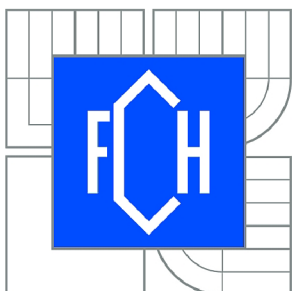




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

INTERAKCE HUMINOVÝCH HYDROGELŮ S MĚDNATÝMI IONTY

INTERACTIONS OF HUMIC HYDROGELS WITH CUPRIC IONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. DAVID LANG

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,
Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

| | | |
|------------------------|---|----------------------------------|
| Číslo diplomové práce: | FCH-DIP0805/2013 | Akademický rok: 2013/2014 |
| Ústav: | Ústav fyzikální a spotřební chemie | |
| Student(ka): | Bc. David Lang | |
| Studijní program: | Spotřební chemie (N2806) | |
| Studijní obor: | Spotřební chemie (2806T002) | |
| Vedoucí práce | doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D. | |
| Konzultanti: | Ing. Michal Kalina | |

Název diplomové práce:

Interakce huminových hydrogelů s měďnatými ionty

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je prostudovat komplexační schopnosti huminových hydrogelů a posoudit vliv jejich složení a způsobu přípravy na jejich reaktivitu.

Termín odevzdání diplomové práce: 19.5.2014

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. David Lang
Student(ka)

doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá gely huminových kyselin a jejich schopností vázat na svém povrchu kovové ionty. V této práci byla studována adsorpce měďnatých iontů na připravených gelech. Ty byly připraveny rozpuštěním huminových kyselin v hydroxidu nebo tripolyfosfátu sodném a následným sražením kyselinou chlorovodíkovou nebo chloridy kovů.

Adsorpce byla studována při různých koncentracích chloridu měďnatého a měřena na UV-VIS spektrofotometru. Z měření vyplývá, že gely připravené pomocí tripolyfosfátu sodného na sebe sorbují měďnaté ionty méně, než gely připravené hydroxidem sodným. Zároveň jsou zmiňované měďnaté ionty na gely připravované pomocí polyfosfátu vázány menší silou. Gely síťované pomocí chloridů sorbují mnohem více, než gely sražené kyselinou, proto jsou v případě gelů síťovanými ionty kovů extrahovaná množství vyšší.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with humic acid gels and their ability to bind metallic ions on their surface. In the thesis, there was studied the adsorption of copper ions on the provided gels. The gels were prepared by dissolving the humic acid in sodium hydroxide or sodium tripolyphosphate and then precipitated with hydrochloric acid or metal chlorides.

Adsorption was studied at different concentrations of the copper (II) chloride and measured on UV-VIS spectrophotometer. It was proved from measuring that gels made from sodium tripolyphosphate are adsorbing less copper ions than the ones prepared by sodium hydroxide. Also, the copper ions are bound with smaller force on gels prepared with polyphosphate. Gels precipitated with magnesium chloride adsorb much more than gels precipitated with acid, thus in the case of gels sequestered metal ions extracted higher.

KLÍČOVÁ SLOVA:

huminové kyseliny, huminové gely, adsorpce, UV-VIS spektrofotometrie, měďnaté ionty

KEYWORDS:

humic acid, humic gels, adsorption, UV-VIS spectrophotometry, copper ions

LANG, D. *Interakce huminových hydrogelů s měďnatými ionty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 52 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Zde bych rád poděkoval doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za poskytnuté rady pro tvorbu této diplomové práce. Dále děkuji Ing. Michalu Kalinovi za poskytnutí osobních konzultací, cenných zkušeností při interpretaci naměřených dat a práci v laboratoři.

OBSAH

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Úvod | 7 |
| 2 | Cíl práce | 8 |
| 3 | Teoretická část | 9 |
| 3.1 | Huminové látky | 9 |
| 3.1.1 | Charakterizace | 9 |
| 3.1.2 | Rozdělení | 10 |
| 3.1.3 | Využití v zemědělství | 11 |
| 3.1.4 | Možné využití ve farmacii a veterinární medicíně | 11 |
| 3.1.5 | Přírodní vznik | 12 |
| 3.1.6 | Syntetická příprava | 13 |
| 3.1.7 | Frakcionace | 14 |
| 3.1.8 | Vazebné interakce | 15 |
| 3.2 | Huminové kyseliny | 16 |
| 3.2.1 | Struktura | 16 |
| 3.2.2 | Izolace | 17 |
| 3.2.3 | Vazebné interakce | 18 |
| 3.2.4 | Vazby s těžkými kovy | 19 |
| 3.3 | Gely | 21 |
| 3.3.1 | Vznik gelu | 21 |
| 3.3.2 | Dělení gelů | 21 |
| 3.3.3 | Fyzikálně vázané gely | 22 |
| 3.3.4 | Chemicky vázané gely | 23 |
| 3.4 | Adsorpce | 24 |
| 3.4.1 | Adsorpční izoterma | 24 |
| 3.4.2 | Freundlichova adsorpční izoterma | 25 |
| 3.4.3 | Langmuirova adsorpční izoterma | 25 |
| 3.4.4 | Adsorpce v huminových gelech | 26 |
| 4 | Experimentální část | 27 |
| 4.1 | Použité přístroje | 27 |
| 4.2 | Použité chemikálie | 27 |
| 4.3 | Příprava huminových kyselin | 27 |
| 4.4 | Příprava huminových gelů | 28 |
| 4.4.1 | Příprava humátu a polyfosfátu | 28 |
| 4.4.2 | Srážení gelů kyselinou chlorovodíkovou | 28 |
| 4.4.3 | Síťování gelů vícemocnými ionty | 29 |
| 4.5 | Charakterizace huminových kyselin a připravených hydrogelů | 29 |
| 4.6 | Příprava kalibrační křivky | 30 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.7 | Adsorpce na fázovém rozhraní kapalina-pevná látka | 30 |
| 5 | VÝSLEDKY A DISKUSE..... | 32 |
| 5.1 | Charakterizace huminových kyselin a hydrogelů | 32 |
| 5.2 | Porovnání výtěžnosti připravených gelů | 33 |
| 5.3 | Charakterizace huminových kyselin na FT-IR spektrofotometru | 34 |
| 5.4 | Charakterizace huminových gelů na FT-IR spektrofotometru | 35 |
| 5.4.1 | Charakterizace humátových gelů..... | 35 |
| 5.4.2 | Charakterizace polyfosfátových gelů..... | 36 |
| 5.4.3 | Charakterizace komplexů hydrogelů s měďnatými ionty | 36 |
| 5.5 | Příprava kalibrační křivky adsorpce | 39 |
| 5.6 | Adsorpce měďnatých iontů na gelech huminových kyselin | 40 |
| 5.7 | Extrakce nasorbovaných huminových gelů..... | 42 |
| 5.8 | Porovnání jednotlivých gelů..... | 46 |
| 6 | Závěr | 47 |
| 7 | Citovaná literatura | 48 |
| 8 | Seznam použitých zkratk a symbolů..... | 51 |
| 8.1 | Použité zkratky | 51 |
| 8.2 | Použité symboly | 52 |

1 ÚVOD

Huminové kyseliny (HK) jsou přírodní biopolymery, které patří do skupiny huminových látek (HL). HL jsou nejrozšířenějšími přírodními organickými látkami na zemském povrchu. Vyskytují se v půdách, vodách a sedimentech. Již od svého objevení byly HK považovány za nezbytnou složku výživy zemědělských půd. V současnosti jsou předmětem neustálého vědeckého výzkumu, lze nalézt mnoho informací o vlastnostech HK. Znalosti o jejich reaktivitě a struktuře mají ale stále své rezervy.

K nejdůležitějším vlastnostem HK patří schopnost zadržovat vodu a živiny a zlepšovat přerozdělování minerálních látek v půdách. HK se díky svým vlastnostem obecně jeví jako potenciálně vhodné látky pro detoxikaci kontaminujících látek přítomných v životním prostředí. Velké množství funkčních skupin, které tyto kyseliny obsahují, umožňují vznik organismům veskrze neškodných komplexů s jinak toxickými těžkými kovy.

Hydrogelové formy huminových sloučenin nabízí nové možnosti jejich uplatnění v agrochemii a ochraně životního prostředí. Hydrogelové formy ostatních reaktivních biopolymerů se stali předmětem zájmu ve farmacii a biomedicině.

Forma huminových gelu (HG) umožňuje lepší simulaci chování HK v přírodě, kde ve vodném prostředí tvoří hydrogely. Otázkou ovšem je, jak se různě připravené HG odlišují od původních kyselin. Náplní práce je studium adsorpčních vlastností připravených vzorků HG a některých jejich modifikovaných variant. Pro svou vysokou afinitu a silnou vazbu k HK byly ke studiu adsorpce zvoleny měďnaté ionty.

2 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je příprava několika variant hydrogelů huminových kyselin (HG) a studium jejich komplexačních vlastností s těžkými kovy. Příprava různých typů HG obnášela rozpouštěním HK ve dvou různých činidlech a následné srážení různými roztoky, přičemž u některých variant už byly inkorporovány předem některé kovové ionty.

V další části byla studována síla vazby mezi měďnatými ionty a huminovými kyselinami extrakcí nasorbovaných měďnatých iontů z připravených gelů. Extrakce byla provedena pomocí $MgCl_2$ a HCl . Měďnaté ionty byly vybrány pro svou vysokou afinitu k HK, schopnost tvořit stabilní komplexy s HK a snadnou detekovatelnost pomocí UV-VIS.

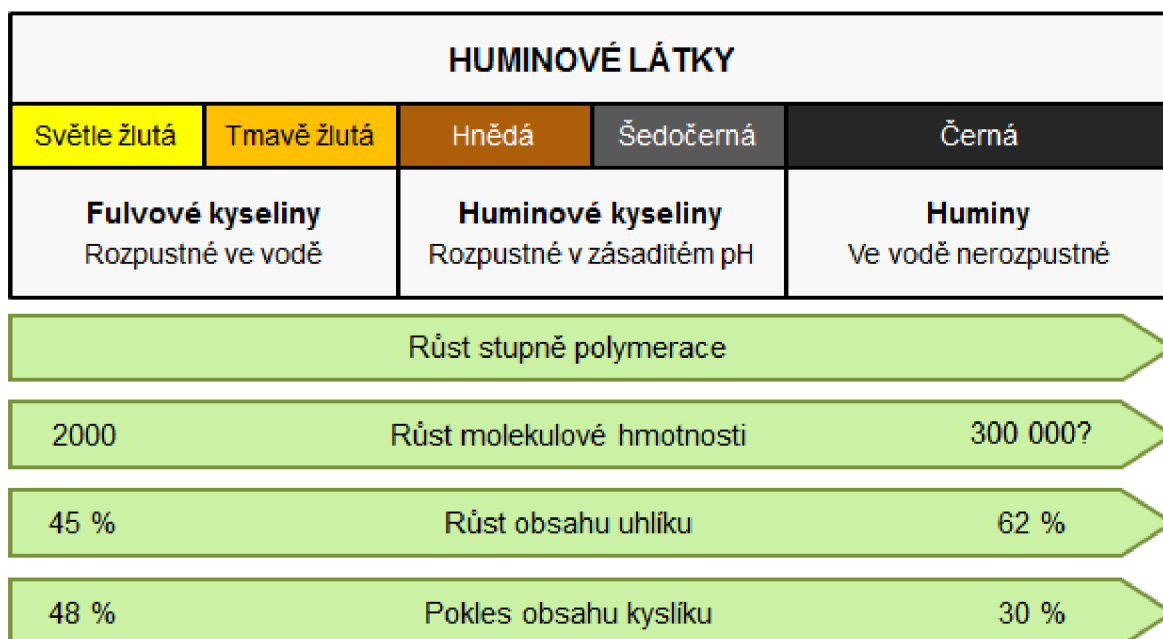
3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Huminové látky

HL jsou nejrozšířenější přírodní organické produkty na Zemi. Překvapivě jsou mnohem více rozšířené než cukry vznikající při fotosyntéze, či základní kameny organismů - bílkoviny. HL totiž vznikají chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty (zejména rostlin) a syntetickou činností mikroorganismů. V přírodě se vyskytují od stopových množství (sedimenty, stojaté vody, písek, jíl), přes jednotky procent (běžná půda) až v desítkách procent (rašelina, lignit či hnědě uhlí). [1], [2]

V současnosti jsou HL předmětem intenzivního vědeckého zájmu, který cílí na objasnění jejich fyzikálních a chemických vlastností. Získaly také rozsáhlé využití, které lze rozdělit do následujících oblastí: aplikace v zemědělství, průmyslové využití, využití při ochraně životního prostředí, farmakologické využití a v neposlední řadě slouží jako palivo. [3]

Struktura HL nebyla i přes značné úsilí doposud objasněna, je však známo, že obsahují karboxylové, fenolové, karbonylové, hydroxylové, chinonové, éterové, esterové, aminové, amidové a alifatické funkční skupiny. Následkem této polyfunkčnosti jsou huminové látky jedním z nejsilnějších chelatačních činidel v rámci přírodních organických látek.



Obr. 1: Rozdělení huminových látek podle chemických vlastností dle Stevenson (1982) [1]

3.1.1 Charakterizace

HL patří převážně mezi cyklické sloučeniny aromatického charakteru s velkým rozsahem molekulárních hmotností, od několika set po statisíce. Jedná se o amfoterní látky, převážně tmavě hnědého zbarvení, patřící do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin. Významnou vlastností HL je jejich biochemická i chemická stabilita, schopnost na sebe vázat těžké kovy jak při komplexačních, tak při sorpčních procesech. [4]

V porovnání s anorganickými adsorbenty (zeolity) je jejich adsorpční schopnost sedm až desetkrát vyšší. Schopnost huminových látek vázat těžké kovy (olovo, kadmium, měď atd.) a jejich sloučeniny roste se zvyšující se atomovou hmotností. [4]

Huminové látky patří mezi iontoměničce reduktivního charakteru, hrají proto významnou úlohu při vázání, resp. uvolňování různých iontů a při úpravě pH. [4]

Množství uhlíku, který se váže na huminové kyseliny půdy, rašeliny a uhlí, téměř čtyřikrát převyšuje množství uhlíku vázaného v organické hmotě všech rostlin a živočichů na celém světě. V akademických pracích je uvedeno, že ve svrchní vrstvě souše (asi $1,23 \cdot 10^{12}$ m²) je ve formě huminových látek vázáno 1,143 – 1,1314 Tt uhlíku. Pod jedním metrem čtverečním zeminy lze tedy nalézt 9,29 – 10,69 kg takto vázaného uhlíku. Toto množství má nesporné využití v zemědělství, ale také v dekontaminačních a samo-očisťovacích schopnostech půdy. V průběhu času ale obsah HL kolísá, a to od stopového množství až po desítky procent. [5] Zatímco v jílech a písčích se nacházejí ve velmi malém množství (méně jak 1 hm. %), v zemědělských orných půdách se podíl HL pohybuje mezi 5 až 15 hm. %. Největší podíl těchto látek je ve hnědém uhlí (10 – 30 hm. %), rašelině (10 – 40 hm. %), oxihumolitu a lignitu (40 – 85 hm. %). [6]

3.1.2 Rozdělení

Z fyzikálně-chemického hlediska jsou huminové látky děleny podle rozpustnosti do několika velkých skupin:

Humusové kyseliny

a) **Huminové kyseliny (HK)** jsou nejhodnotnější produkt humifikačních procesů v půdě. Mají kladný vliv na růst rostlin a vysokou pufrální schopnost půdy. HK jsou tmavé barvy a velmi dobře se rozpouštějí v hydroxidech a roztocích zásaditých solí. Ve vodě jsou špatně rozpustné. Při kyselém pH, nebo v přítomnosti dvojmocných kationtů se srážejí. Kyselinový charakter této skupiny HL je daný přítomností karboxylových a fenolových skupiny. [7]

c) **Hymatomelanové kyseliny** jsou žlutohnědé barvy. Oproti HK, mezi které jsou zahrnuty, mají menší molekulovou hmotnost a je možné je extrahovat pomocí alkoholů.

b) **Fulvinové kyseliny (FK)** jsou sloučeniny žluté až hnědé barvy, které jsou dobře rozpustné ve vodě, minerálních kyselinách i zásadách. Fulvokyseliny jsou v půdě velmi pohyblivé a lehce se přemísťují v jejím profilu. V důsledku kyselé reakce (pH 2,6 – 2,8) jsou agresivní k minerální části půdy, kterou mohou ochuzovat o živiny a minerální látky.

Huminy

Huminy jsou někdy charakterizovány jako nerozpustná forma HK. Jde o silně karbonizovanou organickou hmotu, která je pevně vázaná na minerální podíl půdy.

Humusové uhlí

Humusové uhlí se vyskytuje v půdním humusu jako nejstarší složka produktů humifikace. Jde o tmavé a zuhelnatělé sloučeniny, bohaté nejen na uhlík, ale také na dusík. Jsou nerozpustné, nepodléhají hydrolýze či peptizaci, a proto se nezúčastňují půdotvorných procesů. [8], [9]

3.1.3 Využití v zemědělství

HL jsou hojně využívány v moderním zemědělství jako růstové stimulanty. V přírodě plní akumulaci, zásobovací, regulační a ochrannou funkci. Často vystupují jako biokatalyzátory v mnoha organických procesech, stimulují růst rostlin urychlením buněčného dělení, urychlují rozvoj kořenového systému. Aktivují činnost mikroorganismů, stimulující enzymy rostlin a zvyšují jejich produkci. Zlepšují příjem živin a zvyšují kořenovou respiraci. Podporují klíčení a životaschopnost semen. [10]

Z důvodu častého využívání orných půd dochází k vyčerpání přírodního půdního potenciálu, proto jsou rozpustné HL využívány jako součást hnojiv, které přírodní složku doplňují. Jsou efektivním prostředkem v boji s půdní korozi, protože vytvářejí koloidní agregáty a podporují rozvoj kořenového systému zpevňujícího půdu. Hnojiva obohacená o HL řeší problém přesolení půdy v důsledku využívání nadměrného množství minerálních hnojiv. HL zvyšují efektivitu minerálních hnojiv a fungicidů, zároveň mají velký vliv na redistribuci dusíku v půdě, proto může být podíl nitratových minerálních hnojiv snížen.

Své uplatnění HL našly také v ochraně životního prostředí, kde se pro schopnost adsorbovat polutanty z prostředí úspěšně využívají k dekontaminaci vody, půdy a kalů. [1]

3.1.4 Možné využití ve farmacii a veterinární medicíně

HL jsou v současnosti primárně využívány v moderním zemědělství. Jelikož jsou ale přirozenou součástí potravního řetězce a hrají důležitou úlohu v přenosu minerálů a živin uvnitř živého organismu, nabízí se jejich využití i ve farmacii a veterinární medicíně.

Naši předkové používali HL při léčení široké škály převážně kožních onemocnění. Teprve nedávné výzkumy ukázaly, že za tyto léčebné účinky jsou zodpovědné HK. HK se vzhledem k jejich protizánětlivé a mírné adstringenční aktivitě mohou použít jako užitečný doplněk v lokální terapii kožních onemocnění jako je atopická dermatitida, psoriáza (lupénka), dishydrtický ekzém či lokální hyperhidróza. Použití těchto látek (ve formě gelu, mastí, krémů anebo koupelí) může pacientům přinést rychlou úlevu od svědění, zánětlivých změn a redukci puchýřů. [11], [12]

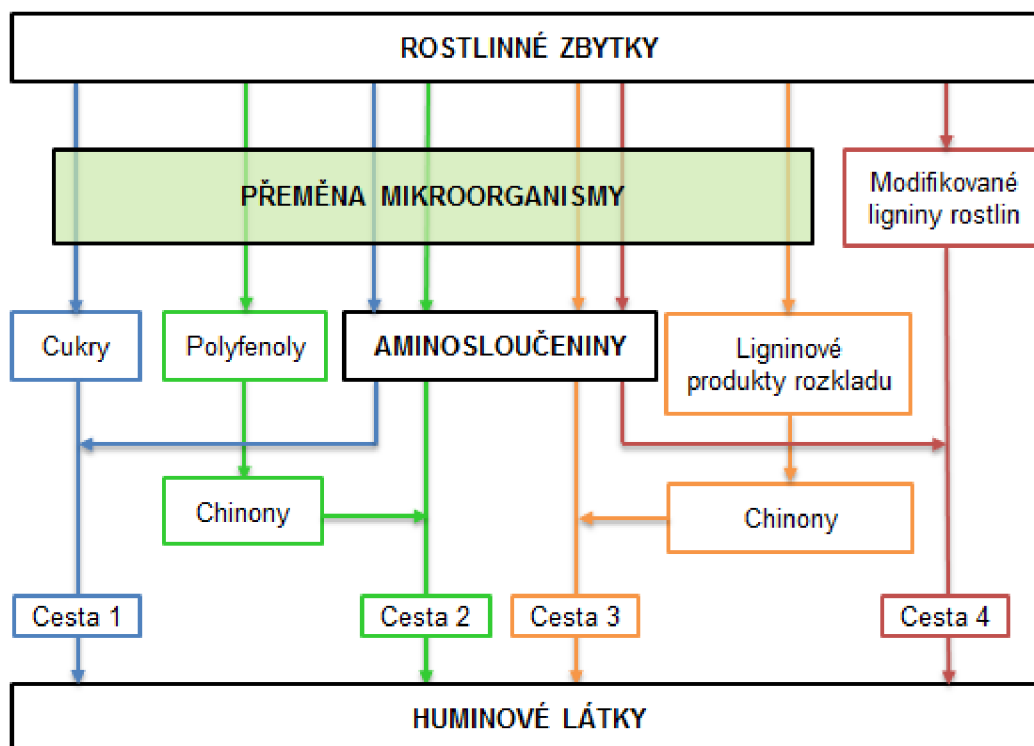
Vzhledem k velkému specifickému povrchu a struktuře podobné micelám jsou velmi dobrými adsorbenty různých látek, čehož lze u živočichů využít k eliminaci a zmírnění toxických účinků endo a exogenních jedů. Huminové látky snižují produkci a působení stresových hormonů u zvířat, mohou zvýšit aktivitu imunitního systému a mají protizánětlivý účinek. [13], [14]

Ve veterinární medicíně se používají k léčbě různých nemocí, zejména při otravách těžkými kovy, při chorobách trávicího traktu či při kožních a nádorových onemocněních. Díky micelární struktuře je předmětem studií využití HL jako nosičů léčiv. [13], [14]

V rámci hierarchie nebezpečných látek jsou HL klasifikovány jako netoxické. Nejsou známé žádné vedlejší účinky a nezpůsobují alergické reakce. Nevykazují žádné zjevné karcinogenní a embryotoxické vlastnosti, nejsou teratogenní ani mutagenní. Proto dle rozhodnutí EMEA (European Medicines Agency) není potřeba u huminových kyselin zavádět ochranné lhůty. [15]

3.1.5 Přírodní vznik

HL vznikají humifikací, tedy biologickým a chemickým rozkladem organických biopolymerů odumřelých živočišných a rostlinných tkání v půdě. K syntéze HL přispívají velkou měrou i mikroorganismy, které jsou v půdě přítomny. V důsledku velkého počtu rozdílných organických sloučenin v živých organismech vedou HL jejich degradační a rekombinační procesy téměř k nekonečnému počtu molekul s širokým rozsahem vlastností. [16]



Obr. 2: Mechanismus vzniku huminových látek [1]

Humus, tedy půdní organická hmota vznikající humifikací, je rozdělena do dvou velkých skupin:

- Nehuminové látky* – Organická hmota vzniklá převážně syntézou živých organismů a je náchylná k převodu na jiné sloučeniny mikroorganismy. Jde o sloučeniny s dobře definovatelnou strukturou, tedy aminokyselinami, organickými kyselinami, pryskyřicemi, sacharidy, vosky, tuky apod.
- Huminové látky (HL)* – Směs sloučenin s relativně vysokou molekulovou hmotností a odolností vůči mikroorganismům. HL jsou bohaté na funkční skupiny obsahující kyslík, tedy COOH, fenolové a enolové OH, alkoholové OH a C=O u chinonů. [17], [18]

I přes svou důležitost je vznik HL nejméně objasněnou stránkou chemie humusu. Kompletní uspokojivý mechanismus vysvětlující chemii a biochemii tvorby HL nebyl doposud vyvinut. Přesto pro popis postupu přeměny rostlinných zbytků na huminové látky existuje hned několik teorií. Mezi nejvýznamnější teorie patří klasická *Walksmanova „ligninová“ teorie*, *teorie kondenzace cukrů* a v současnosti nejuznávanější *Polyfenolová teorie*. [19]

V praxi se můžeme setkat s kombinací všech teoriemi popsaných cest. Např. cesta 4 převládá u mokřých a špatně odvodněných půd, polyfenoly (cesta 2) jsou dominantní

u lesních půd a cukry a aminy mohou být důležitými prekurzory v půdách, kde se vyskytují časté výkyvy teplot, vlhkosti a ozáření v suchozemském povrchu půdy v drsném kontinentálním klimatu. [1]

Waksmanova „ligninová“ teorie

Klasická Waksmanova „ligninová“ teorie (cesta 4) považuje za hlavní zdroj půdních huminových látek rostlinný lignin. Podle této teorie jsou méně stabilní molekuly během mikrobiální degradace plně rozloženy, ale stabilnější části biopolymerů jsou rozloženy neúplně anebo zůstávají zachovány (např. lignin, kutin a melanin). Stabilnější molekuly tedy mohou vytvořit prekurzory HL.

Neúplně rozložený lignin může procházet několika modifikacemi. Mezi možné modifikace se řadí ztráty methoxylových (OCH_3) skupin, vzniku *o*-hydroxyfenolů a oxidace koncových alifatických postranních řetězců z karboxylových (COOH) skupin. Demethylované a oxidované ligniny mají, na rozdíl od původních lignin, vyšší obsah kyslíků a menší obsah uhlíků. Díky štěpení aromatických kruhů mohou být dále obohaceny o karboxylové skupiny. [1], [19]

Teorie kondenzace cukrů

Tato neenzymatická teorie (cesta 1) je čistě chemickou kondenzací redukujících cukrů a aminosloučenin. Aminosloučeniny jsou produkty mikrobiálního metabolismu. Mikroorganismy štěpí polysacharidy na monosacharidy, aminy a proteiny. Následnou adicí aminoskupin na karboxylovou skupinu pocházejícího z monosacharidu N-substituované glykosylaminy. Následují přesmyky, fragmentace molekul a ztráta vody. Tímto způsobem vznikají 3-uhlíkaté zbytky aldehydů a ketonů (acetal, glyceraldehyd a dihydroxyaceton). Vzniklé zbytky jsou vysoce reaktivní a mohou snadno polymerizovat v přítomnosti aminokyselin. Polymerací vznikají hnědě zbarvené produkty podobné HL. [1]

Polyfenolová teorie

Teorie zahrnuje polyfenoly a chinony odvozené buď od ligninu (cesta 3), nebo syntetizované mikroorganismy (cesta 2). HL vznikají ze stavebních bloků z polyfenolů ligninového původu, které jsou syntetizovány mikroorganismy. V první fázi jsou rostlinné zbytky rozloženy na jejich monomerní strukturní jednotky. Lignin je během tohoto rozkladu zbaven svých vazeb na celulózu a postranní řetězce v ligninu jsou následně oxidovány a demethylovány. Polyfenoly jsou přeměněny enzymaticky na chinony, které dále reagují s dusíkatými sloučeninami a polymerizují na huminové makromolekuly. Dle této teorie vznikají nejdříve fulvinové kyseliny (FK), dále huminové kyseliny (HK) a nakonec huminy. [2]

3.1.6 Syntetická příprava

Počátky výroby HL jsou datovány na přelom 19. a 20. století. Dle použité suroviny dělíme výrobu do tří skupin.

Syntéza z uhelných humátů

Tato metoda přípravy je nejstarší a pochází z konce 19. století, kdy byly humáty objeveny. HL jsou preparovány z přírodní látky leonardit. Jde o organickou hmotu, kterou lze získat v oblasti některých uhelných nalezišť a obsahuje 11 až 70 % HL. V uhelném humátu

jsou obsaženy vysokomolekulární látky, jelikož po dobu milionů let jsou nízkomolekulární složky HL rozpouštěny a vyplavány vodou.

Na HK je navázáno velké množství těžkých kovů. Proto je velká část této syntézy, která ovlivňuje cenu produktu, zaměřena na čištění substrátu odstranění těžkých kovů.

Syntéza z rašelin a sapropelů

Zdrojem HL pro tuto výrobu jsou rašeliny a jezerní sapropelová bahna. Opět je nutné čištění a odstraňování těžkých kovů, které je ovšem nákladnější než v případě uhelných humátů. Syntetizovaný produkt je velmi kvalitní, ale koncentrace HL se pohybuje kolem 8 hm. %. [20]

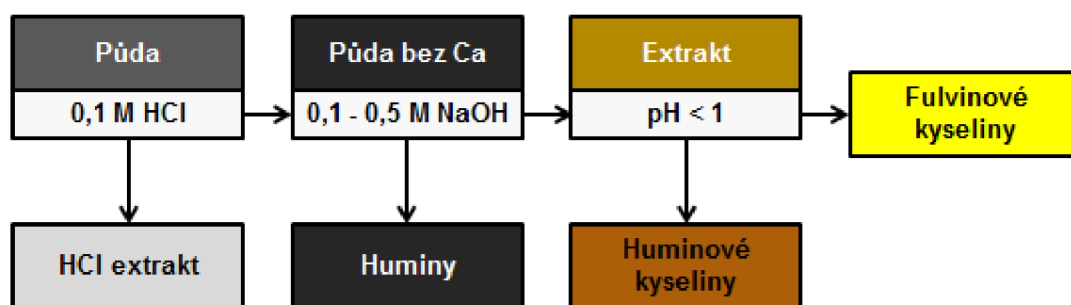
Syntéza lignohumátu

V tomto případě se jedná o technický lignohumát, jehož surovinou je dřevo. Přesněji je pro výrobu HL využíván odpad při výrobě papíru tzv. lignosulfát. Lignosulfát je sérií řízených procesů převeden na ve vodě rozpustný lignohumát. Produkt této syntézy je z 90 hm. % tvořen solemi HK. Výhodou je absence odstraňování těžkých kovů a čištění. [20]

Tekutý lignohumát má značné využití v zemědělství. Je ho možné aplikovat na list, popřípadě kombinovat s dalšími přípravky. [16], [20]

3.1.7 Frakcionace

Frakcionace HL je založena na rozdílné rozpustnosti jednotlivých složek ve vodných roztocích při různých hodnotách pH, koncentracích elektrolytů a koncentracích alkoholů. Frakcionací jsou získány dvě nejdůležitější složky HL a to FK a HK. Postup je detailně popsán ve studiích Kononové a Stevenson (1971).



Obr. 3: Schéma průběhu získávání jednotlivých složek HL z půdy.

Celý průběh frakcionace a k ní použité roztoky jsou popsány na Obr. 3. V první fázi jsou 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou odstraněny vápenaté ionty z půdy. Zbytek je následně podroben analytické extrakci, při níž jsou vysráženy huminy. Vzniklý extrakt je okyselen koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH menší než 1. Pro lepší oddělení HK a FK je vhodné ponechat extrakci 12 hodin v lednici. Následně vznikne sraženina frakce HK a FK zůstávají rozpuštěny v supernatantu (Extrakt B).

Připravené HK lze purifikovat srážením v hydroxidu draselném a opakováním extrakce při okyselení na pH menší než 1, odstředováním a dialýzou. HK se poté často vysuší mražením. U FK lze organické zbytky odstranit přechodem přes hydrofobní kolonu. Dále se FK promývají hydroxidem sodným do neutrálního pH a vysuší se lyofilizací. [21]

3.1.8 Vazebné interakce

HL jako organické struktury mají schopnosti využitelné v zemědělství, životním prostředí, farmacii a průmyslu. Pro zmapování použitelných vazebných možností je ovšem velmi podstatná znalost struktury HK. V důsledku jejich chemického složení (aromatické a alifatické části s navázanými funkčními skupinami) jsou schopny vázat nepolární a polární látky. [22]

Na základě dostupných informací lze předpokládat několik druhů vazebných interakcí s různými látkami:

Iontová vazba

Vzniká působením elektrostatických sil mezi skupinami obsaženými v HL s ionty v roztoku. Tato vazba může vznikat reakcí s alkalickými kovy (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Vznikající soli HK nazýváme humáty.

Vodíková vazba

Jelikož HL obsahují také amidové, laktaminové a nitrilové funkční skupiny, lze předpokládat vznik vodíkových vazeb. Tyto vazby se mohou podílet na vázání kontaminantu. Vodíková vazba je ale poměrně slabá.

Hydrofobní interakce

Hydrofobní nepolární skupiny (např. akrylové) obsažené ve složité struktuře HL brání interakcím s vodou - rozpouštění. Tyto interakce mohou vycházet z působení Van der Waalsových sil, nebo přesunem π elektronů. Hydrofobní interakce našly využití např. při imobilizaci S-triazinových herbicidních látek.

Koordinální vazba

Tento typ vazby je velmi významný z hlediska vázání těžkých kovů na HL a jejich následné odstranění z půd a vod. Je tvořena převážně karboxylovými a fenolovými skupinami obsaženými ve struktuře HK. V slabě kyselém prostředí se na tvorbě vazby podílejí karboxylové skupiny a při $\text{pH} > 7$ také fenolové skupiny. Tento typ je významný z hlediska vázání těžkých kovů. Stabilita komplexů huminových kyselin a těžkých kovů roste se zvyšujícím se pH . [22]

Kovalentní vazba

Vznik kovalentní vazby mezi makromolekulární strukturou HL a kontaminantem je předpokladem pro jeho imobilizaci. Kovalentní vazba mezi kontaminantem a HL může vznikat katalyticky za přítomnosti aktivních enzymů, nebo také nekatalyticky. Vzniklá vazba může být reverzibilní či ireverzibilní. K trvalé fixaci dochází např. vznikem kovalentní vazby HL s anthracenem v půdách znečištěných polyaromáty. [23]

3.2 Huminové kyseliny

HK jsou obvykle považovány za nejdůležitější složku HL. Představují frakci z HL, která není rozpustná v kyselých, alkoholových a neutrálních vodních roztocích. Ve vyšších hodnotách pH, tedy v zásaditém prostředí, tvoří pravé roztoky. Tyto roztoky tvoří následným okyselením červenohnědé sraženiny.

Tyto kyseliny mohou být charakterizovány jako aromatické sloučeniny obsahující ve své struktuře fenolové, karboxylové a hydroxylové skupiny. HK ovšem nejsou chemická individua, ale směsi látek s různorodým složením a strukturou. [19]

HK jsou tmavohnědě až šedočerně zbarvené látky. Obě zbarvené skupiny jsou snadno separovatelné.

- *Šedě zbarvené kyseliny* nekoagulují přidavkem elektrolytu v alkalickém prostředí. Vyznačují se silnou sorpční schopností s vápennými ionty, s nimiž vytváří nasycený neutrální humus.
- *Hnědě zbarvené kyseliny* snadno koagulují přidavkem elektrolytu. Tvoří silně hydrofilní špatně koagulující koloidy. Hnědé HK jsou základem kyselého nenasyčeného humusu.

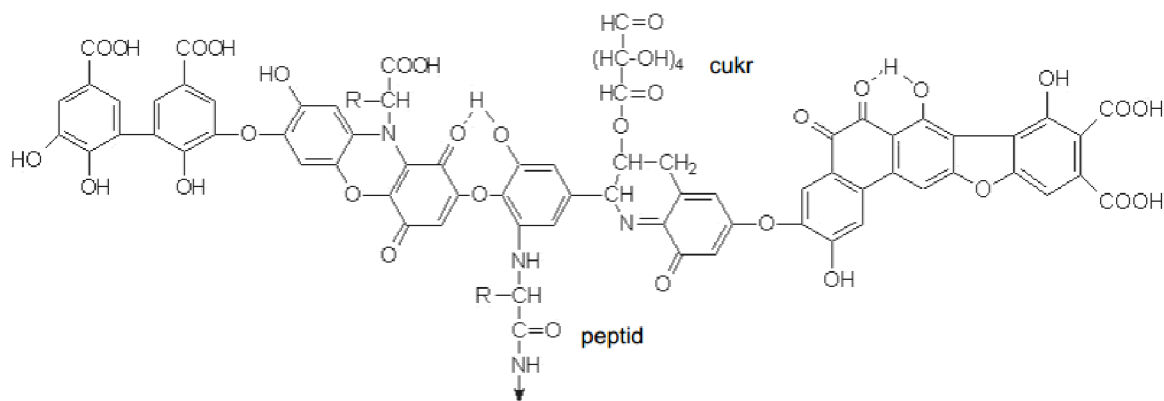
HK jsou schopny tvořit organominerální komplexy. Ty jsou vytvářeny spojením jílových částic a ve vodě nerozpustného humátu vápenatého. Tyto sloučeniny zajišťují kvalitní přísun živin rostlinám. [24]

3.2.1 Struktura

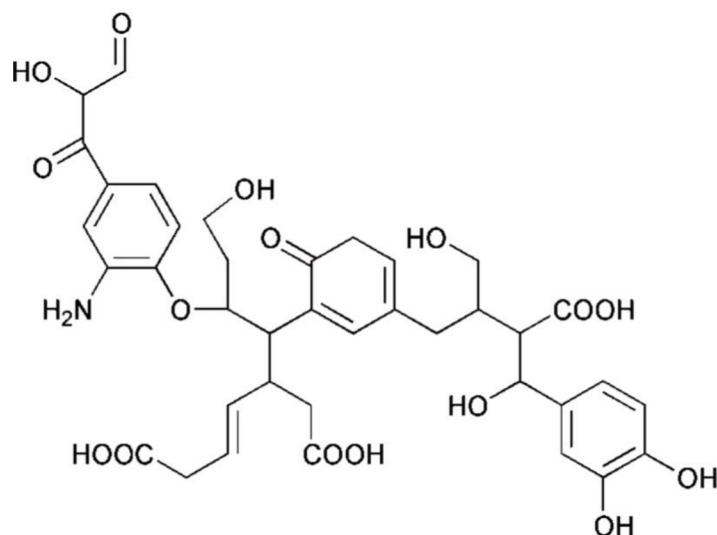
HK jsou tvořeny hlavně čtyřmi elementárními prvky, uhlíkem (52 – 62 hm. %), kyslíkem (30 – 33 hm. %), vodíkem (3 – 6 hm. %) a dusíkem (4 – 5 hm. %). [2] Ve struktuře obsahují průměrně 3 – 4 karboxylové skupiny, 3 – 6 fenolových skupin, dále také ketoskupiny, hydroxylové skupiny. Do molekulární struktury patří také bezdusíkaté aromatické jádro a cyklické dusíkaté organické sloučeniny. [25]

HK jsou směsí několika látek, jejichž složení závisí na zdroji. Proto je jejich analýza struktury velmi složitá. [7] Na základě známých údajů byl vytvořen nejmenší možný základní sumární vzorec pro HK: $C_{10}H_{12}O_5N$. Tento vzorec ovšem nemá absolutní platnosti, ale můžeme díky němu odvozovat pravděpodobnou chemickou strukturu, chemické a chemicko-fyzikální vlastnosti. [7], [22] První návrhy struktury huminových kyselin byly téměř ve stejnou dobu předloženy Stevensonem (v roce 1973, Obr. 3) a Harworthem (1973). Jejich hypotetické struktury byly analogií s tehdy vznikající hypotetickou strukturou hnědého uhlí. V jejich případě se předpokládalo, že HL (a také HK) obsahují ve své struktuře primárně zabudované polyaromatické uhlovodíky. Tato představa byla v zásadě opuštěna a díky pokrokům ve strukturní analýze byly také ve struktuře HK objeveny zabudované aromatické, hydroaromatické di-, tri- a tetra- kyseliny. [2]

Nejčastěji akceptovaná hypotéza o polymerní struktuře HK, kdy je kyselina tvořena různými biologickými monomery, je v současnosti nahrazována teorií supramolekulární. Nové poznatky, získané gelovou permeační chromatografií, nabídly nový pohled na strukturu HK. Relativně malé huminové molekuly jsou dle poznatků formovány do supramolekulárních struktur, které jsou stabilizovány slabými vazbami, jako jsou van der Waalovy síly, disperzní interakce, $\pi - \pi$ vazbou a vodíkovými můstky. [26], [27]



Obr. 4: Strukturní vzorec huminové kyseliny podle Stevenson z roku 1982. Tato hypotetická struktura zobrazuje volné i vázané fenolické, karboxylové a chinonové skupiny. Různě vázán je také dusík a kyslík. [22]



Obr. 5: Struktura molekul huminových kyselin podle Steelinka (1997) [2]

3.2.2 Izolace

V současnosti byla popsána celá řada postupů použitelných pro izolaci HK a jejich následné oddělení od fulvokyselin. Nejpoužívanější extrakční metody vedou k izolaci materiálu, který neobsahuje organické nečistoty, jako jsou jíly a vícemocné kationty.

Při extrakci jsou HK rozpuštěny různými rozpouštědly (nejefektivnějším rozpouštědlem je NaOH), z nichž se následně vylučují sraženiny následným okyselením. Při nejčastěji využívaných metodách dochází k separaci celého spektra látek o různých molekulárních hmotnostech, jsou tedy univerzální pro všechny typy půdních organických hmot. [25], [28]

Alkalické extrakce

Před samotným postupem této metody, je vhodné vyluhovat používané matrice v HCl, aby došlo k odstranění vápenatých iontů. Extrahovadlem je zředěný vodný roztok NaOH. Při těchto extrakcích je běžně používáno NaOH o nižších koncentracích (0,1 – 0,5M), při

vyšších koncentracích dochází ke štěpení HK vlivem OH^- skupin. Následně po rozpuštění je připravený roztok okyselen HCl.

Pro vyšší efektivnost je extrakce několikrát opakována. Tato metoda vede k získání zhruba 80 % organické hmoty.

Kyselina mravenčí (HCOOH)

Výzkumy půdní organické hmoty prokázaly, že pomocí kyseliny mravenčí s přídatkem LiF, LiBr nebo HBF_4 , lze extrahovat 55 % půdní a 80 % kompostové organické hmoty.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ a další neutrální soli

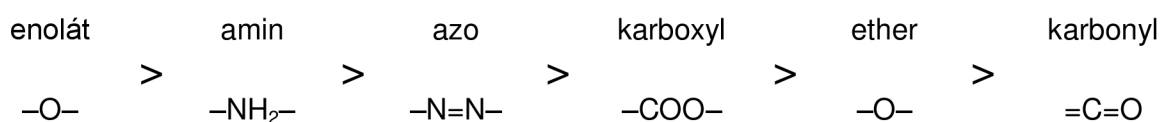
Při této metodě jsou využívány např. difosforečnan sodný, oxalát amonný a soli slabých organických kyselin. Využívané látky inaktivují kationty přítomné v použité matrici (např. Ca, Fe, Al). Tyto kationty jsou zodpovědné za udržování organické hmoty v koagulačním a nerozpustném stavu. Extrakce probíhá při neutrálním pH a její výtěžnost je méně než 30 hm. %. [29]

3.2.3 Vazebné interakce

HK představují důležitou část organické hmoty v půdě. Jejich vazebné interakce ovlivňují mobilitu a biologickou přístupnost kovů v přírodě. Toxicita kovů v půdě je svázána hlavně s výskytem jejich volných kationtů. HK obsahují dostatek aktivních částic pro vázání iontů kovů. Vznikem komplexů HK s volnými kationty těchto kovů tedy vedou ke snížení toxicity půdy. Navíc hydrofobní a hydrofilní oblasti v HK umožňují adsorpci na povrchu částic. [22]

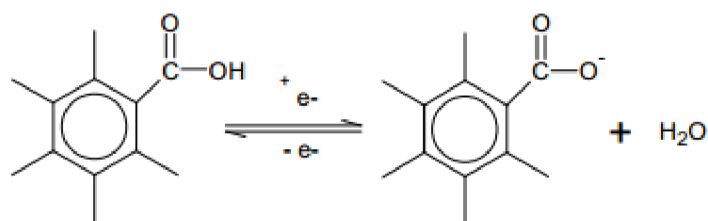
Pro vznik vazeb mezi HK a těžkými kovy je důležitá přítomnost aktivního centra. Úlohu tohoto vazebného místa v případě HK plní nejčastěji karboxylové, fenolické a enolické hydroxylové skupiny. Aromatické skupiny obsažené v molekule mohou také zastat úlohu vazebného místa. Přechodné kovy se na přístupná aktivní centra vážou různou silou a vytvářejí s nimi komplexy. [30]

Podstatou tvorby komplexů HK s kovy je zaplnění volných orbitalů kovů elektrony donorových skupin ligandů. Téměř všechny kovy periodické soustavy prvků jsou schopny tvořit komplexy. Nejběžnějším donorem jsou atomy síry, dusíku a kyslíku. K dalším významným donorovým skupinám patří sulfonové kyseliny ($-\text{SO}_3\text{H}$), hydroxyly ($-\text{OH}$) a thioily ($-\text{SH}$). Schopnost těchto skupin vázat se s kovy koordinační vazbou klesá v pořadí: [28]



Funkčnost a množství těchto skupin ovlivňuje především hodnota pH. Naadsorbované množství může záviset i na přítomnosti konkurenčních iontů. [30]

Pomocí výpočtů vycházející z kvantové mechaniky byly určeny reakční entalpie a síly vazeb spolu s celkovými energiemi. Takto byly stanoveny modelové situace případů výhodných vazeb. Karboxylová skupina se prokázala jako funkční skupina pro vazbu mezi HK a ionty těžkých kovů. [30], [31] Nahrazením karboxylových skupin kovových kationtem, vznikají stabilní komplexní sloučeniny HK s některými kovy. [32]



Obr. 6: Karboxylová skupina jako aktivní centrum pro možné navázání iontu těžkého kovu.

3.2.4 Vazby s těžkými kovy

Síla vazby HL s kovy silně závisí na druhu vázaného kovu. HK vážou ochotněji měkčí kovy (Pb, Cu) než tvrdší kovy (Zn, Ca). V posledních letech vzniklo mnoho vědeckých studií zabývajících se stabilitou komplexů s kovy. Dle Irving–Williamsovy řady klesá stabilita komplexů podle vázaných kovů v pořadí $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$. Obdobných výsledků dosáhl ve svých studiích také Khan. Ten se zabýval stabilitami komplexů v případě různých druhů zemin (černozem, podzoly, hnědozem apod.). [33] Termodynamikou tvorby vazby se zajímal také Ghabbour a kol. Ve své studii sestavili pořadí tři těžkých kovů $Fe^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$. Největší afinita železitého iontu je způsobena jeho největším kladným nábojem, ale stejně jako Al^{3+} tvoří ochotněji stabilnější komplexy s FK. [23] Cu^{2+} vykazuje vyšší afinitu k HK oproti FK. [34]

Studiem dalších komplexů kovů Co^{2+} , Cd^{2+} a REE^{3+} (kovy vzácných zemin) byla zjištěna různá afinita k jednotlivým frakcím HL. Afinita Cd^{2+} a REE^{3+} byla vyšší v případě vyšší molekulové hmotnosti, naopak kationty Co^{2+} mají vyšší afinitu k frakcím s nižší molekulovou hmotností. V literatuře [35] je sestavena řada kovů podle klesající hodnoty logaritmu konstanty stability (Tabulka č. 1).

Tabulka č. 1: Logaritmy konstant stability vybraných komplexů kovů a huminových kyselin.

| kov | Fe^{3+} | Al^{3+} | Cu^{2+} | Ni^{2+} | Co^{2+} | Pb^{2+}, Ca^{2+} | Zn^{2+} | Mn^{2+} | Mg^{2+} |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| log K | 7,5 | 5,1 | 4,6 | 4,4 | 4,2 | 3,5 | 3,1 | 2,8 | 2,6 |

Buffle rozdělil anorganické kationty do tří skupin podle reaktivity s organickými ligandy:

- *Kationty první třídy („hard“)* jsou vázány hlavně elektrostatickými silami. Vytváří slabé komplexy vnější sféry s kyslíkatými komplexy. Do této skupiny patří kovy alkalických zemin (Ca^{2+} a Mg^{2+}).
- *Kationty druhé třídy („soft“)* mají silnou tendenci tvořit kovalentní vazby s N a S ligandy. Afinita k donorovému atomu pro tyto kationty stoupá v pořadí $O < N < S$, zatímco pro kationty první třídy je pořadí opačné. V půdě se nacházejí velmi ojediněle. Do skupiny patří Cd^{2+} , Pb^{2+} a Hg^{2+} .
- *Kationty třetí třídy („borderline“)* zahrnují většinu přechodných prvků (např. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} a Mn^{2+}). Svými vlastnostmi leží mezi první a druhou kategorií a vykazují afinitu k oběma typům ligandů. Tyto kationty často soupeří o kyslíkatá ligandová místa s první třídou, která se sice váže menší silou, ale v půdě jsou ve větším množství. V menším množství dochází i k soupeření s druhou třídou o dusíkatá a sírová místa. [36]

Yang a Van Den Bern se zabývali v článku [37] tvorbou komplexů Cu, Zn, Co a Al s HL v mořské vodě (pH = 8). Ke kalibraci byl použit komplex Fe-HL v mořské vodě, který byl předem kalibrován proti EDTA. K měření byla použita voltametrie s AgCl referenční a rtuťovou kapkovací pracovní elektrodou. Vzorky byly umístěny do voltametrických cel a míchané rotující PTFE tyčí. Bylo zjištěno, že stabilita komplexů dvojmocných kovů klesá v pořadí Cu > Zn > Co a stabilita komplexů trojmocných kovů klesá v pořadí Fe > Al. Autoři také stejnou metodou zjistili, že komplexy s HK jsou stabilnější než fulvinové kyseliny.

Řada autorů diskutuje vliv pH roztoku na sorpční vlastnosti HL. Z experimentálních výsledků uvedené v práci [38], je patrný pokles sorpčních vlastností HK při zvýšení kyselosti roztoku. Další výzkumy s mědí [32] potvrdily, díky její vysoké afinitě k HL, vznik komplexů s HK již při nízkém pH. Oproti tomu jiné kovy s nižší afinitou tvoří komplexy s HK ve slabě kyselém, alkalickém a neutrálním prostředí. Diskutován je také vliv iontové síly a teploty. V práci [39] naznačují autoři pokles sorbovaného množství měďnatých iontů vlivem přidání NaCl, které vedlo ke zvýšení iontové síly. Krom toho také autoři popsali vzrůst sorpčních schopností HK s růstem teploty.

Několik výzkumů se věnuje extrakci těžkých kovů z půdní hmoty nebo kovů předem neadsorbovaných na HL. Extrakce, v práci označována také jako desorpce, je obráceným procesem adsorpce, který umožňuje adsorbent regenerovat nebo jej vyměnit. Extrakce probíhá za jiných podmínek, kdy je rovnováha obrácena na druhou stranu a adsorbovaná látka se uvolňuje z fázového rozhraní a přechází do objemové fáze. [40]

Pro desorpce kovových iontů z půd se nejčastěji se používá postup podle Tessiera, který rozděluje extrahované množství kovů do 5 frakcí:

- iontově výměnnou frakci (extrakce pomocí $MgCl_2$)
- ionty vázané na půdní uhličitany (extrakce $NaOAc$)
- ionty vázané na oxidy železa a manganu (extrakce $NH_2OH-HCl$ v kyselině 10 octové)
- frakci vázanou na půdní organickou hmotu (extrakce H_2O_2 v HNO_3 a následně NH_4OAc)
- frakci residuální (extrakce směsí HF a $HClO_4$) [41]

Studie [42] zkoumala frakční extrakci měďnatých iontů z HG použitím extrakčních činidel s různou silou extrakce. Jako činidla byla použita voda, 1 M $MgCl_2$, 1 M NH_4OAc , 1 M HCl a 0,025 M NH_4EDTA . NH_4EDTA se ukázalo jako nejsilnější extrakční činidlo, jeho nevýhodou je ale částečné rozpouštění HK samotné a nutnost další úpravy extraktu (filtrování, odstředování). Z výsledků studie vyplývá, že je možné měďnaté ionty rozdělit do několika skupin podle síly interakcí - *mobilní fáze*, *slabě vázaná iontově výměnná fáze*, *silněji vázanou fází a reziduální fáze*.

3.3 Gely

Gely jsou disperzní systémy, v nichž jsou obsaženy pevné částice (disperzní podíl), které tvoří trojrozměrnou síť prostupující celým kapalným disperzním prostředím. Tvorbou souvislé struktury dojde ke znehybnění disperzního podílu, kterému jsou dále umožněny jen vibrační pohyby. [43] Přesto, že je disperzní prostředí kapalné, vykazují gely některé vlastnosti pevných látek. Hustotou se přibližují kapalinám, ale soudržnost trojrozměrné struktury s pružností a elasticitou připomíná pevné látky. Obecně vypadají gely jako rosolovitá pevná hmota zachovávající tvar.

Gely a proces jejich vzniku získaly velký význam v mnoha odvětvích lidské činnosti. Příkladem využití je lékařství a biologie, jelikož podstatnou část žijících organismů tvoří právě gel (rostlinné a živočišné tuky). Potravinářství využívá ovocné gely, zahušťovadla a jiné přísady ve formě želatiny. V průmyslu našel gel své místo při výrobě umělých vláken, zpracování kůží, lepidel, barviv atd. [44]

3.3.1 Vznik gelu

Schopnost vytvářet gely (gelatinizovat) charakterizuje disperze tuhých látek v kapalinách. Spojováním disperzních částic, vzniká síťovaná struktura gelu koloidní velikosti. Jsou známy i případy mikroheterogenních systémů gelu (gely silikátů). V obvyklém případě koloidních disperzí jde o roztoky makromolekul či lyofobních solí.

Moment vzniku nekonečné trojrozměrné sítě je *bodem gelace*. Totožnost rozměru vzniklé sítě a systému charakterizujeme použitým slovem „nekonečný“. V gelační křivce, která popisuje průběh vzniku této rosolovité hmoty, znázorňuje bod gelace okamžik, kdy vznikne významný podíl trojrozměrné sítě. [43] Gely mohou vznikat některým z těchto tří procesů:

- *změnou fyzikálního stavu* – gely síťované fyzikálně,
- *chemickou reakcí* – gely zesíťované kovalentními vazbami,
- *bobtnáním xerogelu* – v případě reverzibilního gelu po přidání roztoku. [45]

Rychlost vzniku sítě ovlivňují následující faktory:

- *Vliv koncentrace* – S růstem koncentrace roste i četnost možných srážek v systému. Její vzrůst tedy vede ke zvětšování počtu vzniklých vazeb a tak napomáhá gelaci roztoku.
- *Vliv teploty* – Zvyšováním teploty systému dochází k růstu intenzity tepelného pohybu makromolekul. Pro vznik gelu je naopak vhodnější teplotu snižovat. *Termoreverzibilní gely* lze převést na roztok zahřátím a poté ochlazením na gel.
- *Vliv pH* – V případě amfoterních vysokomolekulárních elektrolytů (např. bílkoviny) má pH roztoku na gelaci značný vliv. Dosažením izoelektrického bodu probíhá vznik gelu nejlépe. [44]

3.3.2 Dělení gelů

Z hlediska struktury jsou gely definovány jako systémy tvořené trojrozměrnou sítí, která vytváří souvislou strukturu prostupující celým disperzním prostředím. Částice uzavřené v tomto prostředí nejsou schopny nezávislého pohybu a mohou vykonávat pouze vibrační pohyby. Síly takto poutající disperzní částice jsou adhezivní (přilnavé) síly chemického nebo fyzikálního charakteru. Podle druhu propojení dělíme gely na fyzikálně a chemicky síťované.

- *Fyzikální* jsou zesíťované fyzikálními interakcemi mezi řetězci, jimiž jsou vodíkové můstky, hydrofobní interakce a vzájemné zauzlení řetězců.
- *Chemické (kovalentní)* jsou propojeny kovalentními vazbami.

Částice disperzního podílu rozptýlené v gelu dosahují různých velikostí. Složkou gelu s nejmenší velikostí jsou *analyticky disperzní částice* (roztoky solí, 1 nm), dále *koloidně disperzní* (1 – 1000 nm) a největší jsou *hrubě disperzní částice* (nad 1000 nm, pěna, emulze, suspenze ap.).

Gely lze také rozdělit podle jejich vnitřního prostředí na:

- *heterogenní* - disperzní podíl je od disperzního prostředí oddělen fázovým rozhraním (lyofobní soly, emulze, pěny...),
- *homogenní* - disperzní podíl i prostředí tvoří jednu fázi (analytické a lyofilní roztoky) dělení podle tvaru částic disperzního podílu.

Vysušením kapalně fáze, lze odstranit disperzní prostředí původního gelu (lyogelu, hydrogelu), za vzniku xerogelu. Xerogely obsahují pouze zesíťovaný disperzní podíl. Podle chování gely dělíme na ireverzibilní a reverzibilní. [44]

- *Reverzibilní gely* mění při vysoušení svůj objem. Vznikají kompaktní xerogely jsou schopné bobtnáním přecházet do disperzního prostředí.
- *Ireverzibilní gely* při vysoušení svůj objem nemění a získávají porézní strukturu. Při styku s disperzním prostředím jsou schopny částečného bobtnání, ale do původního stavu před vysoušením se již nevrací. [45]

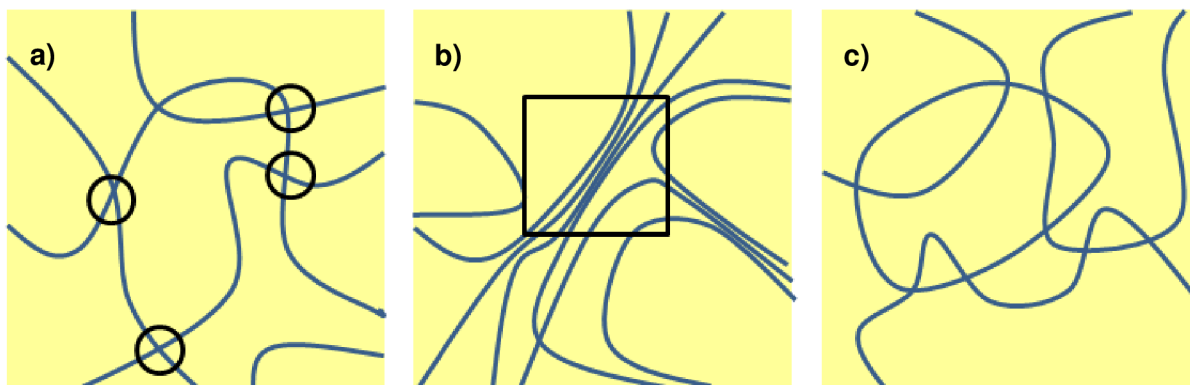
3.3.3 Fyzikálně vázané gely

Gely s fyzikální povahou spojují vznikají při působení fyzikálních sil v roztocích vysokomolekulárních látek. Proces vzniku těchto druhů gelů je vyvolán snížením afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědlu (snížení teploty, přídavek obvykle nevhodného elektrolytu). [40]

Řetězce v těchto gelech se sdružují do forem připomínající uzly. Nejčastěji jde o interakce Van der Waalovy, polární síly nebo vodíkové vazby. [40] Makromolekuly, které tvoří síť gelu, mohou být vázány různými částmi svého řetězce s různými nezávislými uzly. Na řetězci se tak střídají pevně vázaná a nezapojená „ohebná“ místa s volností k tepelnému pohybu. [46]

Při vzniku gelu často dochází k interakci rovnoběžných částí řetězců a tvorbě krystalitů. Jejich orientace závisí jak na povaze mateřské vysokomolekulární látky, tak i na podmínkách při vzniku gelu. Přechody mezi *amorfními* a *krystalickými* oblastmi jsou v gelu spojitě, a proto se v jeho objemu nacházejí obě varianty současně. [44]

K fyzikálním uzlům lze přiřadit také i *geometrické síťování* vznikající krátkodobým propletením řetězců v důsledku tepelného pohybu. Vzniklé zapleteniny se chovají elasticky jen krátkodobě a časem se rozplétají. [46] Pokud v systému dochází k neustálému vzniku a zániku uzlů pomocí geometrického síťování, nazýváme vzniklý systém *pseudogelem*. Dojde-li ale ke kombinaci s fyzikálním nebo chemickým vázáním gelů, je rozvázání geometrických uzlů omezeno a jejich elasticita je v rámci celého gelu zachována. [44]



Obr. 7: Spoje gelů fyzikální povahy: a) amorfní gel s vyznačenými amorfními spoji, b) gel s krystalickými oblastmi - jedna z nich je vyznačena, c) geometrické síťování. [40]

Vzniklé fyzikální uzly jsou zpravidla podstatně větší, než uzly vznikající při chemickém vázání gelů. Jejich pevnost, trvanlivost a struktura se ale liší, což má značný vliv na finální vlastnosti. Gely vázané fyzikálně lze tedy rozdělit na dvě skupiny:

- *Gely se slabými uzly* – Soustava se chová jako velmi viskózní kapalina, jejichž uzly se působením větších napětí rychle rozpadají. Pokud je narušený gel ponechaný v klidu, dojde k jeho pozvolné a samovolné obnově. Tento jev nazýváme *tixotropie*.
- *Gely s pevnými uzly* – chovají se jako gely vázané chemickými vazbami. [46]

3.3.4 Chemicky vázané gely

Chemicky zesíťované gely představují nekonečnou a pevnou trojrozměrnou síť, která je stabilizována pomocí chemických vazeb. Tuto strukturu gelu lze připravit *síťováním lineárních polymeru* (např. vulkanizace kaučuku) popřípadě *polymerací*. [46]

Vysoušením lze snadno připravit xerogel, který rozpouštědlem ochotně bobtná. Výsledný produkt po bobtnání se značně liší od výchozího polymeru. Lze očekávat zánik vazeb vzniklých gelací. Opětovná obnova gelu do původního stavu by ale vyžadovala eliminaci chemických vazeb. [40]

Síťování lineárních polymerů

Síťováním lineárních polymerů dochází ke vzniku větvené makromolekuly s postupně rostoucí hmotností a stupněm větvení. Velké makromolekuly rostou rychleji než menší, jelikož díky rozsáhlejšímu rozvětvenému systému je zde větší pravděpodobnost propojení s jinou makromolekulou. K bodu gelace dochází v určitém stupni reakční přeměny a vzniká nekonečná trojrozměrná síť a gel samotný. [46]

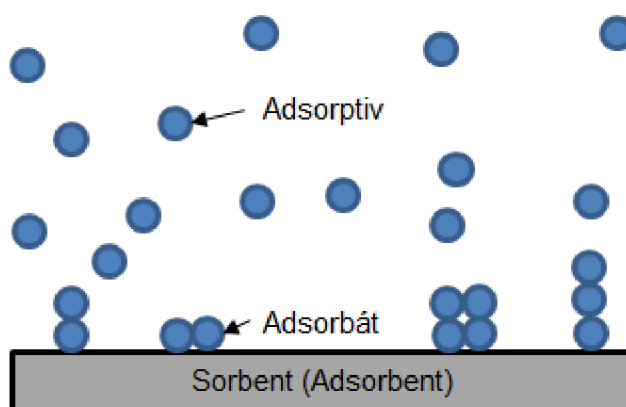
Síťovací polymerace

Do skupiny síťovací polymerace patří kondenzační a adiční polymerace. Při této formě vzniku sítě se objevují spoje již při vzniku polymeru. Základním kamenem vzniku gelu je řetězová reakce volného radikálu s dvojnou vazbou. [44]

3.4 Adsorpce

Adsorpce je samovolné zvýšení koncentrace látek (či určité látky) v oblasti mezifázového rozhraní, která vede ke snížení povrchové energie. Látka, která se navazuje na pevnou látku (sorbet), na niž se adsorpce uskutečňuje, nazýváme adsorbát. Adsorbát volně se pohybující v objemu fáze nazýváme adsorptiv. *Desorpce* je opačným procesem adsorpce, resp. jde o její vratnou reakci.

Při procesu adsorpce dochází k dosažení rovnováhy mezi adsorptivem a kapalinou. Adsorpce mohou probíhat na pohyblivém i na tuhém fázovém rozhraní. *Pohyblivé mezifázové rozhraní* vzniká při styku dvou nemísitelných kapalin, popřípadě na rozhraní kapaliny a plynu. *Tuhé mezifázové prostředí* vzniká při styku tuhé a tekuté fáze (kapalina, plyn). [44]



Obr. 8: Adsorpce [44]

Tento jev má velký význam v přírodě, jelikož adsorbenty dokáží na sebe vázat některé kontaminanty (v případě HK těžké kovy), které je poté možno částečně odstranit. Adsorpci ovlivňuje dostatečné množství adsorbentu, rychlost proudění kontaminantů v okolí adsorbentu a dostatek času k jejich navázání. Desorpci lze kontaminanty následně ze sorbetu odstranit změnou teploty, nebo volbou vhodného extrakčního činidla. [47]

Jako vhodný modelový těžký kov pro experimentální studium interakcí s HK se jeví především měďnatý ion. Jeho výhodou je silná vazba na HK a snadná detekovatelnost za použití UV–VIS spektroskopie i v přítomnosti spektrálního signálu HL. [42]

3.4.1 Adsorpční izoterma

Při styku pevné látky s roztokem se rozpuštěná látka soustřeďuje na povrchu pevné látky. Koncentrace adsorbované látky v kapalině klesá, dokud nejsou koncentrace v roztoku a na povrchu adsorbentu v rovnováze. Právě závislost adsorbovaného množství na koncentraci látky v roztoku za rovnováhy při konstantní teplotě vyjadřuje adsorpční izoterma.

$$a = f(c) \tag{1}$$

a je adsorbované množství a c je rovnovážná koncentrace roztoku.

Při adsorpci z vodných roztoků na běžných adsorbentech mají adsorpční izotermy jednoduchý průběh. Nejčastěji je adsorpce vyjadřována Freundlichovou a Langmuirovou izotermou.

3.4.2 Freundlichova adsorpční izoterma

Freundlichova izoterma je nejrozšířenější dosud používané analytické vyjádření závislosti adsorbovaného množství na rovnovážném tlaku za konstantní teploty. Izoterma byla formulována empiricky na základě experimentálních dat, na rozdíl od Langmuirovy izotermy, není lineární, ale parabolická. Při nízkých tlacích a při vysokých tlacích nevykazuje limitní hodnotu adsorbovaného množství. Nejstarší tvar analytického vyjádření závislosti adsorbovaného množství plynu na tuhém adsorbentu má tvar:

$$a = k \cdot c^n \quad (2)$$

kde c je rovnovážná koncentrace roztoku adsorbující se složky, a je její adsorbované množství a k , n jsou konstanty. Pro zpracování konstant k , n se používá také Freundlichova izoterma v lineárním tvaru:

$$\ln a = \ln k + n \cdot \ln c \quad (3)$$

3.4.3 Langmuirova adsorpční izoterma

Vznikla teoreticky na základě kinetických představ za předpokladů:

- vytváří se jen jedna vrstva molekul
- pravděpodobnost adsorpce je stejná ve všech místech povrchu
- adsorbované molekuly se vzájemně neovlivňují

Kinetické odvození Langmuirovy rovnice je založeno na vztazích pro rychlost adsorpce a desorpce. Protože vzniká pouze jedna vrstva, je rychlost, kterou se molekuly zachycují na povrchu, úměrná podílu volného povrchu:

$$r_a = k_a \cdot (1 - \theta) \cdot c \quad (4)$$

θ je podíl obsazeného povrchu, $(1 - \theta)$ je podíl volného povrchu, c je koncentrace roztoku a k_a je konstanta úměrnosti.

Současně s adsorpcí probíhá *desorpce* molekul zachycených na povrchu:

$$r_d = k_d \cdot \theta \quad (5)$$

po ustanovení adsorpční rovnováhy je:

$$r_d = r_a \quad (6)$$

$$k_d \cdot \theta = k_a \cdot (1 - \theta) \cdot c \quad (7)$$

a

$$\theta = \frac{c \cdot \frac{k_a}{k_d}}{1 + c \cdot \frac{k_a}{k_d}} = \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (8)$$

kde b je poměr adsorpční a desorpční konstanty:

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (9)$$

tato konstanta je pouze funkcí teploty.

Podíl obsazeného povrchu lze vyjádřit poměrem adsorbovaného množství potřebnému k úplnému pokrytí povrchu monovrstvou:

$$\theta = \frac{a}{a_{\max}} \quad (10)$$

Používaným tvarem v praxi je:

$$a = a_{\max} \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (11)$$

a upravený tvar je potom:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{b \cdot a_{\max}} \cdot \frac{c}{a_{\max}} \quad (12)$$

Langmuirova izoterma je zvláště vhodná pro chemisorpci, kdy se na povrchu vytváří jedna vrstva molekul. V případě odchylky Langmuirovy rovnice od skutečného průběhu izotermy mohou být způsobeny nestejnorodostí povrchu adsorbentu a vzájemným ovlivňováním molekul. [44]

3.4.4 Adsorpce v huminových gelech

V podzemních vodách, které mají kyselý charakter, se HK vyskytují převážně v nerozpustné podobě. V přítomnosti vody mohou přecházet do gelové formy a proto se HG jeví jako vhodné prostředí pro simulaci transportních a i sorpčních dějů těžkých kovů v přírodě. [48]

Studiem sorpcí kovových iontů na huminové gely (HG) a na pevné HK se zabývali Martyniuk a Wieckowska. Sorpce na gely byly vždy vyšší než na samotné HK v pevné formě. Kovy o vysoké atomové hmotnosti (Pb, Ag, Hg, Cu, Ba, Cd) vykazovaly vyšší afinitu k HK i HG než lehčí kovy (Ni, Co, Mn, Zn, Ca). Proto byly těžké kovy sorbovány ve větším množství. Ke gelové fázi HK měly také vysokou afinitu trivalentní ionty (Cr^{3+} , Al^{3+}). [49]

V článku [50] autoři Gondar, López, Fiol a kol. studovali vázání Cd, Pb a Cu na HK a fulvinové kyseliny pomocí titrování při $\text{pH} = 5,5$ a $\text{pH} = 6,0$ a $0,1\text{M KNO}_3$. Koncentrace volných iontů kovů byly měřeny iontově selektivními elektrodami (ISE). Výzkumem bylo zjištěno, že na HK je vázáno větší množství zmíněných kovů, než na FK. Hodnoty vazebných konstant byly vyšší u HK.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité přístroje

UV-VIS spektrofotometr (HITACHI U3900H)
FR-IČ spektrofotometr (Nicolet uS5, Thermo SCIENTIFIC)
centrifuga (Hettich RETINA 46 R)
pH metr (WTW 330)
pH metr (Mettler Toledo SE) s vpichovou elektrodou
sušárna (Venticell)
váhy (SCALEC SPB61 a SCALEC SPB42)
míchadlo (Heidolph RELAX 2)

4.2 Použité chemikálie

hydroxid sodný normal, Penta Chrudim
kyselina chlorovodíková 35%, Lach-ner
kyselina chlorovodíková normal, Penta Chrudim
chlorid měďnatý, p.a., Fluka chemie
chlorid vápenatý, p.a., Fluka chemie
chlorid hořečnatý, p.a., Fluka chemie
chlorid železitý, p.a., Sigma-Aldrich
tripolyfosforečnan sodný, Penta Chrudim
dusičnan stříbrný 1% vodný roztok
destilovaná voda
humínové kyseliny

4.3 Příprava huminových kyselin

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl extrahován směsí 0,5M NaOH a 0,1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ v poměru 20 g lignitu na 1 dm³ roztoku po dobu 12 hodin. Následně byla suspenze ponechána přes noc v lednici a poté byl roztok nad pevnou fází slit. Roztok byl okyselen 20% HCl na pH = 1 a pevný podíl byl opět extrahován 1 dm³ extrakčního roztoku. Po 1 hodině míchání byl roztok opět slit a okyselen 20% HCl na pH = 1. Okyselené roztoky byly nechány přes noc v lednici. Vysrážené HK byly od roztoku odděleny odstředěním (4000 RPM), několikrát promyty vodou a znovu odstředovány do vymytí chloridových iontů. HK byla usušena při 50 °C. Před přípravou gelu byly HK jedenkrát promyty vodou, odstředěny a opět vysušeny.

4.4 Příprava huminových gelů

HK jsou velice dobře rozpustné v alkalických roztocích. Klasicky připravený roztok hydroxidu sodného a HK je v této diplomové práci nazýván *humátem*. Roztok s tripolyfosfátem je dále nazýván *fosfátem*.

V roztocích s $\text{pH} < 7$ rozpustnost klesá až do hodnoty izoelektrického bodu. První ze způsobů přípravy hydrogelu je překročení isoelektrického bodu ($\text{pH} < 2$), kdy dochází ke srážení. Druhým způsobem přípravy je přidávkem síťovaných činidel. HK jsou díky reaktivním skupinám (karboxylové, enolátové, hydroxidové ap.) lehce koagulovatelné pomocí vícemocných iontů, které jsou v této práci využity.

Tabulka č. 2: Přehled všech připravených hydrogelů, použitých rozpouštědel a srážedel

| Zkratka hydrogelu | Užité rozpouštědlo | Zdroj HK | Srážedlo / síťovadlo |
|-------------------|---|------------|----------------------|
| Z/K | 0,5M NaOH | Humát | 1M HCl |
| Z/Ca | | | 1M CaCl ₂ |
| Z/Mg | | | 1M MgCl ₂ |
| Z/Fe | | | 1M FeCl ₃ |
| P/K | 0,1M Na ₅ P ₃ O ₁₀ | Polyfosfát | 1M HCl |
| P/Ca | | | 1M CaCl ₂ |
| P/Mg | | | 1M MgCl ₂ |
| P/Fe | | | 1M FeCl ₃ |

4.4.1 Příprava humátu a polyfosfátu

Nejprve byly připraveny roztoky humátu a polyfosfátu. *Humát* byl připraven rozpuštěním HK v 0,5M roztoku hydroxidu sodného v poměru 8 g HK na 1 dm³ hydroxidu. Pro přípravu *polyfosfátu* byl jako rozpouštědlo použit 0,1M tripolyfosfát sodný v poměru 8 g HK na 1 dm³ tripolyfosfátu.

4.4.2 Srážení gelů kyselinou chlorovodíkovou

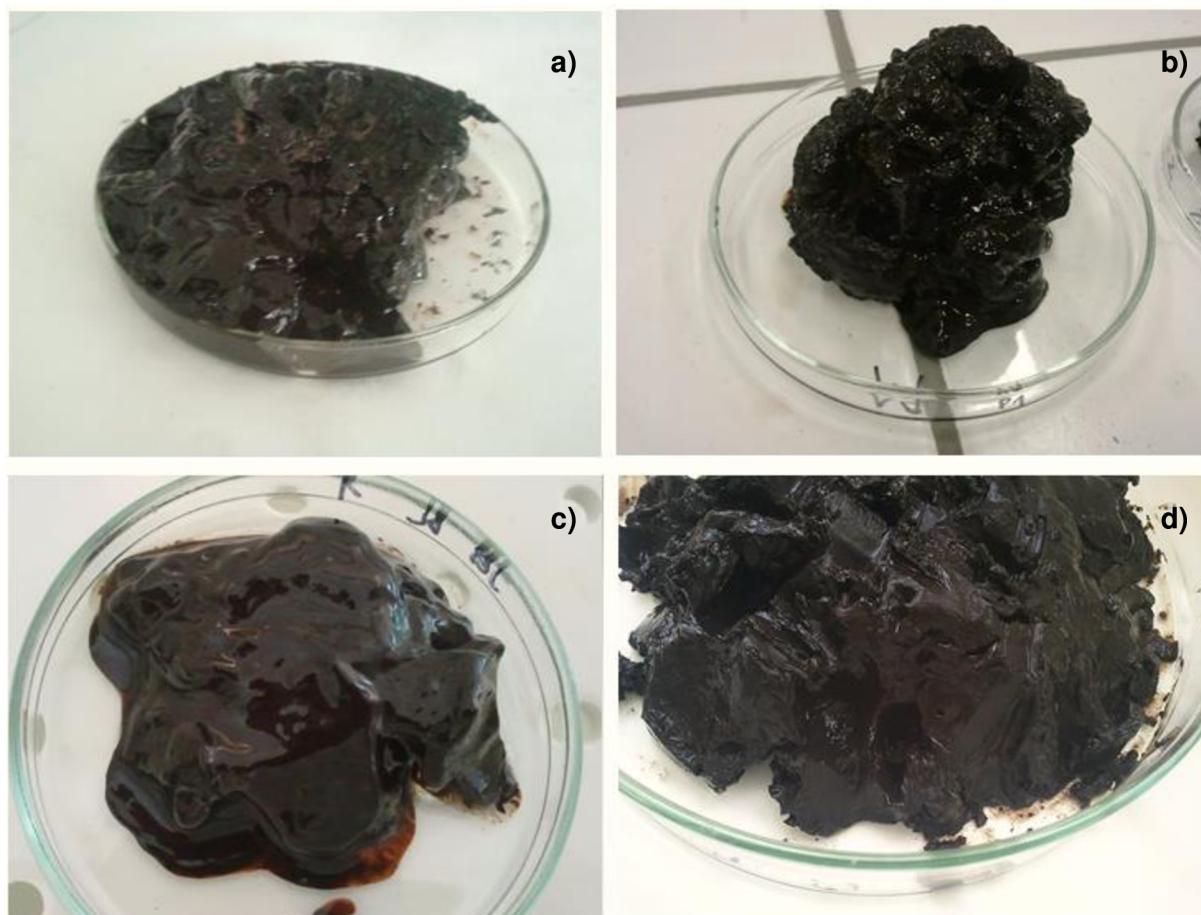
Připravené roztoky humátu a polyfosfátu byly okyseleny kyselinou chlorovodíkovou na $\text{pH} \approx 1$, čímž došlo k protonizaci funkčních skupin a následnému vysrážení HK ve formě hydrogelů.

Připravené suspenze byly uzavřeny v nádobě a ponechány přes noc v ledničce. Následující den byl odsát roztok nad vysráženými gely. HG byly odstředovány po dobu 15 minut při 4000 min⁻¹ a 15 °C. Po odstředění byl supernatan slit, HG promyty destilovanou vodou a opět odstředěny za stejných podmínek. Odstředování bylo zopakováno ještě jednou po dobu 20 minut. Po posledním odstředění byly vzniklé gely zváženy a umístěn do exsikátoru s vodou, čímž byla zajištěna konstantní vlhkost.

Klasicky připravovaný HG hydroxidem a kyselinou je v práci označován zkratkou **Z/K**. HG připravený tripolyfosfátem a kyselinou je značen jako **P/K** (viz Tabulka č. 2).

4.4.3 Sítování gelů vícemocnými ionty

Nejprve byly připraveny roztoky humátu a fosfátu jako v kapitole 4.4.1. Dále byl 1 dm³ připraveného roztoku smíchán se stejným objemem 1M roztoků použitých vícemocných iontů uvedených v Tabulce č. 2. Vzniklé roztoky byly ponechány v uzavřené nádobě a umístěny přes noc do ledničky, aby došlo k úplnému zasiťování HK. Druhý den byl roztok nad připraveným gelem odsát a odstředěn za stejných podmínek jako v kapitole 4.4.2.



Obr. 9: a) Základní HG připravený rozpouštěním v hydroxidu a následně srážen kyselinou (Z/K); b) HG připravený tripolyfosfátem a kyselinou; (P/K); c) HG připravený hydroxidem a chloridem vápenatým (Z/Ca) a d) HG připravený tripolyfosfátem a chloridem hořečnatým (P/Mg)

4.5 Charakterizace huminových kyselin a připravených hydrogelů

HK byly promyty destilovanou vodou a vysušeny při 50 °C v sušárně. Vzorek HK byl následně podroben elementární analýze na CHNSO Mikroanalyzátoru Flash 1112 firmou Carlo Erba na ÚSMH AVČR v Praze. U použitých vzorků byla rovněž termogravimetricky (TGA Q5000 - TA instruments) stanovena celková vlhkost a množství popela.

Tmavě zbarvený vodný roztok HK je vhodný k analýze pomocí UV-VIS spektrofotometrie. V literatuře je uveden poměr absorpance při 465 nm a 665 nm sloužící pro stanovení stupně humifikace použitých HK:

$$E_{4/6} = \frac{A_{465}}{A_{665}} \quad (13)$$

Hodnota humifikačního poměru klesá s rostoucí molekulovou hmotností a stupněm disperzity. Černé HK mají tento poměr v rozmezí 2,2 – 2,8; hnědé HK do 5. [33] Pro získání UV-VIS spektra bylo rozpuštěno 5, 10 a 20 mg HK v 100 ml 0,1M NaOH. Z naměřených spekter jednotlivých připravených roztoků byly odečteny absorbance při 465 nm a 665 nm. Z naměřených hodnot byl následně vypočítán stupeň humifikace.

U připravených HG bylo změřeno také vnitřní pH. Hustota připravených HG byla stanovena naplněním tří trubiček o známém objemu a zvážením.

Připravené HG byly podrobeny testu na množství sušiny. Vzorky všech připravených gelů byly jeden den sušeny v sušárně (105 °C). Z rozdílu hmotností před a po vysušení byl vypočítán průměrný podíl sušiny.

Vysušené vzorky HK a HG byly smíchány s KBr. Ze směsí byly vylisovány tablety, které byly poté proměřeny infračervenou (IČ) spektrofotometrií (400 – 4000 cm^{-1}).



Obr. 10: Snímky sušiny vybraných HG použitých pro FT-IR spektrofotometrii. Zleva vzorky Z/Mg, Z/K, P/Mg, P/K.

4.6 Příprava kalibrační křivky

Byly připraveny kalibrační roztoky chloridu měďnatého ve vodném prostředí a v prostředí 1M HCl. Pro kalibraci byly použity roztoky CuCl_2 a destilované vody s různou koncentrací chloridu (0,001M; 0,005M; 0,01M; 0,05M; 0,1M; 0,5M a 1M). Takto připravené kalibrační roztoky sloužily ke stanovení molárních absorpčních koeficientu ϵ v Lambert-Beerově rovnici:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (14)$$

Ty byly využity ke stanovení úbytku koncentrace měďnatých iontů v sorpčních roztocích respektive ke stanovení koncentrace Cu(II) iontů v HCl extraktech.

4.7 Adsorpce na fázovém rozhraní kapalina-pevná látka

Experimentálně se adsorpce z kapalné fáze na tuhých látkách stanovuje pomocí koncentrace látky v roztoku před jeho uvedením do styku s adsorbentem a pak po ustanovení adsorpční rovnováhy. Odvážené množství adsorbentu je protřepáno za konstantní teploty po dostatečnou dobu k ustanovení rovnováhy. Poté je třeba oddělit adsorbent od roztoku. [44]

Byly připraveny zásobní roztoky CuCl_2 a destilované vody s různou koncentrací chloridu (0,01M; 0,05M; 0,1M až 1M po kroku 0,1M; 2M a 4M). Vzorky HG o hmotnosti 1 g byly poté zality připravenými sorpčními roztoky, umístěny na míchadlo a sorbovány 5 hodin.

Po ukončení sorpcí byly vzorky odstřeďovány po dobu 15 minut při 4000 min^{-1} a $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Supernatant byl odlit, přefiltrován a změřen na UV-VIS spektrofotometrii. Zbylé HG byly poté zality 10 ml 1M HCl a desorbovány po dobu 24 hodin na míchačce. Po míchání byly směsi nechány dalších 24 hodin v lednici, opět odstředěny, přefiltrovány a připraveny k měření na UV-VIS.

Připravené vzorky byly proměřeny na UV-VIS spektrofotometru v rozmezí 450 – 900 nm. Pro vyhodnocování byla využívána vlnová délka 810 nm. Při této vlnové délce bylo pomocí Lambert-Beerova zákona (14) kvantitativně stanoveno množství měďnatých iontů ve vzorku metodou kalibrační křivky.



Obr. 11: Vlevo ukázka 5 hodinové adsorpce Z/Mg na míchadle Heidoplh RELAX 2. Vpravo pouhým okem znatelná adsorpce na vzorku Z/Mg 5 minut po zalití vodným roztokem 0,5M CuCl_2 .

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Charakterizace huminových kyselin a hydrogelů

Elementární analýze HK byla provedena na CHNSO Mikroanalyzátoru Flash 1112 firmou Carlo Erba na ÚSMH AVČR v Praze. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce (*Tabulka č. 3*). Termogravimetrickou analýzou bylo také zjištěno, že průměrný vzorek HK obsahuje 6,67 % vlhkosti a 31,6 % popela.

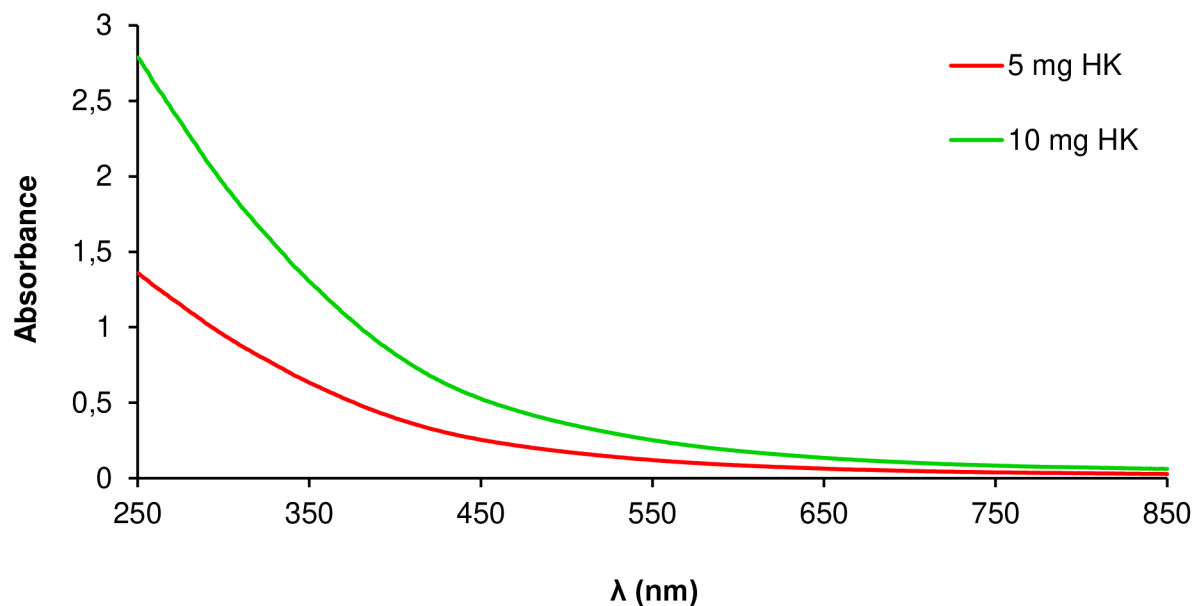
Tabulka č. 3: Prvkové zastoupení ve vzorku HK (uvedeno v atomových procentech připadající na podíl bezpopelových a suchých HK)

| Prvek | vodík | uhlík | kyslík | dusík | síra |
|---------------|---------|---------|---------|--------|--------|
| Obsah (at. %) | 39,0137 | 32,3339 | 27,0304 | 1,3562 | 0,2658 |

Byl stanoven stupeň humifikace HK pomocí UV-VIS spektrofotometrie podle postupu uvedeném v kapitole 4.5. Naměřené hodnoty absorbance při vlnové délce 465 nm a 665 nm, byly dány do poměru $E_{4/6}$ podle již uvedeného vzorce (13). Průměr těchto hodnot byl vypočítán na 3,81. Naměřená spektra jsou uvedena v grafu (*Obr. 12*). Vzhledem k naměřeným hodnotám lze HK zařadit do skupiny hnědých HK (viz kapitola 3.1)

Dále byla zjištěna sušina, hustota a vnitřní pH HG dle postupu v kapitole 4.5. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce (*Tabulka č. 4*). Z uvedených dat je patrné, že hustota klesá s rostoucím podílem sušiny v připraveném HG:

Gely HK jsou klasicky připravovány při velmi nízkých hodnotách pH, které umožňují vznik sraženin. U Z/Ca je ale patrná vysoká hodnota vnitřního pH připraveného gelu. Tento gel při práci na DP snadno podléhal rozpadu vazeb gelu a přecházel do hustého koloidního roztoku. Oproti tomu HG vykazující nízké hodnoty pH se vyznačovali tuhostí připraveného gelu. Jednotlivé gely lze porovnat na *Obr. 9*.



Obr. 12: Naměřená UV-VIS spektra pro stanovení stupně humifikace. Vzorky HK byly připraveny ve 100 cm^3 0,1M NaOH.

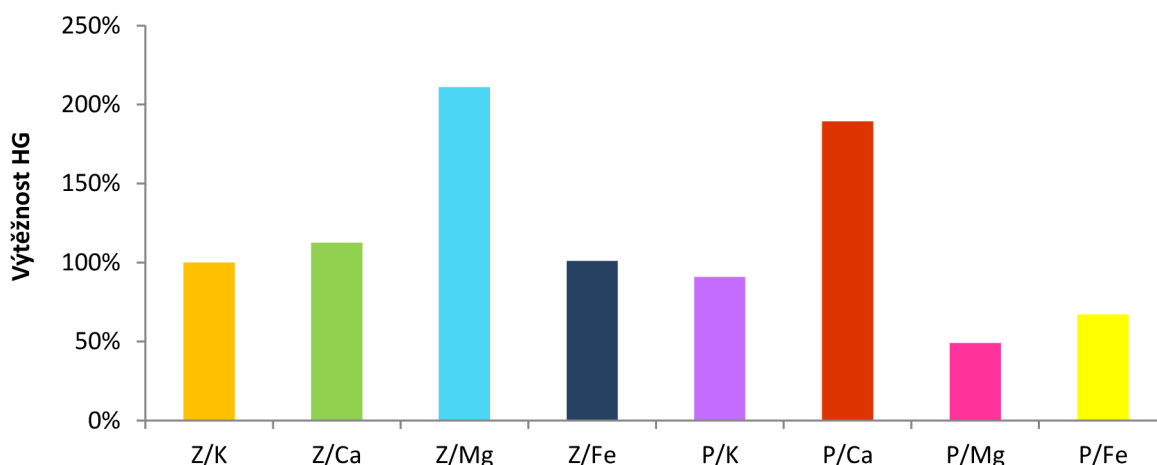
Tabulka č. 4: Zjištěná sušina v připravených HG

| Typ HG | Z/K | Z/Ca | Z/Mg | Z/Fe | P/K | P/Ca | P/Mg | P/Fe |
|----------------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Obsah sušiny (hm. %) | 12,2 | 33,2 | 20,2 | 20,8 | 24,1 | 22,6 | 33,4 | 20,4 |
| Hustota HG (g·dm ⁻³) | 1076 | 1183 | 1129 | 1088 | 1115 | 1106 | 1088 | 1102 |
| Vnitřní pH | 1,35 | 11,95 | 9,44 | 1,95 | 1,75 | 3,18 | 4,8 | 1,21 |

5.2 Porovnání výtěžnosti připravených gelů

Porovnáme-li výtěžnost jednotlivých připravených HG (Tabulka č. 5), vztažených na klasicky připravovaný gel (Z/K), zjistíme, že největší výtěžnost je při přípravě gelu z humátů. Mezi humáty ve výtěžnosti vede gel síťovaný chloridem hořečnatým. Překvapivá je velká výtěžnost gelu P/Ca.

Naopak vyšší výtěžky gelů byly předpokládány u gelů Z/Fe a P/Fe, kde se bylo jako síťovací činidlo využít trojmocně Fe³⁺ ionty. Z malého podílu sušiny a větší hustoty (viz Tabulka č. 4) lze předpokládat kompaktnost vzniklého HG. Na kompaktnost může mít také vliv nízké vnitřní pH.



Obr. 13: Grafické srovnání výtěžnosti z výroby jednotlivých HG

Tabulka č. 5: Množství surovin použitých pro přípravu HG. A množství připraveného gelu.

| HG | HK | Rozpouštědlo | Srážedlo | Připraveno | Výtěžnost |
|------|----------|--------------|----------|------------|-----------|
| Z/K | 32,004 g | 4000 ml | 200 ml | 234,31 g | 100,0% |
| Z/Ca | 32,006 g | 4000 ml | 4000 ml | 263,83 g | 112,6% |
| Z/Mg | 24,019 g | 3000 ml | 3000 ml | 371,20 g | 211,1% |
| Z/Fe | 24,000 g | 3000 ml | 3000 ml | 177,61 g | 101,1% |
| P/K | 22,000 g | 2750 ml | 184 ml | 146,45 g | 90,9% |
| P/Ca | 32,001 g | 4000 ml | 4000 ml | 443,51 g | 189,3% |
| P/Mg | 32,000 g | 4000 ml | 4000 ml | 114,66 g | 48,9% |
| P/Fe | 24,000 g | 3000 ml | 3000 ml | 118,20 g | 67,3% |

5.3 Charakterizace huminových kyselin na FT-IR spektrofotometru

Vzorky pro charakteristiku KH pomocí IČ spektrofotometru byly připraveny dle postupu v kapitole 4.5. Naměřená data jsou uvedena v grafu níže (Obr. 14).

V oblasti 3600 až 3000 cm^{-1} byl naměřen široký absorpční pás, který náleží valenčním vibracím –OH skupin spojených vodíkovými můstky.

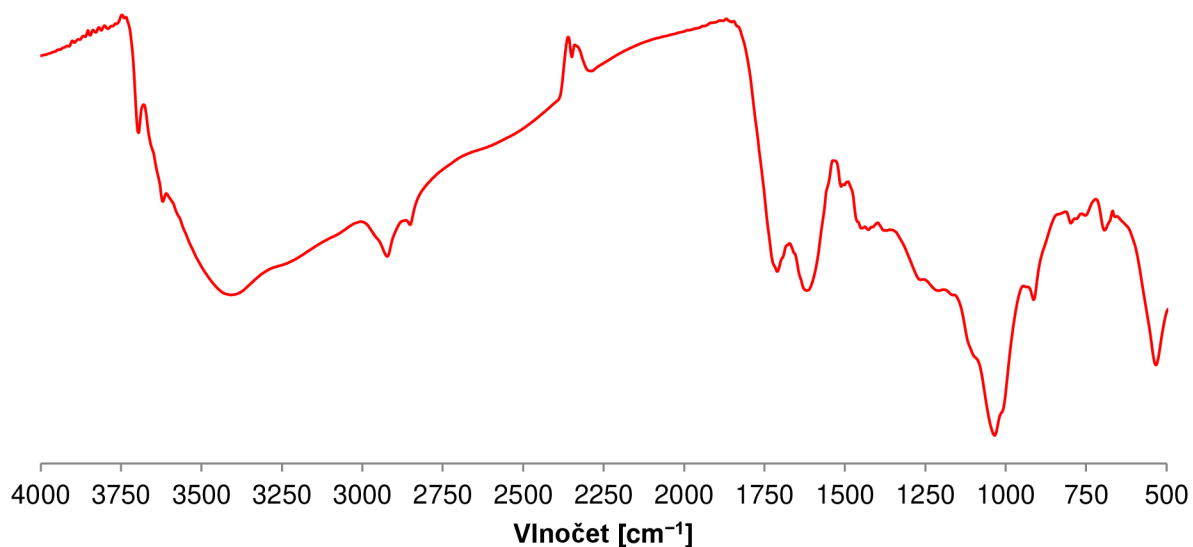
Mezi 3000 až 2800 cm^{-1} se nachází oblast symetrických a antisymetrických valenčních vibrací skupin –CH₂– a –CH₃. Intenzita těchto pásů je však nízká, protože je překryta výše popsanou oblastí valenčních vibrací –OH skupin.

Absorpční pásy v oblasti 1800 až 1600 cm^{-1} náleží valenčním vibracím karboxylové skupiny karboxylů a esterů a deformačním vibracím –NH₂ skupin ve struktuře aminokyselin. Byla zaznamenána také vibrace –NH₂ skupin v oblasti 3250 až 3450 cm^{-1} ty jsou ale opět překryty oblastí valenčních vibrací –OH skupin.

V části naměřeného IČ spektra mezi 1500 až 1350 cm^{-1} byly zaznamenány deformační vibrace –CH₂ skupin, deštníková vibrace koncových –CH₃ skupin, také kruhové a polokruhové módy aromatických struktur. V této oblasti byly zaznamenány i spřažené valenční vibrace C–O vazeb s deformačními vibracemi O–H vazeb náležející karboxylům.

V oblasti 1260 cm^{-1} se vyskytuje vrchol, odpovídající vibracím fenolových skupin. Pás vyskytující se kolem 1050 cm^{-1} náleží C–O–C vazbám v anhydridech a esterech. Vlnočty v oblasti 350 až 1200 cm^{-1} vykazují přítomnost ketonických a esterových struktur, jedná se o deformační vibrace C–CO–C a valenční vibrace COC vazeb.

Transmittance (%)



Obr. 14: Naměřená FT-IR spektra čisté huminové kyseliny

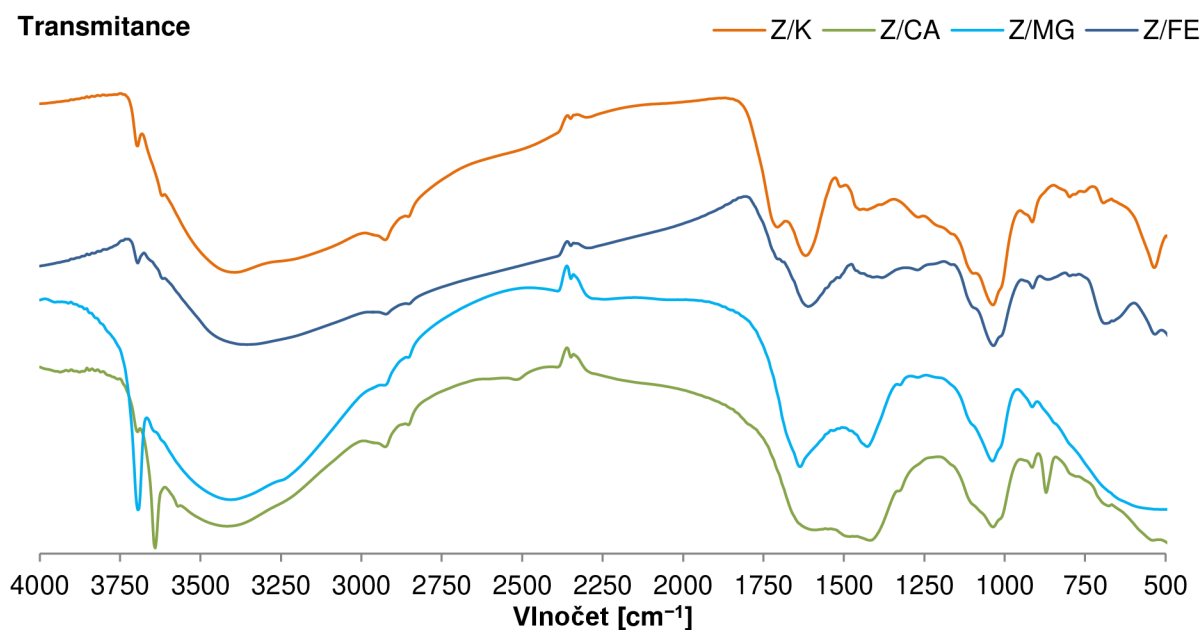
5.4 Charakterizace huminových gelů na FT-IR spektrofotometru

Vzorky pro charakteristiku HG pomocí IČ spektrofotometru byly připraveny opět dle postupu v kapitole 4.5. Sušením vzorků může dojít k nevratným změnám ve struktuře, ale porovnáním spekter použité HK a vysušeného, klasicky připravovaného, gelu Z/K (viz Obr. 15) lze říci, že ke změnám nedochází. Na téže obrázku lze také porovnat spektra jednotlivých HG připravených z humátů.

5.4.1 Charakterizace humátových gelů

V oblasti 3630 cm^{-1} je u jednotlivých spekter zřetelný pík, který poukazuje na navázání hydroxidu kovu ke vzorku HG. V případě čisté HK jde o kovy obsažené v jejím popelu. U jednotlivých gelů ale může jít o vázané kovy po zesíťování. V případě Z/Ca je tento pík výrazný v 3645 cm^{-1} a poukazuje na navázání hydroxidu vápenatého. Jelikož se v gelu P/Ca tento absorpční pás nevyskytuje, může být příčinou takového chování vyšší pH gelu (pH 12,0 oproti 3,2). Obdobný pás v 3690 cm^{-1} se vyskytuje u HG Z/Mg. Pík je dle prací [51] a [52] charakteristický pro MgOHCl, zde je ale charakterizovaný pásem v 3550 cm^{-1} . Změny ve stavbě krystalické struktury vlivem adsorpce vody mohou způsobit jeho posun až na 3720 cm^{-1} .

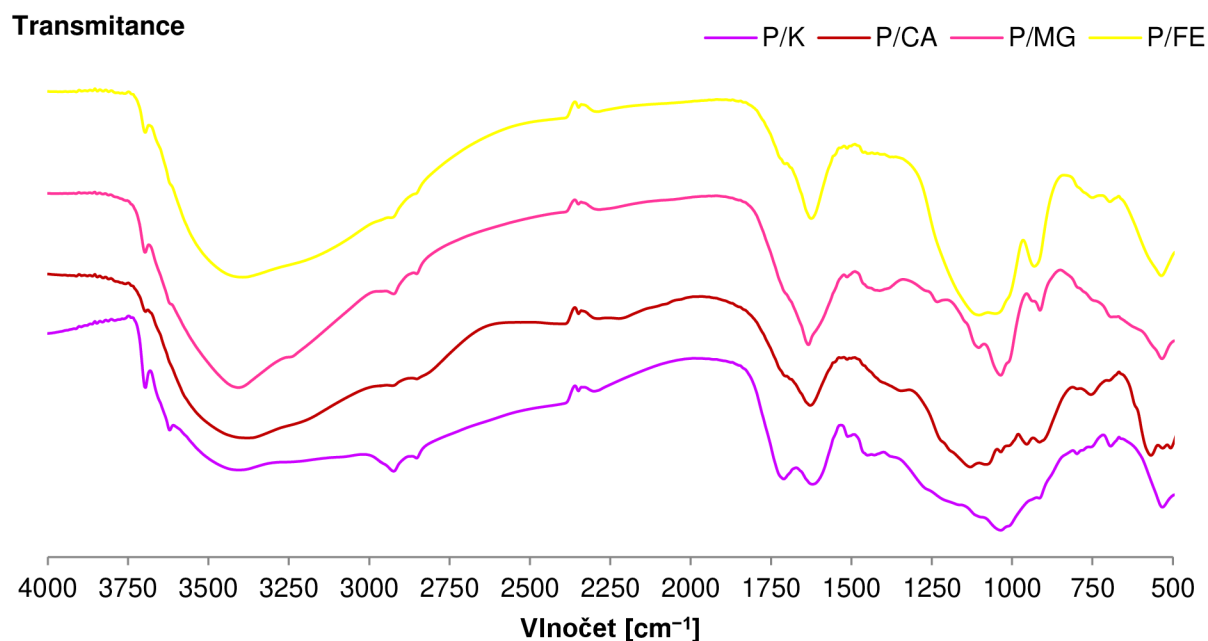
Z/K vykazuje pík v oblasti 1720 cm^{-1} , který je charakteristický pro vazbu C=O nedisociovaných karboxylů. U ostatních spekter HG tato oblast absorpce chybí. U všech gelů došlo k nárůstu absorpce v oblasti 1625 cm^{-1} , což značí přítomnost karboxylátů. Další absorpční pás charakteristický pro karboxyláty je v oblasti 1420 cm^{-1} . Zde je nejvýraznější pík u Z/Ca a Z/Mg. Tyto dva gely měly také nejvyšší vnitřní pH a proto lze očekávat disociaci kyslíkatých skupin. Menší pík v oblasti 910 cm^{-1} lze také přiřadit k charakteristickým projevům přítomnosti karboxylových skupin ve vzorcích. Je ale také charakteristický projev pro minerální –OH skupiny. Soudě dle zbytku spektra ukazující na disociaci karboxylů je pravděpodobnější vznik kov-OH struktur (např. Ca-OH). Gel Z/Ca vykazuje také menší pík v oblasti 875 cm^{-1} odhalující obsah nedisociovaných –COOH a –OH minerálních složek (jílů).



Obr. 15: IČ spektrum hydrogelů připravených rozpouštěním v hydroxidu sodném

5.4.2 Charakterizace polyfosfátových gelů

Porovnáme-li spektra gelů (Obr. 16) připravených z humátu s gely připravených z polyfosfátu je mezi nimi znatelný rozdíl. Vysoké absorpční pásy gelů síťovaných Ca^{2+} a Mg^{2+} se při síťování $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ve spektru nenachází. Gel P/K je obdobně jako gel Z/K, jediný ze skupiny gelů tvořených z roztoku trifosforečnanu pentasodného s absorpčním pásem nedisociovaných karbonylů v oblasti 1700 cm^{-1} .



Obr. 16: IČ spektrum hydrogelů připravených rozpouštěním v tripolyfosfátu

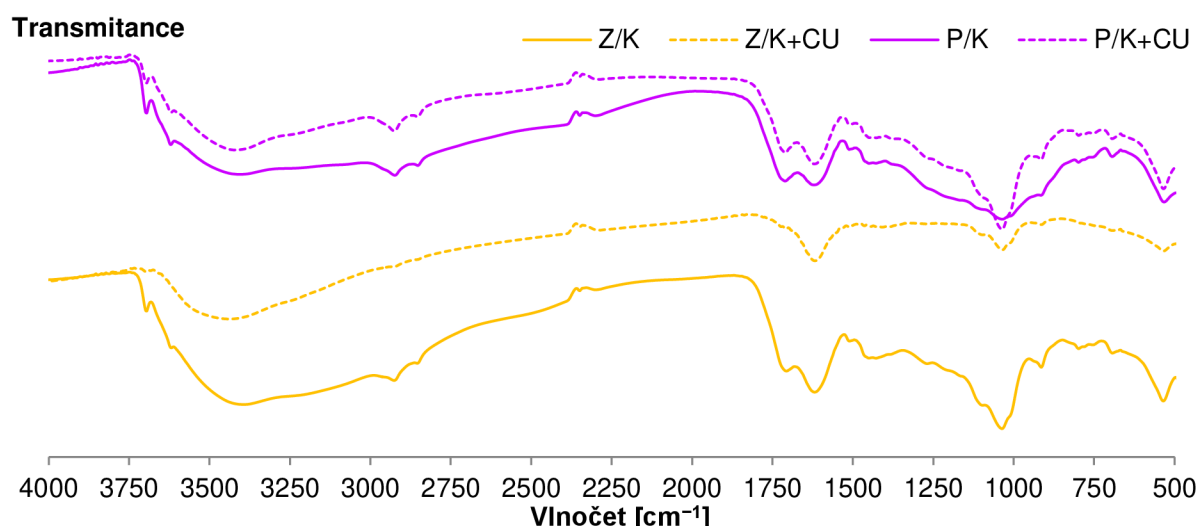
V oblasti 1625 cm^{-1} nedošlo změnou rozpouštědla HK ke změnám. Společným znakem gelů síťovaných kovy je ztráta absorpčního pásu 1400 cm^{-1} pro gely připravených z polyfosfátu.

Absorpční pás 1420 cm^{-1} , charakteristický pro karboxyláty, je oproti humátovým gelům méně výrazný. Absorbance v oblasti 1125 cm^{-1} naznačuje u gelů P/CA a P/Fe opět přítomnost karboxylátů. U gelů P/CA a P/K přibyl pík v oblasti 1200 cm^{-1} , který je charakteristický pro C-O vazby fenolů. Přítomnost karboxylátů u P/CA a P/Fe potvrzuje pík v 1125 cm^{-1} .

5.4.3 Charakterizace komplexů hydrogelů s měďnatými ionty

Nasycené gely byly připraveny dle postupu v kapitole 4.5.

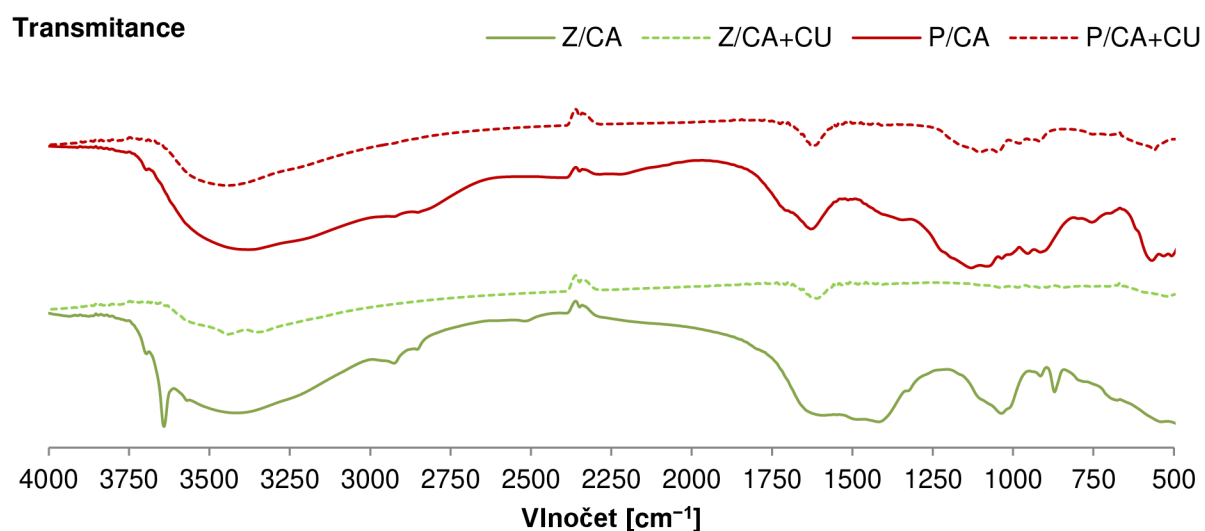
Porovnáme-li gely (Obr. 17 – 20) před nasycením a po následném nasycení chloridem měďnatým je patrný pokles absorbancí v oblastech, které jsou charakteristické pro reaktivní skupiny přítomné v HK. Obecně je rozdíl v intenzitě absorpce disociovaných kyslíkatých skupin způsoben nejspíš rozdílem v povaze komplexů těchto skupin s kationty, resp. v poměru charakteru interakce kovalentní-iontová. Nižší intenzita karboxylových píků by mohla být známkou více kovalentního charakteru interakce.



Obr. 17: Porovnání IČ spekter obou gelů připravovaných srážením kyselinou chlorovodíkovou.

Typický široký pás -OH skupin (Obr. 17) má po difúzi Cu^{2+} zcela jiný tvar. To je způsobeno narušením vodíkových vazeb těchto skupin v důsledku komplexace Cu^{2+} iontů. V oblasti 1620 cm^{-1} je u nasycených gelů patrný pík, charakteristický pro volné karboxylové skupiny, ale oproti čistým gelům je pík mnohem méně výrazný.

Inkorporace měďnatých iontů mění spektrum HL především v oblasti $1800 - 1500\text{ cm}^{-1}$, kde mizí ostrý pík s maximem při 1710 cm^{-1} odpovídající absorpci -C=O vazby kyselých karboxylových skupin. Tato změna indikuje vazbu Cu^{2+} iontů na tyto skupiny. Čím výraznější pokles tím větší saturace -COOH skupin měďnatými ionty.

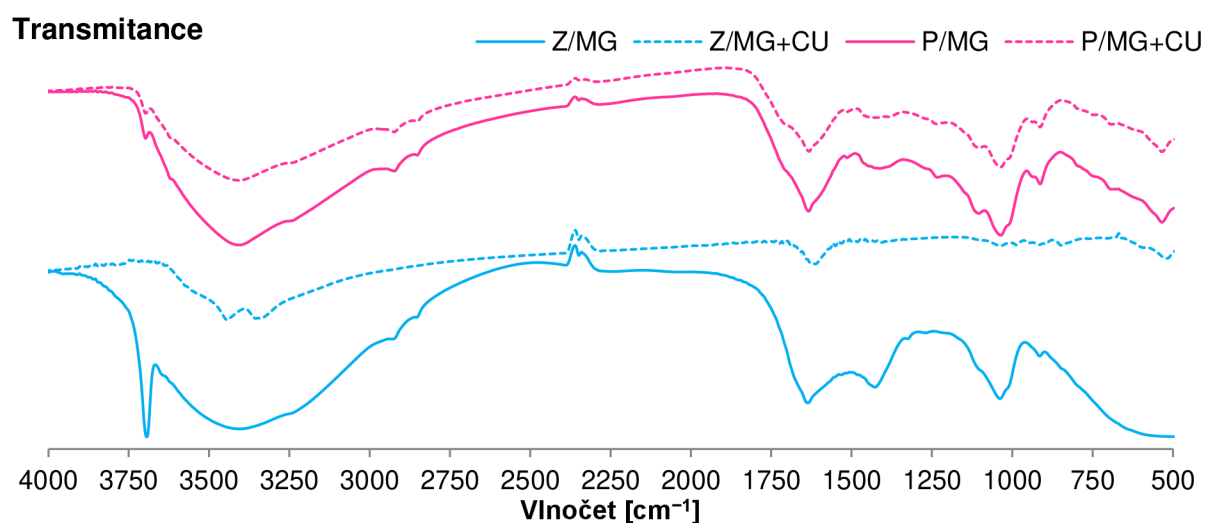


Obr. 18: Porovnání IČ spekter obou gelů připravovaných srážením chloridem vápenatým.

Porovnáme-li absorbance u gelů zesítovaných chloridem vápenatým (Obr. 18), je znovu znatelný vysoký pík v 3690 cm^{-1} (viz kapitola 5.4.1), se projevil pouze u gelu připraveného z humátu. U polyfosfátových gelů se tato absorpce neprojevila. Značný rozdíl je také v absorpci v oblasti 1420 cm^{-1} . Absorpční pás ligninových esterů a etherů v 1040 cm^{-1} se u vzorku P/Ca posunul až na hodnotu 1120 cm^{-1} . U gelu Z/Ca zase došlo ke snížení jeho

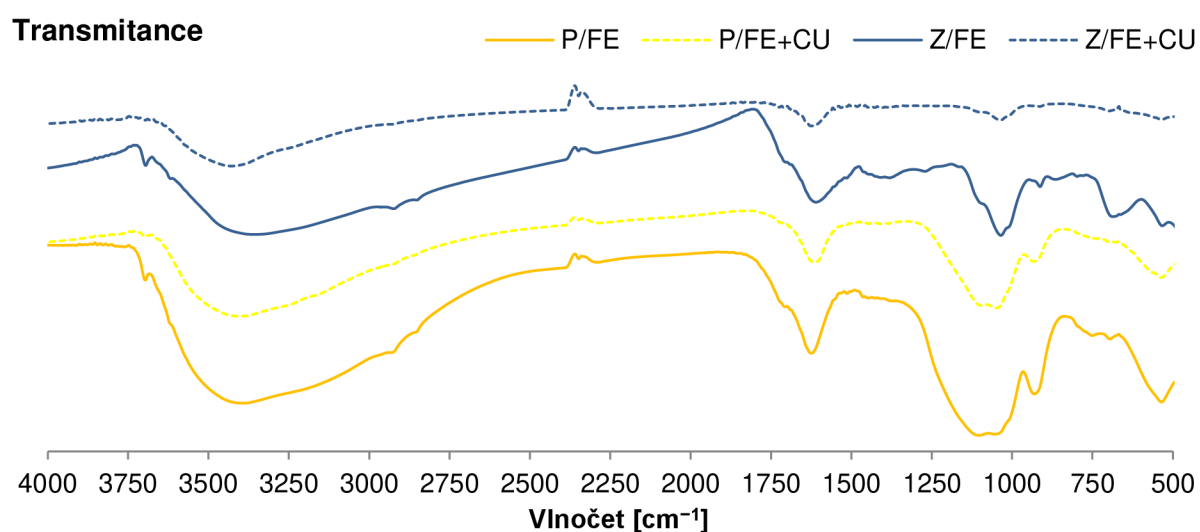
intenzity oproti HK. Možnou příčinou je destrukce těchto skupin alkalickou hydrolyzou při rozpouštění HK v NaOH.

Na Obr. 19 lze porovnat IČ spektra gelů srážených chloridy hořečnatými. Pík v oblasti 3550 cm^{-1} byl také v kapitole 5.3.1 popsán jako projev MgOHCl skupiny a je viditelný pouze u gelu připraveného z humátu. Pro gel Z/Mg výrazný absorpční pás v 1420 cm^{-1} charakterizující disociované $-\text{COOH}$ u gelu P/Mg téměř zmizel. Po nasycení Z/Mg a P/Mg chloridem měďnatým se opakuje pokles absorpčních charakteristických pro reaktivní skupiny. V případě gelů připravených z polyfosfátu a zesíťovaných vápenatými ionty jsou stále patrné absorpce charakteristické pro reaktivní skupiny. V tomto případě lze očekávat disociované skupiny.



Obr. 19: Porovnání IČ spekter obou gelů připravovaných srážením chloridem hořečnatým.

V IČ spektrech gelů srážených železitými ionty (Obr. 20) je patrný rozdíl v oblasti 1050 cm^{-1} , který náleží C-O-C vazbám v anhydridech a esterech. V případě gelu připraveného z polyfosfátu je v této oblasti zřetelný pík. Při nasycení připravených gelů chloridem měďnatým opět došlo k poklesu absorpčních. V oblastech 1620 cm^{-1} a 920 cm^{-1} jsou zřetelné píky charakteristické pro karboxylové skupiny.



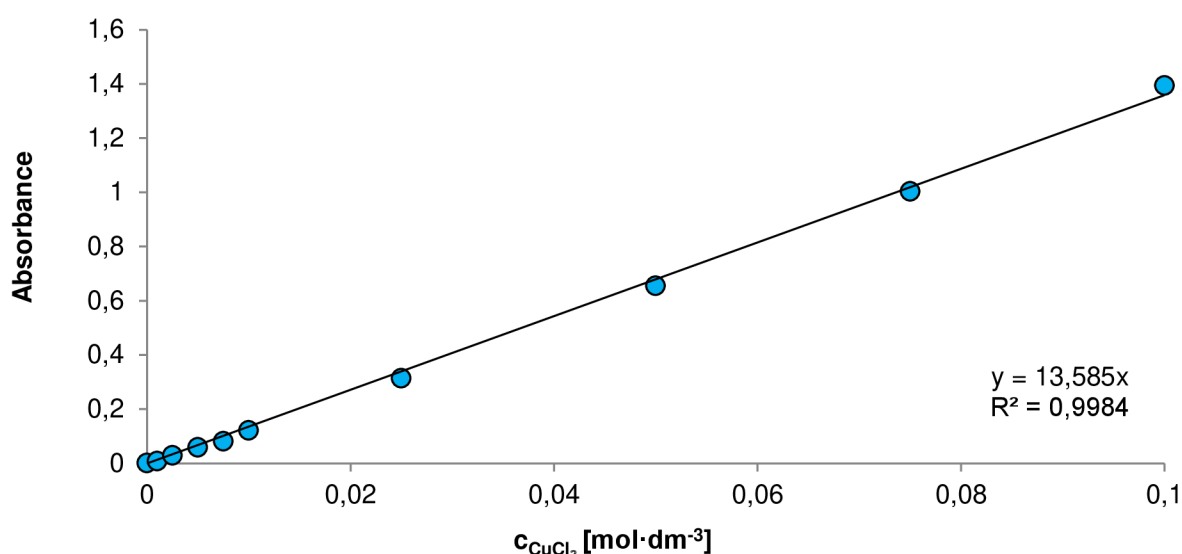
Obr. 20: Porovnání IČ spekter obou gelů připravovaných srážením chloridem železitým.

5.5 Příprava kalibrační křivky adsorpce

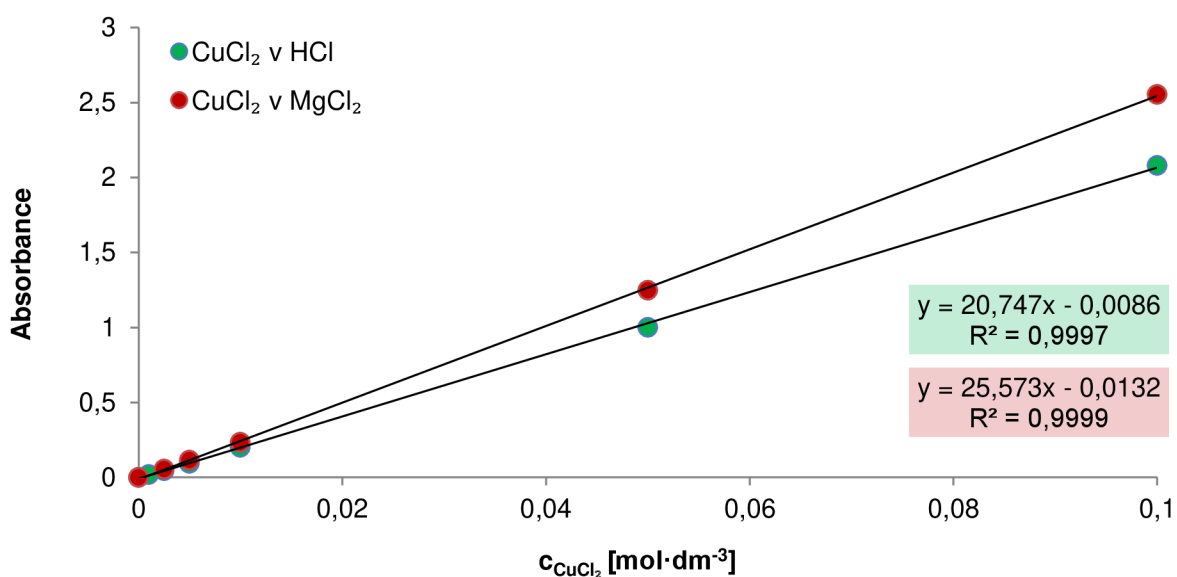
Při stanovení kalibrační křivky byl dodržen postup z kapitoly 4.6. Naměřené hodnoty byly vyneseny do grafů (Obr. 21 a Obr. 22) a proloženy lineární spojnici trendu v programu MS Excel. Z rovnic lineární regrese byly poté stanoveny hodnoty molárních absorpčních koeficientu ϵ v Lambert-Beerově rovnici (14). Stanovené hodnoty koeficientu jsou uvedeny v tabulce (Tabulka č. 6).

Tabulka č. 6: Stanovené hodnoty molárních absorpčních koeficientu ϵ

| | ϵ (cm ² ·mmol ⁻¹) |
|--|---|
| Kalibrační křivka CuCl ₂ ve vodném prostředí | 13,585 |
| Kalibrační křivka CuCl ₂ v prostředí 1M kyseliny chlorovodíkové | 20,747 |
| Kalibrační křivka CuCl ₂ v prostředí 1M chloridu hořečnatého | 25,573 |



Obr. 21: Kalibrační křivka CuCl₂ ve vodném prostředí

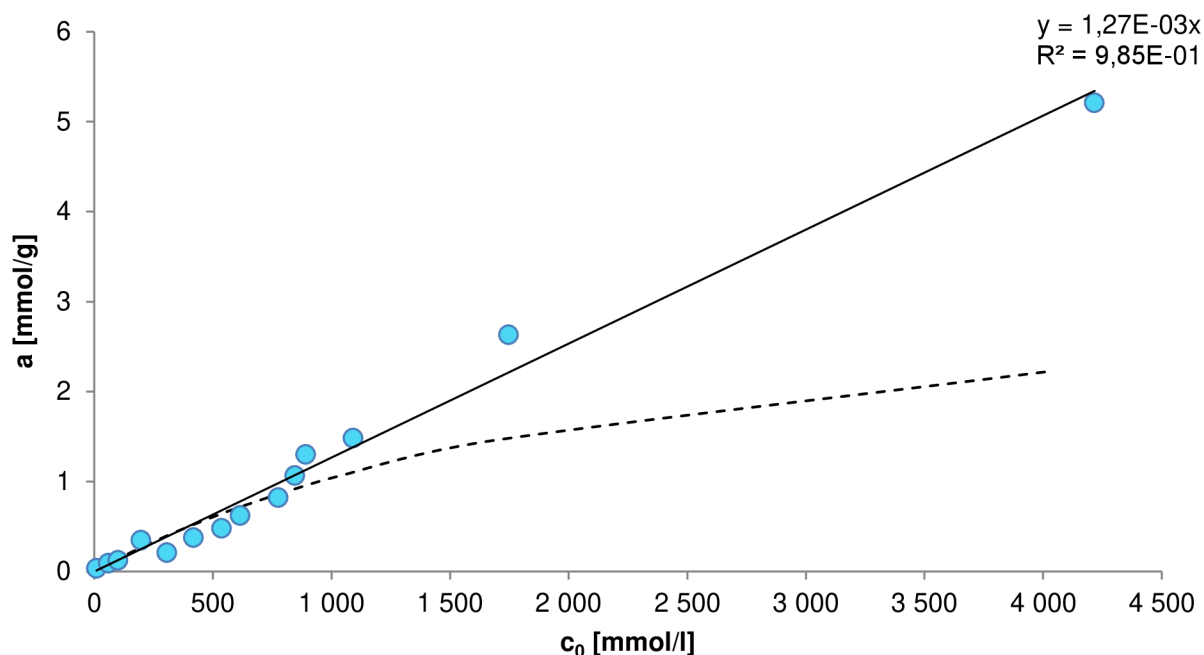


Obr. 22: Kalibrační křivka CuCl₂ v prostředích použitých při desorpci

5.6 Adsorpce měďnatých iontů na gelech huminových kyselin

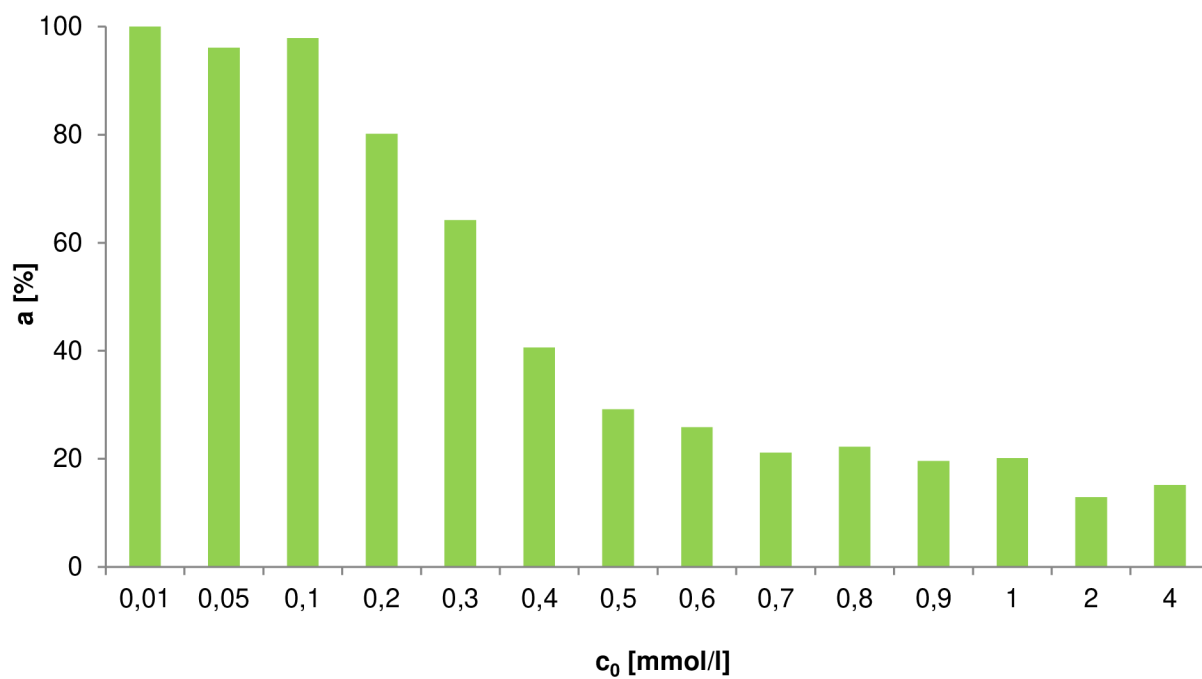
Při přípravě vzorků bylo postupováno dle kapitoly 4.4. Dále proběhlo měření dle postupu uvedeného v kapitole 4.7, na jehož základě byly stanoveny úbytky koncentrací v jednotlivých roztocích, potřebných pro výpočet adsorbovaných množství. Podle diplomové práce [53], která sledovala kinetiku interakcí huminových gelů s měďnatými ionty po dvou a pěti hodinách, bylo u většiny experimentů dosaženo rovnováhy již po dvou hodinách. Vzhledem k tomu, že huminové gely použité v rámci této práce byly připraveny i jinými způsoby než v již uvedené diplomové práci, příslušné veličiny byly měřeny po pěti hodinách.

Průběh adsorpce při jednotlivých koncentracích chloridu měďnatého lze sledovat na Obr. 23. Je patrný téměř lineární průběh při koncentracích do 2M roztoku měďnatých iontů. Z fyzikálně-chemického hlediska je vhodné proložit data Langmuirovou izotermou. Odklon experimentálně získané izotermy od teoretické Langmuirovy při vyšších koncentracích je způsoben postupným nasycením dostupných vazebných míst pro adsorpci na HG. Pokles účinnosti adsorpce s koncentrací je rovněž ilustrován na Obr. 24.

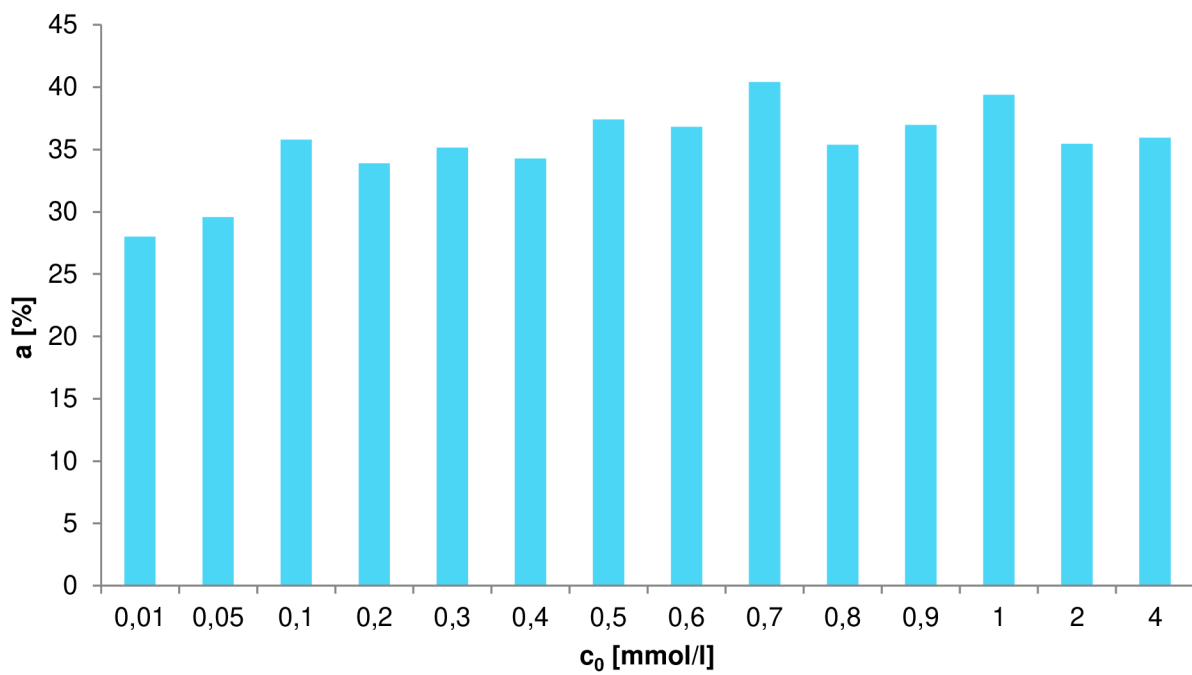


Obr. 23: Graf průběhu adsorpce v případě gelu P/K. Langmuirova izoterma je vykreslena přerušovanou linií v grafu.

Na Obr. 24 lze vidět postupné klesání adsorbovaného množství měďnatých iontů na huminový gel s rostoucí koncentrací zdrojového roztoku. Tento trend lze vysvětlit postupným nasorbováním dostupných vazeb v HG připraveného zesíťováním chloridem vápenatým. Obdobně se chovala většina připravených gelů, kromě gelů síťovaných železitými ionty. V případě polyfosfátu síťovaného chloridem železitým (Obr. 25) se pokles účinnosti adsorpce neprojevil. Důvodem odlišnosti může být kompaktnost připraveného gelu P/Fe (viz kapitola 5.2 a Tabulka č. 4) nabízející mnohem více vazebných míst. Během sorpcí na gelu P/Fe nedošlo k plnému nasycení všech těchto vazebných míst, a proto je účinnost adsorpce téměř neměnná.



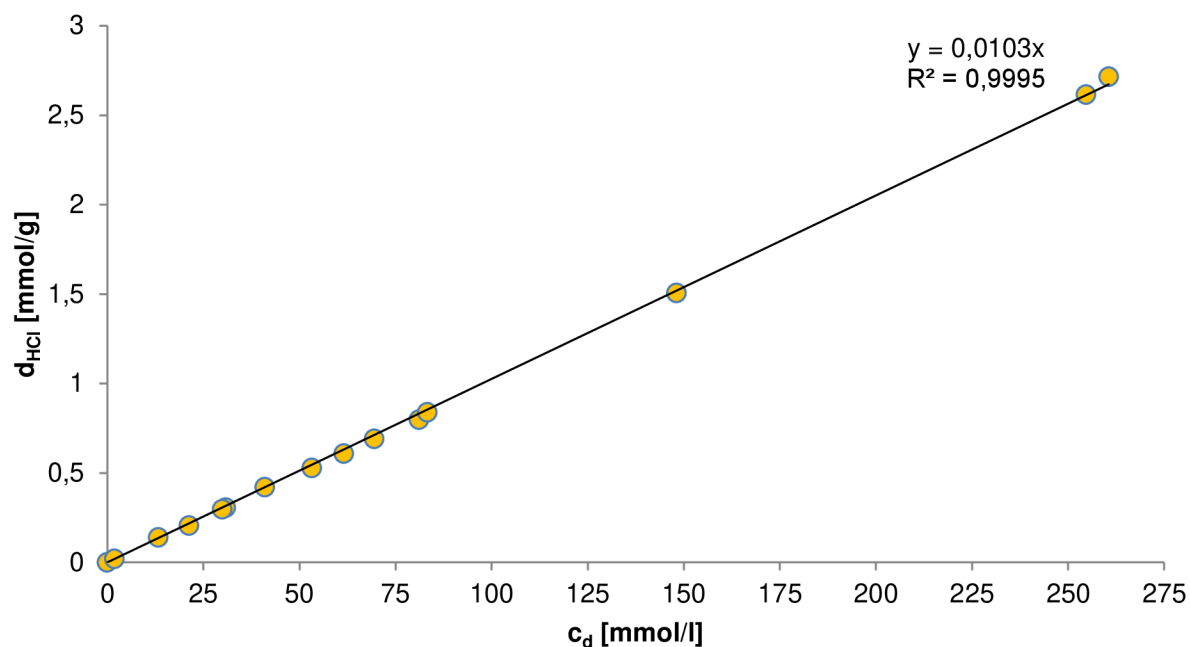
Obr. 24: Graf účinnosti adsorpce gelu Z/Ca .



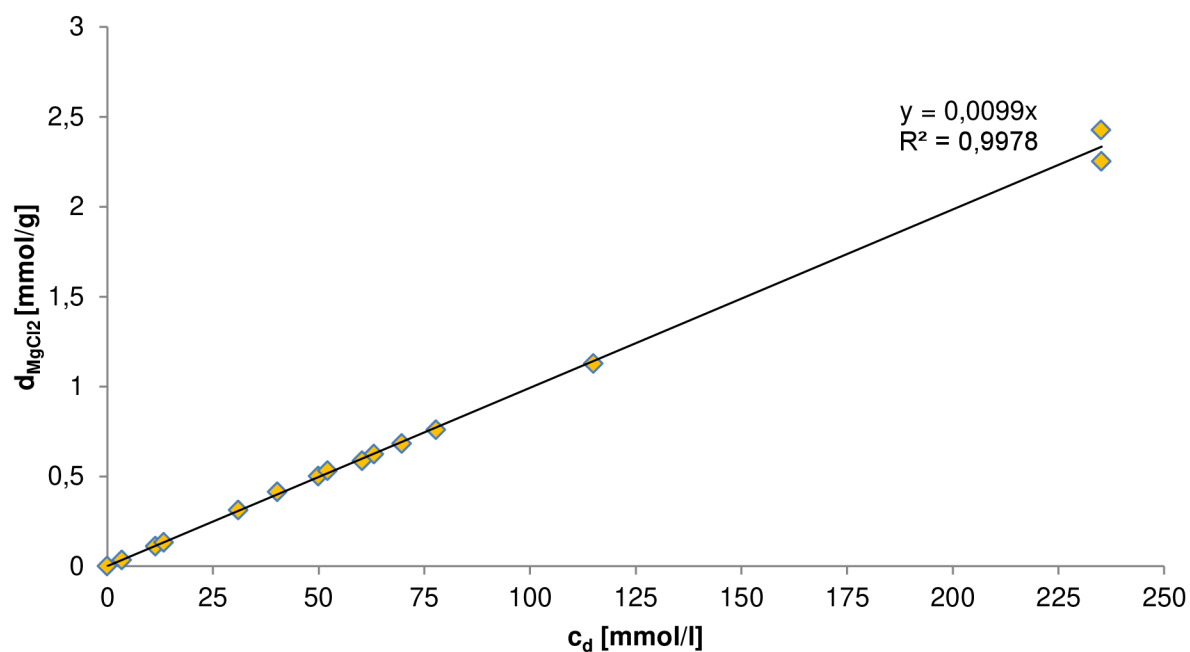
Obr. 25: Graf účinnosti adsorpce gelu P/Fe .

5.7 Extrakce nasorbovaných huminových gelů

Na základě předchozích zkušeností [54] byla k extrakci nasorbovaných měďnatých iontů použita kyselina chlorovodíková a také chlorid hořečnatý. Při extrakci měďnatých iontů z HG byl dodržen postup z kapitoly 4.7. Průběh extrakcí zvolených činidel je patrný na Obr. 26 a Obr 27.



Obr. 26: Průběh extrakce nasorbovaného Z/Fe gelu pomocí kyseliny chlorovodíkové



Obr. 27: Průběh extrakce nasorbovaného Z/Fe gelu pomocí chloridu hořečnatého

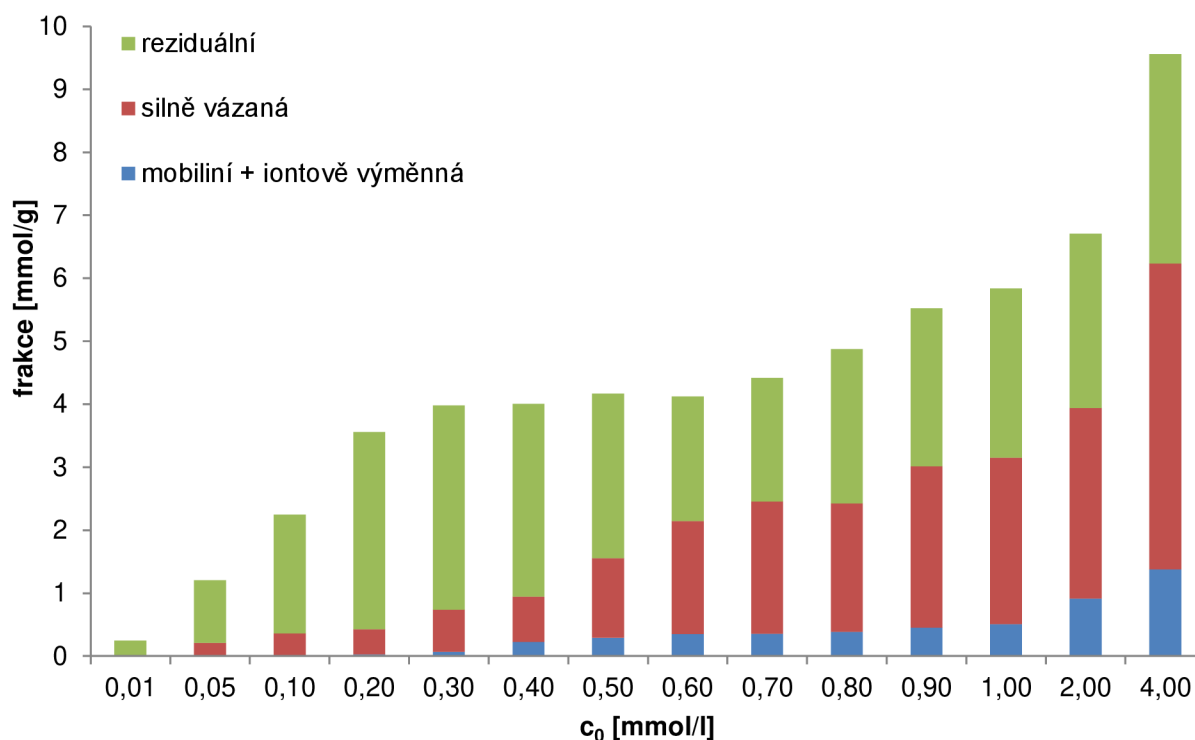
Z výsledků studie [42] vyplývá, že je možné sorbované měďnaté ionty rozdělit do několika skupin podle síly interakcí:

- *mobilní frakce*
- *slabě vázaná iontově výměnná frakce,*
- *silněji vázaná frakce,*
- *reziduální frakce.*

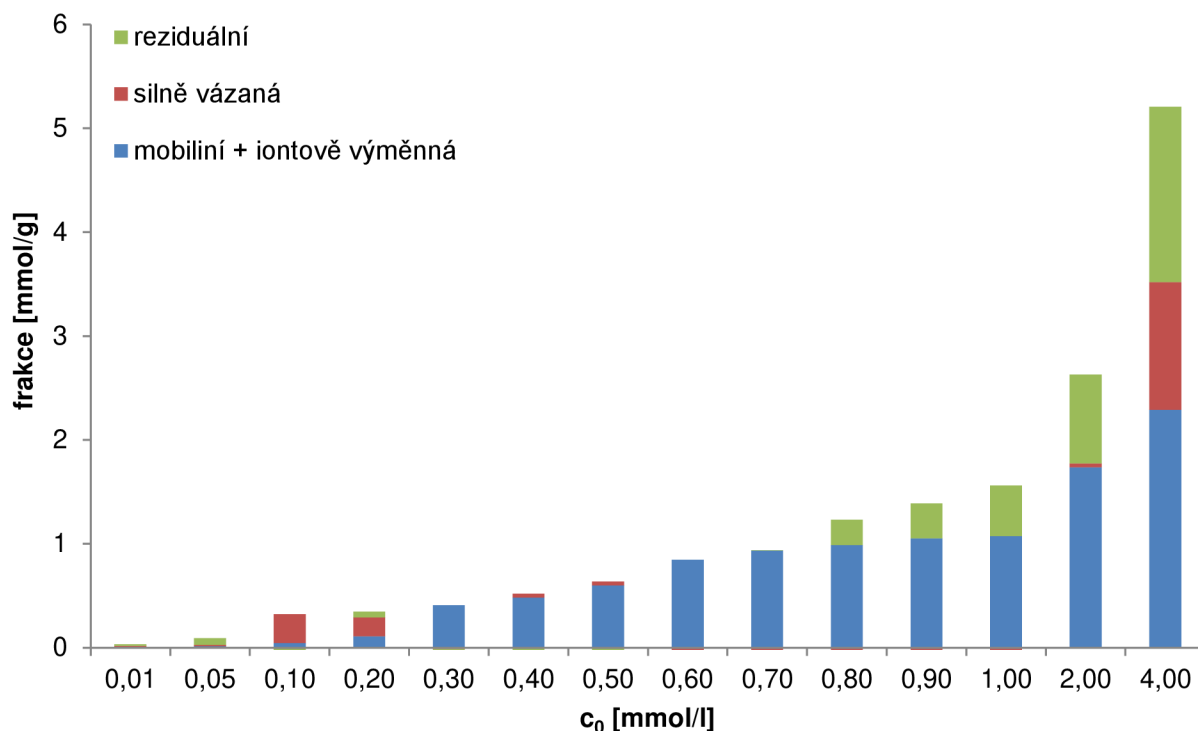
Pro extrakci *volné mobilní fáze* se většinou používá voda. V této DP byla extrakce mobilní fáze spojena s extrakcí následující frakce tedy slabě vázané iontově výměnné. Pro extrakci *slabě vázané iontově výměnné fáze* je využíván chlorid hořečnatý a kyselina chlorovodíková se vyznačuje vynikající extrakční schopností *silně vázané fáze*. Pro získání *reziduální frakce* jsou zapotřebí silná extrakční činidla (např. EDTA a její soli). V této práci byla reziduální frakce stanovena jako nevyextrahovaný podíl měďnatých iontů.

Na *Obr. 28* lze sledovat vývoj jednotlivých frakcí v případě extrakce gelu připraveného z humátu síťováním chloridem hořečnatým. Na grafu je zřejmá převaha reziduální a silně vázané frakce nad mobilní fází. V případě tohoto gelu jsou tedy měďnaté ionty velmi dobře vázány. Rovněž vidíme, že poměry jednotlivých frakcí zůstávají od hodnoty koncentrace 0,6 M konstantní. Je tedy patrné, že s rostoucí koncentrací navázaných iontů dochází postupně ke vzniku jisté dynamické rovnováhy v rozložení iontů kovů mezi frakcemi, zůstává s rostoucí koncentrací prakticky neměnná.

Oproti silně vázaným měďnatým iontům v Z/Mg je u gelu připraveného z polyfosfátu a sráženého kyselinou (*Obr. 29*) zřejmý nástup silněji vázaných frakcí až ve vyšších koncentracích, kde dochází k interakcím s kovalentními místy. Po jejich obsazení zůstávají slaběji vázány.

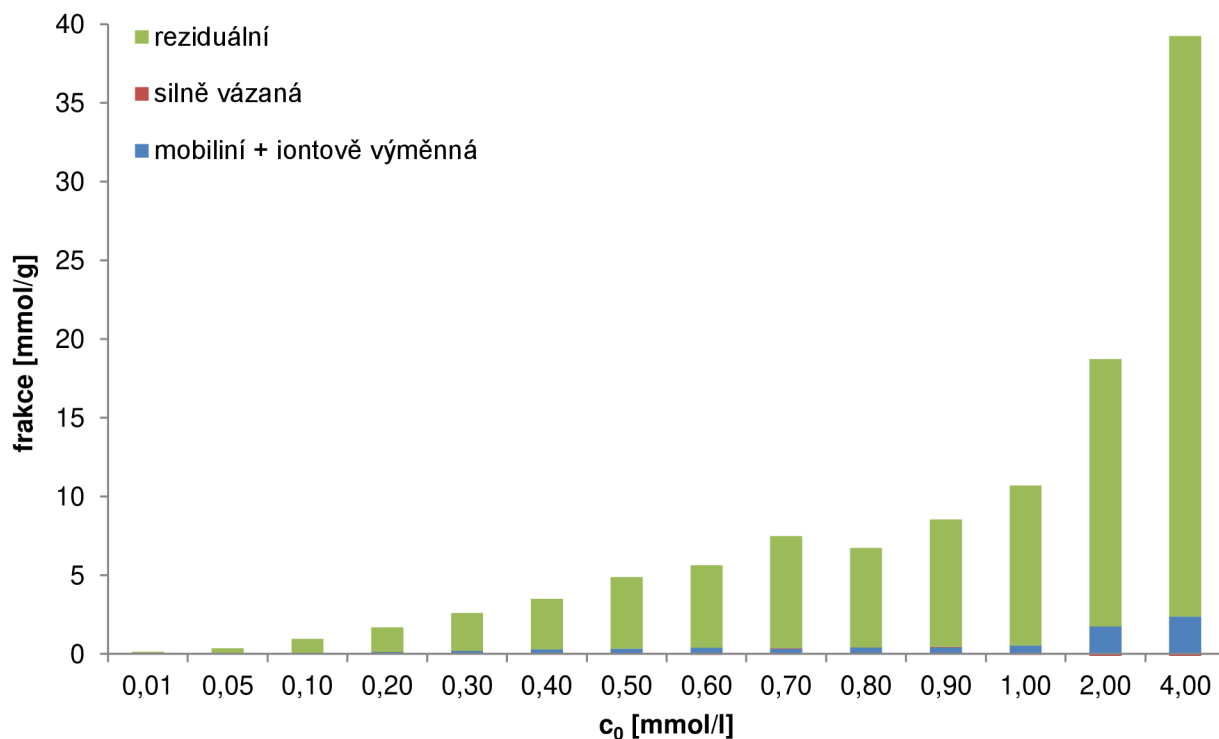


Obr. 28: Grafické znázornění podílu jednotlivých frakcí při extrakci gelu Z/Mg



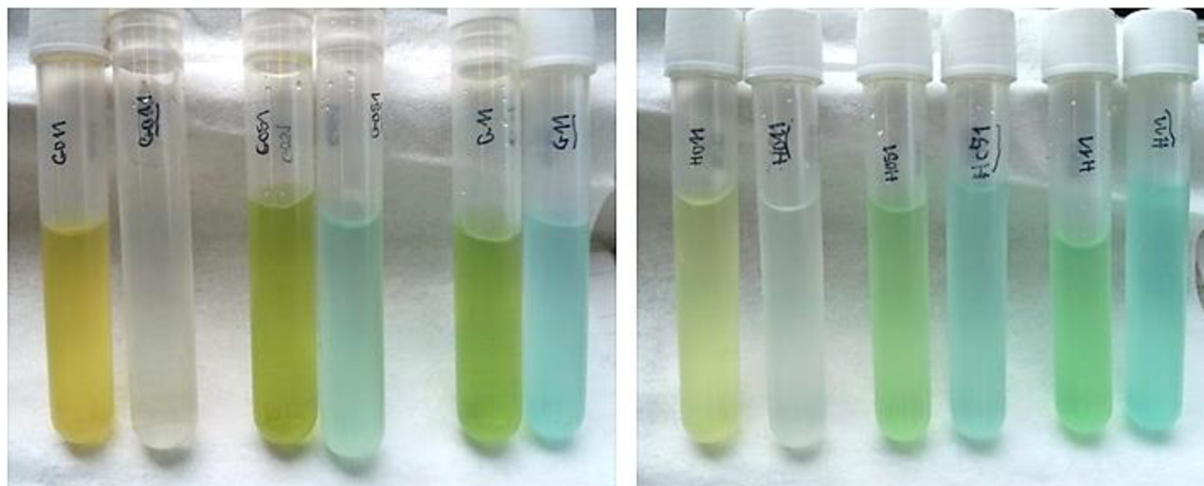
Obr. 29: Grafické znázornění podílu jednotlivých frakcí při extrakci gelu P/K

Při extrakcích gelu připraveného z polyfosfátu a síťovaného chloridem železitým (Obr. 30) je znatelná převaha nejsilněji vázané reziduální fáze. Tento gel má tedy teoreticky vynikající schopnost pevně vázat měďnaté ionty, které v pokusech reprezentují těžké kovy.



Obr. 30: Grafické znázornění podílu jednotlivých frakcí při extrakci gelu P/Fe

Problémové bylo ale uvolňování iontů železa při extrakci kyselinou chlorovodíkovou. Při této extrakci zaměřené na uvolnění silně vázané frakce došlo u gelů síťovaných chloridem železitým k intenzivnímu uvolňování železitých iontů. Železnaté ionty mají silnou afinitu k HK (více kapitola 3.2.4). Je tedy možné předpokládat, že již při přípravě gelu došlo k adsorpci iontů železa a jeho uvolnění při extrakcích v kyselině chlorovodíkové. Další možností je narušení sítě gelu touto kyselinou a následné uvolnění železitých iontů do extrakčního činidla. Při extrakci v chloridu hořečnatém k uvolňování nedošlo (Obr. 31).



Obr. 31: Pouhým okem viditelné žluté zabarvení roztoků připravených po extrakci. Vzorky P/Fe (vlevo) a K/Fe (vpravo) jsou na snímcích po dvojicích o stejné koncentraci zdrojového roztoku. Napravo ve dvojici je extrakce v chloridu hořečnatém a nalevo v kyselině chlorovodíkové.

5.8 Porovnání jednotlivých gelů

Připravené gely v této DP lze seřadit podle poměru a/c (viz *Tabulka č. 7*) následovně: $P/Fe > Z/Mg > Z/Ca > P/Ca > P/Mg > P/K > Z/K > Z/Fe$. Dle téže tabulky a podílů d/c jsou měďnaté ionty pevněji vázány humátovými gely, než gely připravené z polyfosfátu.

Nejvyšší adsorpce vykazuje gel připravený síťováním polyfosfátu chloridem železitým, což lze opět vysvětlit velkým množstvím vazebných míst v tomto komplexním gelu. Problémové je ovšem uvolňování železitých iontů při extrakcích.

P/Fe je následován gely připravenými z humátu. Nejsilnější adsorpce z HG vykazuje gel připravený srážením chloridem hořečnatým, který dle sušiny (*Tabulka č. 4*) také kompaktním gelem. Zásaditý charakter vnitřního pH u gelů Z/Ca a Z/Mg může vést k disociaci karboxylových skupin ($-COO^-$) a silnějším interakcím s Cu^{2+} ionty (viz *Obr. 28*).

Z řady humátových HG se silnou adsorpcí vystupuje gel připravený srážením chloridem železitým, jelikož ze všech připravených gelů v DP vykazuje nejslabší adsorpci měďnatých iontů. Jeho vnitřní pH a obsah sušiny odpovídá gelu P/Fe ale vzhledem k odlišnému způsobu výroby lze očekávat odlišnou strukturu.

Zbylé polyfosfátové gely vykazují slabší sorpci a jejich podíl sušiny je také nižší než-li u humátových HG. Oproti nejslaběji adsorbujícímu gelu Z/Fe vykazují vyšší obsah sušiny a také vyšší vnitřní pH gelů.

Tabulka č. 7: Směrnice lineární spojnice trendu pro jednotlivé gely. Vyšší hodnoty a/c znamenají silnější účinnost adsorpce. Vyšší hodnoty d/c znamenají snadnější extrakci a tak slabší vazbu mezi Cu^{2+} a HG.

| Zkratka | Rozpouštědlo | Srážedlo | a/c [$dm^3 \cdot g^{-1}$] | d_{HCl}/c [$dm^3 \cdot g^{-1}$] | d_{MgCl_2}/c [$dm^3 \cdot g^{-1}$] |
|-------------|--|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--|
| Z/K | NaOH | HCl | $1,05 \cdot 10^{-3}$ | $9,90 \cdot 10^{-3}$ | 0,01 |
| Z/Ca | NaOH | CaCl ₂ | $4,01 \cdot 10^{-3}$ | 0,01 | 0,01 |
| Z/Mg | NaOH | MgCl ₂ | $6,14 \cdot 10^{-3}$ | 0,0101 | 0,0099 |
| Z/Fe | NaOH | FeCl ₃ | $8,58 \cdot 10^{-4}$ | 0,0103 | 0,0099 |
| P/K | Na ₅ P ₃ O ₁₀ | HCl | $1,27 \cdot 10^{-3}$ | 0,0119 | 0,0125 |
| P/Ca | Na ₅ P ₃ O ₁₀ | CaCl ₂ | $2,95 \cdot 10^{-3}$ | 0,0098 | 0,0099 |
| P/Mg | Na ₅ P ₃ O ₁₀ | MgCl ₂ | $1,37 \cdot 10^{-3}$ | 0,0102 | 0,0098 |
| P/Fe | Na ₅ P ₃ O ₁₀ | FeCl ₃ | $9,018 \cdot 10^{-3}$ | 0,01 | 0,01 |

6 ZÁVĚR

Výzkum HL zažívá v posledních letech období velkého rozvoje, kvůli jejich všestrannému využití a přírodnímu původu. Velmi významná je jejich vlastnost vázat hlavně v půdách nežádoucí těžké kovy. Soli HK mají velké uplatnění v zemědělství, jelikož podporují procesy klíčení, vyživování a dalšího růstu rostlin.

Cílem diplomové práce bylo studium adsorpce měďnatých iontu na připravených gelech huminových kyselin. Adsorpce byla studována při různých koncentracích chloridu měďnatého a měřena na UV-VIS spektrofotometru. Z měření vyplývá, že gely připravené pomocí tripolyfosfátu sodného na sebe sorbují měďnaté ionty méně než gely připravené hydroxidem sodným. Zároveň jsou zmiňované měďnaté ionty na gely připravované pomocí polyfosfátu vázány menší silou. Překvapivé výsledky vykazovaly gely připravené síťováním železitými ionty, které tuto tendenci otočily naruby. Možným důvodem může být navázání iontů železa do struktury HG.

Výsledky měření ukazují, že pro výzkum vlastností čistých HK jsou vhodné gely připravené z humátu srážením kyselinou chlorovodíkovou, jelikož takto připravené gely jsou tvořené fyzikálními vazbami a proto se od HK liší velmi málo. Výtěžnost gelů připravených z fosfátu je oproti humátu nižší, na druhou stranu teoreticky nedochází k tak razantní změně ve struktuře, jako při použití humátu. V případě polyfosfátových gelů je vhodný další výzkum struktury. Pravděpodobný je vznik vazeb mezi COOH a fosfátem, což může vysvětlovat menší adsorbované množství měďnatých iontů.

HG připravené zesíťováním ionty kovů vedou ke vzniku chemické vazby, pro výzkum vlastností čistých HK jsou méně vhodné, ale jejich velké sorpční schopnosti jsou dále využitelné. Problémové může být síťování železitými ionty, které se při desorpci kyselinou chlorovodíkovou uvolňovaly. Uvolnění dalších těžkých kovů, v případném zemědělských využitím, může představovat značný problém. Dobrého výsledku dosáhl také gel Z/Ca, ten by v zemědělství mohl najít využití i díky jeho dobré výtěžnosti a rovněž faktu, že jde o biogenní prvek.

7 CITOVANÁ LITERATURA

- [1] A. STEINBÜCHEL a M. HOFRIKTER, „Lignin, humic substances and coal,“ v *Biopolymers*, Weinheim, Wiley-VCH, 2001, p. 513.
- [2] F. J. STEVENSON, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, reactions*, New York: John Wiley and Sons, Inc., 1994, p. 496.
- [3] P. MacCARTHY a J. A. RICE, „Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health,“ Amsterdam, 1994.
- [4] L. VESELÁ, M. KUBAL, J. KOZLER a P. INNEMANOVÁ, „Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu,“ *Chemické listy*, pp. 711-717, 2005.
- [5] K. PRENTICE a I. Y. FUNG, *Nature* 346, 1990.
- [6] L. ŽÁČEK, *Hydrochemie*, Brno: VUTIUM, 1998, p. 80.
- [7] M. SKOKANOVÁ a K. DERCOVÁ, „Humínové kyseliny. Původ a struktúra,“ *Chemické Listy*, pp. 262-268, 2008.
- [8] J. JANDÁK, A. PRAX a E. POKORNÝ, *Půdoznalství*, Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2001, p. 143.
- [9] A. PRAX a E. POKORNÝ, *Klasifikace a ochrana půd. Skriptum*, Brno: Mendelova univerzita v Brně, 1996, p. 143.
- [10] Y. H. S. SAITO, „Distribution of oxygen-containing functional groups and elements in Humic acids from marine sediments,“ *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, sv. 36, p. 59 – 67, 1980.
- [11] M. Sauvant, D. Pepin a J. Guillot, „Effects of humic substances and phenolic compounds on the in vitro toxicity of aluminium,“ *Ecotoxicol Environ Saf.*, sv. 44, č. 1, pp. 47-55, 1999.
- [12] E. Wang, „Medical Aspect of FULVIC & HUMIC ACID,“ *Humic acid*, sv. 3, 1993.
- [13] K. Islam, A. Schuhmacher a J. Gropp, „Humic Acid Substances in Animal Agriculture,“ *Pakistan Journal of Nutrition*, sv. 4, č. 1, pp. 126-134, 2005.
- [14] A. MIRZAA, N. AHMADA a S. AGARWALA, „Comparative evaluation of humic substances in oral drug delivery,“ *Results in Pharma Sciences*, sv. 1, č. 1, p. 16–26, May 2011.
- [15] Agency European Medicines, „ema.europe.eu,“ 2 1999. [Online]. Available: http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Maximum_Residue_Limits_-_Report/2009/11/WC500014416.pdf. [Přístup získán 21 2 2014].
- [16] AMAGRO, „Humic substances,“ AMAGRO, 2008. [Online]. Available: <http://www.amagro.com/>. [Přístup získán 27 12 2013].
- [17] L. V. TUGARINOV, S. V. ALEXEJEVA a S. S. SKRENŤEVSKÝ, „Lignohumát v zemědělství. Rozsah použití,“ AMAGRO, 2010. [Online]. Available: http://amagro.com/content/file/Doklad_tug_cz.pdf. [Přístup získán 27 12 2013].
- [18] B. MIKULÁŠKOVÁ, L. LAPČÍK a I. MAŠEK, „Lignit – struktura, vlastnosti a použití,“ *Chemické listy*, č. 3, pp. 160-168, 1997.
- [19] P. PITTER, *Hydrochemie*, Praha: VŠCHT, 1999, p. 568.
- [20] kolektiv autorů, „Humic & Fulvic acids,“ *New AG International*, pp. 28-37, listopad 2009.
- [21] R. S. SWIFT, „Organic matter characterization,“ v *Methods of soil analysis Part 3. Chemical methods*, 1996, pp. 1018 - 1020.

- [22] L. VESELÁ, M. KUBAL, J. KOZLER a P. INNEMANOVÁ, „Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumulitu,“ *Chemické listy*, pp. 711-717, 2005.
- [23] M. N. JONES a N. D. BRYAN, „Colloidal properties of humic substances,“ *Advances in colloid and interface science*, sv. 78, pp. 1 - 48, 1998.
- [24] V. VRBA a L. HULEŠ, „Humus – půda – rostlina (2) Humus a půda,“ 14 11 2006. [Online]. Available: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-2-humus-a-puda>. [Přístup získán 12 8 2013].
- [25] Z. UHLÍŘ a J. SOCHA, *Agrochemie*, Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická Pardubice, 1993, p. 148.
- [26] P. CONTE, „Research Group on SUPRAMOLECULAR HUMIC SYSTEMS IN THE ENVIRONMENT,“ 5 6 2007. [Online]. Available: <http://www.suprahumic.unina.it/pages/homepag.html>. [Přístup získán 15 4 2014].
- [27] A. PICCOLO, „Molecular size of Humic substances. Supramolecular associations versus macromolecular polymers.,“ 1999. [Online]. Available: <http://www.hagroup.neu.edu>. [Přístup získán 15 4 2014].
- [28] J. WEBER, „Extraction of Soil Organic Matter,“ 2003. [Online]. Available: <http://www.ar.wroc.pl/~weber/ekstrak2.htm>. [Přístup získán 1 1 2014].
- [29] HUMINTECH, [Online]. Available: <http://www.humintech.com/>. [Přístup získán 24 12 2013].
- [30] R. BLAHÁK, „Studium procesů v solové a gelové fázi,“ VUT, FCh, Brno, 2001.
- [31] M. KLUČÁKOVÁ, P. PELIKÁN, L. LAPČÍK, B. LAPČÍKOVÁ, J. KUČERÍK a M. KALÁB, „Structure and properties of humic and fulvic acids. : I. Properties and reactivity of humic acids and,“ *J. Polym. Mater*, sv. 17, č. 4, pp. 350-351, 2000.
- [32] „Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals,“ *Fuel Processing Technology*, pp. 23-36, 2003.
- [33] M. SCHNITZER a S. U. KHAN, *Humic substances in the environment*, New York: MARCEL DEKKER, INC, 1972.
- [34] R. GONDAR, A. IGLESIAS a R. LÓPEZ, „Copper binding by fulvic and humic acids extracted from two horizons of an ombrotrophic peat bog,“ *Chemosphere*, sv. 63, pp. 82 - 88, 2006.
- [35] K. FURUKAWA a Y. TAHAKASHI, „Effect of complexation with humic substances on diffusion of metal ions in water,“ *Chemosphere*, sv. 73, pp. 1272 - 1278, 2008.
- [36] N. SENESI a E. LOFFREDO, „Metal ion complexation by soil humic substances,“ *Chemical Processes in Soils*, pp. 563 - 617, 2005.
- [37] R. YANG a C. M. G. VAN DEN BERG, „Metal Complexation by Humic Substances in Seawater. Environmental Science & Technology,“ sv. 43, č. 19, pp. 7192 - 7197, 2009.
- [38] M. KLUČÁKOVÁ, M. KALÁB, M. PEKAŘ a L. LAPČÍK, „Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. II. Complexation of Cu(II) Ions with Humic Acid Extracted from Lignite,“ *J. Polym. Mater*, sv. 19, č. 3, pp. 87-294, 2002.
- [39] M. KLUČÁKOVÁ a M. PEKAŘ, „Lignitic Humic Acids: Natural Active Immobilization System for Heavy Metals,“ v *In Proc. 8th International Conference on Environment and Mineral*, Ostrava, 2004.
- [40] L. BARTOVSKÁ a M. ŠIŠKOVÁ, „Co je co v povrchové a koloidní chemii,“ VŠCHT, 2005. [Online]. Available: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/. [Přístup získán 17 4 2014].
- [41] A. TESSIER, „Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals,“ *Anal. Chem*, sv. 51, pp. 844 - 850, 1979.
- [42] P. SEDLÁČEK, „Hydrogely huminových kyselin - experimentální model i aplikační forma,“ VUT v Brně, Fakulta chemická, Ph.D. thesis. Brno, 2009.

- [43] J. NOVÁK, Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz, Praha: VŠCHT, 2008.
- [44] L. BARTOVSKÁ a M. ŠIŠKOVSKÁ, Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. 4. vyd., Praha: VŠCHT, 2002.
- [45] J. POUCHLÝ, „Makromolekulární gely,“ v *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, 2. vyd.*, Praha, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2001, p. 147–163.
- [46] J. POUCHLÝ, Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, Praha: VŠCHT, 2001.
- [47] J. NOVÁK, Fyzikální chemie II, Praha: VŠCHT, 2001, p. 319.
- [48] M. KLUČÁKOVÁ, „Humínový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech,“ *CHEMagazín*, sv. 3, 2004.
- [49] H. MARTYNIUK a J. WIECKOWSKA, „Adsorption of metal ions on humic acid extracted from brown coal,“ *Fuel processing Technology*, sv. 84, pp. 23 - 36, 2003.
- [50] D. GONDAR a a kol., „Cadmium, lead, and copper binding to humic acid and fulvic acid,“ *Geoderma*, sv. 135, pp. 196 - 203, 2006.
- [51] S. KASHANI-NEJAD, K.-W. NG a R. HARRIS, „Properties of MgOHCl,“ *Metallurgical and materials transactions B*, pp. 406 - 407, 2004.
- [52] S. KASHANI-NEJAD, K.-W. NG a R. HARRIS, „Characterization of MgOHCl/MgO mixtures with infrared spectroscopy (IR),“ v *Magnesium Technology 2004: Proceedings of the Symposium held during the TMS Annual Meeting*, Charlotte, NC, USA, 2004.
- [53] L. KRPATOVÁ, Difúze v huminových gelech s inkorporovanými kovovými ionty, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008, p. 43.
- [54] M. KALINA, Využití průtokové coulometrie ve studiu transportu kovových iontů v huminových gelech, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010, p. 69.
- [55] P. SEDLAČEK, Difúze kovových iontů v huminových gelech, Disertační práce. Brno: VUT v Brně, Fakulta chemická, 2008.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8.1 Použité zkratky

| | |
|-------|--|
| DP | Diplomová práce |
| FT-IR | Infračervená spektrofotometrie s Fourierovou transformací |
| FK | Fulvinové kyseliny, Fulvokyseliny |
| HG | Huminový gel |
| HK | Huminové kyseliny |
| HL | Huminové látky |
| IČ | Infračervená oblast spektra elektromagnetického záření |
| P/Ca | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v tripolyfosfátu sodném a srážen chloridem vápenatým |
| P/Fe | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v tripolyfosfátu sodném a síťován chloridem železitým |
| P/K | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v tripolyfosfátu sodném a srážen kyselinou chlorovodíkovou. |
| P/Mg | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v tripolyfosfátu sodném a síťován chloridem hořečnatým. |
| UV | ultrafialová oblast spektra elektromagnetického záření |
| VIS | viditelná oblast spektra elektromagnetického záření |
| Z/Ca | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v hydroxidu sodném a síťován chloridem vápenatým. |
| Z/Fe | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v hydroxidu sodném a síťován chloridem železitým. |
| Z/K | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v hydroxidu sodném a srážen kyselinou chlorovodíkovou. |
| Z/Mg | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v hydroxidu sodném a síťován chloridem hořečnatým. |

8.2 Použité symboly

| Symbol | Význam symbolu | Jednotka |
|-----------|--|--|
| a | adsorbované množství | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| b | poměr adsorpční a desorpční konstanty Langmuirovy izotermy | – |
| c | koncentrace roztoku | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| c | rovnovážná koncentrace roztoku | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| d | desorbované množství. | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| k | konstanta Freundlichovy adsorpční izotermy. | $\text{m}^{3\text{m}}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| k_a | rychlostní konstanta adsorpce Langmuirovy izotermy. | s^{-1} |
| k_d | rychlostní konstanta desorpce Langmuirovy izotermy. | s^{-1} |
| n | konstanta Freundlichovy adsorpční izotermy. | – |
| R | hodnota spolehlivosti | – |
| r_a | rychlost adsorpce | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| r_d | rychlost desorpce | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| θ | podíl obsazeného povrchu | – |
| λ | vlnová délka elektromagnetického vlnění | nm |
| ρ | Hustota | $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |