Obrázek 7 Mechanismus adsorpce aniontového barviva zesítěným chitosanovým hydrogelem v kyselém prostředí [35]	29
Obrázek 8 Schéma přípravy hydrogelů	35
Obrázek 9 Příprava hydrogelů - 50 % a 100 % neutralizace AA	36
Obrázek 10 Příprava hydrogelů bez neutralizace AA	36
Obrázek 11 Spektrum ostalanové žluti SG [41]	43
Obrázek 12 Kalibrační křivka za použití vialky č. 1	44
Obrázek 13 Vialky s roztokem Ostalanové žluti SG	45
Obrázek 14 Fotografie hydrogelů – 0 % neutralizace AA.....	50
Obrázek 15 Fotografie hydrogelů – 50 % neutralizace AA.....	51
Obrázek 16 Fotografie hydrogelů – 100 % neutralizace AA.....	51
Obrázek 17 FTIR spektrum KKH (fialová), 11KKH0 (modrá), 11KKH50 (oranžová), 11KKH100 (zelená).....	52
Obrázek 18 Fotografie hydrogelů KKH50 a KKH100 po testu nasákavosti (1 – 11KKH50; 2 - 12KKH50; 3 – 15KKH50; 4 – 11KKH100; 5 – 12KKH100; 6 – 15KKH100).....	53
Obrázek 19 Fotografie hydrogelu 11KKH0 vysušený (vlevo) a nasycený vodou (vpravo) po 24 h	54
Obrázek 20 Fotografie hydrogelu 12KKH0 vysušený (vlevo) a nasycený vodou (vpravo) po 24 h	54
Obrázek 21 Fotografie hydrogelu 15KKH0 vysušený (vlevo) a nasycený vodou (vpravo) po 24 h	55
Obrázek 22 Kinetika nasákavosti hydrogelů na čase (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka)	56
Obrázek 23 Nasákavost hydrogelů po 24 hodinách během jednotlivých cyklů (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka)	57
Obrázek 24 Nasákavost hydrogelů v roztocích NaCl (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka)	59
Obrázek 25 Graf závislosti nasákavosti hydrogelů na hodnotě pH (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka).....	60

Obrázek 26 Biodegradace vzorků v prostředí říčního sedimentu (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka)	62
Obrázek 27 Biodegradace hydrogelů v prostředí říčního sedimentu	63
Obrázek 28 Biodegradace vzorků v půdě (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka)	64
Obrázek 29 Biodegradace hydrogelů v půdě (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka)	65
Obrázek 30 Fluorescenční mikrofotografie mikrobiálního oživení na vzorcích hydrogelů 15KKH0 (vlevo, zvětšení 200 x) a 11KKH0 (vpravo, zvětšení 100 x): zelené - živé; červené – mrtvé.....	65
Obrázek 31 Test klíčivosti (4. den) řeřichy zahradní (<i>Lepidium sativum</i>).....	67
Obrázek 32 Časová závislost koncentrace ostalanové žluti SG v kapalně fázi po přidání hydrogelu (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka).....	68
Obrázek 33 Kinetika adsorpce hydrogelu 11KKH0	69
Obrázek 34 Kinetika adsorpce hydrogelu 12KKH0	69
Obrázek 35 Kinetika adsorpce hydrogelu 15KKH0	69
Obrázek 36 Adsorpční izoterma pro adsorpci ostalanové žluti SG na 11KKH0 (vlevo) a její linearizace dle Langmuierova a Freundlichova modelu (vpravo)	71
Obrázek 37 Adsorpční izoterma pro adsorpci ostalanové žluti SG na 12KKH0 (sigmoidální průběh) (vlevo) a její linearizace dle Langmuierova a Freundlichova modelu (vpravo).....	71
Obrázek 38 Adsorpční izoterma pro adsorpci ostalanové žluti SG na 15KKH0 (sigmoidální průběh) (vlevo) a její linearizace dle Langmuierova a Freundlichova modelu (vpravo).....	72
Obrázek 39 FTIR spektrum 11KK0 (modré), 11KKH0_Ostalanová žlut' SG (žluté)	73
Obrázek 40 XRF spektrum 11KKH0 (modré) a 11KKH0_Ostalanová žlut' SG (žluté)	73

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přehled připravených vzorků hydrogelů a jejich složení.....	36
Tabulka 2 Regresní koeficienty a interval spolehlivosti pro používané vialky	44
Tabulka 3 Základní charakteristika připravených hydrogelů	50
Tabulka 4 Kinetika adsorpce – parametry modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka).....	70
Tabulka 5 Adsorpční izotermy – parametry Langmuirovy a Freundlichovy izotermy (n = 3, průměr ± směrodatná odchylka)	72

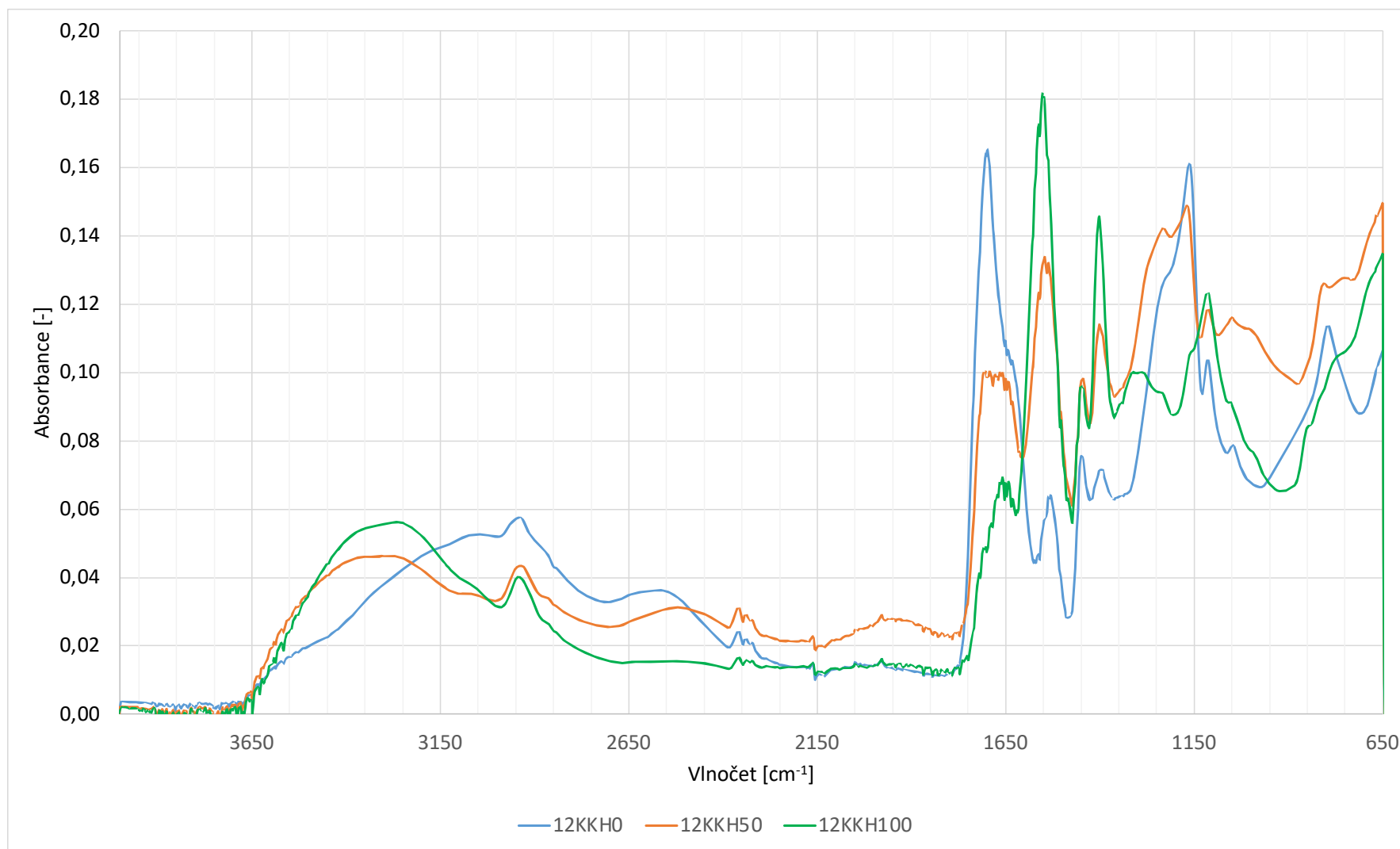
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

KKH	Kolagen-keratinový hydrolyzát
11KKH0/50/100	1:1 (APS:MBA) z 0/50/100 % neutralizace kyseliny akrylové
12KKH0/50/100	1:2 (APS:MBA) z 0/50/100 % neutralizace kyseliny akrylové
15KKH0/50/100	1:5 (APS:MBA) z 0/50/100 % neutralizace kyseliny akrylové
APS	Persíran amonný
AA	Kyselina akrylová
MBA	N,N'-Methylenbis(akrylamid)
DOC	Rozpuštěný organický uhlík
IČ	Infračervená spektroskopie
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ATR	Technika zeslabené totální reflektance
XRF	Rentgen-fluorescenční spektrometrie
ISO	Mezinárodní organizace pro standardizaci
UV/VIS	Ultrafialové/viditelné záření

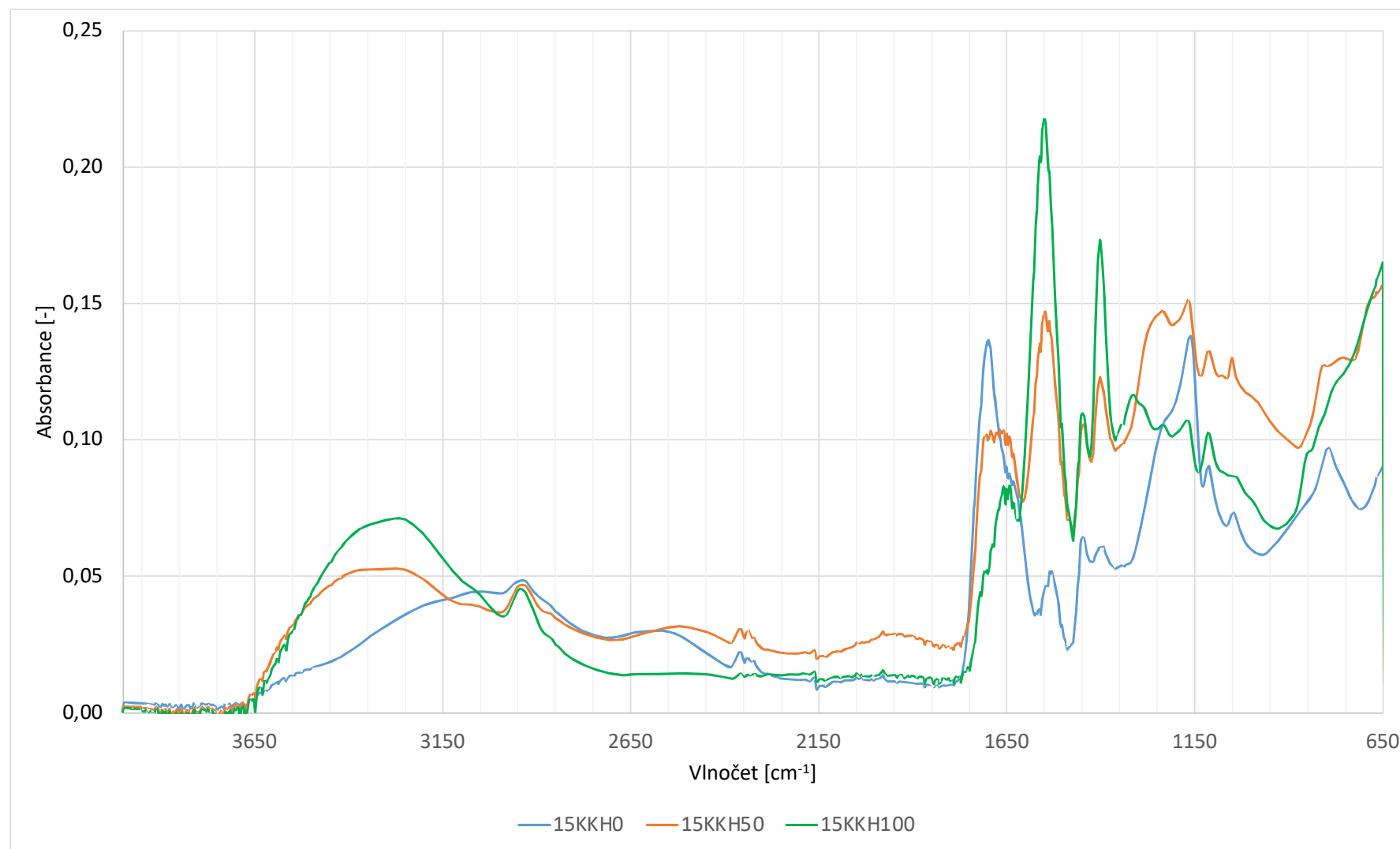
SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I:	IČ spektrum hydrogelů 12KKH
Příloha P II:	IČ spektrum hydrogelů 15KKH
Příloha P III:	IČ spektrum hydrogelu 12KKH0_Ostalanová žlut'
Příloha P IV:	IČ spektrum hydrogelu 15KKH0_Ostalanová žlut'
Příloha P V:	Test klíčivosti řeřichy zahradní 1. den
Příloha P VI:	Test klíčivosti řeřichy zahradní 2. den
Příloha P VII:	Test klíčivosti řeřichy zahradní 3. den
Příloha P VIII:	Test klíčivosti řeřichy zahradní 4. den
Příloha P IX:	XRF spektrum hydrogelu 12KKH0
Příloha P X:	XRF spektrum hydrogelu 15KKH0

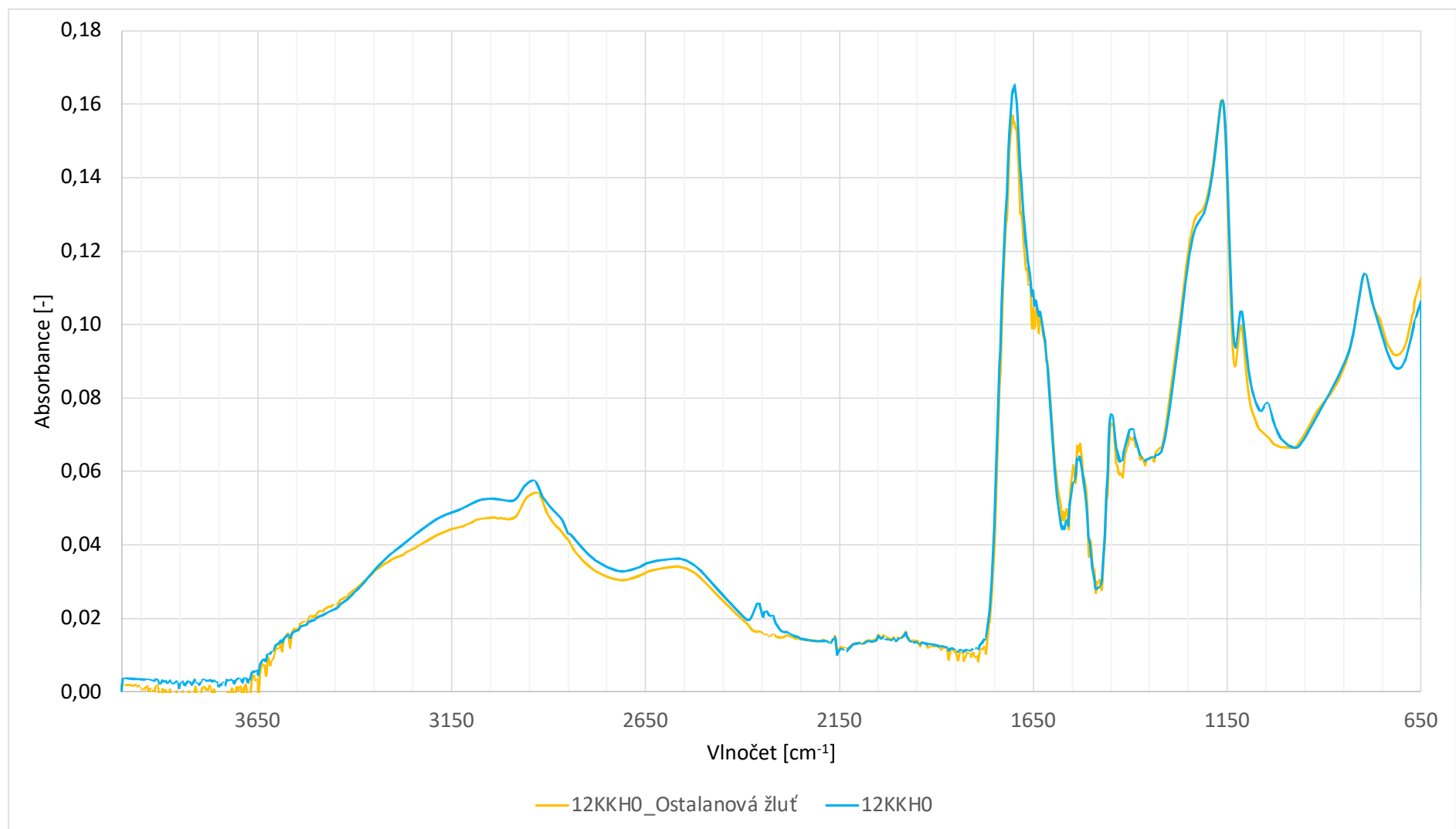
PŘÍLOHA P I: IČ SPEKTRUM HYDROGELŮ 12KKH



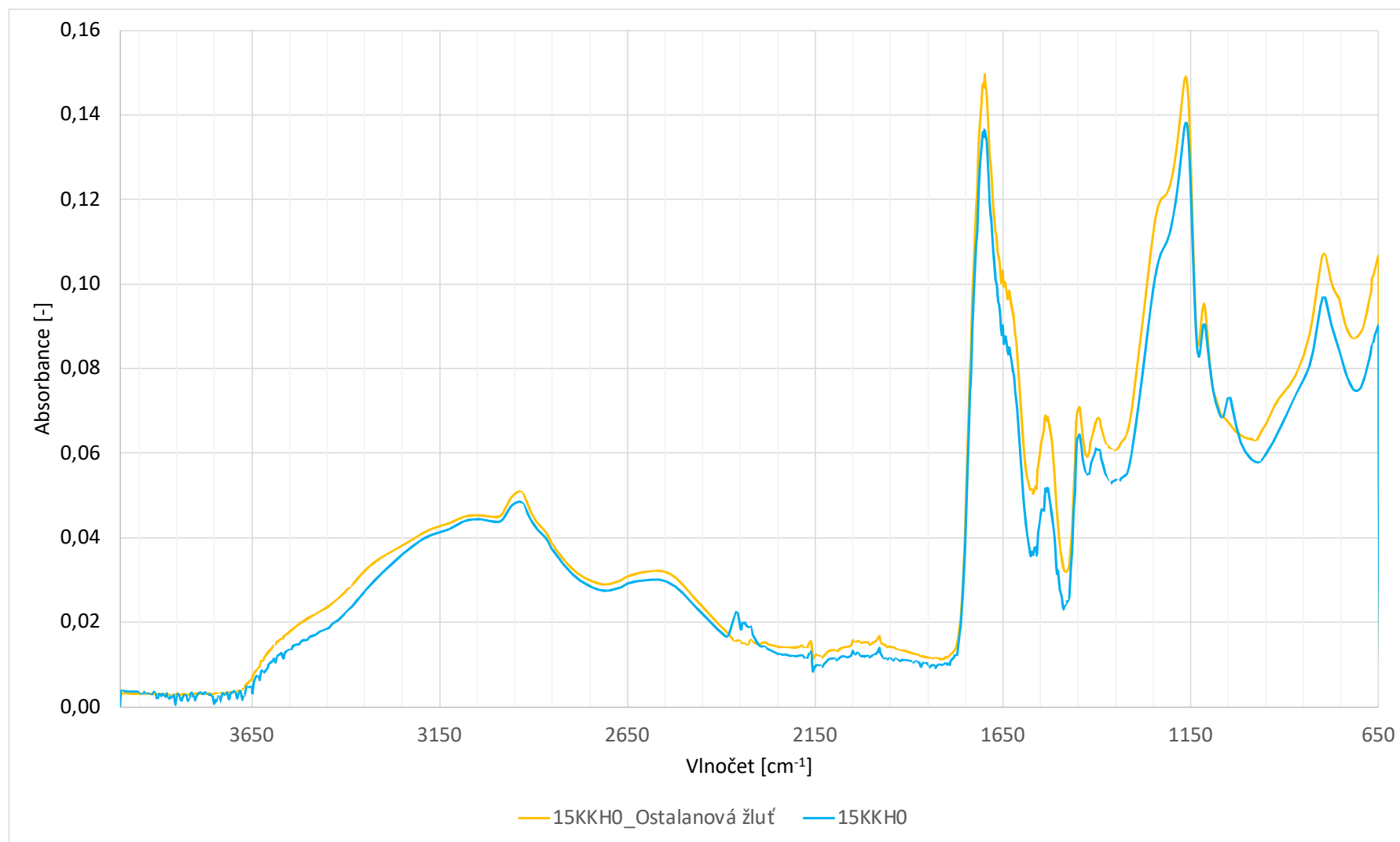
PŘÍLOHA P II: IČ SPEKTRUM HYDROGELŮ 15KKH



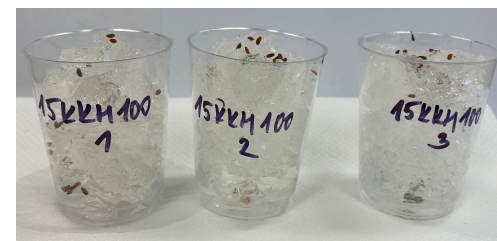
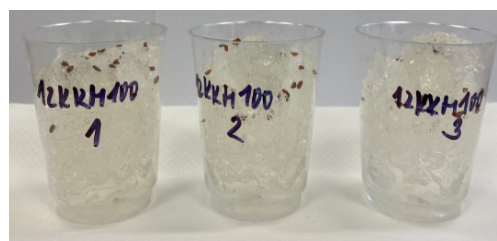
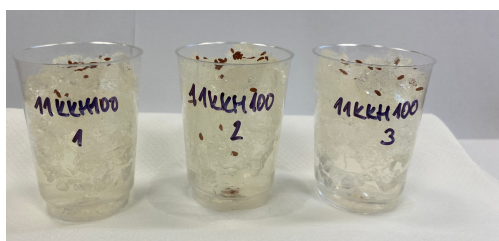
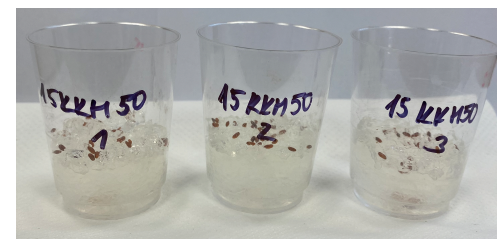
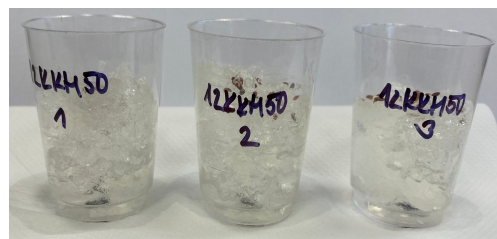
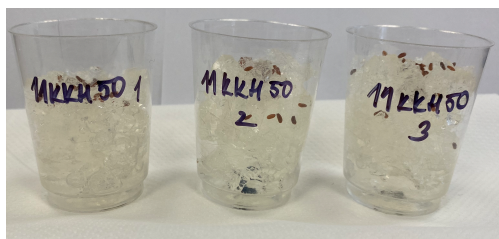
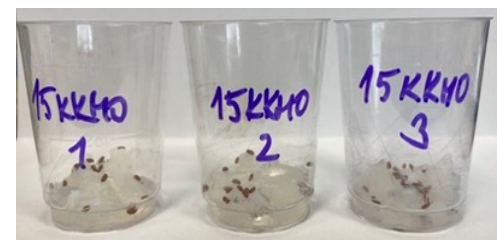
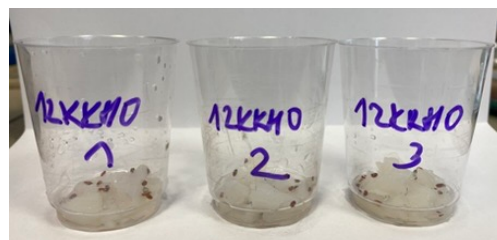
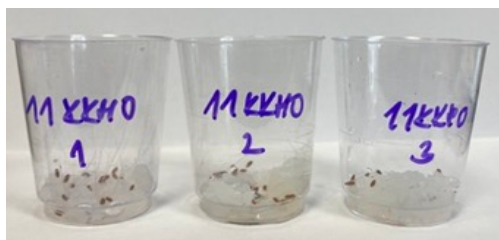
PŘÍLOHA P III: IČ SPEKTRUM HYDROGELU 12KKH0_OSTALANOVÁ ŽLUŤ



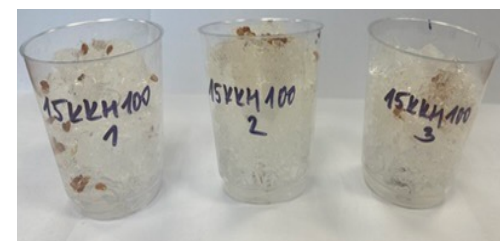
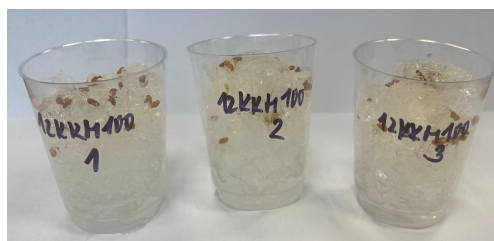
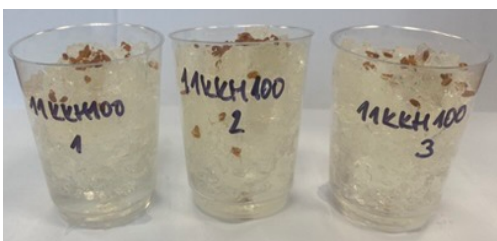
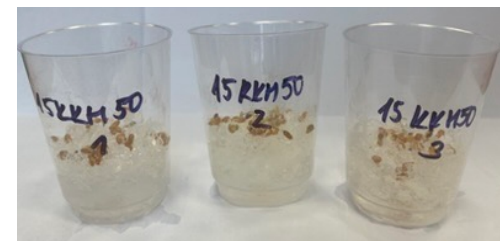
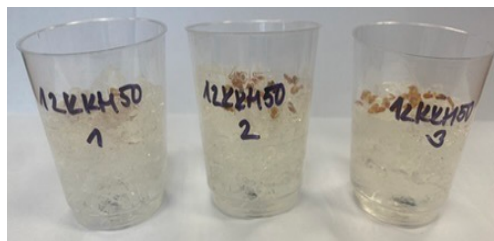
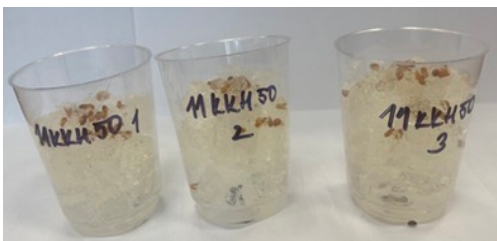
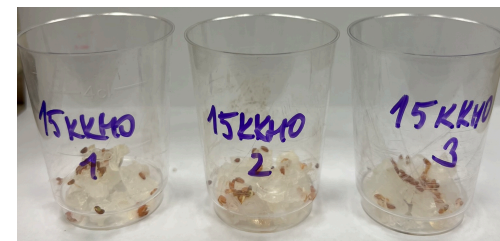
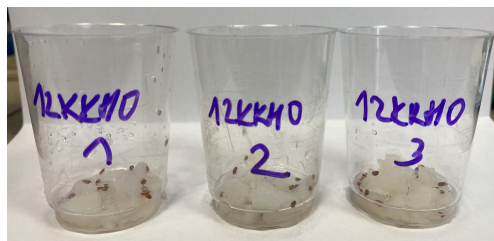
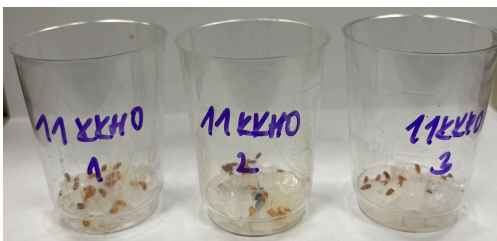
PŘÍLOHA P IV: IČ SPEKTRUM HYDROGELU 15KKH0_OSTALANOVÁ ŽLUŤ



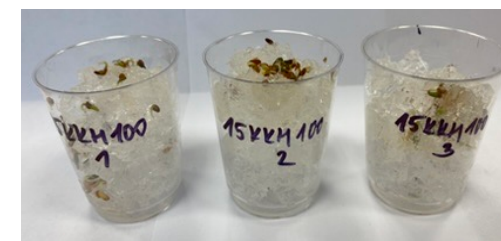
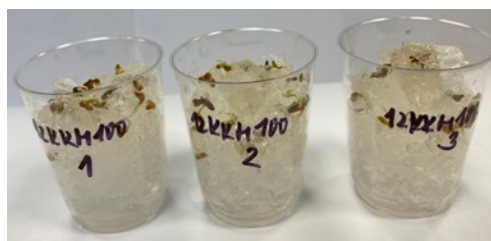
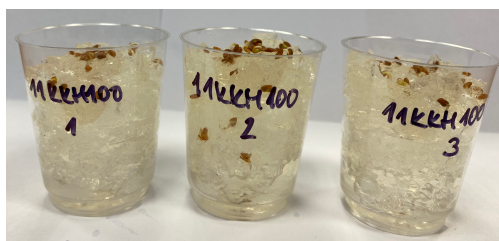
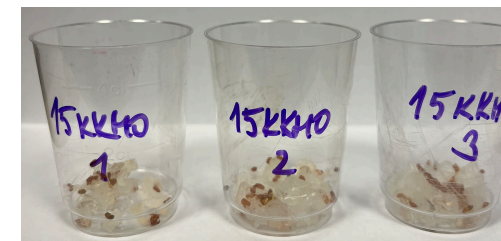
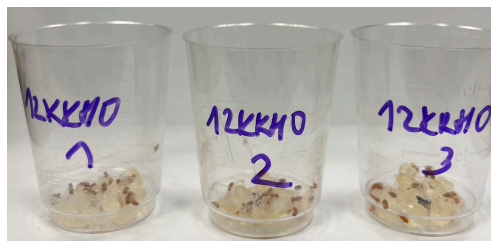
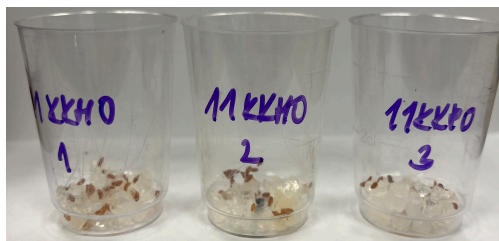
PŘÍLOHA P V: TEST KLÍČIVOSTI ŘEŘICHY ZAHRADNÍ 1. DEN



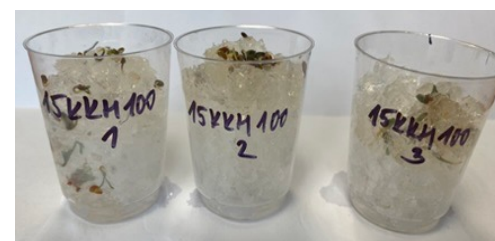
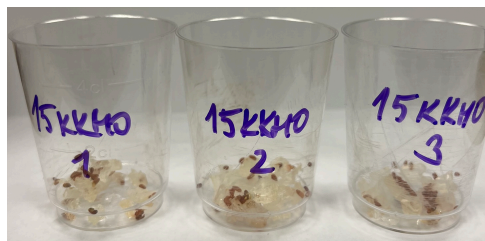
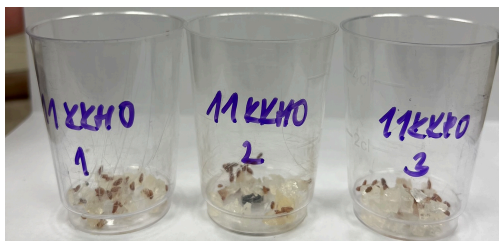
PŘÍLOHA P VI: TEST KLÍČIVOSTI ŘEŘICHY ZAHRADNÍ 2. DEN



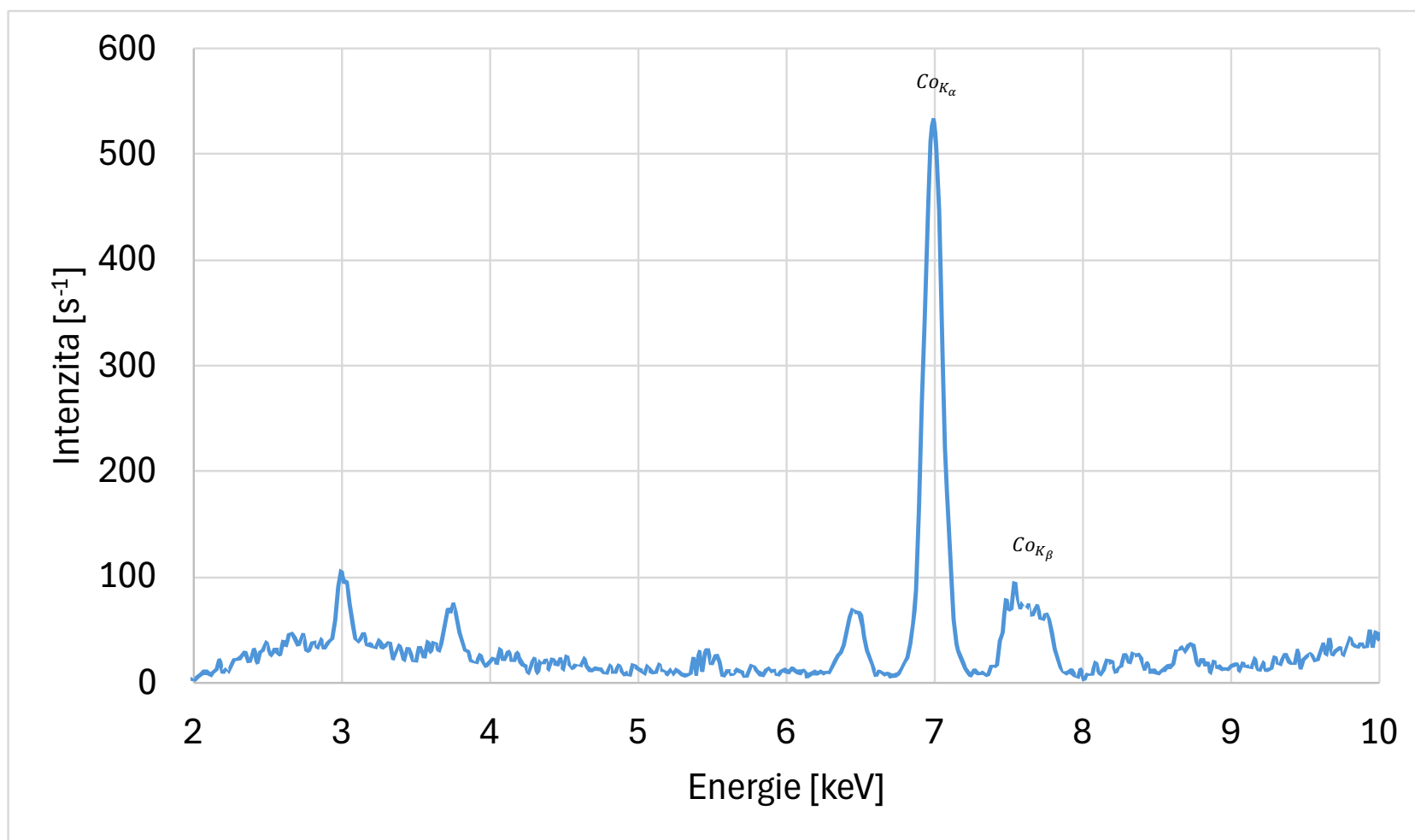
PŘÍLOHA P VII: TEST KLÍČIVOSTI ŘEŘICHY ZAHRADNÍ 3. DEN



PŘÍLOHA P VIII: TEST KLÍČIVOSTI ŘEŘICHY ZAHRADNÍ 4. DEN



PŘÍLOHA P IX: XRF SPEKTRUM HYDROGELU 12KKH0



PŘÍLOHA P X: XRF SPEKTRUM HYDROGELU 15KKH0

