



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

VYUŽITÍ ODPADNÍCH BANÁNOVÝCH SLUPEK PRO OBALOVÉ MATERIÁLY

UTILIZATION OF WASTE BANANA PEELS FOR PACKAGING MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jonáš Vachta

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Adriána Kovalčík,
Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1720/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Student: **Jonáš Vachta**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie a technologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Adriána Kovalčík, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Využití odpadních banánových slupek pro obalové materiály

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše na zadané téma (Posouzení situace s nakládání a využití odpadů z potravinářské výroby, charakterizace banánových slupek jako odpadního lignocelulózového materiálu, současný stav zpracování a využití banánových slupek, co jsou to bioplasty a jejich využití jako obalového materiálu).
2. Izolace a charakterizace celulózy z banánových slupek.
3. Příprava a charakterizace bioplastů na bázi izolované celulózy.
4. Zhodnocení výsledků a závěr práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Jonáš Vachta
student

doc. Ing. Adriána Kovalčík, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá izolací celulózy z odpadních banánových slupek a jejím využitím jako plniva v kompozitních filmech. Cílem bylo připravit bioplast, který by byl vhodnou ekologickou alternativou k tradičním polymerům a měl by potenciál pro aplikaci v obalovém průmyslu. Celulóza byla z banánových slupek izolována za použití kombinace metod alkalické a kyselá hydrolyzy a bělení pomocí chloritanu sodného. Vzorky po izolaci byly charakterizovány infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FT-IR) a byla u nich stanovena průměrná velikost částic pozorováním pod mikroskopem. Následně byly připraveny kompozitní filmy za použití agarové a škrobové matrice, glycerolu jako změkčovadla a izolované celulózy jako plniva v různých koncentracích pro posouzení vlivu přídavku celulózy na vlastnosti výsledných bioplastů. Charakterizace připravených bioplastů zahrnovala měření FT-IR, zkoumání povrchu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a stanovení mechanických vlastností měřením meze pevnosti, prodloužení při přetržení a Youngova modulu. Bylo zjištěno že přídavek celulózy z banánových slupek má pozitivní vliv na mechanické vlastnosti všech připravených kompozitů na bázi agaru i škrobu, s výjimkou prodloužení při přetržení u agarových filmů, kdy došlo k mírnému poklesu oproti referenčním filmům.

KLÍČOVÁ SLOVA

Banánové slupky, celulóza, kompozitní filmy, agar, škrob, obalové materiály, bioplasty

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with isolation of cellulose from waste banana peels and its use as a filler in composite films. The aim of this work was to prepare a bioplastic capable of being an eco-friendly alternative to conventional polymers with a potential for application in the packaging industry. The cellulose was isolated from banana peels using a method combination of alkaline and acidic hydrolysis and bleaching by sodium chlorite. The samples after isolation were characterised by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and their average particle size was determined by microscope observation. Subsequently, composite films were prepared using agar and starch matrix, glycerol as plasticizer and isolated cellulose as filler in various concentrations to assess the effect of added cellulose on the properties of the resulting bioplastics. Characterization of the prepared bioplastics included FT-IR measurement, surface examination by a scanning electron microscope (SEM) and the determination of mechanical properties by measuring tensile strength, elongation at break and Young's modulus. It was found that the addition of cellulose from banana peels has a positive effect on the mechanical properties of all prepared agar- or starch-based composites, with the exception of elongation at break in agar films, where there was a slight decrease compared to the reference films.

KEYWORDS

Banana peels, cellulose, composite films, agar, starch, packaging materials, bioplastics

VACHTA, Jonáš. *Využití odpadních banánových slupek pro obalové materiály* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138207>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí práce Adriána Kovalčík.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval vedoucí své práce paní doc. Ing. Adriáně Kovalčík, Ph.D. za odborné vedení, ochotu a věnovaný čas. Také bych rád poděkoval Ing. Michaele Jakešové za přátelský přístup při konzultacích a za pomoc při zpracovávání teoretické i praktické části bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Vostřejšovi, Ing. Radimu Střížovi a Bc. Natálii Horákové rovněž za přátelský přístup a také za pomoc při provádění experimentů. Poděkování patří také Ing. Petru Sedláčkovi Ph.D. za změření FT-IR filmů a Ing. Patrycji Bober, Ph.D. za změření SEM. Velké poděkování patří mé rodině za podporu ve studiu.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Banány	9
2.1.1	Zpracování	10
2.2	Využití banánového odpadu	11
2.2.1	Produkce biopaliv	11
2.2.2	Čištění odpadních vod	12
2.2.3	Výroba bioplastů	13
2.3	Lignocelulóza	13
2.3.1	Lignin	14
2.3.2	Hemicelulóza	14
2.3.3	Celulóza	15
2.4	Využití celulózy	15
2.4.1	Možnosti izolace	15
2.4.2	Morfologie nanocelulózových částic	18
2.4.3	Nanocelulóza jako zpevňující složka v polymerech	18
2.5	Bioplasty	20
2.5.1	Biodegradace	21
2.5.2	Biodegradovatelné plasty	21
2.5.3	Plasty na bio-bázi	22
2.6	Obalové materiály	22
2.7	Balení potravin	23
2.7.1	Kovové obaly	24
2.7.2	Skleněné obaly	24
2.7.3	Papírové obaly	24
2.7.4	Plastové obaly	24
2.8	Využití nanocelulózy v obalových materiálech	25
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1	Použité chemikálie	27
3.2	Použité vybavení	27
3.3	Použité metody	27
3.3.1	Předúprava lignocelulózového materiálu	27
3.3.2	Charakterizace lignocelulózového materiálu	28

3.3.3	Izolace celulózy z banánových slupek	29
3.3.4	Charakterizace izolované celulózy	29
3.3.5	Příprava kompozitních filmů na bázi izolované celulózy	30
3.3.6	Charakterizace kompozitních filmů	31
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	32
4.1	Charakterizace lignocelulózového materiálu.....	32
4.2	Izolace celulózy	32
4.2.1	Výtěžnost.....	32
4.2.2	Struktura a velikost částic izolované celulózy	33
4.2.3	FT-IR celulózy	34
4.3	Kompozitní filmy	36
4.3.1	Zhodnocení struktury připravených filmů pomocí SEM	37
4.3.2	Mechanické vlastnosti	38
4.3.3	FT-IR kompozitních filmů	41
5	ZÁVĚR	43
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	50

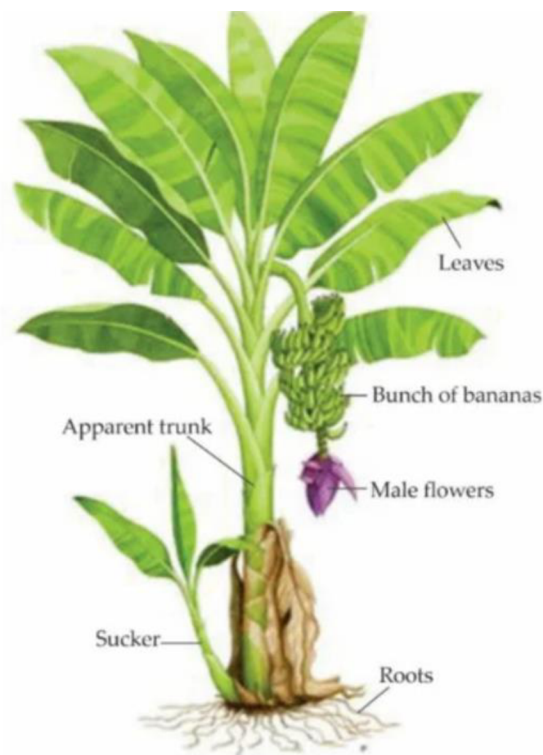
1 ÚVOD

Naprostá většina dnes používaných obalových materiálů je vyrobena z tradičních plastů. S jejich rostoucí spotřebou ve světě roste i jejich nepříznivý vliv na životní prostředí, který začíná již při jejich výrobě z ropných frakcí, kdy přispívají ke skleníkovému efektu, a přetrvává po jejich degradaci na mikroskopické částice, které se akumulují v přírodě a v tělech lidí a zvířat. Rozvoj bioplastů nabízí řadu možností, jak se v budoucnu alespoň částečně bez tradičních plastů obejít. Jednou z nich je využití odpadního lignocelulózového materiálu, jako jsou banánové slupky, k výrobě kompozitů na bázi polysacharidů izolovaných z této biomasy, které jsou navíc díky svému složení rozložitelné v přírodě za běžných podmínek. Banánových slupek, jako potravinářského odpadu, je každoročně produkováno mnoho tun a bez jakéhokoliv zhodnocení končí na skládkách, kde v důsledku jejich množství rovněž vytváří ekologický problém. Výroba bioplastů z odpadních banánových slupek tedy do jisté míry řeší zároveň problém nadužívání tradičních plastů i akumulaci odpadu na skládkách.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Banány

Poptávka po ovoci neustále roste v důsledku nárůstu populace a změn stravovacích návyků. Podle Organizace OSN pro výživu a zemědělství (FAO) dosáhl světový obchod především tropického ovoce v roce 2019 maxima 7 700 000 tun, což je nárůst o 6,4 % (465 000 tun) ve srovnání s předchozím rokem [30]. Banán je velmi oblíbený a žádaný druh ovoce a je široce pěstován zemědělci v tropických oblastech. Banánovník je vysoká a poměrně statná rostlina, která je často mylně označována jako „strom“. Jedná se o velkou bylinu se sukulentní a šťavnatou natí. Stonek je válcovité povahy a je složen z dlouhých vláken a silně se překrývajících listových pochev. Jedná se o pseudostonek. Banánovník obvykle dorůstá do výšky v rozmezí od 0,8 metrů do více než 7,5 metrů. Obvykle se po sklizni plodů rostlina odřízne a ponechá se spodní část rostliny, aby z ní vyrostla nová stopka. Zemědělci obecně sklízí pouze banánové plody na jídlo a čerstvé listy na balení potravin. Ostatní části rostliny jsou považovány za odpad. Banánové odpady zahrnují shnilé ovoce, slupky, prázdné trsy ovoce, listy, pseudostonky a oddenky [25].



Obrázek 1 - Banánovník [30]

Odhaduje se, že banány pocházejí z tropických oblastí jižní Asie a v dnešní době jsou pěstovány po celém světě. Jedná se o nejoblíbenější druh ovoce, který představuje 16,8 % veškeré světové produkce ovoce, přičemž následují jablka a pomeranče s podílem 11,4 %. Asie zůstává nejvýznamnějším producentem banánů s odhadovaným podílem 57,3 % na celkové světové produkci. Následuje Amerika a Afrika. Nejnižší produkci má Oceánie a Evropa, která tvoří přibližně 0,3 % celkové světové produkce. Produkce banánů neustále narůstá, což lze

vysvětlit vyšší poptávkou v důsledku populačního růstu a také zvětšením obdělávané plochy a produktivity. Mezi zeměmi produkujícími banány je na první příčce Indie s obdělávanou plochou 722 000 ha a produkcí zhruba 26 510 000 tun ročně. Následuje Čína, Filipíny, Ekvádor, Brazílie, Indonésie, Guatemala, Angola, Tanzanská sjednocená republika a Mexiko. Těchto prvních deset zemí představuje přibližně 74,5 % celkové světové produkce banánů. Obecně je trend produkce banánů na vzestupu [29]. Banánů je ročně vyprodukováno velké množství (až 102 000 000 tun čerstvého ovoce). Slupka tvoří zhruba 35 % celkové hmotnosti plodu, takže přibližně 36 000 000 tun banánových slupek je vyprodukováno každý rok, přičemž má tento odpad potenciál pro další využití. Navzdory tomu končí většina banánových slupek na skládkách nebo v běžném odpadu [28].

2.1.1 Zpracování

Banány jsou nejběžněji konzumovány v čerstvém stavu, avšak existuje i řada produktů připravených zpracováním čerstvých banánů a jejich složek. Produkty vyrobené z banánů zahrnují např. sirupy, sušené a mražené banány, alkoholické nápoje a ethanol připravený přímo z banánů, banánový prášek, želé, džemy, kompoty, džusy, nektary, smažené banánové plátky a ocet [30].

Banány určené pro export bývají podrobeny intenzivnímu procesu kontroly kvality, aby bylo zajištěno, že se dostanou na místo určení v optimálním stavu zralosti a bez skvrn, nečistot a jizev. Ve zpracovatelských závodech, kde jsou banány tříděny a baleny, vyřazené ovoce, které nedosáhlo optimálního stavu zralosti, správné velikosti, má lehké hrbolky nebo skvrny, končí jako odpad [30].

Proces zpracování banánů se vyznačuje tím, že dochází ke vzniku odpadu z kořenů, stonků, listů nebo jakékoliv další části rostliny, která se při zpracování nepoužívá. Společná charakteristika těchto odpadů je obsah ligninu, pektinu a hemicelulózy [30].

Banánové slupky tvoří majoritní část odpadu, který vzniká při zpracování banánů. Obsahují hlavně celulózu (7,6 – 9,6 %), hemicelulózu (6,4 – 9,4 %), pektin (10 – 21 %), lignin (6 – 12 %), chlorofylové pigmenty a některé další nízkomolekulární sloučeniny. Pokud nejsou řádně zpracovány, vytvářejí tyto odpady nepříjemný zápach v důsledku přirozeného rozkladu a produkují plyny přispívající ke skleníkovému efektu [30].

Banánové slupky jsou tradičně používány jako léčivý materiál pro léčbu různých indispozic, jako jsou popáleniny, anémie, průjem, vředy, záněty, cukrovka, kašel a hadí uštknutí. Bylo dokázáno, že slupky obsahují vysoké množství vlákniny a fenolických sloučenin, a že také vykazují silnou antioxidační aktivitu, antimikrobiální a antibiotické vlastnosti [29]. Slupky také obsahují vysoký obsah nutričních látek jako jsou lipidy, bílkoviny, a sacharidy [3]. Dále pak množství minerálních látek, z nichž nejdominantnější je draslík. Díky svým výživovým hodnotám se banánové slupky někdy používají jako krmivo pro hospodářská zvířata [29].

Banánová slupka je výborným zdrojem celulózových vláken, které mohou být použity při výrobě biomateriálů. Naneštěstí, banánové slupky často končí na skládkách a vzhledem k jejich množství se z nich stává vážný ekologický problém. Využití této biomasy bohaté na celulózu by nejen zvýšilo hodnotu tohoto zemědělského odpadu, ale také by napomohlo snížení znečištění životního prostředí [26].

Pseudostonky zásobují plody živinami z půdy. Jejich vnější část je tvořena svinutými listy, vyrůstajícími z uzlů, uspořádaných do tvaru šroubovitě růžice. Jejich velikost se pohybuje mezi třemi až pěti metry na výšku a jejich průměr je mezi 40 až 60 centimetry. Vlákna extrahovaná z pseudostonky se využívá při výrobě papíru [30].

Banánová dužina je bohatým zdrojem fenolických sloučenin a vitaminů (B3, B6, B12, C a E). Obsahuje také karotenoidy, flavonoidy, aminosloučeniny a vlákninu [30].

2.2 Využití banánového odpadu

Zpracování odpadu, produkovaného ze zemědělské a potravinářské výroby, se stává tématem velkého zájmu, což vede k implementaci oběhového hospodářství, jako regenerativního ekonomického modelu [31]. Cílem je uzavřít životní cyklus produktů zvýšením jejich využitelnosti. Tento cíl se projevuje i v celkově příznivé bilanci pro životní prostředí a hospodářství [30]. Udržitelný rozvoj konceptu oběhového hospodářství je možný pouze tehdy, budou-li přijaty technologie, využívající zpracování odpadů. Tento přístup otevírá nové horizonty ekonomického růstu a umožňuje zpracovávat materiál v kruhové smyčce [30].

Banánový průmysl produkuje značné množství lignocelulózového odpadu, který lze využít v různých aplikacích, jako jsou výroba biopaliv, čištění odpadních vod, výroba bioplastů, využití jako organická hnojiva a využití v nanotechnologiích. Nejpoužívanějším typem banánů pro tyto účely jsou odrůdy *Cavendish* a *Gros Michel* z důvodu jejich vysoké dostupnosti v různých zemích, jako je Indie, Filipíny a Ekvádor. Je zapotřebí poznamenat, že nejpoužívanějšími odpady jsou slupky a pseudostonky, které jsou bohaté na celulózu, hemicelulózu a lignin. *Musa paradisiaca* spp. je jednou z nejžádanějších odrůd ve sklizňovém průmyslu. Díky složení jejích odpadů je možné její využití ve všech výše uvedených aplikacích. Banány odrůdy *Cavendish* jsou široce používány při výrobě biopaliv díky svému vysokému obsahu cukrů, což je výhodné vzhledem k nutnosti působení celulytických organismů. Odrůdy *Williams*, *Musa balbisiana* a *Musa accuminata* mají navíc díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem, jako je obsah lignocelulózy, hustota a schopnosti přizpůsobit se extrémním klimatickým, vodním a půdním podmínkám, vysoký potenciál pro využití při čištění odpadních vod, výrobě bioplastů a aplikacích v nanotechnologiích [30].

2.2.1 Produkce biopaliv

Lignocelulózová biomasa z banánových slupek a pseudostonků představuje pro svou hojnost a vysokou dostupnost perspektivní zdroj surovin pro výrobu ethanolu. Zemědělsko-potravinářský odpad lze využít lokálně a nevyvolává konkurenci mezi palivem a potravinami. Výroba ethanolu z lignocelulózové biomasy se skládá ze čtyř hlavních fází: předúprava suroviny, enzymatické ztukernění, fermentace a získávání produktu [30].

Fermentace banánového odpadu může také produkovat bioplyn. Výroba je realizována prostřednictvím anaerobní fermentace, což je jeden z nejčastěji používaných biologických procesů pro rozklad organických materiálů. Bioplyn obsahuje 55-70 % methanu, 30-45 % oxidu uhličitého a další minoritní sloučeniny, jako je voda, sirovodík, amoniak, dusík a stopy těkavých organických sloučenin, jako jsou siloxany a terpeny. Kvalita bioplynu je vysoce závislá na zpracovávaném substrátu a parametrech procesu. Výhřevnost plynu je dále

podmíněna koncentrací methanu ve směsi. Z tohoto důvodu musí být oxid uhličitý a další nečistoty odstraňovány, aby byl získán vysoce čistý biomethan s vlastnostmi lepšími než zemní plyn [30].

Další alternativou biopaliv, kterou je možné vyrobit z banánového odpadu, je vodík. Zplyňování biomasy je slibnou technologií pro přeměnu různých surovin pro energetické účely. Tento složitý termochemický proces přeměňuje lignocelulózové materiály na hodnotnější plyn, známý jako syntézní, řadou reakcí při vysokých teplotách za přítomnosti zplyňovacích činidel, jako je vzduch, vodní pára a kyslík. Výroba vodíku z ethanolu za přítomnosti Cu/Nb₂O₅, Pd a Ru získala zvláštní pozornost ve výzkumu díky dobrým výtěžkům z levných materiálů. Vodík nabízí široké spektrum využití v malém i velkém měřítku. Možnosti jeho aplikací sahají od vysoce účinných palivových článků až po spalovací motory. Kromě toho může být vodík použit i jako nosič energie a úložné médium v inteligentních sítích [30].

Bionafta se vyrábí transesterifikací široké škály olejů a tuků, včetně recyklovaných olejů a nízkomolekulárních alkoholů, hlavně methanolu a ethanolu. Nicméně výroba bionafty z banánového odpadu je prováděna hlavně na laboratorní úrovni. Výroba bionafty transesterifikací triglyceridů s nízkomolekulárními alkoholy za přítomnosti katalyzátoru se skládá ze tří po sobě jdoucích reverzibilních reakcí, kde jsou triglyceridy přeměňovány na diglyceridy, monoglyceridy a nakonec na glycerol. Kromě toho dochází k tvorbě molekuly esteru. Kvůli reverzibilitě reakce je pro zlepšení produkce bionafty nutný přebytek alkoholu [30].

2.2.2 Čištění odpadních vod

Řada organických a anorganických látek je považována za toxické polutanty, které jsou často uvolňovány do životního prostředí, zejména do povrchových vod. Průmyslový a zemědělský sektor výrazně podporuje chemickou kontaminaci vody v důsledku uvolňování různých kovů, barviv, pesticidů, léků a dalších sloučenin, které jsou často v těchto oblastech používány. Dochází k akumulaci těžkých kovů, jako je chrom, rtuť, nikl, kadmium a měď ve vzorcích pitné a odpadní vody, což odpovídá za zvyšující se kontaminaci. Pro odstranění těžkých kovů z vody pomocí biomasy lze použít procesy jako je adsorpce, membránová filtrace nebo chemické srážení [30].

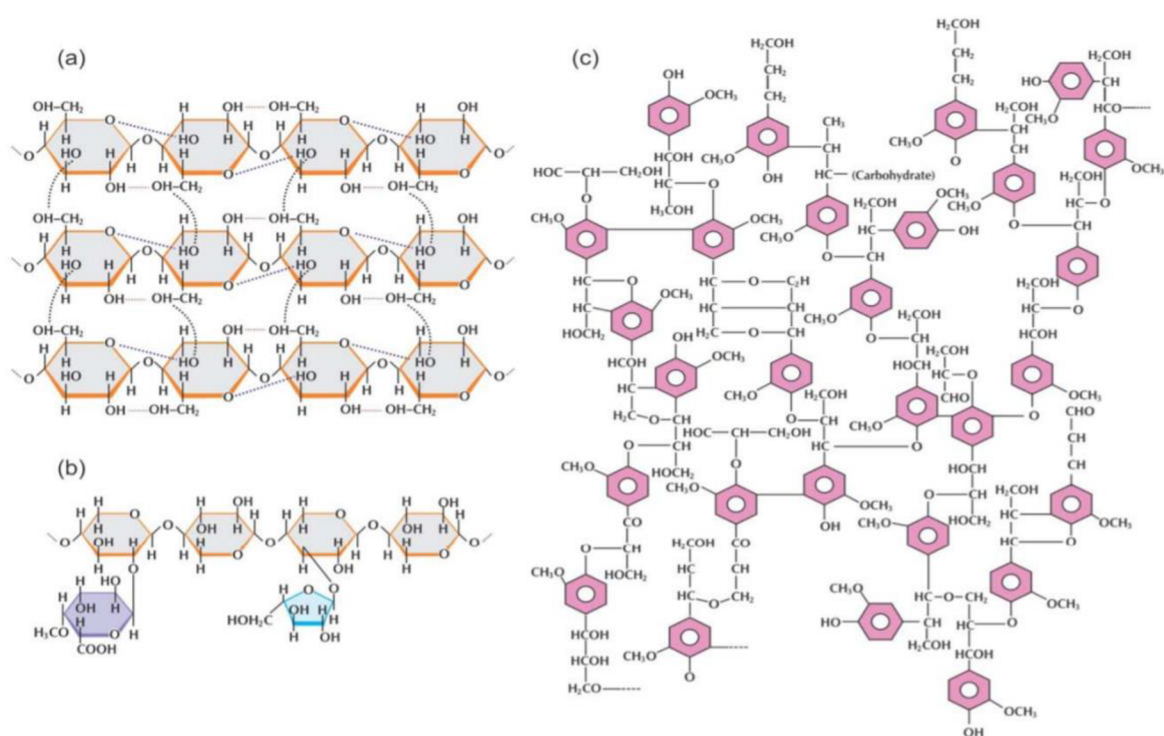
Banánová slupka, díky přítomnosti hydroxylových a karboxylových skupin, vykazuje vysokou adsorpční kapacitu pro kovy a organické sloučeniny. Maximální adsorpční kapacita z Langmuirovy izotermy naznačuje, že 1 gram banánových slupek může adsorbovat až 5,71 mg kadmia a 2,18 mg olova. Pro porovnání byly pro čištění vody použity slupky neošetřené, bazicky hydrolyzované, kysele hydrolyzované a bělené. Testována byla schopnost těchto materiálů odstraňovat z vody šestimocný chrom a dvojmocný mangan. Přičemž chrom i mangan nejlépe odstraňovaly bazicky hydrolyzované slupky (87 % pro chrom a 90 % pro mangan), dále kysele hydrolyzované, bělené a nejhůře adsorbovaly slupky bez chemického ošetření [32].

2.2.3 Výroba bioplastů

Díky své dostupnosti a obnovitelnosti je banánový odpad, zejména slupky, velmi dobrým zdrojem polysacharidů, jako je celulóza a škrob [11]. Bylo prokázáno, že škroby z různých přírodních zdrojů mohou být použity k výrobě širokého spektra bioplastů se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Přičemž rozdíly v těchto vlastnostech umožňují pestré potenciální aplikace těchto materiálů. Bioplasty vyrobené touto cestou jsou zpravidla biologicky rozložitelné a šetrné k životnímu prostředí, což z nich činí slibnou alternativu k plastům na ropné bázi a účinným způsobem, jak zmírnit problém znečištění planety [14].

2.3 Lignocelulóza

Pojmem lignocelulóza je obecně označována rostlinná biomasa. Jedná se o jeden z nejhodnějších a zároveň málo využívaných obnovitelných zdrojů uhlíku a zahrnuje dřevo, traviny, zemědělská, lesnická a potravinářská residua [19] [40]. Celkové množství každoročně vyprodukované lignocelulózové biomasy je odhadováno na více než 200 miliard tun. Tyto materiály jsou převážně složeny z holocelulózy, což je termín pro označování spojení hemicelulózy a celulózy, které dohromady tvoří 70-80 % lignocelulózové biomasy, a ligninu, který je s ní úzce asociován [40].



Obrázek 2 - Struktura složek lignocelulózy a) celulóza b) hemicelulóza c) lignin [42]

2.3.1 Lignin

Lignin je společně s celulózą a hemicelulózą přítomen ve stěnách rostlinných buněk a je třetím nejzastoupenějším biopolymerem v přírodě. Jedná se o amorfni heteropolymer, skládající se ze tří různých fenylpropanových jednotek, a to p-kumarylalkoholu, koniferylalkoholu a sinapylalkoholu. Tyto tři složky ligninu jsou vzájemně propojeny pomocí různých vazeb. Hlavními funkcemi ligninu v buňkách jsou strukturní opora, nepropustnost a ochrana vůči mikrobiálním útokům a oxidativnímu stresu. Tento amorfni heteropolymer je také nerozpustný ve vodě a opticky neaktivní [4].

Velmi účinným způsobem, jak z lignocelulózového materiálu odstranit lignin je využití působení chloru na makromolekulu ligninu. Chlor substituuje vodíkové atomy na aromatických cyklech ligninu mechanismem S_{Ar} , oxiduje pendantní skupiny na karboxylové kyseliny a aduje se na $C=C$ vazby obsažené v postranních řetězcích ligninu. Chlor reaguje taktéž s celulózą při $pH = 7$, kde je dominantní formou chloru neionizovaná kyselina chlorná [12]. Aby se zabránilo této reakci, a tím zbytečné degradaci celulózy, provádí se tento postup při nízkých hodnotách pH [12].

2.3.2 Hemicelulóza

Hemicelulóza je druhý nejvíce zastoupený polymer. Na rozdíl od celulózy nejsou hemicelulózy homopolysacharidy, nýbrž se tyto větvené heteropolysacharidy skládají z molekul pentóz (xylóza, arabinóza), hexóz (manóza, glukóza, galaktóza) a acetylovaných sacharidů [4]. Mají také nižší molekulovou hmotnost a jejich krátké postranní řetězce lze snadno hydrolyzovat [6]. Hemicelulózy slouží jako pojídlo mezi ligninem a celulózovými vlákny a tvoří tak celou síť celulóza-hemicelulóza-lignin více rigidní a dodává ji stabilitu [7]. Hemicelulózy se liší složením. Hemicelulózy v zemědělské biomase, jako je sláma a trávy, jsou složeny převážně z xylanu, zatímco hemicelulózy z měkkého dřeva obsahují hlavně glukomanan [4]. Xylany jsou v rostlinách heteropolysacharidy, skládající se hlavně z D-xylopyranózových jednotek vázaných β -1,4 glykosidickými vazbami. Kromě xylózy obsahuje xylan také často arabinózu, kyselinu glukuronovou nebo její 4-O-methylether, kyselinu octovou, ferulovou a p-kumarovou kyselinu [4].

Jelikož je pro izolaci celulózy nutné hemicelulózu odstranit, je třeba se zabývat možnostmi její eliminace. Různé složky hemicelulózy mají různou rozpustnost a obecně se snižuje v tomto pořadí: manóza, xylóza, glukóza, arabinóza a galaktóza. Z celulózy, hemicelulózy a ligninu jsou hemicelulózy tepelně a chemicky nejcitlivější. Při tepelné a chemické úpravě nejprve reagují boční skupiny hemicelulózy, následované hlavním řetězcem [8]. Rozpouštění jednotlivých složek hemicelulózy ve vodě začíná okolo $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ při neutrálních podmínkách [9] [10]. Jiné studie však tvrdí, že se složky hemicelulózy začínají rozpouštět již při $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rozpustnost lignocelulózových složek nezávisí také pouze na teplotě, ale i na jiných faktorech, jako je obsah vlhkosti nebo hodnota pH [4]. Xylan je možné odstranit docela jednoduše v kyselém i zásaditém prostředí, zatímco extrakce glukomananu vyžaduje silnější zásadu. Xylan je tedy složkou hemicelulózy, jež lze odstranit nejjednodušeji [9].

2.3.3 Celulóza

Celulóza je hlavní složkou stěn rostlinných buněk, kterým dodává strukturální pevnost. Mimo to je také přítomna v bakteriích, houbách a řasách [4]. Je hydrofilní, nerozpustná ve vodě a většinou organických rozpouštědel, vykazuje chiralitu a je biologicky rozložitelná.

Celulóza je homopolysacharid, tvořený D-glukopyranosovými podjednotkami, které se β -1,4 glykosidickými vazbami spojují v dlouhé lineární řetězce, kde, na rozdíl od škrobu, nedochází k žádnému větvení. Stupeň polymerace celulózových řetězců se pohybuje od 10 000 glukopyranosových jednotek ve dřevě, až po 15 000 v přírodní bavlně. Monomerem je disacharid celobióza. Její struktura napomáhá vzniku vodíkových můstků mezi mnoha hydroxylovými skupinami jednotlivých sousedících řetězců, čímž vznikají velice pevná uskupení molekul pospojovaných podélně těmito nevazebnými interakcemi. Tato uskupení se nazývají mikrofibrily, které se následně spojují v celulózová vlákna [4, 39].

Celulózové mikrofibrily se mohou skládat z krystalických a amorfních částí. V krystalických oblastech jsou celulózové řetězce pravidelně seřazeny a spojeny k sobě vodíkovými můstky. Předpokládá se, že krystalické a amorfní oblasti mohou být umístěny střídavě, nebo jsou krystalické části obklopeny částmi amorfními [5, 39].

Celulóza existuje v šesti polymorfních formách, pro které je používáno označení I, II, III_I, III_{II}, IV_I a IV_{II}, charakteristických orientací jednotlivých řetězců a jejich uspořádáním do síťovité struktury stabilizované vodíkovými můstky. Nejběžnější přírodní formou celulózy je forma I. Ta tvoří ještě další dva podtypy I _{α} a I _{β} , které bývají různě zastoupeny. Všechny další formy celulózy je možné získat z formy I různými metodami, přičemž existuje možnost konverze mezi těmito formami. Celulózu II lze získat z celulózy I mercerací či regenerací, přičemž tato forma celulózy vykazuje vyšší stabilitu v důsledku rotace hydroxylových skupin, která vede k tvorbě monoklinické krystalové struktury s dvěma antiparalelními řetězci v základní jednotce a modifikovaným systémem vodíkových můstků. Z praktického hlediska je za nejdůležitější formu celulózy považována forma II díky svým vlastnostem a stabilitě. Procesy mercerace a regenerace, ve kterých je celulóza I konvertována na celulózu II, vedly k vývoji celulózových vláken, netkaných textilií na bázi celulózy a celofánového průmyslu [39].

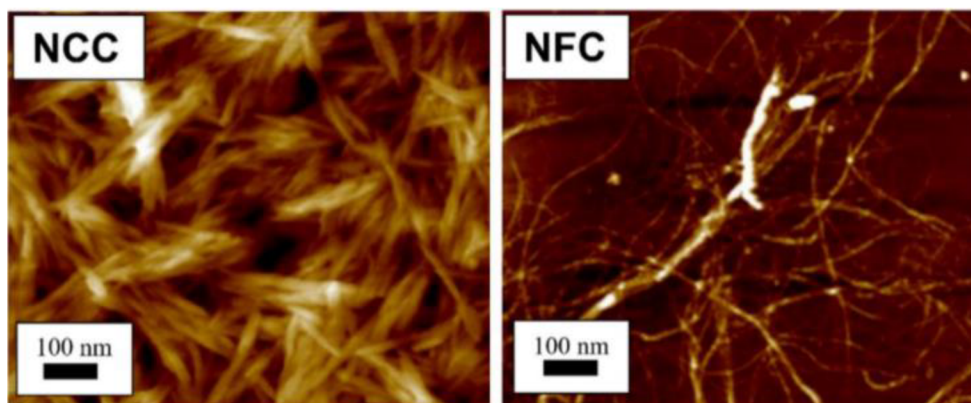
2.4 Využití celulózy

Aby bylo možné celulózu plně využít, je třeba ji izolovat. Izolace celulózy lze dosáhnout třemi možnými cestami, a to mechanickou, chemickou nebo bakteriální. Mechanická izolace celulózy zahrnuje metody vysokotlaké homogenizace, mletí, drcení a parní exploze. Chemické extrakční metody zahrnují alkalické ošetření, kyselé máčení, chemické máčení a degumování [21].

2.4.1 Možnosti izolace

Celulózu je možné izolovat v různých formách a velikostech v závislosti na zamýšlené aplikaci. Při využití v průmyslu jsou běžnými velikostmi mikrocelulóza a nanocelulóza. Velikost nanocelulózových vláken se pohybuje mezi 5 až 100 nm. Nanocelulózu lze rozdělit na tři typy. Prvním typem je nanofibrilovaná celulóza (NFC), známá také jako nanofibrily, druhým je

nanokrystalická celulóza (NCC) a třetím bakteriální nanocelulóza (BNC), také známá pod názvem mikrobiální celulóza či biocelulóza. Nanofibrilovaná celulóza (NFC) se od mikrofibrilované celulózy (MFC) mimo jiné liší způsobem přípravy, kdy NFC je obvykle připravena pomocí chemické předúpravy následované mechanickým zpracováním v homogenizátoru, zatímco MFC je získávána čistě chemicky. Zdrojem NFC a MFC mohou být dřeviny, cukrová řepa, bramborové hlízy, konopí a len. NCC lze extrahovat z rostlin, řas, bakterií ale i živočichů (Pláštěnci) [21].



Obrázek 3 - Snímky NCC a NFC pořízené metodou mikroskopie atomárních sil [21]

2.4.1.1 Chemická izolace celulózy

Postupy chemické extrakce izolují celulózu pomocí máčení v zásaditých roztocích, máčení v kyselinách, chemického máčení, chemicky podporovaného přírodního máčení nebo degumování. Tyto procedury mají za cíl odstranění necelulóзовých složek mikrostruktury vlákna, jako ligninu, hemicelulózy a pektinu. Metoda zásaditého nebo kyselého máčení způsobuje relativně nízké poškození vláken, zejména oproti mechanickým metodám. Chemické máčení je schopno odstranit více ligninu ve srovnání s alkalickým a kyselým máčením, ale je méně účinné z hlediska eliminace vlhkosti [21]. Pro zajištění vyšší účinnosti odstraňování ligninu lze použít kombinaci metod chemické a mechanické extrakce, kde jsou mechanické procesy obvykle prováděny po dokončení chemických úprav [21].

Pro izolaci nanocelulóзовých vláken lze použít řadu různých metod, z nichž všechny vedou k různým typům nanofibrilárního materiálu v závislosti na druhu materiálu, ze kterého jsou vlákna izolována, charakteru jeho předúpravy a rozrušení struktury [1].

Běžnou metodou pro přípravu nanocelulózy z lignocelulóзовé biomasy je kyselá hydrolyza [20]. Po odstranění hemicelulózy a před úpravou kyselou hydrolyzou může být lignocelulóзовá biomasa ošetřena chemikáliemi, jako je dimethylsulfoxid, aby došlo k nabobtnání matrice biomasy a kyselina tak mohla difundovat snadněji do její struktury [22]. Při použití metody kyselé hydrolyzy závisí výtěžek nanocelulózy na množství lignocelulóзовého materiálu a podmínkách reakce, jako je koncentrace kyseliny, teplota a čas. Pro maximální výtěžek nanocelulózy a zachování jejich požadovaných vlastností je tedy nutné dosáhnout optimalizace experimentálních parametrů, přičemž je třeba mít na paměti, že výtěžek nanocelulózy klesá s prodlužující se dobou zpracování celulóзовé biomasy kyselinou [23].

Pro účel produkce nanocelulózy kyselou hydrolyzou byly provedeny testy s řadou kyselin, včetně kyseliny sírové, chlorovodíkové, fosforečné, bromovodíkové a maleinové, vedoucí

k různým výsledkům, co se týče vlastností a morfologie získaných nanocelulózových krystalů. Nejběžněji využívaným médiem pro proces hydrolýzy je koncentrovaná kyselina sírová, jelikož její použití vede k formaci povrchově nabitých sulfátových esterových skupin na celulóзовých řetězcích, což podporuje disperzi nanočástic ve vodě a zabraňuje jejich agregaci, ke které dochází při použití kyseliny chlorovodíkové. Bylo však pozorováno, že zavedení nabitých sulfátových skupiny do struktury nanocelulózy snižuje tepelnou stabilitu krystalů. Výtěžky nanocelulózy při použití koncentrované kyseliny sírové, za různých podmínek a s různými materiály, dosahují zhruba 50 % [39].

V kombinaci s chemickými metodami izolace celulózy lze použít ultrazvuk [20]. Jedná se o relativně novou metodu, která je však široce využívána. Během procesu ošetření ultrazvukem se energie ultrazvuku přenáší na celulóзовé řetězce procesem zvaným kavitace, který obnáší formaci, růst a následné prudké zhroucení dutin ve vodě. Energie poskytovaná tímto procesem se pohybuje mezi 10 až 100 kJ/mol. Působení ultrazvuku může postupně rozložit mikrocelulóзовá vlákna na nanovlákná [26, 27].

2.4.1.2 Mechanická izolace celulózy

Jednou z účinných technik mechanické extrakce celulózy je vysokotlaká homogenizace. Nachází uplatnění při velkovýrobě nanocelulózy protlačováním materiálu velmi úzkým kanálem nebo otvorem pomocí pístu pod vysokým tlakem (50-2000 MPa). Ačkoliv se jedná o ekologicky přívětivou metodu izolace nanocelulózy, existuje zde riziko vzniku mechanického poškození krystalické struktury. Další mechanickou metodou je mletí, kde je využívána aplikace smykového napětí pomocí rotačních kotoučů. Teplo, které vznikne třením během tohoto procesu napomáhá odpařování vody, což zlepšuje proces extrakce. Třetí metodou je drcení, které se používá k produkci mikrocelulózy. Této metody lze využít jako předúpravy, po které následuje vysokotlaká homogenizace vedoucí k získání nanocelulózy [21].

2.4.1.3 Izolace bakteriální celulózy

Celulóza izolovaná z bakterií se příliš neliší od celulózy rostlinného původu. Vyznačuje se krystalickou nanofibrilární strukturou, vytvářející velký povrch, schopný zadržet velké množství kapaliny. Pro přípravu bakteriální celulózy existuje řada metod, využívající statické, míchané/třepané i bioreaktorové kultury. Vlastnosti získané celulózy, včetně makroskopické morfologie, mikrostruktury a mechanických vlastností, se liší v závislosti na způsobu přípravy. Metoda statické kultivace podporuje akumulaci celulóзовé membrány na povrchu nutričního roztoku, zatímco míchaná/třepaná kultura produkuje celulózu v různých hvězdčovitých, kulovitých, peletových nebo nepravidelných tvarech. Požadované vlastnosti a cílové aplikace tak určují výběr vhodné metody přípravy. Celulóza izolovaná pomocí bakterií poskytuje vyšší kritické povrchové napětí a vyšší teplotu tepelné degradace, zatímco celulóza extrahovaná z rostlinných zdrojů kombinací chemických a mechanických metod je hierarchicky organizovaná a má semikrystalickou povahu [21].

2.4.2 Morfologie nanocelulózových částic

Ve srovnání s NCC vykazuje většina průměrů MFC/NFC větší hodnoty, které jsou připisovány limitům mechanických úprav (hlavně homogenizace, míchání a mletí). MFC/NFC (alespoň $>1 \mu\text{m}$) jsou však výrazně delší než u NCC, což má za následek vyšší poměr stran, a proto jsou vhodné pro použití jako samostatný materiál i jako účinná plniva. V zásadě je trend krystalinity nanocelulózy $\text{NCC} > \text{BNC} > \text{TOCN} \geq \text{MFC/NFC}$. Odstranění amorfních částí kyselou hydrolýzou vede k nejvyšší krystalinitě NCC. Ostatní formy celulózy vykazují různé úrovně krystalinity z různých důvodů: biosyntetická BNC je téměř čistá celulóza; karboxylové skupiny v TOCN vykazují silnější vodíkové vazby. Za nižší krystalinitu MFC a NFC zodpovídají zbytkové amorfní části po čistě mechanických úpravách [39].

Materiály na bázi nanocelulózy jsou netoxické, recyklovatelné, udržitelné a uhlíkově neutrální. Nanofibrilovaná a nanokrystalická celulóza nacházejí uplatnění v automobilovém průmyslu, optických materiálech, farmaceutickém průmyslu, potahových filmech, tkáňových technologiích, biomimetických materiálech, aerogelech, senzorech, 3D tisku, modifikátorech reologie, filtraci, textilu, tištěné a flexibilní elektronice, kompozitech, papíru a lepence, obalech a zdravotnictví [21].

2.4.3 Nanocelulóza jako zpevňující složka v polymerech

V současnosti jsou hledány způsoby, jak minimalizovat dopad konvenčních polymerů na životní prostředí, včetně použití biodegradovatelných polymerů [2].

Celulóza má výborné vlastnosti při použití jako plniva do syntetické matrice nebo matrice přírodního škrobu, čímž nabízí možnost minimalizovat dopady na životní prostředí používáním tradičních plastů. Kromě toho, že má skvělé mechanické vlastnosti, jako jsou pevnost v tahu a ohybu, a dobrou teplotní odolnost, je její značnou výhodou také nízká cena, jenž je důsledkem všeobecné dostupnosti z různých zdrojů a hojnosti v přírodě. Také je biologicky odbouratelná, což je vlastnost, kterou často nelze získat u syntetických plniv. Všechny tyto kvality dělají z celulózy vynikající biodegradovatelné plnivo pro syntetické i přírodní polymerní matrice [21].

Využití nanotechnologií k vývoji filmů na bázi polymerních nanokompozitů obsahujících nanometrická plniva může být novým způsobem, jak zlepšit mechanické a bariérové vlastnosti daného polymeru. Plnivo lze považovat za nanometrické, pokud je alespoň jeden z jeho rozměrů menší než 100 nm. Tyto látky poskytují jedinečné nanokompozity s vynikajícími vlastnostmi, které nejsou vidány u běžných kompozitů [2].

Studie, zkoumající efekty potahů nanokompozit kationtového škrobu a bavlněné NCC při aplikaci na papírové obaly, zjistily, že zvýšení počtu NCC nanočástic zvýšilo pevnost v tahu, odolnost vůči oleji a vzduchu potaženého papíru, s optimálním množstvím 5 hm. % NCC nanočástic [21]. Další studie, zabývající se vlivem plniva NCC z vaječných skořápek na celkové vlastnosti filmů z kukuřičného škrobu, dokázala, že zahrnutí tohoto plniva pozoruhodně zvýšilo pevnost v tahu, tepelnou stabilitu, nepropustnost kyslíku a vodní páry oproti filmu z čistého kukuřičného škrobu. Stalo se tak v důsledku indukčního efektu mezi C-C vazbami v kukuřičném škrobu a vazbou O-C-O v uhličitanu vápenatém, obsaženém v plnivu

z vaječných skořápek, což přispělo k silným interakcím a biokompatibilitě mezi těmito dvěma složkami [21].

Dalším dobře známým zdrojem NCC plniv pro použití v biokompozitech je pomerančová kůra. Ta je široce využívána v obalovém průmyslu za účelem vyvinutí velice odolného biofilmu. Studie potvrdila, že NCC plnivo z pomerančové kůry mělo dobrou disperzi v použité matici. Plnivo také fungovalo jako kompatibilizér, což mělo za následek zintenzivnění fyzikálních interakcí mezi plnivem a maticí. Použití tohoto plniva také snížilo rychlost prostupu vodní páry, zejména při koncentraci 2 hm. % [21].

Pro posouzení účinku acetylace NCC plniva na celkové vlastnosti nanokompozitů na bázi kyseliny polymléčné (PLA) byly testovány vzorky s 1 a 3 hm. % obsahu NCC, upravené i neupravené, na morfologické, bariérové a mechanické vlastnosti. Bylo pozorováno, že nanokompozity PLA s upraveným NCC plnivem vykazují lepší disperzi plniva v matici a silnější interakce plnivo-matrice [21]. Nanokompozit měl také sníženou rychlost biologického rozkladu, což je velmi výhodné pro jeho aplikaci jako obalového materiálu v potravinářském průmyslu [21].

Studie, provedená Lomelí-Ramírez et al. [24], se zabývala mechanickými vlastnostmi sušeného a hydratovaného NFC plniva z agáve modré v nanokompozitech s kukuřičným škrobem. Výsledky ukázaly výrazné zlepšení, pokud jde o pevnost v tahu, ohybu a rázu v důsledku přidání 1 hm. % NFC plniva. To lze přičíst zvýšení tuhosti způsobené NFC plnivem v nanokompozitu. Jiná studie hodnotila NFC plniva z bambusové holocelulózy v nanokompozitu s termoplastickým škrobem (TPS). Ukázalo se, že NFC plnivo bylo v TPS matici individuálně dispergováno, což následně přispělo k nižší absorpci vody materiálem, vysoké průhlednosti a lepší pevnosti v tahu ve srovnání s fóliemi z čistého TPS. Optimální koncentrace plniva byla v tomto případě 1,5 hm. % [21].

Také byl proveden výzkum s cílem porovnat účinky různých modifikačních metod (ošetření silanem a kyselinou jablečnou) na fyzikální a chemické vlastnosti nanokompozitů maniokového škrobu NFC plnivem, taktéž z manioku. Dle zjištění modifikované NFC plnivo výrazně zlepšilo dispergovatelnost u těch fibril, které byly od sebe odděleny. Morfologicky tvořily trojrozměrné síťové struktury bez výskytu agregací vláken. Použití modifikovaného NFC plniva z manioku zlepšilo pevnost v tahu, hydrofobnost a koeficient prostupu vodní páry nanokompozitních filmů [21].

Dále byla provedena studie tepelného, fyzikálního a mechanického chování běžných a voskových filmů z kukuřičného škrobu vyztužených NFC plnivem z eukalyptu. Zavedením NFC plniva bylo dosaženo výrazného snížení obsahu vlhkosti, rozpustnosti ve vodě a propustnosti vodní páry pro běžné a voskové škrobové filmy. Také bylo pozorováno, že přidání NFC plniva zlepšilo tepelné a tahové vlastnosti nanokompozitu, přičemž bylo přidáno pouze 1 % hmotn. suspenze NFC [21]. Další studie hodnotila vliv kationtového škrobu v přítomnosti NFC plniva na strukturní, optické a pevnostní vlastnosti papíru. Mechanické vlastnosti papíru, jako pevnost v tahu a odolnost vůči roztržení, se výrazně zlepšovaly spolu se zvyšujícím se obsahem aditiv v nanokompozitech. NFC plnivo ze třtinové bagasy také přispělo ke zlepšení retence a odvodnění buničiny na nižších úrovních obsahu díky interakcím mezi plnivem a škrobem. Vyšší obsah plniv zlepšil světlost papíru [21]. Jiný výzkum se zabýval kombinací NFC plniv, oxidovaných pomocí TEMPO ((2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl),

a tři různě modifikovaných škrobů, konkrétně hydroxypropylového škrobu (HPS), acetylového škrobu (AS) a oxidovaného acetylového škrobu (AOS). Byly posuzovány mechanické vlastnosti a odolnost vůči vodnímu prostředí vzniklých nanokompozitů. Ukázalo se, že film, vytvořený z kombinace TNFC a AOS vykazoval menší bobtnání ve vodě a zlepšené vlastnosti při natahování za mokra díky tvorbě poloacetalu mezi plnivem a škrobem. Film vytvořený kombinací TNFC a HPS vykazoval nejvyšší tuhost za mokra s minimálním bobtnáním ve vodě [21].

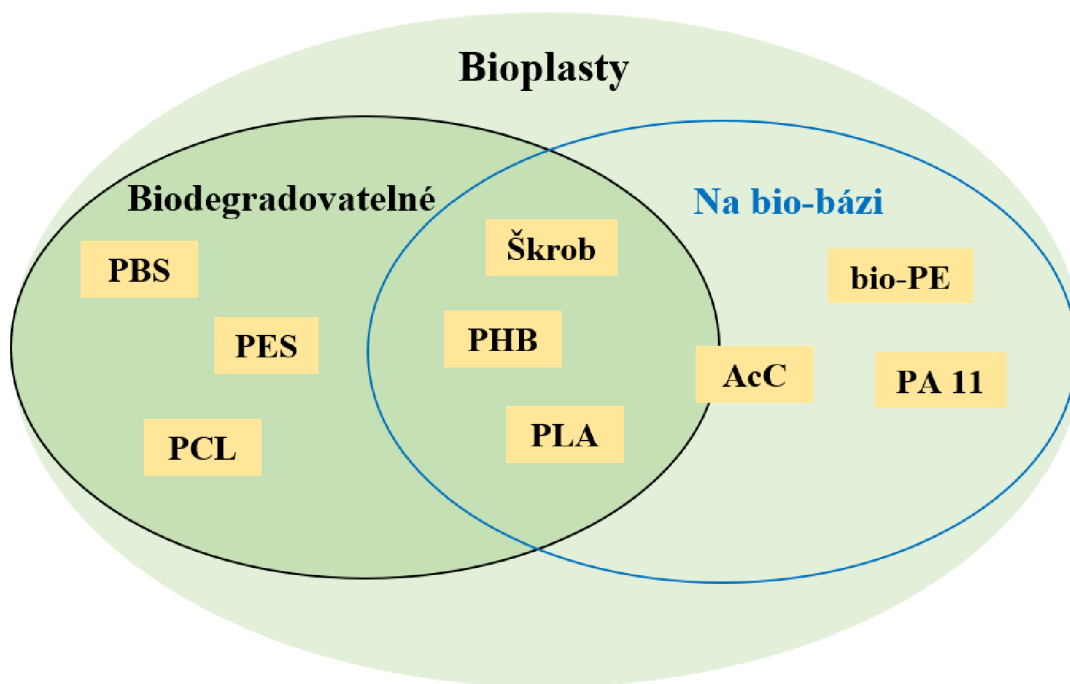
2.5 Bioplasty

Drtivá většina aktuálně průmyslově využívaných plastů je vyrobena petrochemickou cestou. Jak je ale dobře známo, zásoby ropy jsou konečné, a produkce z ní pocházejících plastů není dlouhodobě udržitelná. Navíc jsou tyto materiály biologicky nerozložitelné a svou potencionální toxicitou závažně škodí životnímu prostředí. Všechny tyto faktory působí jako hnací síla, při vývoji bioplastů, jako alternativy k plastům tradičním.

Pod pojmem bioplast se může skrývat vícero materiálů o různých vlastnostech. Především je nutno zmínit, že ne všechny bioplasty jsou biologicky degradovatelné, netoxické, či vůbec vyrobeny z přírodních látek. Obecně jsou bioplasty definovány jako polymery, které splňují alespoň jednu z následujících podmínek. Buďto musí být tyto materiály vyrobeny z přírodních zdrojů, nebo musí být biologicky degradovatelné. Je proto možné se setkat s bioplasty, které disponují jednou či druhou vlastností, některé dokonce splňují obě podmínky [13].

Polymery jako celulóza, škrob, lignin a keratin jsou biologicky rozložitelné, ať už jsou získány přírodní cestou nebo synteticky. Současně ale mohou bioplasty na bázi biopolymerů ztratit svou biologickou rozložitelnost v důsledku chemické modifikace [37].

Polykaprolakton a polybutylensukcinát jsou plasty vyrobené petrochemickou cestou, ale mohou být rozkládány působením mikroorganismů. Na druhou stranu, polyhydroxybutyrát (PHB) a polylaktid (PLA) a plasty na bázi škrobu jsou produkovány z biomasy nebo z obnovitelných zdrojů a jsou tudíž biologicky degradovatelné. Navzdory tomu, že polyethylen (PE) a nylon 11 (PA11) mohou být vyráběny z biomasy nebo obnovitelných zdrojů, nejsou tyto plasty rozložitelné v přírodě. Acetylovaná celulóza může a nemusí být rozložitelná. Závisí především na stupni acetylace [13].



Obrázek 4 - Rozdělení bioplastů [17]

2.5.1 Biodegradace

Pojmem biodegradace se rozumí schopnost materiálu být kompletně rozložen působením činnosti mikrobiálních organismů na uhlík, vodík a kyslík jako výsledek hydrolýzy, degradace slunečním zářením, nebo aktivitou enzymů přítomných v mikrobiálních buňkách [13]. Pravděpodobnost toho, že biodegradace daného polymeru opravdu nastane, je značně závislá na typu polymeru a na charakteru prostředí, ve kterém mají rozkladné procesy nastat [13]. Biodiversita a výskyt mikroorganismů rozkládajících polymery se mění v závislosti na prostředí, které může být půda, oceány, komposty či aktivované kaly [17]. Obecně je důležitým faktorem mikrobiální degradace polymerů přilnavost mikroorganismů k povrchu materiálu a následná kolonizace tohoto povrchu [17]. Pokud je degradace polymeru v prostředí pouze částečná, vznikají fragmenty o velikosti nanočástic a další produkty rozkladu [15].

Pro polymerní materiály, vyvíjené k tomu, aby je bylo možné kompostovat či biologicky rozkládat, byla vytvořena řada mezinárodních standardů. Tyto standardy většinou počítají s podmínkami, které se vyskytují v průmyslových kompostérech, v nichž se očekává, že teplota prostředí může dosáhnout až hodnoty 70 °C. Evropská norma (EN 13432:2000) [16] vyžaduje, aby bylo minimálně 90 % organické hmoty přeměněno na oxid uhličitý během šesti měsíců, a aby ne více než 30 % zbylých residuí bylo zachyceno na 2 mm sítu po třech měsících kompostování [15].

2.5.2 Biodegradovatelné plasty

Jako biodegradovatelné plasty jsou označovány polymery, jejichž složení a způsob výroby napomáhá tomu, aby je bylo možné rozložit v přírodní cestou [13]. Jsou mnohými vnímány jako řešení problému zplňování planety tradičními plasty, protože jsou šetrné k prostředí.

Mohou být vyráběny z obnovitelných zdrojů, a tím snižovat emise skleníkových plynů [17]. Například polyhydroxyalkanoáty (PHA) a mléčná kyselina pro výrobu PLA mohou být produkovány kvasnými biotechnologickými procesy za využití zemědělských produktů a mikroorganismů [17]. Biodegradovatelné plasty mohou také poskytovat spoustu výhod, jako je zvýšená úrodnost půdy, nízká akumulace objemných plastových materiálů v prostředí, což by mohlo mít za následek minimalizaci poranění divokých zvířat, a mimo jiné také snížení nákladů na zpracování odpadu. Tyto plasty mohou být také dále recyklovány na užitečné metabolity za využití mikroorganismů a enzymů [17].

Plasty vyrobené ze stejného typu polymeru mohou vykazovat rozdíly ve vlastnostech materiálu a také v úrovni biodegradace. Například, studie tkanin na bázi celulózy dokázala, že úroveň biodegradace byla největší ve viskóze a snižovala se v pořadí viskóza > bavlna >> acetát celulózy [18]. Materiály v této studii byly vystaveny působení půdního prostředí, aktivovaného kalu a enzymové hydrolýzy. Úroveň biologického rozkladu souvisela s krystalinitou vláken [18].

2.5.3 Plasty na bio-bázi

Plasty na bio-bázi jsou zpravidla vyráběny z biomasy, což může být organický odpad, nebo materiál z plodin pěstovaných přímo pro tento účel [13]. Nemusí však nutně být biodegradovatelné. Je možné vyrobit tradiční polymery, které by normálně vznikaly petrochemickou cestou, díky čemuž je možné ušetřit množství ropy a zemního plynu, které by bylo spotřebováno na výrobu těchto plastů. Mezi takto produkovatelné polymery patří polybutylensukcinát (PBS), polytrimethyltereftalát (PTT), polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyethyltereftalát (PET) a polyamidy [33]. Ne všechny tyto polymery jsou však rozložitelné a je zapotřebí je po splnění jejich účelu vhodně zpracovat.

2.6 Obalové materiály

Obalové materiály plní velmi významnou roli v průmyslu, zejména potravinářském. Dodávka všemožného zboží z místa výroby až ke spotřebiteli závisí výrazně na efektivním využívání obalů. Příkladem mohou být rychle se kazící potraviny jako je čerstvé maso a ryby, hotová jídla a saláty, které by se bez správného zabalení rychle znehodnocovaly. Dále pak elektronická zařízení, jako jsou televize, osobní počítače, přehrávače, spolu s domácími spotřebiči, jako jsou rychlovarné konvice nebo mikrovlnné trouby, spoléhají na obaly, které je chrání před potenciálním poškozením, ke kterému může dojít v distribučním řetězci. Rozmáhající se internetové nakupování přináší potřebu, aby byly obaly dostatečně robustní, aby přežily proces doručování poštou a aby bylo možné snadno identifikovat produkt během manipulačních procesů. Obaly tedy primárně chrání produkt, zvyšují jeho dostupnost a minimalizují plýtvání [34].

Důležitou charakteristikou obalů je jejich schopnost zadržovat produkt uvnitř. Je žádoucí, aby obal zabránil jakémukoliv úniku, či ztrátě komponent. Tuto vlastnost si musí obal udržet po celou dobu očekávané životnosti produktu a musí také vydržet během četných manipulačních fází. Pokud dojde k úniku nebo ztrátě, následky se mohou lišit závažností dle charakteru uniklého materiálu [34].

Obaly musí poskytovat produktům jistou ochranu před fyzikálním poškozením. To může nastat během skladování a manipulace s produktem, dopravy k obchodníkovi či distributorovi nebo na místo konečného použití. Poškození může také být způsobeno faktory prostředí jako je prach a nečistoty nebo působením hmyzu, hlodavců, či jiných škůdců [34].

Další požadovanou vlastností obalových materiálů je prevence, popřípadě redukce, změn produktu v důsledku působení chemických a biologických faktorů prostředí, které by jinak vedly ke kontaminaci produktu a jeho znehodnocení. Při zvažování ochranné funkce obalu je důležité si uvědomit, že ačkoli obal výrazně přispívá k trvanlivosti, nemůže překonat inherentní problémy produktu [34].

2.7 Balení potravin

Balení může ovlivňovat nutriční kvalitu potravin. Příkladem může být peroxidace nenasycených mastných kyselin a destruktivní oxidace živin, jako je kyselina askorbová, tokoferoly, vitamin A, kyselina listová a riboflavin. Pro efektivní balení je potřeba znát charakteristiky produktu a obalového materiálu, podmínky skladování a distribuce. Bariérové vlastnosti obalu zahrnují propustnost plynů, jako je kyslík, oxid uhličitý, dusík a ethylen, dále propustnost vodní páry, těkavých látek a světla. To jsou životně důležité faktory pro udržení kvality potravin. Obalové materiály je také potřeba volit na základě jejich zpracovatelnosti, mechanických vlastnostech, jako je např. pevnost v tahu, odolnost vůči proražení a tažnost, jejich chemické odolnosti a možné interakci s produktem [35].

Dále je nutno vzít v potaz environmentální faktory, jako je teplota, relativní vlhkost a intenzita světla, kterým je výrobek vystaven během skladování a distribuce. Při přepravě může dojít k poškození výrobku v důsledku vibrací a jiného namáhání. Rozsah takového poškození lze snížit správným zabalením, jako je zavedení vycpávek a úpravou procesu distribuce [35].

Obaly mohou být rozděleny do čtyř kategorií: pasivní, aktivní, inteligentní a chytré. Pasivní obaly představují tradiční obalové materiály bez zvláštních funkcí. Aktivní obaly jsou materiály, které reagují na vnitřní a vnější změny za účelem prodloužení životnosti. Např. mohou absorbovat kyslík. Inteligentní obaly představují materiály s inovativním designem, který je výhodný pro spotřebitele a jako chytré obaly se označují materiály, při jejichž výrobě byly použity technologie, které dodávají výsledným produktům nové speciální vlastnosti [41].

Současné balící techniky se zaměřují zejména na konzervaci prostřednictvím přímé interakce s produktem. Dřívější obalové materiály pro potraviny zajišťovaly pouze bariérové a ochranné funkce. Nyní existuje možnost zabudovávat do obalového materiálu různé typy aktivních látek, které zlepšují jeho funkčnost a dodávají mu nové vlastnosti. Tyto technologie aktivního balení jsou navrženy tak, aby prodloužily trvanlivost potravin a zároveň zachovaly jejich nutriční kvalitu a bezpečnost. Technologie aktivních obalů zahrnují interakce mezi potravinami, obalovým materiálem a vnitřní atmosférou [35].

Velké množství balených potravin obsahuje aktivní enzymy a další materiály, které napomáhají respiraci. Přínosy řízené atmosféry s menším obsahem kyslíku a větším množstvím oxidu uhličitého spočívají ve zpomalení účinku těchto enzymů. Oxid uhličitý může být produkován uvnitř obalu právě enzymatickým působením. V tomto případě je žádoucí zamezit

výměně plynů s okolím přes obalový materiál. Dalším významným plynem je ethen, který ovlivňuje fyziologické procesy rostlin. Jako rostlinný hormon reguluje ethen řadu aspektů růstu a stárnutí a je fyziologicky aktivní i ve stopovém množství. Obalový materiál může ethen buďto absorbovat, nebo jej transportovat pryč z balení [35].

2.7.1 Kovové obaly

K balení potravin lze využít obaly z různých materiálů. Přičemž dominantními skupinami jsou kovy, papír, sklo a plasty. Nejběžnější použití kovů pro balení potravin představují pocínované ocelové a hliníkové plechovky. Jejich hlavní předností je pevnost, poskytující mechanickou ochranu, účinné bariérové vlastnosti a odolnost vůči vysokým teplotám, která zajišťuje stabilitu při zpracování. Neprůhlednost těchto materiálů může být výhodné pro produkty citlivé na světlo. Nevýhodou plechových obalů je jejich velká hmotnost, vysoká cena a tendence interagovat s obsahem a prostředím. Důležitým faktorem při používání plechových obalů je lakování nebo pocínování, které zajišťuje těsnění a životnost obalu a tím stabilitu produktu uvnitř. Hliník je nejčastěji používaným kovem pro konzervování, kvůli jeho lehkosti, nízké ceně, odolnosti vůči korozi, dostupnosti a recyklovatelnosti. Hliník je také široce používán v dalších typech obalů v podobě fólií, víček a uzávěrů [35].

2.7.2 Skleněné obaly

Dalším hojně využívaným materiálem pro balení je sklo. Je inertní, nepropustné pro plyny a páry a lze jej všemožně tvarovat. Jeho hlavní nevýhodou je křehkost, velká hmotnost a vysoká energetická náročnost na výrobu. Sklo je relativně výhodným materiálem z hlediska recyklace, protože je možné jej recyklovat prakticky donekonečna [35].

2.7.3 Papírové obaly

Hlavní výhody použití papíru jako obalového materiálu jsou nízká cena a hmotnost, relativně vysoká tuhost a vynikající potiskovatelnost. Nevýhodou je vysoká citlivost na vlhkost, projevující se v těsné závislosti na relativní vlhkosti prostředí [35]. Papír je rozložitelný působením mikroorganismů, což jej činí relativně ekologicky šetrným. Papírové obaly však čelí tvrdé konkurenci v podobě rozsáhlého využívání plastových obalů. Mezi úpravy papíru, mající za účel zvýšení jeho konkurenceschopnosti, patří úprava vosky pro zlepšení odolnosti vůči vodě nebo polymerní povlaky, které papíru kromě zvýšené odolnosti vůči vodě a plynům dodávají také lepší pevnost [35].

2.7.4 Plastové obaly

Z tradičních obalových materiálů jsou nejvíce používané obaly plastové, což je důsledkem jejich nízké ceny, širokých možností použití, dobré zpracovatelnosti a výborným fyzikálně-chemickým vlastnostem [36]. Hustota většiny plastů je srovnatelná s hustotou papíru nebo je mírně vyšší. Je ale zhruba o polovinu menší než hustota skla, hliníku a přibližně osminová vůči hustotě oceli. Plasty se tak snadno nerozsbíjejí nárazem jako sklo a lámou se méně než kovy. Dvě hlavní nevýhody plastových obalů jsou propustnost pro plyny a páry a možnost jejich

interakce s produktem [35]. Jako obalové materiály je využíváno více než 40 % celkové produkce plastů a téměř polovina z toho je určena pro balení potravin ve formě filmů, fólií, láhví, misek, podnosů atd. Problém představuje fakt, že tyto masivně využívané materiály se často používají jednorázově a nelze je v přírodě biologicky rozložit. Důsledkem toho je čím dál tím vyšší úroveň znečištění životního prostředí [36].

Jedním z nejrozšířenějších polymerů používaných jako obalové materiály je polyethylen. Ethylenové monomery se spojují za vzniku makromolekul, které jsou inertní vůči okolnímu prostředí [36].

2.8 Využití nanocelulózy v obalových materiálech

V poslední době byly prozkoumávány možnosti výroby obalových materiálů na bázi nanocelulózy.

Za jeden z nejslibnějších procesů výroby je považována metoda „vrstva po vrstvě“ (LbL), což je základní technika pro výrobu filmů o více složkách, prováděná na pevných nosičích řízenou adsorpcí z roztoků nebo disperzí. Tato metoda obvykle produkuje vícevrstvé struktury velmi tenkých, střídajících se filmů a spoléhá převážně na efekt elektrostatických interakcí a vodíkových vazeb mezi polyaniontem a polykationem. Dvě, nebo více složek, jsou střídavě nanášeny máčením v roztoku, rotačním nanášením nebo nanášením sprejem [39]. Výhodou tohoto přístupu je jednoduchost a univerzálnost, možnost regulovat tloušťku filmů v nanoměřítku a potenciál pro snadné potahování různých trojrozměrných objektů, jako jsou malé lahve, kelímky a podnosy [39].

Dalším dobře známým výrobním procesem je zvlákňování, což je metoda, která využívá zařízení s velkým množstvím pórů, nazývané zvlákňovací tryska, skrz kterou je protlačován tekutý plastový materiál, čímž jsou vytvářena mnohočetná kontinuální vlákna [39]. Existuje více typů zvlákňování. Elektrostatické zvlákňování využívá elektrický náboj k tažení velmi jemných vláken z roztoku nebo disperze v mikro- nebo nano- měřítku. Protože tento postup nevyžaduje použití vysokých teplot nebo koagulace, je elektrostatické zvlákňování zvláště vhodné pro přípravu vláken z komplexních a nestabilních molekul. Z pohledu využití nanocelulózy však může být rozptýlení NCC za určitých okolností poměrně náročným úkolem [39].

Velká pozornost je věnována výrobě obalových materiálů, ve kterých celulózová nanovlákna fungují jako plniva v různých plastových maticích a využívají všechny jejich potenciálně užitečné vlastnosti, vyplývající z jejich vysokého poměru stran, velkého specifického povrchu, nanometrických rozměrů a v neposlední řadě jejich charakteru obnovitelné suroviny. Tento přístup se jeví všestrannější a jednodušší než LbL a elektrostatické zvlákňování a byla v tomto směru provedena řada studií s cílem nalézt proveditelné technologie pro výrobu nanocelulózových kompozitů. Očekávaným výsledkem je, že použití fáze v nanorozměru v matici povede ke vzniku nového materiálu se zlepšenými vlastnostmi. Odůvodněním může být množství styčných ploch v nanokompozitech, které značně převyšuje to v kompozitech konvenčních [39].

Se správným poměrem polymer/nanocelulóza ve vodě nebo v adekvátním rozpouštědle lze připravit kompozitní filmy za použití obecných technik odlévání [39]. Byl takto úspěšně připraven film z nanostrukturované celulózy (MFC) se směsí amylopektinu a glycerolu

v poměru 50:50. MFC zde byla dobře dispergována a ve vzorku orientována převážně náhodně. Výsledný film vykazoval vysokou pevnost v tahu. Přítomnost MFC také snížila absorpci vlhkosti na poloviční hodnotu čistého plastifikovaného škrobového filmu. Snížení absorpce vlhkosti bylo vysvětleno na základě omezujících účinků celulózy na bobtnání škrobu a snížení jeho molekulární mobility. Limitujícím faktorem této techniky je dobrá dispergovatelnost složek, a z tohoto důvodu jsou matrice a rozpouštědla mísitelné s vodou preferovanými systémy [39].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Agar-agar, Carl Roth (Německo)
Glycerol bezvodý, Lach-Ner (ČR)
Hydroxid draselný, Lachema (ČR)
Hydroxid sodný, Penta (ČR)
Chloritan sodný, Merck (Německo)
Kyselina octová, Lach-Ner (ČR)
Kyselina sírová, Lach-Ner (ČR)
Močovina, Sigma-Aldrich (Německo)
Škrob rozpustný, Penta (ČR)

3.2 Použité vybavení

Centrifuga stolní Z 36HK, HERMLE (Německo)
Sušárna Binder FD53, Buch-Holm (Dánsko)
Homogenizátor Ultra Turrax T18 digital, IKA (USA)
Ultrazvuková čistička Elmasonic S30, Ultrasound
Magnetická míchačka H3760-HS-E, Benchmark
Míchalo magnetické s ohřevem US152, Stuart
Předvážky EK-300i, HELAGO
Mixer
Mikroskop Labomed Lx400 (Labomed, USA)
Spektrofotometr Nicolet iS50 FT-IR ATR (Nicolet, ČR)
Spektrofotometr Nicolet iS5 (Nicolet, ČR)
Běžné laboratorní sklo a vybavení

3.3 Použité metody

3.3.1 Předúprava lignocelulózového materiálu

Banánové slupky byly po důkladném omytí ve vodě sušeny při 40 °C v sušárně po dobu tří dnů. Po usušení byly slupky rozmixovány na jemný prášek, který byl dále uchováván v uzavřené

plastové nádobě při laboratorní teplotě. Z hmotnostního rozdílu slupek před a po usušení byl zjištěn přibližný obsah vody ve slupkách.

3.3.2 Charakterizace lignocelulózového materiálu

3.3.2.1 Stanovení Klason ligninu

Ke stanovení ligninu ve vzorku byla použita upravená metoda TAPPI T 222 [46].

Do extrakčních patron bylo naváženo 10 g vysušených banánových slupek a patrony byly ucpány vatou, aby se zabránilo vyplavení vzorku. Patrony byly umístěny do přístroje SOXTHERM Gerthard a byla provedena extrakce hexanem po dobu 3 hodin.

Ze vzorků zbavených tuků bylo po vysušení v exsikátoru odváženo po 0,5 g do dvou kádinek, umístěných v ledové lázni. Ke vzorkům bylo současně pomalu přikapáváno 7,5 ml 12 M H₂SO₄ za stálého promíchávání skleněnou tyčinkou. Po přidavku kyseliny sírové byly kádinky zakryty hodinovým sklíčkem a vzorky byly ponechány k maceraci po dobu 2 hodin, přičemž byly každých 5 minut promíchávány. Do dvou předvážených 500 ml Erlenmeyerových baněk bylo přidáno 150 ml destilované vody a byly do nich převedeny obsahy kádinek. Baňky pak byly doplněny vodou tak, aby vznikla 3 hm. % koncentrace kyseliny sírové a na baňce byla udělána ryska. Vzniklé roztoky byly následně povařovány pod dobu 4 hodin za častého přidavku horké destilované vody, aby byl udržen konstantní objem. Po povaření byly vzorky ponechány dekantovat přes noc, následně byl jejich objem doplněn po rysku destilovanou vodou a 30 ml supernatantu bylo odebráno pro spektrofotometrické stanovení. Zbytek vzorků byl zfiltrován přes předváženou filtrační kelímku s fritou o porozitě S2 a důkladně promyt horkou destilovanou vodou od zbytků kyseliny. Kelímky pak byly vysušeny v sušárně při 50 °C přes noc, následně 2 hodiny v exsikátoru a nakonec zváženy. Obsah ligninu nerozpustného v kyselinách byl určen dle vzorce (1)

$$AIR = \frac{m}{M} \cdot 100 (\%) \quad (1)$$

kde m = hmotnost vysušeného vzorku po filtraci (g) a M = navážka vzorku po extrakci (g). Předem odebraný supernatant byl 10x zředěn destilovanou vodou a byla změřena jeho absorbance při vlnové délce 205 nm v 1 cm skleněné kyvetě oproti roztoku kyseliny sírové (3 hm. %) na UV/VIS spektrofotometru Analytik Jena GmbH – SPEKOL 1300. Obsah ligninu rozpustného v kyselinách ve vzorku byl následně určen dle vzorce (2)

$$ASL = \frac{A \cdot D \cdot V}{a \cdot b \cdot M} \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

kde A = absorbance, D = faktor zředění, V = objem odebraného supernatantu, a = extinkční koeficient ligninu, b = tloušťka kyvety, M = navážka vzorku po extrakci. Celkový obsah ligninu ve vzorcích byl pak určen součtem obou částí.

3.3.2.2 Stanovení celulózy

Ke stanovení celulózy ve vzorku byla použita modifikovaná metoda Kurschnera – Höffera [51].

Ze vzorků zbavených tuků v předchozím stanovení bylo odváženo po 1 gramu do dvou varných baněk a byl proveden reflux se 100 ml směsí ethanol : kyselina dusičná v poměru 4 : 1 po dobu 1 hodiny. Po skončení refluxu byly vzorky zfiltrovány přes filtrační kelímek s fritou o porozitě S2 a důkladně promyty destilovanou vodou. Po usušení a zvážení byly vzorky

převedeny do nových varných baněk a byl proveden druhý reflux ve 100 ml destilované vody. Po 1 hodině refluxu bylo ke směsi přidáno 70 ml 0,4 N NaOH a reflux probíhal ještě další hodinu. Vzorky byly opět zfiltrány, promyty destilovanou vodou a následně byl proveden třetí reflux s 3 hm. % roztokem chloritanu sodného po dobu 20 minut. Vzorky byly zfiltrány, promyty destilovanou vodou, usušeny a zváženy. Obsah celulózy ve vzorcích byl určen podle vzorce (3)

$$C = \frac{m}{M} \cdot 100 (\%) \quad (3)$$

kde m = hmotnost vysušeného vzorku po filtraci (g) a M = navážka vzorku (g).

3.3.2.3 Stanovení obsahu lipidů

Vzniklý extrakt po odstranění tuků ze vzorků v přístroji SOX THERM (Gerthard, Německo) byl převeden do dvou předem zvážených varných baněk a odpařen na odparce. Po vysušení v exsikátoru byly baňky zváženy a z rozdílů hmotností bylo určeno množství vyextrahovaných lipidů.

3.3.3 Izolace celulózy z banánových slupek

Celulóza byla z banánových slupek izolována postupem uvedeným v literatuře [1]. 10 g materiálu pro izolaci bylo naloženo do 5 hm. % roztoku hydroxidu draselného (výsledný roztok 250 g) a směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty na magnetické míchače. Po uplynutí této doby byla směs centrifugována (10 000 ot./min.; 20 minut) a promývána do dosažení neutrálního pH. Nerozpustná residua byla dále vybělena převedením do 1 hm. % roztoku chloritanu sodného, okyseleného 10 hm. % roztokem kyseliny octové na pH = 5, ve kterém byla residua 24 hodin míchána při laboratorní teplotě, následně pak 1 hodinu při 70 °C. Míchání 1 hodinu při 70 °C bylo ještě jednou zopakováno s novým okyseleným roztokem chloritanu sodného. Po opětovné centrifugaci (10 000 ot./min.; 20 minut) a promytí destilovanou vodou byl vzorek opět naložen do 5 hm. % roztoku hydroxidu draselného a opět míchán 24 hodin při laboratorní teplotě. Vzorek byl opět centrifugován a promyt destilovanou vodou do neutrálního pH. Dále následovala kyselá hydrolyza vzorku pomocí 1 hm. % roztoku kyseliny sírové 1 hodinu při 80 °C a vzorek byl po promytí destilovanou vodou umístěn do dialyzačního střeva, které bylo umístěno do nádoby s vodou po dobu tří týdnů. Po ukončení dialýzy byla suspenze celulózy uchovávána v uzavřené plastové nádobě v lednici. Celkem byly provedeny čtyři izolace, přičemž první dvě využívaly vysušené a rozemleté slupky, zatímco pro zbylé dvě byly použity rozmixované slupky v čerstvém stavu. Navážka čerstvých slupek byla přepočtena podle obsahu vody, aby obě izolace pracovaly s 10 g sušiny.

Z takto připravených suspenzí bylo odebráno po 1 ml do předvážených PE mikrozkušavek, které byly sušeny v sušárně při 50 °C do dosažení konstantní hmotnosti, čímž byl určen obsah sušiny v 1 ml suspenze, a po přepočtu na celý objem, obsah sušiny v celém vzorku.

3.3.4 Charakterizace izolované celulózy

3.3.4.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)

Pro analýzu pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací bylo z každého typu vzorku izolované celulózy odděleno 10 ml suspenze, která byla vysušena v sušárně

při 50 °C do konstantní hmotnosti a následně rozemleta v třecí misce na jemný prášek. Vzorek byl pak smíchán s KBr v poměru 1 : 70 a zhomogenizovaná směs byla zformována do tablet. Analýza byla provedena na spektrofotometru Nicolet iS5 (Nicolet, ČR). Spektra byla naměřena v rozsahu 400 až 4000 cm⁻¹. Počet skenů byl stanoven na 64 a rozlišení na 4 cm⁻¹.

3.3.4.2 Pozorování pod mikroskopem

Vzorky suspenze izolované celulózy byly naředěny destilovanou vodou v poměru 3 : 7 a pozorovány pod mikroskopem Labomed Lx400 (Labomed, USA) při čtyřicetinásobném zvětšení za účelem zjištění struktury a velikosti získaných celulóзовých vláken.

3.3.5 Příprava kompozitních filmů na bázi izolované celulózy

Byly vytvořeny dvě řady kompozitních filmů upraveným postupem ze studie [45]. Matricí v těchto filmech byl škrob nebo agar, zatímco celulóza zastávala funkci plniva, a to v koncentracích 0, 1, 3 a 5 hm. % vzhledem k matrici. Jako změkčovač bylo použito glycerol.

Potřebné množství celulózy bylo smícháno se 75 ml destilované vody a roztok byl míchán při laboratorní teplotě po dobu jedné hodiny. Dále byla směs 10 minut homogenizována pomocí homogenizátoru Ultra Turaxx T18 digital (IKA, USA) při 12 000 ot./min. Bylo přidáno 0,45 g glycerolu a roztok byl opět míchán při laboratorní teplotě dalších 20 minut. Následoval přídavek 1,5 g agaru, popř. škrobu, a směs byla poté zahřívána na 85 °C po dobu 30 minut za stálého míchání. Po uplynutí této doby byla směs za horka rozlita do PE Petriho misek do výšky cca 4 mm a ponechána ke ztuhnutí a vysušení na vzduchu po dobu dvou dnů. Filmy pak byly vyloupnuty a dále uchovávány v uzavíratelných PE sáčcích pro účely charakterizace.

Uvedeným postupem byly připraveny čtyři řady kompozitních filmů lišících se typem matrice, typem a obsahem použité celulózy. Spolu s těmito filmy byly připraveny i vzorky bez obsahu celulózy, aby sloužily jako reference. Podrobné složení všech kompozitů, vztažené na 75 ml vody, udává tabulka 1.

Tabulka 1 - Množství jednotlivých složek kompozitních filmů vztažené na 75 ml vody

Vzorek	Agar (g)	Škrob (g)	Glycerol (g)	Celulóza CelD (g)	Celulóza CelM (g)
A0	1,5	-	0,45	-	-
S0	-	1,5	0,45	-	-
A1%D	1,5	-	0,45	0,015	-
A3%D	1,5	-	0,45	0,045	-
A5%D	1,5	-	0,45	0,075	-
A1%M	1,5	-	0,45	-	0,015
A3%M	1,5	-	0,45	-	0,045
A5%M	1,5	-	0,45	-	0,075
S1%D	-	1,5	0,45	0,015	-
S3%D	-	1,5	0,45	0,045	-
S5%D	-	1,5	0,45	0,075	-
S1%M	-	1,5	0,45	-	0,015
S3%M	-	1,5	0,45	-	0,045
S5%M	-	1,5	0,45	-	0,075

Filmy byly označeny písmeny A pro agarovou a S pro škrobovou matici. Číslo a procento udává procentuální obsah přidané celulózy vzhledem ke hmotnosti matrice a písmena D a M na konci značí typ použité celulózy, tedy CelD a CelM.

3.3.6 Charakterizace kompozitních filmů

3.3.6.1 Analýza skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM)

Pro posouzení mikrostruktury filmů byly pořízeny SEM snímky jejich povrchů. Analýza byla provedena na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR v Praze.

3.3.6.2 FT-IR spektra kompozitních filmů

U všech typů kompozitních filmů byla změřena FT-IR spektra pomocí přístroje Nicolet iS50 FT-IR ATR (Nicolet, ČR).

3.3.6.3 Mechanické vlastnosti filmů

Pro účely měření mechanických vlastností byly pomocí hydraulického lisu z filmů vyraženy zkušební tělesa tvaru oboustranné lopatky o tloušťce krčku 4 mm a celkové délce 5 cm.

Pro měření byl použit statický zkušební stroj s rozsahem čelistí 30 mm. Zkušební tělesa byla vystavována napětí v tahové zkoušce dle normy EN ISO 527-1 : 1996 v programu Test&Motion Software. Sledovanými veličinami byla mez pevnosti při přetržení (σ_p), prodloužení při přetržení (ϵ_p) a Youngův modul pružnosti (E). Pro měření byly nastaveny následující podmínky: předzatžení 0,5 N; rychlost trhání 2 mm/min.; vyhodnocování E 0,1-0,3 %.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace lignocelulózového materiálu

V banánových slupkách byl nejprve stanoven obsah vlhkosti sušením na $90,69 \pm 0,03$ %. Ve vysušených a rozemletých slupkách byl dále stanoven obsah celulózy, Klason ligninu a celkových tuků. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.

Zkratka AIR značí lignin nerozpustný v kyselinách, zkratka ASL značí lignin rozpustný v kyselinách.

Tabulka 2 - % zastoupení složek v sušině banánových slupek

Celulóza (hm. %)	Lipidy (hm. %)	AIR (hm. %)	ASL (hm. %)	Celk. lignin (hm. %)
$8,49 \pm 0,17$	$6,88 \pm 0,09$	$11,86 \pm 0,02$	$0,297 \pm 0,006$	$12,161 \pm 0,014$

Obsah celulózy v banánových slupkách byl stanoven na $8,49 \pm 0,17$ hm. %. Přičemž v literatuře se tato hodnota pohybovala v rozmezí 7,6-12,1 hm. % [3, 30, 48]. Stanovený obsah celulózy se pohybuje spíše v nižších hodnotách tohoto rozmezí, což je připisováno zralosti použitých banánů a s ní související vyšší aktivitě mikroorganismů, schopných hydrolyticky štěpit celulózu. Podobná situace nastává u ligninu, kdy se uváděné hodnoty pohybují v intervalu 2,9 až 12 hm. % [3, 30, 48-49]. Obsah celkových lipidů byl stanoven na hodnotu $6,88 \pm 0,09$ hm. %, spadající do intervalu 1,15-13,59 hm. % uváděného literaturou [30, 49, 50]. Zbylou hmotnost sušiny s nejvyšší pravděpodobností tvoří hemicelulózy, škrob a pektin, které také tvoří podstatnou část banánových slupek, dále pak bílkoviny, popel a zbytková vlhkost [30, 48-50].

4.2 Izolace celulózy

V průběhu izolace se barva vzorku měnila od temně hnědé, přes výrazně žlutou, až po čistě bílou. Naložením vzorku do roztoku KOH bylo dosaženo částečné hydrolýzy přítomného škrobu, hemicelulóz a pektinů [1]. Rovněž se v této fázi ze vzorku vyloučila část přítomných tuků ve formě malé kuličky plovoucí na hladině. Po prvním bělení chloritanem sodným přešel roztok v intenzivní žluté, a po druhém bělení, již v čistě bílé zbarvení, což naznačuje odstranění ligninu a tříslovin, způsobující tmavou barvu. Po provedení kyselé hydrolýzy roztokem kyseliny sírové se pevný podíl směsi přestal usazovat i po opakované centrifugaci a vytvořil stabilní suspenzi celulózy ve vodě.

4.2.1 Výtěžnost

Postupem uvedeným v kapitole 3.3.3 byla z banánových slupek izolována celulóza a následně určena výtěžnost použitého postupu, která přesahovala 80 hm. %. Průměrné hodnoty obsahu celulózy v jednotlivých vzorcích a výtěžnost vůči obsahu celulózy v původním materiálu jsou uvedeny v tabulce 3.

Zkratka CelD („dry“) značí vzorky, kde byly pro izolaci použity sušené slupky a zkratka CelM („moist“) vzorky využívající slupky v čerstvém stavu. Z výsledků vyplývá, že větší

výtěžnost má postup využívající suché pomleté slupky, zároveň také vzniká menší odchylka v paralelních vzorcích. Důvodem může být větší reakční povrch u sušených slupek, které bylo možné rozmělnit daleko lépe než slupky čerstvé.

Tabulka 3 - Výsledky izolací celulózy

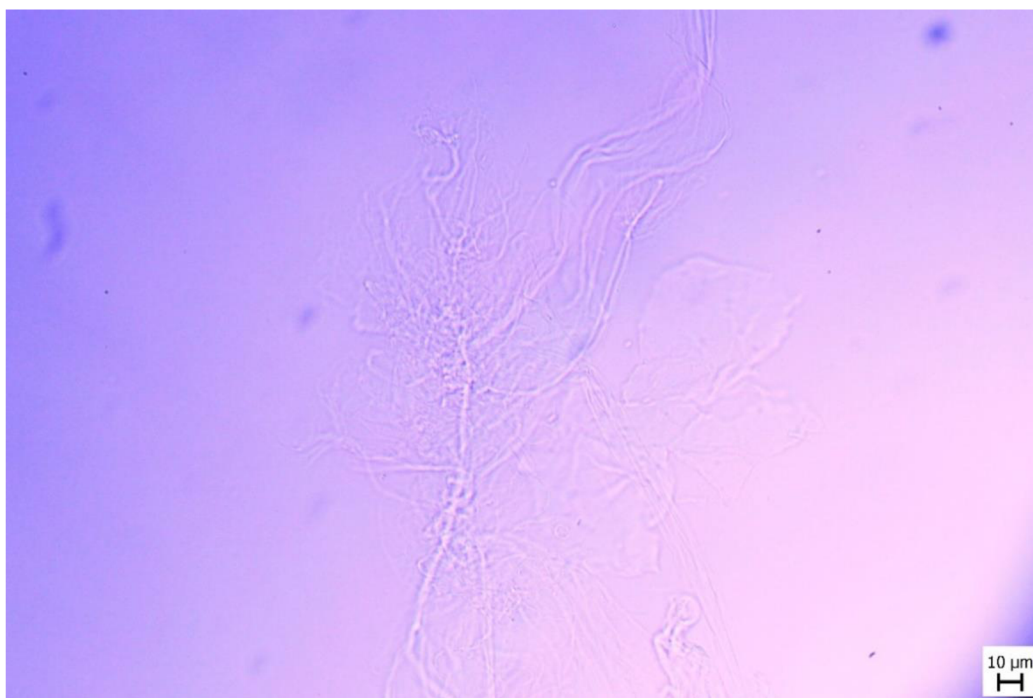
Typ vzorku	Podíl celulózy v sušině lignocel. materiálu (hm. %)	Výtěžnost (hm. %)
CeID	$7,51 \pm 0,01$	$88,5 \pm 0,1$
CeIM	$6,80 \pm 0,60$	$80,0 \pm 7,0$

V obou vzorcích bylo dosaženo většího výtěžku než ve studii, ve které byl použit podobný postup a bylo dosaženo výtěžnosti 42 hm. % [1].

4.2.2 Struktura a velikost částic izolované celulózy

Pozorováním vzorků pod mikroskopem bylo zjištěno, že izolovaná celulóza má podobu vláken o průměru v řádu jednotek mikrometrů $3,5 \pm 1,1 \mu\text{m}$ pro vzorek CeID a $3,0 \pm 1,0 \mu\text{m}$ pro vzorek CeIM. Lze ji označit tedy za mikrofibrilární celulózu. Také bylo zjištěno, že se jednotlivá vlákna splétají do větších celků, tvořících v suspenzi okem pozorovatelné shluky o rozměrech $70 \times 130 \mu\text{m}$ pro vzorek CeID a $100 \times 150 \mu\text{m}$ pro vzorek CeIM.

Na obrázku 5 je uveden mikroskopický snímek shluku vláken celulózy ve vzorku CeIM při zvětšení 40x.

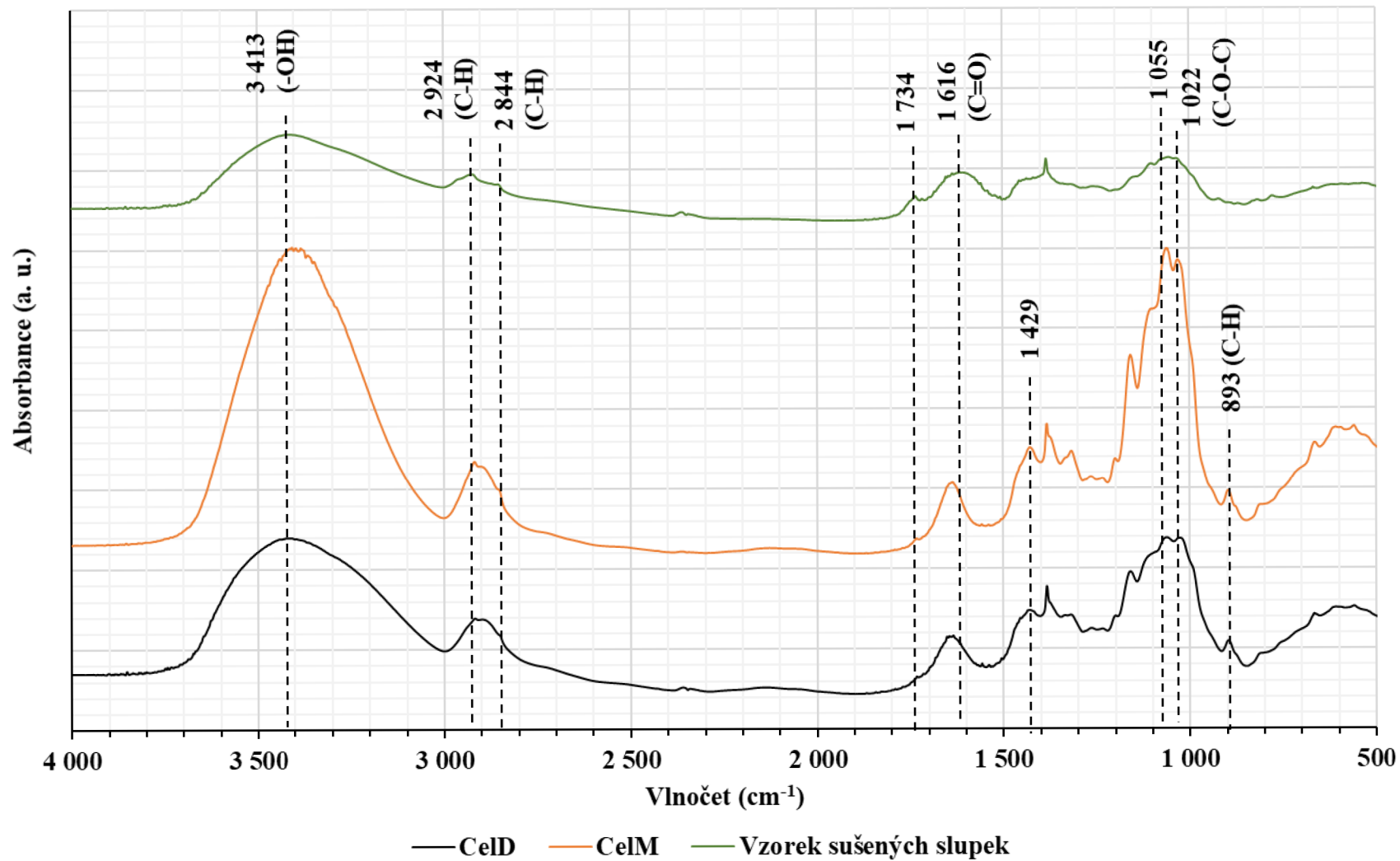


Obrázek 5 – Mikroskopický snímek pořízený při zvětšení 40x; vzorek CeIM

4.2.3 FT-IR celulózy

Analýza FT-IR byla provedena za účelem posouzení změn ve vzorcích po izolaci v kontrastu s neupravený vzorkem sušených banánových slupek. Naměřená FT-IR spektra vzorků po izolaci a banánových slupek jsou znázorněna na obrázku 6.

Studované vzorky si jsou velmi podobné. Široký absorpční pás v oblasti 3 000 až 3 650 cm^{-1} , který náleží hydroxylovým skupinám, svědčí o hydrofilitě obou vzorků celulózy i banánových slupek [1]. Pík v oblasti okolo 3 413 cm^{-1} vypovídá o přítomnosti intramolekulárních vodíkových můstků v celulóze II [1, 44]. Menší pás s píkem v oblasti okolo 2 924 cm^{-1} odpovídá valenčním vibracím alifatických nasycených C-H vazeb, přítomných v celulóze a hemicelulózách [1]. Vibrace v oblasti 2 844 cm^{-1} , způsobené natahováním C-H vazeb v ligninu a voscích, se nevyskytují ve vzorcích celulózy, což nasvědčuje odstranění těchto látek během izolace [44]. Pás s maximem 1 734 cm^{-1} ve vzorku banánových slupek vypovídá o vibracích acetylových a uronových esterových skupin hemicelulóz nebo esterové vazby karboxylových skupin ferulové a *p*-kumarové kyseliny v ligninu [1, 43, 44]. Tento pík byl výrazně redukován ve vzorcích celulózy, z čehož lze usoudit, že došlo alespoň k částečnému odstranění hemicelulóz a ligninu ze vzorků. Pás v oblasti 1 616 cm^{-1} , náležící C=O skupinám hemicelulóz [44], se u vzorků celulózy posunul do oblasti 1 645 cm^{-1} , ale zůstal poměrně výrazným, což značí, že hemicelulózy nebyly odstraněny dokonale. O neúplném odstranění ligninu vypovídá pík v oblasti 1 429 cm^{-1} , způsobený deformacemi C-H vazeb v ligninu [44]. Pík 1055 cm^{-1} , spojovaný s přítomností xylanů v hemicelulózách, má ve vzorcích po izolaci také velkou intenzitu, což potvrzuje přítomnost hemicelulóz [1]. Pík 1 022 cm^{-1} , za který jsou zodpovědné vibrace vazeb C-O-C v pyranosovém kruhu, potvrzuje svou intenzitou vyšší množství celulózy ve vzorcích [1]. Pík 893 cm^{-1} je typický pro celulózu a reprezentuje glykosidické C-H deformace s kontribucí ohybů O-H vazeb, což prokazuje přítomnost β -glykosidických vazeb mezi anhydroglukózovými jednotkami v celulóze [1].



Obrázek 6 - FT-IR spektra vzorků celulózy a vysušených slupek

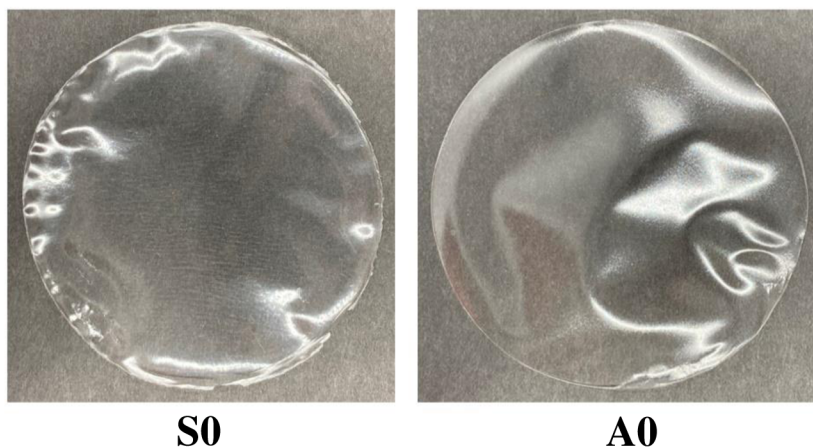
4.3 Kompozitní filmy

Z připravené celulózy byly postupem uvedeným v kapitole 3.3.5 připraveny 4 sady filmů, lišící se typem použité matrice (agar/škrob) a typem přidané celulózy (CelD/CelM). Složení filmů uvádí tabulka 4.

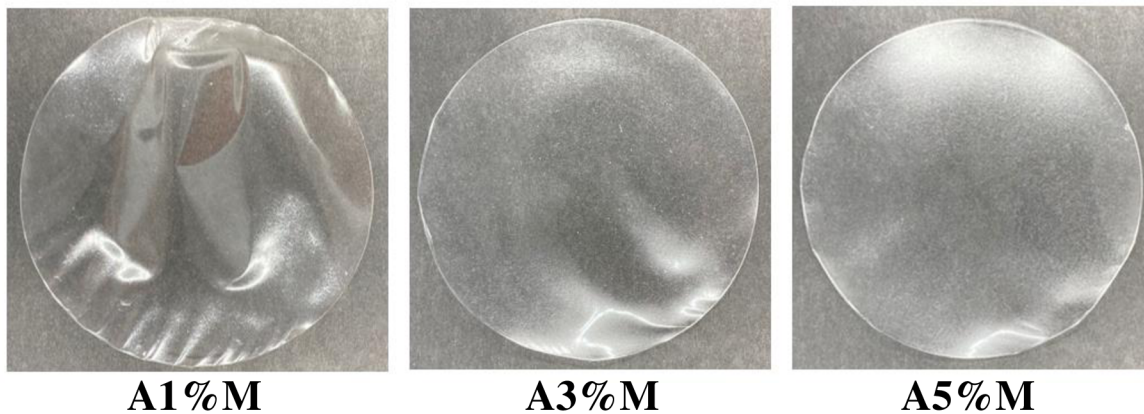
Tabulka 4 - Procentuální zastoupení složek v kompozitních filmech

Typ vzorku	Matrice (hm. %)	Glycerol (hm. %)	Celulóza (hm. %)
A1%D, A1%M, S1%D, S1%M	76,34	22,90	0,76
A3%D, A3%M, S3%D, S3%M	75,19	22,56	2,26
A5%D, A5%M, S5%D, S5%M	74,07	22,22	3,70

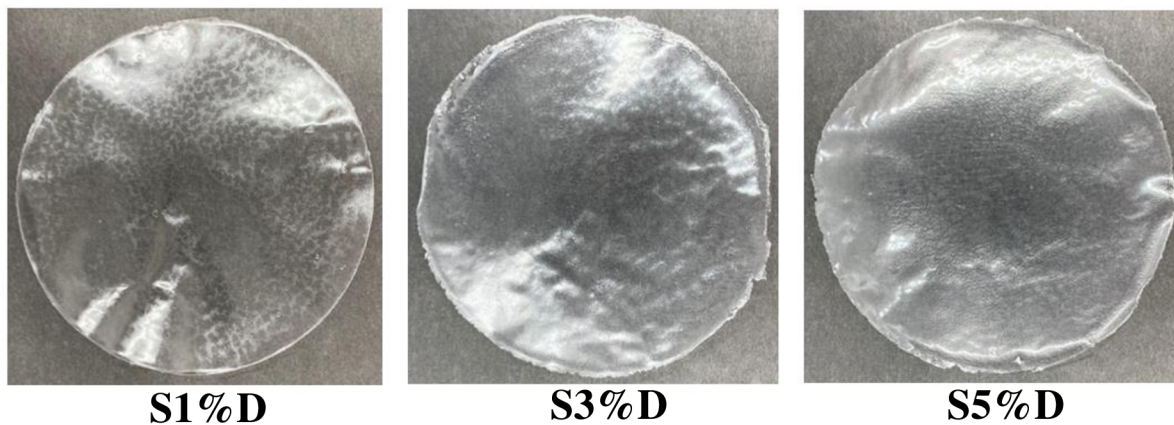
Agarové a škrobové filmy se od sebe již na první pohled velmi lišily. Agarové filmy se zdály být oproti škrobovým tvrdší, odolnější vůči mechanickému poškození, během sušení se však spontánně deformovaly a oddělovaly se od PE Petriho misek. Agarové filmy vykazovaly navíc lepší průhlednost, zatímco ve škrobových filmech se během sušení vytvořily „mapy“ znovu vysráženého škrobu, které učinily filmy takřka neprůhlednými. Fotografické snímky vybraných filmů jsou uvedeny na obrázcích 7 až 9. Viditelnost těchto map se zvyšovala s přidáním celulózy, z čehož lze usoudit že přidaná celulóza měla nepříznivý vliv na rozpustnost škrobu. Efekt snížení průhlednosti v důsledku přidání celulózy je zřejmý i u agarových filmů, avšak v daleko menší míře. V zásadě nebyl viditelný rozdíl mezi filmy s přidáním celulózy CelM a CelD odpovídajících koncentrací.



Obrázek 7 - Snímky referenčních filmů bez přidání celulózy. Zkratka S0 značí škrobový film, A0 agarový.



Obrázek 8 – Agarové filmy se zvyšujícími se přidavky celulózy CelM

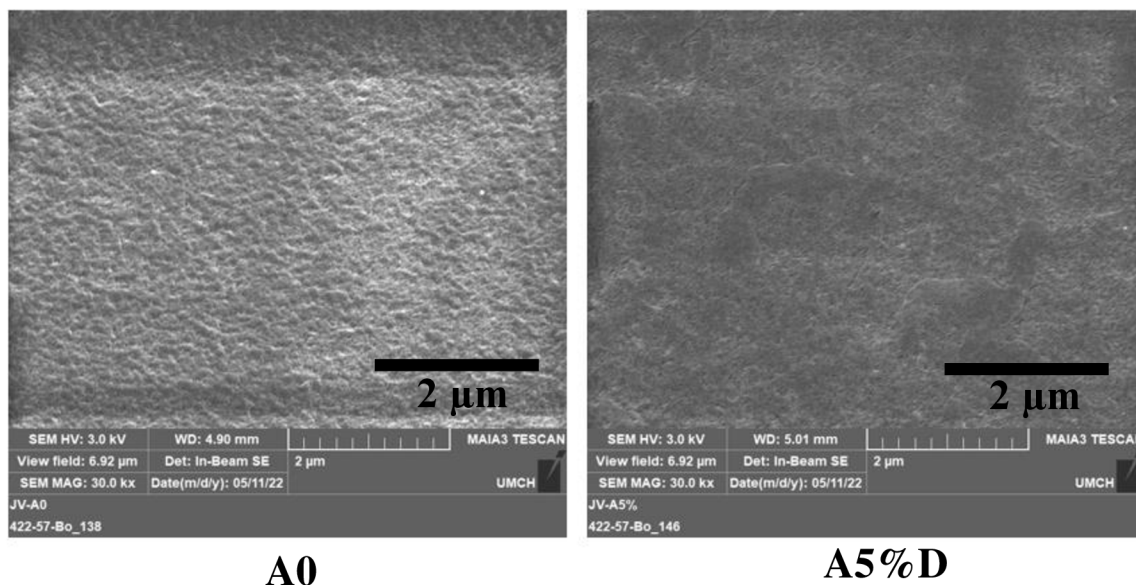


Obrázek 9 – Škrobové filmy se zvyšujícími se přidavky celulózy CelD

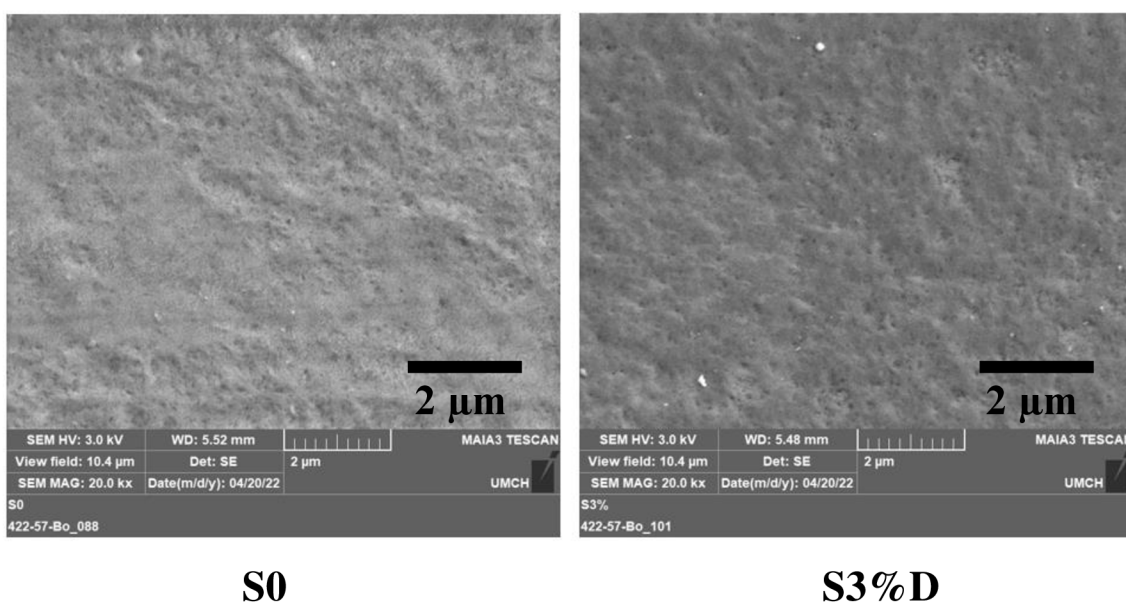
4.3.1 Zhodnocení struktury připravených filmů pomocí SEM

Na obrázcích 10 a 11 lze vidět SEM snímky agarového filmu A5%D v porovnání s referenčním filmem A0 a škrobového filmu S3%D v porovnání s referenčním filmem S0.

Na snímku filmu A5%D lze pozorovat porušení homogenity povrchu v důsledku inkorporace částic celulózy do agarové matrice, která na povrchu filmu vytvořila nepravidelné útvary. U škrobových filmů si lze všimnout zvýšení členitosti povrchu v důsledku přidavku celulózy.



Obrázek 10 - SEM snímky agarových filmů A0 a A5%D při magnitudě 30,0 kx



Obrázek 11 - SEM snímky škrobových filmů S0 a S3%D při magnitudě 20,0 kx

4.3.2 Mechanické vlastnosti

Postupem uvedeným v kapitole 3.3.6.3 byly určeny mechanické vlastnosti připravených kompozitních filmů. Byly proměřeny mez pevnosti při přetržení, prodloužení při přetržení a Youngův modul filmů za účelem sledování vlivu přídavku celulózy na tyto veličiny. Průměrné hodnoty naměřených dat uvádí tabulka 5.

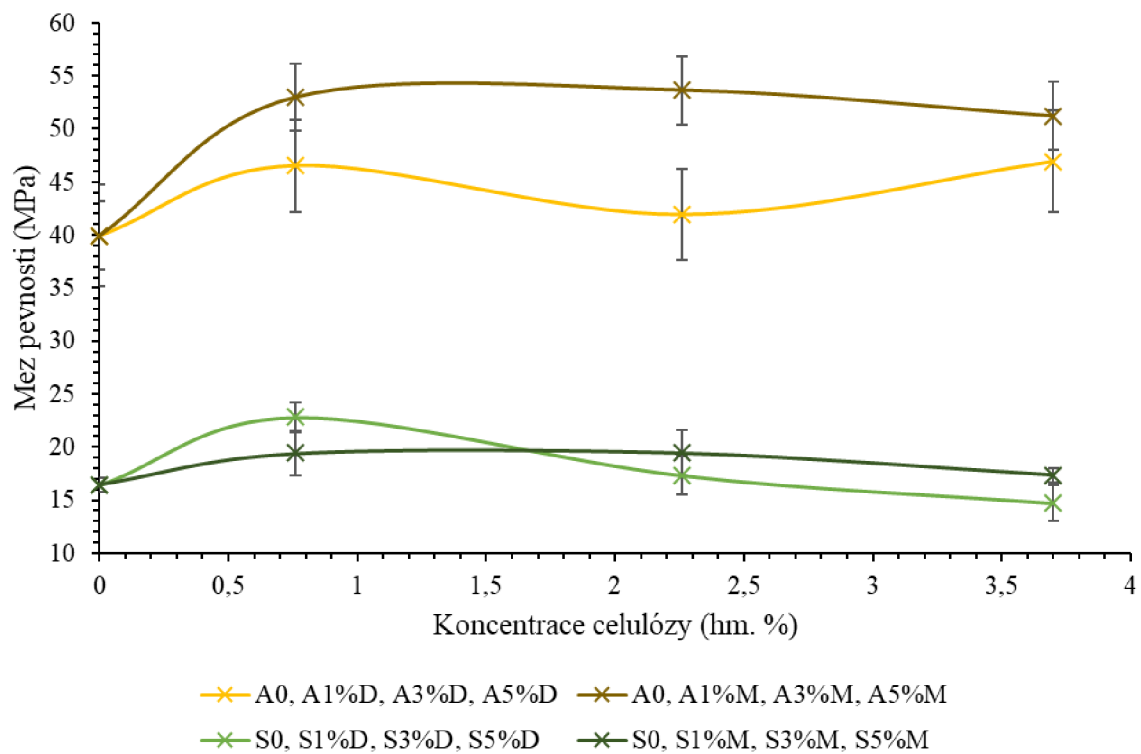
Tabulka 5 - Naměřené hodnoty meze pevnosti, prodloužení při přetržení a Youngova modulu kompozitních filmů

Vzorek	σ_p (MPa)	ε_p (%)	E (MPa)
A0	40,0 ± 5,0	22,0 ± 4,0	646 ± 208
S0	16,4 ± 0,7	2,8 ± 0,9	502 ± 133
A1%D	47,0 ± 4,0	16,0 ± 4,0	933 ± 183
A3%D	42,0 ± 4,0	13,0 ± 4,0	635 ± 163
A5%D	47,0 ± 5,0	16,0 ± 2,0	632 ± 174
A1%M	53,0 ± 8,0	20,0 ± 0,8	901 ± 251
A3%M	54,0 ± 4,0	17,0 ± 2,0	981 ± 192
A5%M	51,2 ± 0,7	20,3 ± 1,5	1028 ± 132
S1%D	22,8 ± 1,4	6,1 ± 0,6	797 ± 109
S3%D	17,3 ± 1,8	5,0 ± 1,0	676 ± 30
S5%D	14,7 ± 1,7	6,1 ± 1,7	571 ± 81
S1%M	19,0 ± 2,0	6,3 ± 0,5	672 ± 146
S3%M	19,5 ± 2,2	7,6 ± 1,8	583 ± 147
S5%M	17,4 ± 0,7	10,0 ± 3,0	516 ± 97

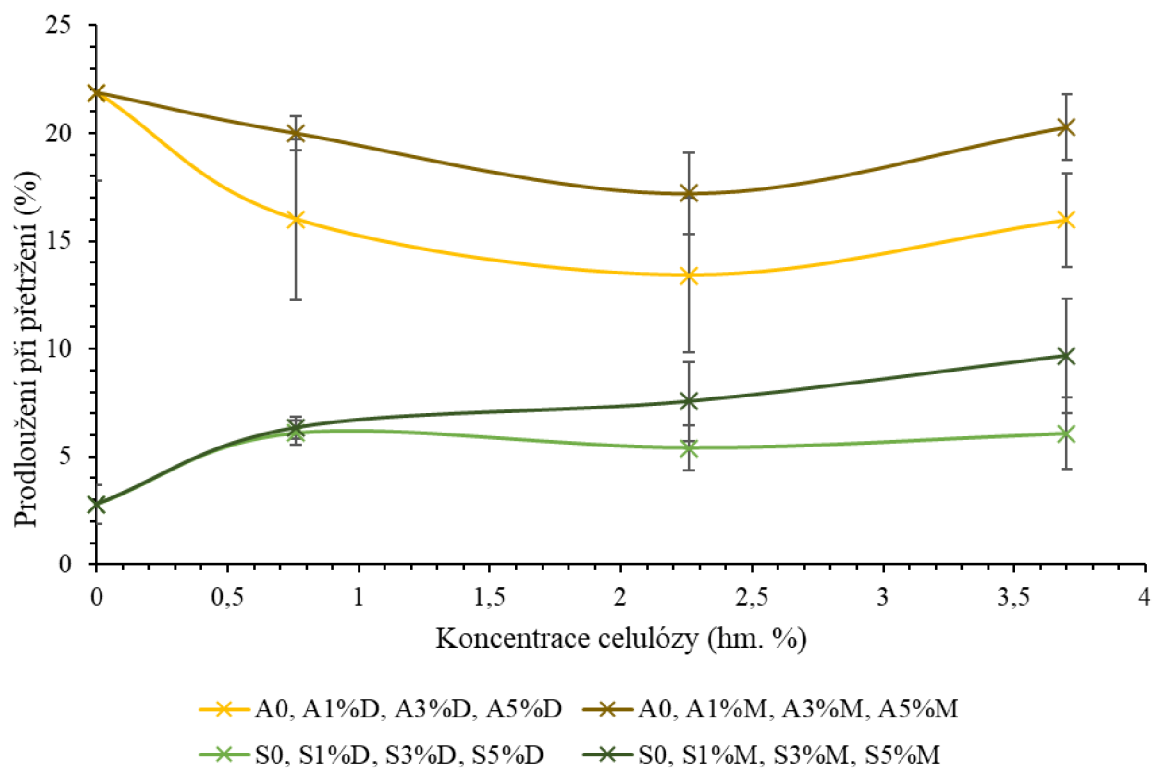
Pro názornější posouzení sledovaného vlivu přídavku celulózy byly z naměřených dat sestrojeny závislosti mechanických vlastností na koncentraci celulózy. Grafy jsou znázorněny na obrázcích 12 až 14.

Z naměřených dat vyplývá, že přídavek izolované celulózy měl v nejnižší koncentraci pozitivní vliv na mez pevnosti (obr. 12) a Youngův modul (obr. 14) u všech vzorků. U vyšších koncentrací se pak trendy těchto veličin liší v závislosti na typu přidané celulózy, kde vzorky s přídavkem celulózy CelD vykazují intenzivní propad v hodnotách meze pevnosti a Youngova modulu, zatímco u vzorků s přídavkem celulózy CelM se hodnoty těchto veličin nemění tak výrazně a ve vzorcích A3%M a S3%M nabývají i vyšších hodnot než v předchozích bodech. V literatuře byl zaznamenán pokles pevnosti agarových i škrobových filmů v důsledku přídavku celulózy po dosažení optimálního množství [45, 47]. Hodnoty prodloužení při přetržení se po přídavku celulózy se u agarových filmů mírně snížily a dále zůstávaly neměnné. U škrobových filmů se naopak po přídavku mírně zvýšily, dále pak zůstávaly neměnné, nebo rostly.

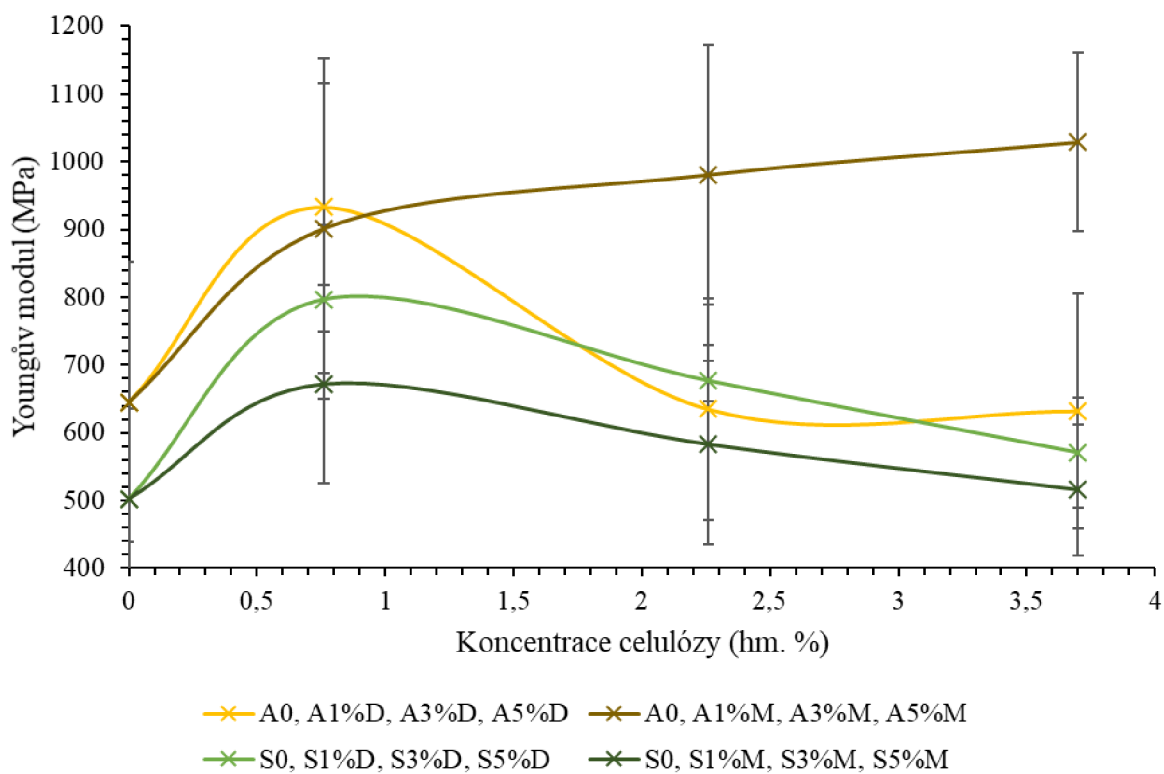
Za příčinu snižujících se hodnot meze pevnosti při vyšších koncentracích celulózy lze uvažovat hypotézu, že vyšší množství celulózy v kompozitu může agregovat, čímž dochází k redukci počtu interakcí s maticí a snížení pevnosti filmu [45, 47]. Rozdíly ve vlastnostech filmů v závislosti na typu přidané celulózy nasvědčují tomu, že se ve vzorku CelM vyskytují částice celulózy o menších rozměrech než ve vzorku CelD, jelikož menší částice lépe interagují s maticí a přispívají k pevnosti kompozitu [45].



Obrázek 12 - Hodnoty meze pevnosti pro jednotlivé řady filmů



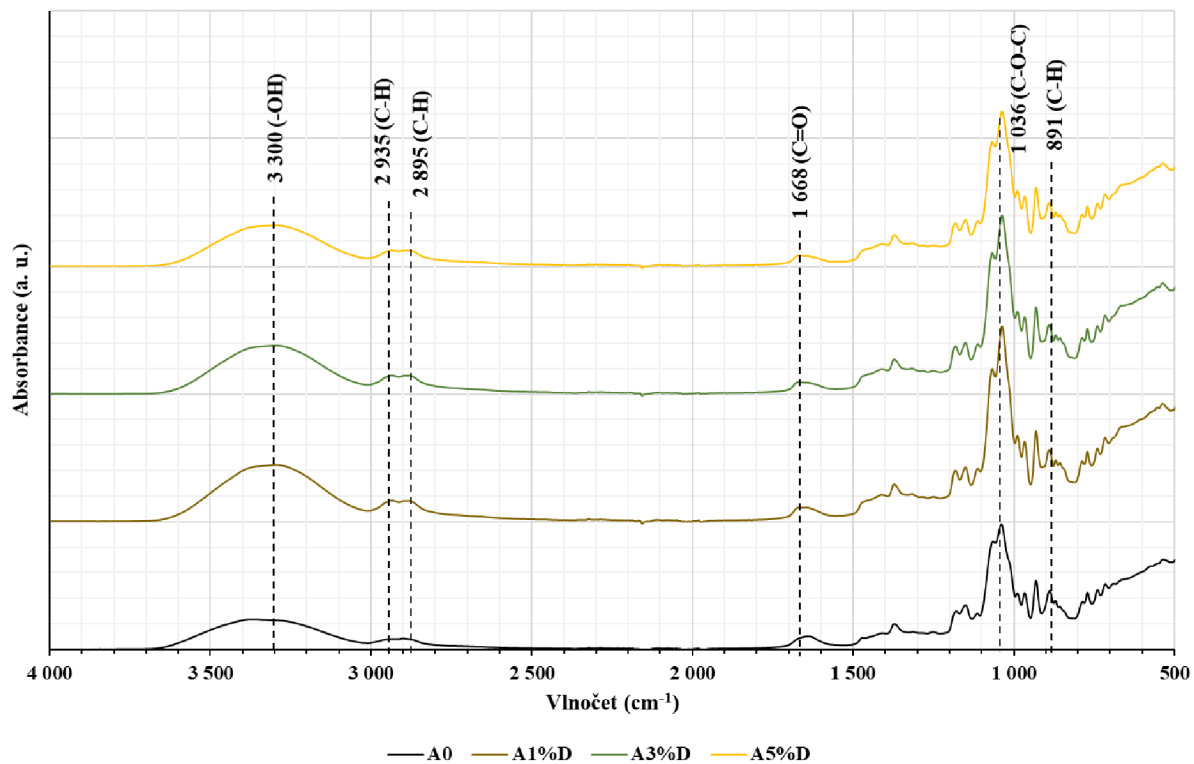
Obrázek 13 - Hodnoty prodloužení při přetržení pro jednotlivé řady filmů



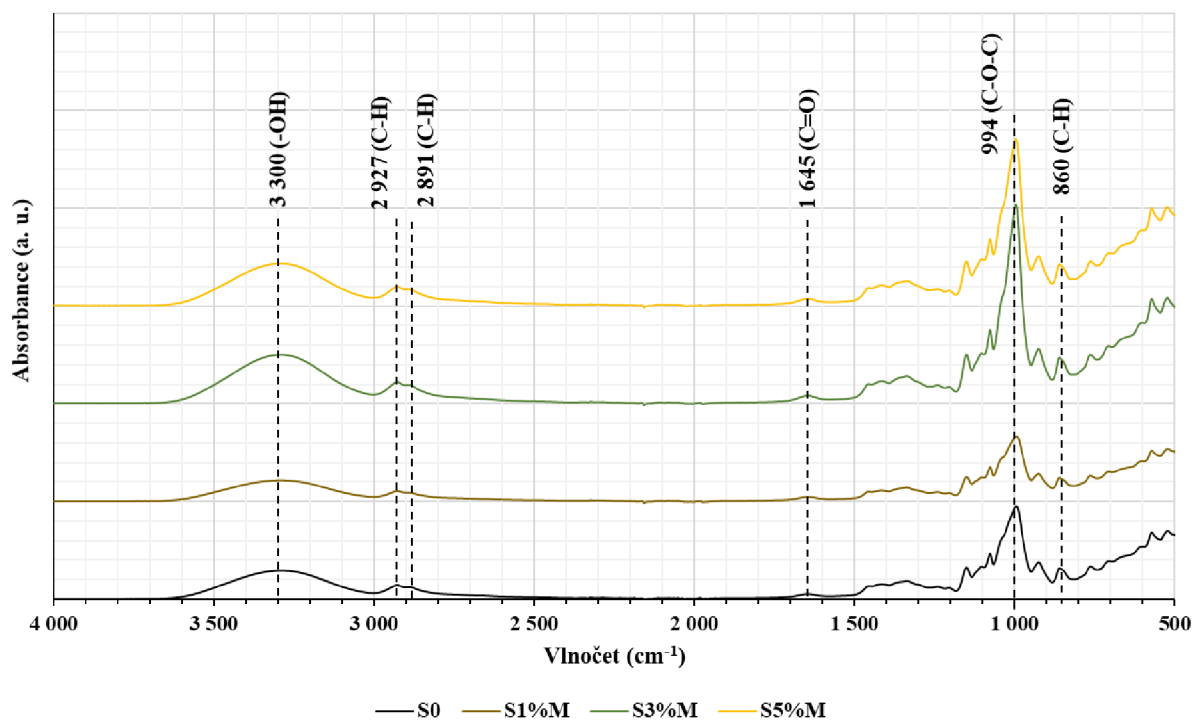
Obrázek 14 - Hodnoty Youngova modulu pro jednotlivé řady filmů

4.3.3 FT-IR kompozitních filmů

Byly změřeny FT-IR spektra vzorků filmů pro posouzení interakcí, odehrávající se v jejich struktuře. Vzhledem ke strukturním podobnostem celulózy, agaru i škrobu se naměřená FT-IR spektra od sebe příliš nelišila a při použití stejné matrice byly totožné. To bylo pozorováno i v literatuře [2, 45]. Vybrané grafy spekter jsou uvedeny na obrázcích 15 a 16. Pík 1036 cm^{-1} u agarových filmů lze přisoudit natahování C-O vazeb 3,6-anhydrogalaktózy a pík 891 cm^{-1} natahování C-H vazeb v β -galaktóze [45].



Obrázek 15 - FT-IR spektra vzorků A0, A1%D, A3%D a A5%D (totožná se spektry A1%M, A3%M a A5%M)



Obrázek 16 - FT-IR spektra vzorků S0, S1%M, S3%M a S5%M (totožná se spektry S1%D, S3%D a S5%D)

5 ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byla z odpadních banánových slupek izolována celulóza pro účely výroby kompozitních filmů. Materiál pro izolaci byl charakterizován stanovením vlhkosti, obsahu celulózy dle metody Kurschnera – Höffera, celkových lipidů extrakcí hexanem a Klasonu ligninu podle TAPPI T 222. Bylo zjištěno, že slupky obsahují poměrně velké množství vlhkosti, zapříčiněné pravděpodobně způsobem skladování banánů před jejich pořízením. Obsah celulózy byl stanoven na $8,49 \pm 0,17$ hm. % v sušině, což odpovídá hodnotám uváděným v literatuře [3, 30, 48]. Stanovené obsahy celkových lipidů a ligninu rovněž odpovídají literatuře [3, 30, 48-50].

K izolaci byly použity paralelně slupky v suchém a čerstvém stavu, za účelem posouzení vlivu předúpravy materiálu sušením na výsledný produkt. Použitou metodou izolace se podařilo izolovat celulózu o průměru vláken $3,5 \pm 1,1$ a $3,0 \pm 1,0$ μm . Obě dvě izolace měly sice dobrou výtěžnost, izolovaná celulóza však nebyla čistá a analýza FT-IR ukázala, že i po finálním kroku obsahovaly vzorky stopy ligninu a hemicelulóz.

Ze vzorků celulózy byly litím na Petriho misky připraveny celkem 4 řady kompozitních filmů lišící se typem použité matrice a celulózy. Při následné charakterizaci vykazovaly lepší výsledky filmy, ve kterých byl jako matrice použit agar. Agarové filmy byly v porovnání se škrobovými průhlednější, vykazovaly vyšší hodnoty meze pevnosti, prodloužení při přetržení i Youngova modulu. Přídavkem celulózy do filmů bylo dosaženo u všech vzorků zvýšení hodnot meze pevnosti a Youngova modulu. Hodnota prodloužení při přetržení však po přídavku celulózy u agarových filmů mírně klesla, z čehož vyplývá, že interakce celulózy s agarem nemá stejný charakter jako interakce se škrobem, kde se naopak hodnota prodloužení zvýšila, a výsledná struktura není tolik flexibilní. Z hlediska typu použité celulózy vykazovaly filmy s obsahem celulózy CelM lepší mechanické vlastnosti. Z toho lze usoudit, že při izolaci z čerstvých banánových slupek se kyselou hydrolyzou podařilo připravit celulózu o menší velikosti částic než při izolaci ze sušených slupek, které se následně lépe zabudovávaly do struktury matrice a vytvořili tak kompozit s lepšími mechanickými vlastnostmi.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PELISSARI, Franciele Maria, Paulo José do Amaral SOBRAL a Florencia Cecilia MENEGALLI. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose*. 2014, **21**(1), 417-432. ISSN 0969-0239. Dostupné z: doi:10.1007/s10570-013-0138-6
- [2] PELISSARI, Franciele Maria, Margarita María ANDRADE-MAHECHA, Paulo José do Amaral SOBRAL, Florencia Cecilia MENEGALLI, Valcineide TANOBE a Thais Sydenstricker FLORES-SAHAGUN. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017, **505**(4), 154-167. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2017.05.106
- [3] TIBOLLA, H., F.M. PELISSARI, J.T. MARTINS, A.A. VICENTE, F.C. MENEGALLI a Thais Sydenstricker FLORES-SAHAGUN. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: Characterization and cytotoxicity assessment. *Food Hydrocolloids*. 2018, **75**(1), 192-201. ISSN 0268005X. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodhyd.2017.08.027
- [4] AGBOR, Valery B., Nazim CICEK, Richard SPARLING, Alex BERLIN a David B. LEVIN. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*. Elsevier, 2011, 2017, **29**(6), 675-685. ISBN 9780128043028. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2011.05.005
- [5] BIDHENDI, Amir J., Anja GEITMANN, Richard SPARLING, Alex BERLIN a David B. LEVIN. Relating the mechanics of the primary plant cell wall to morphogenesis: Fundamentals toward application. *Journal of Experimental Botany*. Elsevier, 2016, 2017, **67**(2), 449-461. ISBN 9780128043028. ISSN 0022-0957. Dostupné z: doi:10.1093/jxb/erv535
- [6] FELDMAN, D. Wood—chemistry, ultrastructure, reactions, by D. Fengel and G. Wegener, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1984, 613 pp. Price: 245 DM. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. **23**(11), 601-602. ISSN 03606384. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1985.130231112
- [7] GRAY, Matthew C., Alvin O. CONVERSE, Charles E. WYMAN, Seiichi AIBA a Robert P. BURDEN. Sugar Monomer and Oligomer Solubility: Data and Predictions for Application to Biomass Hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. Elsevier, 2003, 2017, **105**(1-3), 179-194. ISBN 9780128043028. ISSN 0273-2289. Dostupné z: doi:10.1385/ABAB:105:1-3:179
- [8] HENDRIKS, A.T.W.M., G. ZEEMAN, Richard SPARLING, Alex BERLIN a David B. LEVIN. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass: Fundamentals toward application. *Bioresource Technology*. Elsevier, 2009, 2017, **100**(1), 10-18. ISBN 9780128043028. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2008.05.027

- [9] BOBLETER, Ortwin, Alvin O. CONVERSE, Charles E. WYMAN, Seiichi AIBA a Robert P. BURDEN. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants: Data and Predictions for Application to Biomass Hydrolysis. *Progress in Polymer Science*. Elsevier, 1994, 2017, **19**(5), 797-841. ISBN 9780128043028. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/0079-6700(94)90033-7
- [10] GARROTE, G., H. DOMÍNGUEZ, J. C. PARAJÓ, Seiichi AIBA a Robert P. BURDEN. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials: Data and Predictions for Application to Biomass Hydrolysis. *Holz als Roh- und Werkstoff*. Elsevier, 1999, 2017, **57**(3), 191-202. ISBN 9780128043028. ISSN 0018-3768. Dostupné z: doi:10.1007/s001070050039
- [11] SHREEDHANA, K, R ILAVARASI, Arifa TAHIR, Ali ALSALME, Valcineide TANOBE a Thais Sydenstricker FLORES-SAHAGUN. Fabrication of nanocrystalline cellulose from banana peel obtained from unripe plantain bananas. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020, **1644**(1), 1739-1749. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/1644/1/012002
- [12] FAIR, Gordon M., J. Carrell MORRIS, Shih Lu CHANG, Ira WEIL a Robert P. BURDEN. The Behavior of Chlorine as a Water Disinfectant: Fundamentals toward application. *Journal - American Water Works Association*. Elsevier, 1948, 2017, **40**(10), 1051-1061. ISBN 9780128043028. ISSN 0003150X. Dostupné z: doi:10.1002/j.1551-8833.1948.tb15055.x
- [13] KERSHAW, Peter John. *Biodegradable Plastics & MARINE LITTER: Misconceptions, concerns and impacts on marine environments*. Nairobi: UNEP, 2015. ISBN 978-92-807-3494-2.
- [14] SHAFQAT, Arifa, Nabil AL-ZAQRI, Arifa TAHIR, Ali ALSALME, Valcineide TANOBE a Thais Sydenstricker FLORES-SAHAGUN. Synthesis and characterization of starch based bioplastics using varying plant-based ingredients, plasticizers and natural fillers. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2021, **28**(3), 1739-1749. ISSN 1319562X. Dostupné z: doi:10.1016/j.sjbs.2020.12.015
- [15] LAMBERT, Scott, Chris J. SINCLAIR, Emma L. BRADLEY a Alistair B.A. BOXALL. Effects of environmental conditions on latex degradation in aquatic systems. *Science of The Total Environment*. 2013, **447**, 225-234. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2012.12.067
- [16] EN 13432:2000. Packaging. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging; <http://www.bpiworld.org/page-190437>, accessed 10th February 2015.

- [17] TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada CALABIA, Charles UGWU, Seiichi AIBA a Robert P. BURDEN. Biodegradability of Plastics: Fundamentals toward application. *International Journal of Molecular Sciences*. Elsevier, 2009, 2017, **10**(9), 3722-3742. ISBN 9780128043028. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms10093722
- [19] RAVINDRAN, Rajeev a Amit Kumar JAISWAL. A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*. 2016, **199**, 92-102. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2015.07.106
- [20] MONDAL, Subrata a Amit Kumar JAISWAL. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials: Challenges and opportunities. *Carbohydrate Polymers*. 2017, **163**, 301-316. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2016.12.050
- [21] OMRAN, Abdoulhdi A. Borhana, Abdulrahman A. B. A. MOHAMMED, S. M. SAPUAN, R. A. ILYAS, M. R. M. ASYRAF, Seyed Saeid RAHIMIAN KOLOOR a Michal PETRŮ. Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review. *Polymers*. 2021, **13**(2). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13020231
- [22] MANDAL, Arup a Debabrata CHAKRABARTY. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*. 2011, **86**(3), 1291-1299. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2011.06.030
- [23] SHAHABI-GHAHAFARROKHI, Iman, Famararz KHODAIYAN, Mohammad MOUSAVI a Hossein YOUSEFI. Preparation and characterization of nanocellulose from beer industrial residues using acid hydrolysis/ultrasound. *Fibers and Polymers*. 2015, **16**(3), 529-536. ISSN 1229-9197. Dostupné z: doi:10.1007/s12221-015-0529-4
- [24] LOMELÍ RAMÍREZ, María Guadalupe, Kestur G. SATYANARAYANA, Setsuo IWAKIRI, Graciela Bolzon DE MUNIZ, Valcineide TANOBE a Thais Sydenstricker FLORES-SAHAGUN. Study of the properties of biocomposites. Part I. Cassava starch-green coir fibers from Brazil. *Carbohydrate Polymers*. 2011, **86**(4), 1712-1722. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2011.07.002
- [25] ADENIYI, Adewale George, Joshua O IGHALO a Mutiu K AMOSA. Modelling and simulation of banana (*Musa spp.*) waste pyrolysis for bio-oil production. *Biofuels*. 2021, **12**(7), 879-883. ISSN 1759-7269. Dostupné z: doi:10.1080/17597269.2018.1554949
- [26] KHAWAS, Prerna a Sankar C. DEKA. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. *Carbohydrate Polymers*. 2016, **137**, 608-616. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2015.11.020

- [27] KHAWAS, Prerna, Arup Jyoti DAS, Sankar Chandra DEKA, Florencia Cecilia MENEGALLI, Valcineide TANOBE a Thais Sydenstricker FLORES-SAHAGUN. Production of renewable cellulose nanopaper from culinary banana (*Musa ABB*) peel and its characterization. *Industrial Crops and Products*. 2016, **86**(4), 102-112. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2016.03.028
- [28] SCHIEBER, A, F.C STINTZING a R CARLE. *By-products of plant food processing as a source of functional compounds — recent developments*. 2001, **12**(11), 401-413. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/S0924-2244(02)00012-2
- [29] VU, Hang T., Christopher J. SCARLETT a Quan V. VUONG. Phenolic compounds within banana peel and their potential uses: A review. *Journal of Functional Foods*. 2018, **40**(11), 238-248. ISSN 17564646. Dostupné z: doi:10.1016/j.jff.2017.11.006
- [30] ALZATE ACEVEDO, Sasha, Álvaro José DÍAZ CARRILLO, Edwin FLÓREZ-LÓPEZ a Carlos David GRANDE-TOVAR. Recovery of Banana Waste-Loss from Production and Processing: A Contribution to a Circular Economy. *Molecules*. 2021, **26**(17), 238-248. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules26175282
- [31] SUÁREZ, B.; Fernández, E.; MÉNDEZ, G.; Soto, D. Operational principles of circular economy for sustainable development: Linking theory and practice. *J. Clean. Prod.* **2019**, *214*, 952–961.
- [32] BHATNAGAR, Amit, Mika SILLANPÄÄ a Anna WITEK-KROWIAK. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal*. 2015, **270**, 244-271. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.01.135
- [33] REDDY, Murali M., Singaravelu VIVEKANANDHAN, Manjusri MISRA, Sujata K. BHATIA a Amar K. MOHANTY. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science*. 2013, **38**(10-11), 1653-1689. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006
- [34] EMBLEM, Anne a Henry EMBLEM, ed. *Packaging technology: Fundamentals, materials and processes*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012. ISBN 978-1-84569-665-8.
- [35] SHAFIUR RAHMAN, M., ed. *Handbook of food preservation*. 2. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2007. ISBN 1-57444-606-1.
- [36] RHIM, Jong-Whan, Hwan-Man PARK a Chang-Sik HA. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*. 2013, **38**(10-11), 1629-1652. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008
- [37] ASGHER, Muhammad, Sarmad Ahmad QAMAR, Muhammad BILAL a Hafiz M.N. IQBAL. Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. *Food Research International*. 2020, **137**(10-11), 1629-1652. ISSN 09639969. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodres.2020.109625

- [38] JARIYASAKOOLROJ, Piyawanee, Pattarin LEELAPHIWAT, Nathdanai HARNKARNSUJARIT a Hafiz M.N. IQBAL. Advances in research and development of bioplastic for food packaging: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2020, **100**(14), 5032-5045. ISSN 0022-5142. Dostupné z: doi:10.1002/jsfa.9497
- [39] LI, Fei, Erika MASCHERONI a Luciano PIERGIOVANNI. The Potential of NanoCellulose in the Packaging Field: A Review. *Packaging Technology and Science*. 2015, **28**(6), 475-508. ISSN 08943214. Dostupné z: doi:10.1002/pts.2121
- [40] KUMAR, G., P. BAKONYI, S. PERIYASAMY, S.H. KIM, N. NEMESTÓTHY a K. BÉLAFI-BAKÓ. Lignocellulose biohydrogen: Practical challenges and recent progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, **44**(6), 728-737. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2015.01.042
- [41] REZIĆ, Iva, Tatjana HARAMINA a Tonči REZIĆ. Metal nanoparticles and carbon nanotubes—perfect antimicrobial nano-fillers in polymer-based food packaging materials. *Food Packaging*. Elsevier, 2017, 2017, , 497-532. ISBN 9780128043028. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-804302-8.00015-7
- [42] AKHTAR, Nadeem, Kanika GUPTA, Dinesh GOYAL a Arun GOYAL. *Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass*. 2016, **35**(2), 489-511. ISSN 19447442. Dostupné z: doi:10.1002/ep.12257
- [43] CHERIAN, Bibin Mathew, Laly A. POTHAN, Tham NGUYEN-CHUNG, Günter MENNIG, M. KOTTAISAMY a Sabu THOMAS. A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008, **56**(14), 5617-5627. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf8003674
- [44] ZULUAGA, Robin, Jean Luc PUTAUX, Javier CRUZ, Juan VÉLEZ, Iñaki MONDRAGON a Piedad GAÑÁN. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*. 2009, **76**(1), 51-59. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2008.09.024
- [45] SHANKAR, Shiv a Jong-Whan RHIM. Preparation of nanocellulose from microcrystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films. *Carbohydrate Polymers*. 2016, **135**, 18-26. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.082
- [46] SCHWANNINGER, Manfred a Barbara HINTERSTOISSER. Klason Lignin: Modifications to Improve the Precision of the Standardized Determination. *Holzforschung*. 2002, **56**(2), 161-166. ISSN 0018-3830. Dostupné z: doi:10.1515/HF.2002.027

- [47] CHEN, Jie, Zhu LONG, Jianhua WANG, Meiyang WU, Feng WANG, Bin WANG a Wenzhi LV. Preparation and properties of microcrystalline cellulose/hydroxypropyl starch composite films. *Cellulose*. 2017, **24**(10), 4449-4459. ISSN 0969-0239. Dostupné z: doi:10.1007/s10570-017-1423-6
- [48] SÁNCHEZ OROZCO, Raymundo, Patricia BALDERAS HERNÁNDEZ, Gabriela ROA MORALES, et al. Characterization of Lignocellulosic Fruit Waste as an Alternative Feedstock for Bioethanol Production: Characterization and cytotoxicity assessment. *BioResources*. 2014, **9**(2), 1873-1885. ISSN 1930-2126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.9.2.1873-1885
- [49] Exploring the Potentials of Banana (*Musa Sapientum*) Peels in Feed Formulation. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*. 2018, **5**(5). ISSN 23490403. Dostupné z: doi:10.20431/2349-0403.0505003
- [50] SAALLAH S, Roslan J, ZAKARIA NN, et al. *Isolation of nanocellulose from Saba' (Musa acuminata x balbisiana) banana peel by one-pot oxidation-hydrolysis system*. *Adv Agri Food Res J* 2020; 1(1): Dostupné z: doi:10.3687/aafmj.a0000096
- [51] GHAVIDEL, Amir, Tamás HOFMANN, Miklós BAK, Ion SANDU a Viorica VASILACHE. Comparative archaeometric characterization of recent and historical oak (*Quercus* spp.) wood. *Wood Science and Technology*. 2020, **54**(5), 1121-1137. ISSN 0043-7719. Dostupné z: doi:10.1007/s00226-020-01202-4

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	Absorbance
a	Extinkční koeficient ligninu
AcC	Acetylovaná celulóza
AIR	Lignin nerozpustný v kyselinách
ATR	Attenuated total reflectance
ASL	Lignin rozpustný v kyselinách
a. u.	Arbitrary units
A0	Referenční agarový film
A1%D	Agarový film s 1 hm. % přídavkem CelD
A3%D	Agarový film s 3 hm. % přídavkem CelD
A5%D	Agarový film s 5 hm. % přídavkem CelD
A1%M	Agarový film s 1 hm. % přídavkem CelM
A3%M	Agarový film s 3 hm. % přídavkem CelM
A5%M	Agarový film s 5 hm. % přídavkem CelM
b	Tloušťka květy
bio-PE	Bio-polyethylen
BNC	Bakteriální nanocelulóza
C	Obsah celulózy
CelD	Celulóza izolovaná ze sušených banánových slupek
CelM	Celulóza izolovaná z čerstvých banánových slupek
D	Faktor zředění
E	Youngův modul
FT-IR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
LbL	Metoda Layer by layer
M	Hmotnost navážky po extrakci
m	Hmotnost vysušeného vzorku
MC	Mikrocelulóza
MFC	Mikrofibrilovaná celulóza
NC	Nanocelulóza
NCC	Nanokrystalická celulóza
NFC	Nanofibrilovaná celulóza
PA11	Nylon 11
PBS	Polybutylensukcinát
PCL	Polykaprolaktam
PE	Polyethylen
PET	Polyethylentereftalát
PES	Polyethersulfon
PHA	Polyhydroxyalkanoáty
PHB	Polyhydroxybutyrát
PLA	Kyselina polymléčná

PP	Polypropylen
PTT	Polytrimethyltereftalát
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
S0	Referenční škrobový film
S1%D	Škrobový film s 1 hm. % přídavkem CelD
S3%D	Škrobový film s 3 hm. % přídavkem CelD
S5%D	Škrobový film s 5 hm. % přídavkem CelD
S1%M	Škrobový film s 1 hm. % přídavkem CelM
S3%M	Škrobový film s 3 hm. % přídavkem CelM
S5%M	Škrobový film s 5 hm. % přídavkem CelM
V	Objem supernatantu