

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

VLIV FYZIKÁLNÍCH PODMÍNEK NA DIFÚZNÍ PROCESY V
HUMINOVÝCH GELECH
INFLUENCE OF PHYSICAL CONDITIONS ON DIFFUSION PROCESSES IN HUMIC GELS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

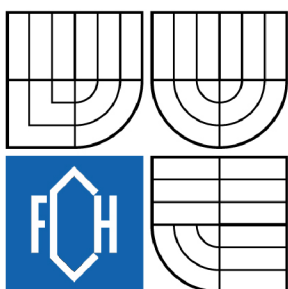
JAN MARVAN

BRNO 2008



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

VLIV FYZIKÁLNÍCH PODMÍNEK NA DIFÚZNÍ PROCESY V HUMINOVÝCH GELECH

INFLUENCE OF PHYSICAL CONDITIONS ON DIFFUSION PROCESSES IN HUMIC GELS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

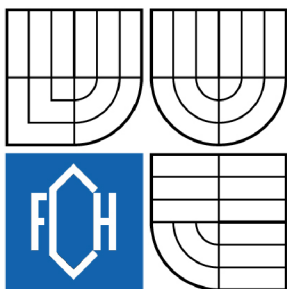
JAN MARVAN

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,
Ph.D.

BRNO 2008



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0136/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	Marvan Jan	
Studijní program	Spotřební chemie (M2806)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí diplomové práce	doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce	Ing. Petr Sedláček	

Název diplomové práce:

Vliv fyzikálních podmínek na difúzní procesy v huminových gelech

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše - interakce huminových kyselin s kovovými ionty, metody studia difúze.
2. Příprava huminového gelu.
3. Experimentální měření difúzních toků a koncentračních profilů za různých podmínek.
4. Zpracování experimentálních dat.
5. Diskuse výsledků a závěr.

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Jan Marvan
student(ka)

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

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na difúzi měďnatých iontů v gelu huminových kyselin (HK) získaných z lignitu. Gely byly vystaveny difúzi měďnatých iontů o různých počátečních koncentracích a různém pH vždy po stejnou dobu 24 hodin. Po ukončení difúze byl stanoven koncentrační profil v gelu a určen celkový difúzní tok. Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že se zvyšující se kyselostí měďnatého roztoku dochází k snížení množství Cu^{2+} iontů imobilizovaných v gelu HK. V porovnání koncentrace/pH má koncentrace roztoku vždy větší vliv na difúzi Cu^{2+} iontů do gelu než změna kyselosti tohoto roztoku.

ABSTRACT

Diploma thesis is based on diffusion processes of copper (II) ions to humic gels obtained from lignite. Solutions with various concentrations and acidity were exposed to diffusion for exact time 24 hours. After the diffusion was ended the copper (II) ionic concentration profiles of tubular gels were create and calculated total diffusion flux. The experiment showed that the higher acidity of copper (II) solution decrease an amount of immobilized Cu^{2+} ions to the humic gels. In comparison concentration/pH: concentration of the solution has higher influence on sorption metal ions than change of the pH.

KLÍČOVÁ SLOVA

humínové kyseliny, gel, difúze, kovové ionty

KEYWORDS

humic acids, gel, diffusion, metal ions

MARVAN, J. Vliv fyzikálních podmínek na difúzní procesy v huminových gelech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 47 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že diplomová práce byla vypracována samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Jan Marvan

Velmi rád bych tímto poděkoval vedoucí mé diplomové práce, doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady a trpělivost, kterou mi při vypracování práce věnovala a Ing. Petrovi Sedláčkovi za pomoc při řešení problémů v experimentální části práce.

OBSAH

ABSTRAKT	3
KEYWORDS.....	3
1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	8
1.1 HUMINOVÉ LÁTKY.....	8
1.1.1 Definice huminových látek.....	8
1.1.2 Dělení huminových látek.....	9
1.1.3 Struktura a vlastnosti huminových látek.....	9
1.1.4 Vznik huminových látek.....	10
1.1.4.1 Ligninová teorie.....	10
1.1.4.2 Polyfenolová teorie.....	10
1.1.4.3 Kondenzace cukrů s aminy	11
1.1.5 Interakce huminových látek	11
1.1.5.1 Komplexy s kovovými ionty	11
1.1.6 Využití huminových kyselin.....	13
1.2 DIFÚZE	15
1.2.1 Definice difúze	15
1.2.2 1. Fickův zákon	16
1.2.3 2. Fickův zákon	16
1.2.4 Řešení Fickových rovnic pro jednoduché případy difúze.....	17
1.2.4.1 Volná difúze	17
1.2.5 Složitější případy difúzních soustav	19
1.2.5.1 Difúze v porézních médiích.....	19
1.2.5.2 Difúze spřažená s chemickou reakcí.....	19
1.2.6 Difúzní koeficient.....	20
1.2.6.1 Difúze kovových iontů v gelech.....	20
1.2.7 Používané metody pro měření difúzního koeficientu.....	22
1.3 HUMINOVÝ GEL.....	23
1.3.1 Charakterizace gelu.....	23
1.3.1.1 Dělení gelů	23
1.3.1.2 Vznik gelů (gelace, gelatinizace).....	23
1.3.1.3 Vlastnosti gelů.....	25
1.3.1.4 Stárnutí gelů	26
1.3.2 Vlastnosti gelů huminových kyselin	26
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
2.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PŘÍSTROJE.....	27
2.2 KALIBRAČNÍ KŘIVKA.....	27
2.3 PŘÍPRAVA NH ₄ EDTA	27
2.4 IZOLACE HUMINOVÝCH KYSELIN.....	27
2.5 PŘÍPRAVA GELU HUMINOVÝCH KYSELIN	27
2.5.1 Charakterizace huminových kyselin.....	28
2.6 DIFÚZNÍ EXPERIMENTY	28
2.6.1 Aparatura pro difúzi	28

2.6.2	<i>Extrakce Cu^{2+} z gelu</i>	29
2.6.3	<i>Sledování vlivu změny počátečního pH 0,1 M roztoku $CuCl_2$ na imobilizaci Cu^{2+} iontů do gelu HK</i>	30
2.6.4	<i>Sledování vlivu počátečního pH a koncentrace roztoku měďnaté soli na difúzi měďnatých iontů do gelu HK</i>	30
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	31
3.1	VLIV ZMĚNY POČÁTEČNÍHO PH 0,1 M ROZTOKU $CuCl_2$ NA IMOBILIZACI Cu^{2+} IONTŮ DO GELU HK	31
3.2	VLIV POČÁTEČNÍHO PH A KONCENTRACE ROZTOKU MĚĎNATÉ SOLI NA DIFÚZI MĚĎNATÝCH IONTŮ DO GELU HK.....	31
4	ZÁVĚR	39
5	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	40
6	SEZNAM ZKRATEK	43
7	SEZNAM SYMBOLŮ	44
8	SEZNAM PŘÍLOH	45
9	PŘÍLOHY	46

ÚVOD

Uhlí, rašelina, vodní sedimenty, půda to jsou zdroje bohaté na huminové kyseliny. Dobré vlastnosti jim dávají možnosti je využít v širokých oblastech průmyslu, ekologie i zemědělství. Aplikaci mohou nalézt při výrobě léčiv a ochrany životního prostředí.

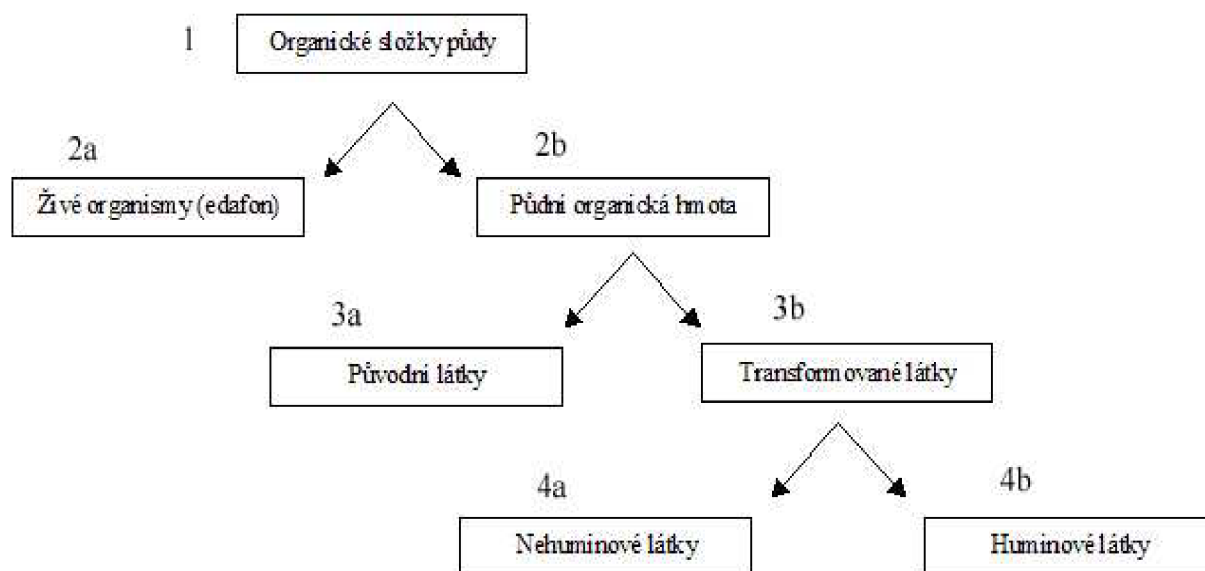
Nejčastější využití HK je ve formě pevných HK nebo ve formě gelu. Využití gelové formy HK pro studium difúzních procesů je mnohem výhodnější, protože jej lze poměrně snadno připravit v definovaném tvaru a velikosti. Většina HK se nachází v půdách obsahující vysokou vlhkost, takže se často vyskytují ve formě nabobtnalých gelů. HK vykazují vysokou afinitu vůči kovovým iontům. Tyto ionty se mohou vázat do HK na kyselé funkční skupiny (karboxylové, fenolické, enolické) a nebo přímo na aromatická jádra. Jelikož se většina vazeb uskutečňuje na karboxylových a fenolických skupinách, je pH velmi důležitý faktor pro průběh vzájemných interakcí mezi HK a kovovými ionty. V tomto případě byly k difúzi vybrány měďnaté ionty, které vykazují velmi vysokou afinitu a citlivost vůči huminovým látkám. Další výhodou je snadná spektrofotometrická stanovitelnost měďnatých iontů v roztoku. Práce je zaměřena na studium difúze měďnatých iontů do HK v závislosti na měnící se počáteční koncentraci a pH.

1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1.1 Huminové látky

1.1.1 Definice huminových látek

Huminové látky (dále HL) jsou přírodní látky (směs organické hmoty) obsažené v půdě a kaustobiolitech (rašelině, hnědém uhlí a lignitu). Jsou jednou ze základních složek uhelné hmoty. U mladších druhů představují dokonce hlavní část celkové hmoty. Huminy jsou směsí různých složek, lišících se svými fyzikálními vlastnostmi. Dosud se nepodařilo izolovat žádnou složku jako chemické individuum. Je pro ně charakteristická jejich neidentifikovatelnost. Často se do jejich struktury kovalentně vážou cukry a jiné nehumínové látky [1].



Obr. 1 Rozdělení organických složek půdy.

Složky půdy můžeme rozdělit do několika skupin. *Organické složky* půdy obsahují jak živé organismy, tak rozkládající se organismy. *Půdní organická hmota* se skládá z neživých komponent: produkty mikrobiální a chemické transformace. Tato hmota může existovat v různých morfologických stupních určující jednotlivé typy humusu. *Původní látky* jsou ty, které jsou čerstvé a netransformované. Látky podléhající transformaci se nazývají humus, který můžeme rozdělit na dvě skupiny: *Huminové* a *nehuminové* látky. První z nich jsou látky s relativně vysokou molekulovou hmotností, s měnící se barvou podle frakcí na fulvinové kyseliny (FK), huminové kyseliny (HK) a huminy (HU). Nehuminové látky jsou aminokyseliny, lipidy, uhlíkaté sloučeniny.

Procentuální zastoupení HL se liší podle výskytu od jednotlivých procent až k několika desítkám procent. Nejhojnějším zdrojem huminových látek je rašelina (cca 80% hm. a více). HL jsou zřejmě nejrozšířenější organické látky na zemském povrchu. V povrchových vodách se jejich koncentrace udává v ppm. V podzemních vodách se jeho koncentrace pohybuje v 0,1–50

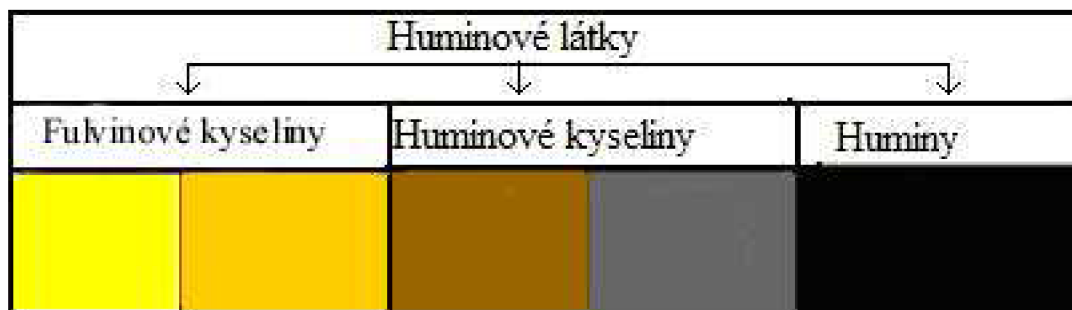
ppm, v mořské vodě je tato koncentrace měnící se s rostoucí hloubkou. Hodnoty se pohybují od 0,1 do 10 ppm.

Během několika posledních let se HL staly předmětem výzkumu pro jejich rozsáhlé použití např. farmaceutickým, kosmetickým a ekologickým průmyslem [1].

1.1.2 Dělení huminových látek

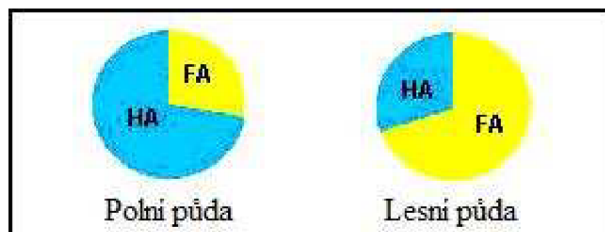
HL můžeme rozdělit do tří základních skupin podle jejich acidobazické rozpustnosti:

- huminy (HU) neextrahovatelné,
- huminové kyseliny (HK) jsou rozpustné v zásaditém prostředí a po okyselení se opět vysráží,
- fulvinové kyseliny (FK) jsou rozpustné v zásaditém i kyselém prostředí.



Obr. 2 Barevnost huminových látek

S rostoucí intenzitou barvy roste i stupeň polymerizace i molekulová hmotnost, která se pohybuje v rozmezí 2000–300000 g/mol. Roste obsah uhlíku od 45% po 62%, klesá obsah kyslíku 48% - 30%, klesá schopnost rozpouštět se. Humus vyskytující se v lesích obsahuje jiný poměr FK/HK než v půdě travnatých ploch. Pro lesní půdy je charakteristický vyšší obsah FK, naopak pro travnaté plochy je charakteristický vyšší obsah HK. S rostoucí hloubkou odběru vzorku půdy se procentuální poměr FK/HK mění k nižším hodnotám [2].



Obr. 3 Poměr zastoupení FK a HK v jednotlivých typech půdy [1]

1.1.3 Struktura a vlastnosti huminových látek

HL vypadají jako amorfni sloučeniny, kyselé, při karbonizaci produkují CO₂. Mají velký obsah vody, v roztoku se chovají jako lyofobní koloidy s velkou sorpční schopností. Obsahují mnoho funkčních skupin (karboxylové, alkoholové, fenolové, éterové, chinony, hydrochinony, laktony). Vyšší hodnoty obsahu uhlíku vykazují HK, u FK roste hodnota obsahu kyslíku na úkor uhlíku. Vyznačují se vysokým obsahem vody, kterou nelze mechanicky odstranit [3].

Jádro HL je pravděpodobně tvořeno několika tisíci pětičlennými případně šestičlennými kruhy. Na jádře jsou umístěny reaktivní skupiny, které určují povahu huminových látek. Pro HL neexistuje jeden strukturní vzorec, jednotlivé HL se liší stářím, původem, úrovní humifikace [4]...

1.1.4 Vznik huminových látek

Oblast vzniku HL [1] je zatím málo prozkoumána. Teorie, které vysvětlují jejich vznik vycházejí hlavně z rozkladu organických látek. Dnes jsou publikovány čtyři hlavní cesty vzniku HL. Procesy vzniku jsou ovlivňovány hlavně prostředím, neprobíhají výlučně, ale zároveň podle lokality a druhu půdy.

1.1.4.1 Ligninová teorie

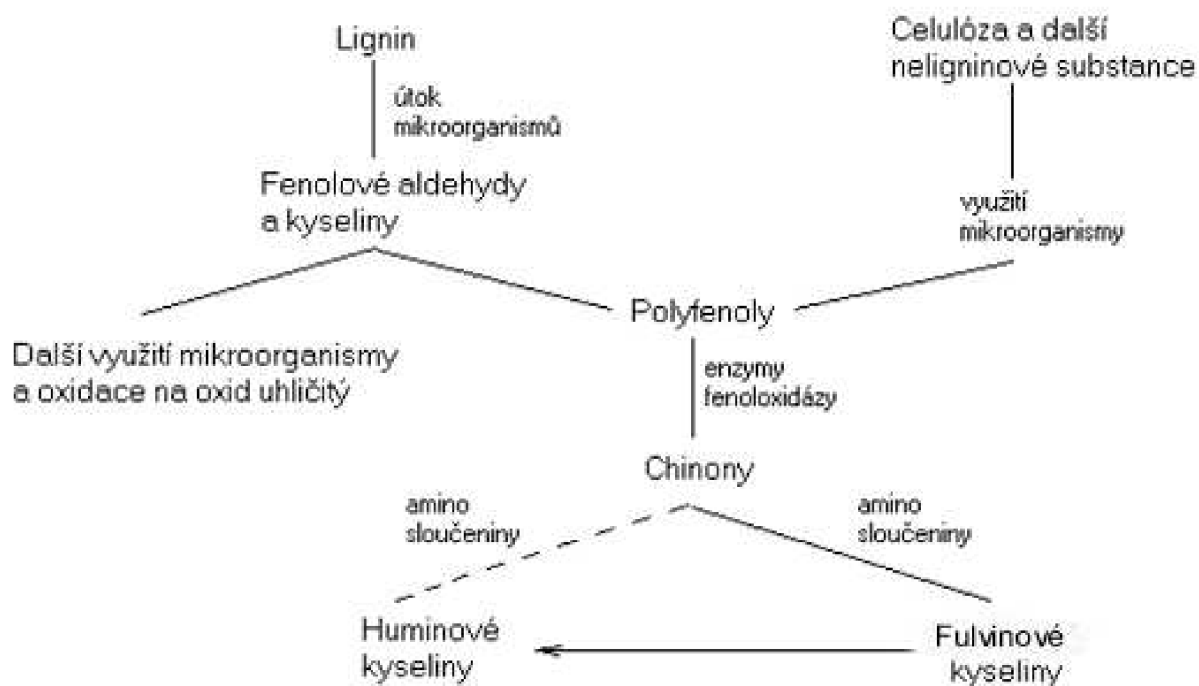
Předpokládá se, že HL jsou deriváty ligninu. Je rozkládán a odbouráván mikroorganismy v půdě. Modifikace ligninu sestává ze ztráty methoxylových ($-OCH_3$) skupin s vytvořením *o*-hydroxyfenolů. Při odbourávání dochází k přeměně bočních alifatických řetězců na karboxylové skupiny $COOH$ [5].

1.1.4.2 Polyfenolová teorie

U této teorie je možný vznik dvěma cestami:

Lignin je degradován na fenolické aldehydy, které jsou enzymaticky konvertovány na chinony. Tyto látky pak již v přítomnosti aminokyselin polymerizují na HL.

Polyfenoly mohou být získány nejenom degradací, ale i syntézou z nelignitových zdrojů, např. z celulózy. Potom jsou opět enzymaticky oxidovány na chinony a přeměněny na HL.



Obr. 4 Polyfenolová teorie [6]

1.1.4.3 Kondenzace cukrů s aminy

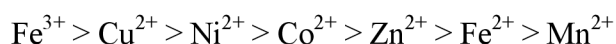
Podle této teorie cukry podstupují neenzymatickou polymerizaci za vzniku dusíkových polymerů. Tato reakce je v běžné půdě za normálních podmínek dosti inhibována. Výhodou je vznik z látek, které vznikají jako boční produkty při rozkladu organismů v půdě [4].

1.1.5 Interakce huminových látek

HL tvoří komplexy s celou řadou sloučenin. Dokáží především dobře vázat kovové ionty, pesticidy, aromatické uhlovodíky, organické sloučeniny. Tuto vlastnost lze využít široce v ekologii, zemědělství a průmyslu jako sorbenty, remediační látky, odnímače vlhkosti, povrchově aktivní látky, suroviny pro povrchovou úpravu materiálů za účelem zvýšení jejich elektrické vodivosti či fungicidní aktivity, k výrobě sorbentů plynů a iontoměničů, přísad a prekurzorů do kosmetických krémů, v biotechnologiích, v medicíně, farmakologické a toxikologické vlastnosti HL jsou využívány ve veterinární medicíně. Tento nový projekt [7] ukazuje vysoký zájem v řešení ekologických problémů. Jedná se zde o interakci huminových látek a UV-VIS záření s dioxinově aktivními environmentálními polutanty.

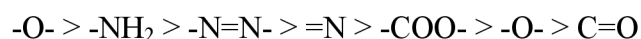
1.1.5.1 Komplexy s kovovými ionty

Komplexy tvořené s kovovými ionty jsou jedny z nejdůležitějších interakcí, které jsou v dnešní době hojně studovány. Tyto reakce jsou využitelné v oblasti ekologie [8]. Ionty typu Na^+ , K^+ jsou vázány jednoduchou iontovou výměnou a proto vznikají soli karboxylových kyselin. U kationů, které jsou schopny tvořit vícečetné vazby tvoří u organických sloučenin koordinační vazby. Obecně platí tato klesající posloupnost schopnosti kovu vázat se do struktury HL:



Dále se také zjistilo, že stabilita komplexů klesá ve stejné řadě.

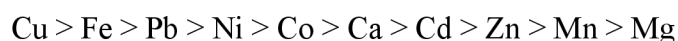
Afinita organických skupin ke kovovým iontům klesá v tomto pořadí:



Každá HL obsahuje vysoký podíl kyslíku, proto jsou koordinační vazby hlavně realizovány přes enolát nebo karboxyl. Studium vazby HL – kovový iont se věnují v [9], [10] a [11].

Martyniuk a kol. [12] stanovili, že olovo má největší afinitu k huminovým kyselinám (dále HK) extrahované z hnědého uhlí. Dále zjistili, že kovy o vysoké atomové hmotnosti (Cu, Hg, Cd, Ba...) jsou velmi dobře adsorbovány do HK a s klesající atomovou hmotností se schopnost adsorbce snižuje. Kovy vysoké valence (V^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) se adsorbují nejméně. Ve svých výzkumech sestavili řadu schopnosti adsorbce kovu do struktury HK: $\text{Pb} > \text{Ag} \sim \text{Hg} > \text{Cd} \sim \text{Ba} \sim \text{Cu} > \text{Ni} \sim \text{Co} \sim \text{Mn} \sim \text{Zn} \sim \text{Ca} > \text{Mg} \sim \text{V} \sim \text{Al} \sim \text{Cr}$. Při dalších testech zjistili rozdíl mezi sorpcí na pevných HK a gelu. Gel obecně je schopen sorbovat širší spektrum kovových iontů.

HK s hydroxyl-, fenoxyl-, karboxyl- reaktivními skupinami může vytvářet koordinační sloučeniny s kovy. Konstantu stability pro různé sloučeniny HK-kov studovali v publikaci [13]. Stabilita komplexů tvořených HK-kovový iont klesá v pořadí:



Na základě stanovení konstanty stability, molárního poměru (HK/kov), povrchu huminových molekul, molekulového poloměru se snaží předvídat chování těchto komplexů v životním prostředí.

Při sorpci iontů z roztoků hraje velkou roli, zda roztok obsahuje pouze jeden iont nebo iontů více. Zjistilo se, že nasorbované množství z multikomponentních roztoků je stejné, případně vyšší, než při sorpci z monokomponentního roztoku.

Jak je známo, určitý vliv na sorpci měďnatých iontů do HK má i teplota. Zde [14] autoři zjišťovali její působení na schopnost vázat kovy do HK. Jako těžký kov jim posloužil Ni^{2+} , který vykazuje velmi podobnou afinitu vůči HK jako námi studovaná měď. Experiment probíhal při teplotách 4 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C a 80 °C. Hodnoty pH, při kterých probíhal experiment, byly 4,5 a 6,5. Závěrem by se dalo říci, že s rostoucí teplotou klesá schopnost vázat kovové ionty.

Vliv pH a iontové síly má nezanedbatelný vliv na sorpci iontů do HK. Klučáková v [15] uvádí výsledky experimentu, kde absorbované množství měďnatých iontů na pevné lignitické huminové kyseliny klesá se vzrůstající kyselostí roztoku. Při $\text{pH} < 1$ už není spektrofotometricky zjištěné žádné množství absorbované na huminové kyseliny. S kyselostí sice vzrůstá hodnota rychlostní konstanty adsorbce a desorpce iontů, ale určující pro reakci je celková rovnovážná konstanta a její hodnota klesá. Autoři dále v této práci předpokládají, že v kyselém prostředí vzrůstá podíl nedisociované HK, a proto je preferována tvorba komplexů za současného uvolnění H^+ . Z potenciometrických měření však vyplývá, že rozdíl pH počátečního roztoku a roztoku v rovnováze, který odpovídá počtu H^+ iontů uvolněných při sorpci Cu^{2+} na nedisociovanou HK, s rostoucí počáteční aciditou roztoku klesá. Také toto zjištění potvrzuje omezení sorpčních procesů v kyselém prostředí. Růst sorpčních schopností HK se vzrůstem pH roztoku potvrdily také výsledky experimentů v [16].

Autoři Yuan a kol. v publikaci [17] srovnávali sorpční schopnosti komplexů HK s různým obsahem uhlíku se sorpčními schopnostmi samostatného alofánu. Došli k závěru, že rostoucí pH pozitivně ovlivňuje sorpci Cu^{2+} a Cd^{2+} iontů do huminových komplexů. Zároveň sorpce do komplexu HK s alofánem byla několikanásobně vyšší než do samostatného alofánu.

V publikaci [18] se autoři zabývají sorpci měďnatých a nikelnatých iontů do pevné HK. Při studiu aplikovali model NICA (nonideal competitive adsorption) - Donnan, který je založen na zjištění vazebných interakcí kovu do HK v závislosti na měnícím se pH při konstantní iontové síle. Při interkorporaci Ni^{2+} do struktury HK vazby vykazovaly větší kompaktnost než při sorpci Cu^{2+} .

Komplexační schopnosti přírodních a syntetických polymerů v přítomnosti měďnatých iontů při neutrálním pH. Tímto tématem se zabývali v publikaci [19]. Relativní afinita Cu^{2+} iontů při $\text{pH} = 6,5$ k různým polymerům klesá v následujícím pořadí:

Chelamin > Chelex-100 \sim HK > Bio-Rex-70 \sim celulóza > amylopektin \sim chitin \gg škrob

Dále zjišťovali komplexační kapacitu jednotlivých polymerů, ta klesá v tomto pořadí:

Bio-Rex-70 > Chelex-100 > Chelamin > chitin \gg škrob > celulóza > amylopektin

Chih-Hsiang Liao a kol. [20] se pokusili v jejich experimentu zjistit, jaký vliv mají absorbované Cu^{2+} ionty na HK při $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oxidaci. HK mají vysokou afinitu k iontům přechodných prvků. Všechny experimenty byly prováděny v cirkulačním fotoreaktoru. Při experimentu se koncentrace Cu^{2+} měnila zároveň se změnou pH (4-9) a stanovovala se rychlost degradace HK při světelné vlnové délce 254 nm a H_2O_2 . Přítomnost Cu^{2+} iontů zpomalovala rychlost destrukce HK, které absorbovaly UV světlo při 254 nm. Vyšší koncentrace Cu^{2+} iontů zapříčiňovala pomalejší rozklad H_2O_2 . Při pH=6 docházelo k nejnižšímu uvolňování organického uhlíku, nižší pH(4) i vyšší pH(9) podporovalo rychlejší uvolňování organického uhlíku. Autoři došli k závěru, že HK s interkorporovanými Cu^{2+} jsou více odolné než nekomplexované HK.

Sorpce kovových iontů na pevné HK silně závisí na pH, zjistili autoři v [21]. S klesající hodnotou pH klesalo i množství sorbovaných kationů na HK. HK byly získány z černého uhlí a černozemě. Ze zkoumaných kovových kationů (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn), Pb^{2+} se váže nejpevněji na pevnou HK. Ve srovnání vazebných schopností HK získaných z uhlí a černozemě zjistili, že vazebné kapacity v HK vyrobených z černozemě značně převyšovaly HK vyrobené z uhlí.

Vliv pH na schopnost vázání kovů do HK byl studován v práci [22]. Pro difúzi byl použit roztok o koncentraci mědi 0,1 M. V HK se Cu^{2+} ionty mohou navázat na karboxylové, fenolové a enolátové skupiny, aktivitu těchto funkčních skupin ovlivňuje hodnota pH. Experiment potvrdil, že kyselost roztoku způsobuje jak celkový pokles v navázaném množství mědi na HK, tak pokles navázané mědi na OH^- funkční skupiny. Výsledky potenciometrie také potvrdily, že velmi nízké hodnoty pH způsobují neschopnost mědi vázat se na karboxylové skupiny. HK obsahuje také aromatické skupiny, jejich funkčnost hodnota pH neovlivňuje [22].

Klavins se v [23] zabývá sorpčními vlastnostmi imobilizovaných HL. HL byly imobilizovány polykondenzací. Jako polymerní nosič byly využity různé polymery křemíku. V postupu se sorbovaly kromě iontů kovů (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}) i roztoky organických sloučenin. Kromě jiného ovlivňují sorpční vlastnosti takto imobilizovaných HL vlastnosti nosiče, především jeho pórovitost, specifický povrch, hydrofilita, hydrofobita, velikost částic apod.

V práci [24] výsledky ukazují, že se zvyšující iontovou silou roztoku dochází k nižší sorpci Cu^{2+} iontů. Dále se prokázalo, že vzrůstající teplota má pozitivní vliv na sorpční schopnosti HK.

1.1.6 Využití huminových kyselin

Využití HK je velmi široké. Hlavní oblasti průmyslu představují – farmacie, kosmetika, ekologie.

Velký rozvoj v této oblasti čeká určitě farmaceutický průmysl. U HK byla zjištěna účinnost při léčbě rakoviny dělohy a aktivita podobná heparinu. V této publikaci [9] se autoři zabývají sorpčními schopnostmi organických látek (estrogeny, fenoly) do struktury HK.

V kosmetickém průmyslu jde především o výrobu krémů a pleťových přípravků.

V dnešní době má zřejmě největší uplatnění v zemědělství a ekologii. Jedná se o schopnost vázat těžké kovy a další toxické látky, pesticidy, detergenty... V publikaci [25] se zabývají sorpcí těžkého kovu do různých geologických materiálů v závislosti na různosti pH.

Autoři se v této publikaci [26] zabývají čištěním, desorpcí těžkých kovů a polutantů z půdy.

V zemědělství mají HK velký vliv na strukturu půdy, proto se používají i jako přísada do hnojiv. Bioremediací půd kontaminovaných toxickou chlorovanou organikou se zabývají autoři v [27]. Připravili organominerální komplex, kde organickou část tvořila HK. Došli k výsledkům, že HK mají velmi dobré schopnosti vázat aromáty a značně snižují jejich toxicitu.

1.2 Difúze

1.2.1 Definice difúze

Přestup látky, který se uskutečňuje jako relativní mikroskopický transport částic některé složky směsi určitým směrem v navenek nehybné fázi je důsledkem přirozeného pohybového stavu částic a nazývá se *molekulová difúze*. Veškeré látky mají tendenci přecházet z prostředí se svou vyšší koncentrací do prostředí s nižší koncentrací. Přirozenou vlastností látek je, že se její částice mohou pohybovat. Molekuly se v nehybném roztoku pohybují na základě Brownova pohybu [28], tak se rozptylují do celého prostoru, kterého mohou dosáhnout a postupně ve všech jeho částech vyrovnají svou koncentraci. Hnací silou přestupu látky v nehybné fázi je rozdíl koncentrace transportované složky ve dvou místech, mezi kterými se transport uskutečňuje.

Obecně platí, že při konstantní teplotě a tlaku maximální práce (jiná než objemová), kterou může vykonat jeden mol látky při transportu z místa s chemickým potenciálem μ do místa s potenciálem $\mu + d\mu$ je $dw = d\mu$. V systému, kde je chemický potenciál funkcí prostorové souřadnice x , dostáváme

$$dw = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} dx \quad 1.1.$$

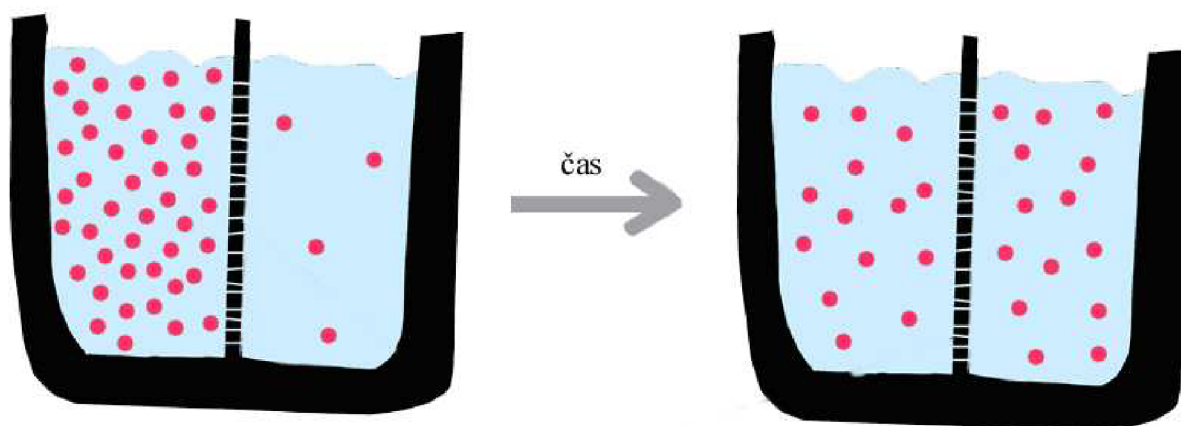
a po porovnání s obecným teoretickým vyjádřením práce

$$dw = -Fdx \quad 1.2.$$

kde F je síla působící v opačném směru.

Tato síla vyjadřuje spontánní tendenci částic k rozptýlení. Její podstata podle druhého termodynamického zákona je, že chemický systém vždy zvyšuje svou entropii neboli míru neuspořádanosti, čímž dospěje ke stavu s nejnižší vnitřní energií [29].

Samodifúze je ideální pro studium transportních jevů, protože běží ve směsích látek, kde už byla ustálena rovnováha. Rychlost samodifúze je ovlivněna několika faktory jako je teplota, viskozita, velikost molekul, tlak... V nerovnovážných systémech je rychlost transportu látky do oblasti nižší koncentrace dána především velikostí koncentračního gradientu. Obecně se dá říct, že je tento děj méně závislý na teplotě ve srovnání s jinými procesy na molekulární úrovni.



Obr. 5 Prostá difúze v systému dvou látek

1.2.2 1. Fickův zákon

Pomocí Fickových zákonů lze popsat difúzní procesy. Při tomto procesu vždy dochází k difúzi všech pohyblivých látek najednou a nikdy se tento děj netýká pouze jedné látky. Při difúzi dvou látek dostáváme matematicky dvě rovnice, kde každá popisuje difúzi pro jednu látku. Difúzní toky obou látek jsou ale zpraženy a platí-li, že koncentrační gradient u jedné složky způsobuje difúzní tok, tak musí v soustavě existovat i stejně velký koncentrační gradient druhé složky způsobující stejně velký difúzní tok v opačném směru [28].

Hustota difúzního toku je vektorová veličina, která je podle 1. Fickova zákona přímoúměrná gradientu koncentrace difundující látky; koeficientem úměrnosti je tzv. *difúzní koeficient* D

$$\vec{J} = -D \cdot \text{grad } c \quad 1.3.$$

Pro jednorozměrnou difúzi ve směru souřadnice x lze psát:

$$\vec{J} = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad 1.4.$$

1.2.3 2. Fickův zákon

Druhý Fickův zákon vyjadřuje časovou změnu koncentrace difundující látky při nestacionární difúzi

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad } c) = D \cdot \text{div grad } c \quad 1.5.$$

pokud $D \neq D(c)$.

Pro jednorozměrnou nestacionární difúzi ve směru souřadnice x dojde ke zjednodušení vztahu 1.5

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 1.6.$$

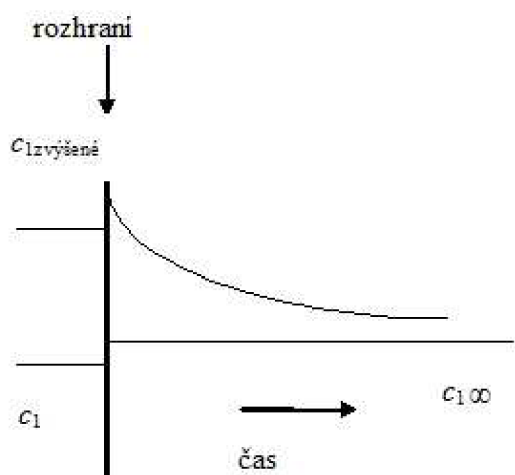
1.2.4 Řešení Fickových rovnic pro jednoduché případy difúze

Řešení Fickových rovnic pro celou řadu modelů a okrajových podmínek lze najít v publikaci Crancka v [29].

Jednoduchým příkladem může být model difúze skrz tenký film a difúze do média v jednom směru nekonečně dlouhého (často se používá označení *volná difúze*). První model odpovídá ustálené (časově neměnné) difúzi, druhý difúzi neustálené.

1.2.4.1 Volná difúze

U volné difúze předpokládáme médium, které začíná rozhraním a je dlouhé. Takovým médiem může být plyn, kapalina i pevná látka.



Obr. 6 Volná difúze

Na počátku obsahuje médium konstantní koncentraci látky. Náhlým zvýšením její koncentrace na rozhraní však dojde ke vzniku koncentračního gradientu a látka začíná difundovat hlouběji do média. Změna koncentrace na rozhraní tedy způsobí vznik časově proměnného koncentračního profilu látky v médiu. Cílem řešení problému je zjistit, jak se mění koncentrační profil difundující látky se změnou její koncentrace na rozhraní a s časem [30].

Řešení se získá z upraveného druhého Fickova zákona

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad 1.7.$$

pro okrajové podmínky

$$\begin{array}{lll}
 t = 0 & x \in (0, \infty) & c_1 = c_{1\infty} \\
 t > 0 & x = 0 & c_1 = c_{10} \\
 & x = \infty & c_1 = c_{1\infty}
 \end{array}$$

metodou „kombinace proměnných“ zavede se substituce $\zeta = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$, detail řešení v [29] a [30] ve tvaru

$$\frac{c_1 - c_{10}}{c_{1\infty} - c_{10}} = \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad 1.8.$$

Z výsledků je patrné, že tok je funkcí polohy i času. Stejně jako v případě tenkého filmu, zdvojnásobením koncentračního rozdílu dojde ke zdvojnásobení toku, zdvojnásobením difúzního koeficientu však tok rozhraním vzroste pouze na svůj $\sqrt{2}$ násobek, zatímco v případě tenkého filmu by vzrostl 2krát. Dále integrací rovnice

$$j_1 = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} e^{-(x^2/4Dt)} (c_{10} - c_{1\infty}) \quad 1.9.$$

pro $x = 0$ mezi časy 0 a t_0 dostaneme

$$n_1 = \sqrt{\frac{4Dt_0}{\pi}} (c_{10} - c_{1\infty}) \quad 1.10.$$

z čehož vyplývá, že celkové množství látky přenesené přes rozhraní je funkcí odmocniny z času a pro jeho zdvojnásobení tedy musí být doba difúze 4násobná. Čas, který dané místo v médiu potřebuje k dosažení určité koncentrace je úměrné druhé mocnině jeho vzdálenosti od rozhraní a obrácené hodnotě jeho difúzního koeficientu.

V [29] je možné najít odvození rovnic i pro případy měnící se koncentrace na rozhraní.

Již zmíněné dva modely tvoří extrémní pohledy na difúzní experiment. Extrémně krátký a dlouhý čas. Pro odhad dané situace a zjištění, který model je výhodnější v daném čase slouží jednoduché kritérium

$$\frac{(\text{vzdálenost})^2}{\left(\frac{\text{difúzní}}{\text{koeficient}}\right)(\text{čas})} \quad 1.11.$$

je-li toto kritérium mnohem větší než 1, můžeme předpokládat volnou difúzi, je-li kritérium $\ll 1$, jedná se o difúzi ustálenou. V případě, že je kritérium přibližně rovno 1, ideální je následná hlubší analýza dané situace.

1.2.5 Složitější případy difúzních soustav

1.2.5.1 Difúze v porézních médiích

Difunduje-li látka porézním systémem (viz [30]), jehož pevná fáze je neprostupná a póry jsou naplněny tekutým prostředím, difúze probíhá pouze v pórech a to po klikaté trajektorii. Celková dráha, kterou molekuly vykonají, je tedy v porézním médiu vyšší než v homogenním prostupném materiálu. Protože je pevná fáze nepřístupná difúzi, klesá dále celková plocha, skrz níž difúze probíhá. Tyto efekty jsou nejčastěji spojeny v definici nového efektivního difúzního koeficientu D_{eff}

$$D_{eff} = \phi \frac{D}{\tau} \quad 1.12.$$

kde D je difúzní koeficient v homogenním prostředí, ϕ je volný objem prostředí a τ určuje *křivolakost prostředí*. Ta vyjadřuje vliv prodloužení dráhy molekuly, hodnota se většinou pohybuje mezi 2 a 6, průměrně okolo 3. To je možné vysvětlit tak, že látka difunduje ve třech směrech, namísto v jednom směru jako v homogenním prostředí, musí většinou překonat přibližně třikrát delší dráhu

Vztah 1.12 je velmi cenný především pro studium difúze v gelu, difúzní experiment nám může poskytnout informace o struktuře a uspořádání gelu, což pomůže v předpovídání rychlosti difúze v homogenním médiu. Obecně vzato, gelová fáze je vhodná pro studium transportních procesů, protože díky síťovité struktuře není difúze nízkomolekulárních iontů v gelech téměř ovlivňována prouděním ani tepelnými konvencemi. Podobně i elektrická vodivost gelů, jejichž disperzní prostředí obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, zůstává téměř stejně vysoká jako v odpovídajícím solu.

1.2.5.2 Difúze spřažená s chemickou reakcí

Volná difúze spřažená s chemickou reakcí

V případě volné difúze přítomnost reakce výrazně ovlivňuje rychlost difúze snížením hodnoty zdánlivého difúzního koeficientu a zvýšením toku látky přes rozhraní.

Pro reakce 1. řádu je rychlost reakce přeměny reaktantu 1 na produkt 2 definovaná vztahem

$$\dot{r} = \frac{\partial c_2}{\partial t} = \kappa c_1 \quad 1.13.$$

κ je rychlostní konstanta reakce 1. řádu. Rovnici 1.7 je poté možné transformovat do tvaru

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - \kappa c_1 \quad 1.14.$$

Předpokládáme-li, že reakce, v jejímž důsledku dochází k imobilizaci difundující látky, probíhá velmi rychle v porovnání s rychlostí difúze, můžeme stejně jako v předchozím případě uvažovat vznik lokální rovnováhy mezi volnými a imobilizovanými frakcemi difundující látky

$$c_2 = K c_1 \quad 1.15.$$

a rovnice 1.14 přechází do tvaru

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - K \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad 1.16.$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D}{K+1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad 1.17.$$

což je obdoba rovnice, vyjadřující druhý Fickův zákon. Substitucí

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{K+1} \quad 1.18.$$

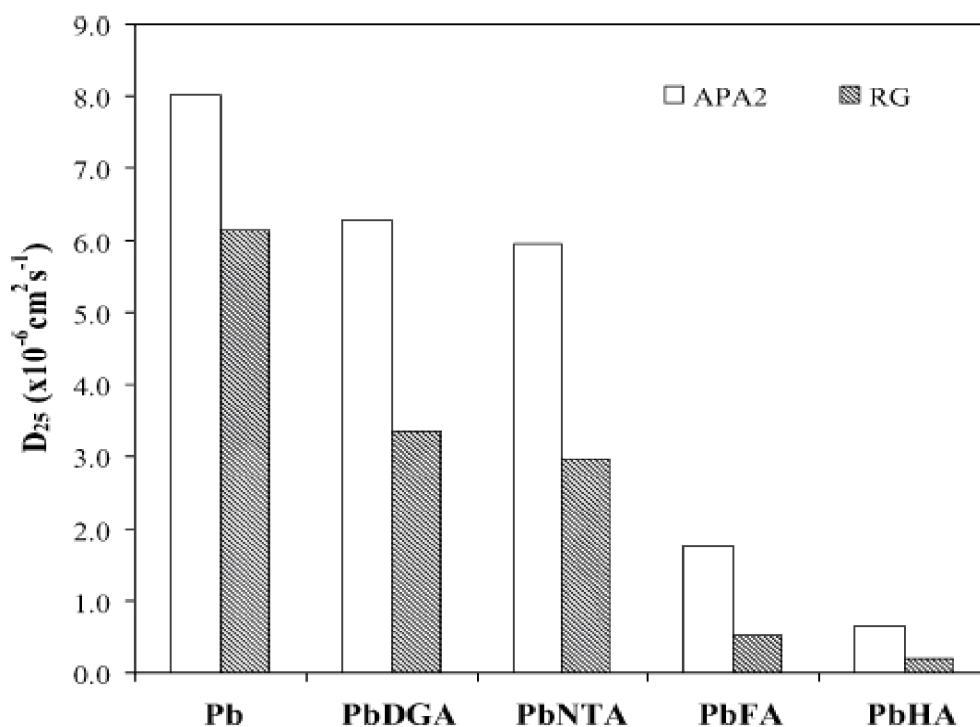
dostaneme vztah pro tzv. *efektivní difúzní koeficient*, což je difúzní koeficient, v němž je zahrnut vliv chemické reakce. Vztahy 1.8 až 1.10 zůstávají stejné, pouze namísto D se použije D_{eff} . Z tohoto lze vidět, že chemická reakce nemění matematický aparát k výpočtu volné difúze při splnění podmínky okamžité rovnováhy, v podstatě ovlivňuje pouze velikost difúzního koeficientu.

1.2.6 Difúzní koeficient

Běžné hodnoty se pohybují od $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pro difúzi v plynech, přes řádově $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ v kapalinách až do velmi malých hodnot pro difúzi v pevných látkách, kde hodnota difúzního koeficientu se pohybuje v řádu $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. V roztocích polymerů se difúzní koeficient pohybuje okolo $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, což znamená, že se rychlost pohybuje mezi rychlostí v kapalinách a pevných látkách a je silně závislý na viskozitě roztoku [30].

1.2.6.1 Difúze kovových iontů v gelech

Thloušťka gelu neovlivňuje hodnotu difúzního koeficientu ani relativní retenční kapacitu gelu. Rostoucí thloušťka pouze zvyšuje čas, který uběhne předtím, než ionty prodifundují skrz vzorek. Velkým vlivem na veličiny, popisující difúzi, se však vyznačuje složení gelu. Změna podílu komponenty gelu, která zodpovídá za retenci iontů (podstupuje reakci s iontem) výrazně ovlivní difúzní koeficient iontu v gelu. Obecně platí, že se zvyšujícím se pevným podílem gelu roste jeho relativní retenční kapacita a klesá difúzní koeficient iontu.



Obr. 7 Závislost difuzního toku na velikosti ligandu (ligandy: DGA – diglykolová kyselina, NTA – nitrilotrioctová kyselina, FA – fulvinová kyselina, HA – huminová kyselina)

Zhang a kol. v [31] se ve své studii věnují difúzním koeficientům kovových iontů a jejich komplexů v hydrogelech na bázi polyakrylamidu. Zde aplikovali metodu difúzních gradientů v tenkých filmech (DGT), sledovali vliv tloušťky gelu, iontové síly roztoku a velikosti ligandu na difúzní koeficienty iontů. Došli k závěru, že difúzní koeficienty nejsou závislé na iontové síle v rozsahu $1\text{-}100 \text{ mmol.l}^{-1}$. Pro velmi nízké hodnoty iontové síly roztoku (1 mmol.l^{-1} a menší) se projevil vliv na hodnoty difúzních koeficientů. Zjistili, že difúzní koeficient olovnatých komplexů klesá s rostoucí velikostí ligandu.

Dále došli k výsledkům týkajících se vlivu pH na tvorbu komplexů. Důležité bylo udržet pH v rozsahu 5-6, při vyšší hodnotě docházelo k problémům adsorpce Pb, naopak s klesajícím pH roztoku se zvyšovala koncentrace olova netvořícího komplexy. Na obrázku je také vidět, že na difúzní koeficient má vliv struktura použitého gelu (gel APA2 obsahuje méně síťovacího polyakrylamidu než RG gel), proto jsou viditelné rozdíly v difúzních koeficientech. Ovšem pravidlo se zvětšující velikostí ligandu klesá hodnota difúzního koeficientu stále platí.

Autoři práce [32] použili matematický aparát odvozený Crankem [29], pro popis difúze kovových iontů v gelech huminových kyselin. Uvažovali cylindrický systém gelu, obklopený roztokem kovového iontu. K difúzi iontů dochází přes dvě krajní kruhová fázová rozhraní. Autoři předpokládali difúzi kombinovanou s chemickou reakcí.

V případě systému s časově proměnnou koncentrací iontů v roztoku použili pro celkové nadifundované množství přes jedno fázové rozhraní rovnici

$$m = \frac{\varepsilon c_0}{1 + \varepsilon \sqrt{D_g / D}} \sqrt{\frac{D_g \tau}{\pi}} \quad 1.19.$$

kde D_g je efektivní difúzní koeficient iontu v gelu HK, D je difúzní koeficient iontu ve vodném roztoku, c_0 je počáteční koncentrace iontu v roztoku a ε je poměr koncentrace iontu v gelu a v roztoku na fázovém rozhraní po ustavení rovnováhy (na konci difúze). Rovnice pro určení koncentračního profilu iontu v gelu má podobu

$$c_g = \frac{\varepsilon c_0}{(1 + \varepsilon \sqrt{D_g / D})} \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4 D_g \tau}} \quad 1.20.$$

1.2.7 Používané metody pro měření difúzního koeficientu

Nejčastější je použití spektroskopických metod, nejenom optických ale i elektronové spektroskopie. Využívá se i metody založené na rozptylu světla, potenciometrickém měření a existuje i ozáření vzorku laserem nebo iontovým paprskem s následným měřením složitými nukleárními metodami (RBS, NMR, ERDA ad.).

Klučáková a kol. aplikují při studiu difúze kovových iontů v gelech HK metodu oboustranné difúze do válcového vzorku. Ke zjištění nadifundovaných iontů použili plátkování gelu a následné změření na UV-VIS spektrofotometru (UV-VIS spektrofotometr slouží jako detektor k určení změny intenzity světla při průchodu vzorkem pro danou vlnovou délku) jednotlivých výluhů z plátek gelu. Tímto zjistili celkový difúzní tok skrz gel.

Přehled metod určování difúzního koeficientu lze nalézt v publikacích [33], [34].

1.3 Huminový gel

1.3.1 Charakterizace gelu

Gel je koloidní systém, ve kterém porézní síť vzájemně spojených částic zachytí určitý objem tekutiny. Z obecného pohledu gely vypadají jako pevné látky rosolovitého charakteru. Váhou a objemem se gely podobají kapalinám a tím též vykazují hustotu podobnou kapalinám, i když mají soudržnost struktury pevných látek. Příkladem běžného gelu je želatina. Strukturně je gel vypadající jako trojrozměrná síť. Disperzní částice jsou mezi disperzním prostředím, mohou se v podstatě pohybovat pouze pohybem vibračním. Částice jsou vázány adhezními silami ať už chemického nebo fyzikálního charakteru. Disperzní prostředí je vždy kapalného charakteru, pokud dojde k vysušení tohoto prostředí z původního lyogelu, tak vzniká xerogel, který obsahuje pouze disperzní podíl.

1.3.1.1 Dělení gelů

Gely můžeme charakterizovat a rozdělit hned z několika hledisek. Podle chování ve vysušeném stavu (reversibilní, ireversibilní), podle chemického složení (organické, anorganické), podle charakteru disperzního prostředí (hydrogely, organogely, izogely), podle povahy sil (fyzikálně síťované, kovalentní vazby) [35].

Nejčastější charakterizace je podle chování ve vysušeném stavu:

- Gely reversibilní – při vysušení vznikají xerogely, přidáním disperzního prostředí jsou opět schopny přejít zpět do původního stavu. Tento proces se nazývá bobtnání.
- Gely ireversibilní – vznikají gelatinizací lyofobních solů. Vysoušením se nemění objem, ale zůstává podobný původnímu, avšak xerogel má porézní charakter. Jeho zpětná transformace již není možná, je sice schopen přijmout část disperzního prostředí, ale nikdy nedosáhne původního stavu.

1.3.1.2 Vznik gelů (*gelace, gelatinizace*)

Gelace je způsobena jedním z těchto tří procesů:

- procesem gelatinizace roztoku změnou jeho fyzikálního stavu
- chemickou reakcí
- bobtnáním existujícího xerogelu (reverzibilního gelu) po přidání rozpouštědla.

Gelace je bod, kdy dochází ke vzniku nekonečné trojrozměrné sítě. S postupující gelací přibývá se zvětšuje hmotnost sítě na úkor rozpustného podílu.

Styčné body a uzly se nazývají místa, kde řetězce přicházejí do styku. Jejich vznik je buď chemickou, nebo fyzikální cestou. Funkčnost uzlů je počet řetězců vycházejících z uzlu.

Chemické spoje

Základními chemickými vazbami mezi makromolekulami polymerů, jimiž se vytváří uzly gelu, jsou nelineární kondenzační polymerace a adiční polymerace, kdy součástí gelatinizace je

řetězová reakce, při níž volný radikál reaguje s dvojnou vazbou. Tímto způsobem vznikají spoje již při vzniku polymeru.

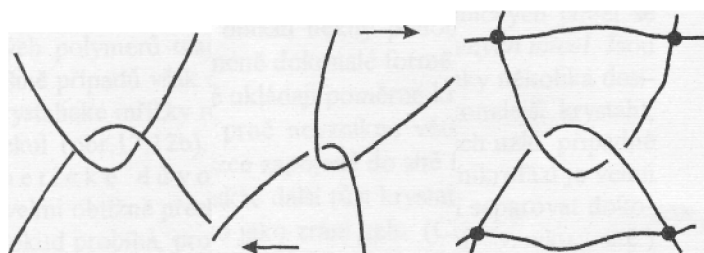
Spoj může vzniknout i mezi polymery. K zesíťování dojde mezi reaktivními místy v polymeru. K tomuto dochází vlivem změn jako je pH, teplota, záření, nebo přídavek chemické látky. Každý uzel bývá čtyřfunkční, počet jednotlivých sesíťovaných monomerních jednotek charakterizuje sesíťování gelu.

Struktura gelů tvořená chemickými vazbami je velmi pevná. Tento typ gelů má ideální elastické vlastnosti (po zrušení deformační síly se opět vrátí do původního stavu).

Fyzikální spoje

Fyzikálně síťované gely vznikají z roztoků polymerů tak, že se úseky makromolekulárních řetězců sdružují působením fyzikálních sil do útvarů, které plní funkci uzlů. Tyto spoje jsou větší než kovalentní uzly. Makromolekuly se vzhledem ke své délce zapojují do více uzlových oblastí, které se střídají s volnými úseky a ty si zachovávají svoji ohebnost a tepelný pohyb. Obecně fyzikální uzly jsou málo stálé a proto jsou elastické pouze při nízkých mechanických napětích. Při zvýšení tohoto napětí dochází k deformaci a celá soustava se chová jako viskózní kapalina, kde se dále s rostoucím napětím viskozita snižuje. Toto chování lze nazvat plastické.

Jako fyzikální uzly mohou někdy působit také *zapleteniny* (Obr. 8). Ty nejsou projevem přitažlivých fyzikálních sil, ale důsledkem toho, že řetězce si vlivem svých poloh navzájem brání v nezávislém pohybu. Pokud je překročena určitá kritická hodnota součinu molární hmotnosti a koncentrace, tak zapleteniny prostoupí celým roztokem. Zapleteniny se časem rozplétají a proto přestává fungovat elasticita roztoku. Tomuto jevu se říká relaxace. Soustava se může deformovat i trvale (pseudogely) vlivem rovnováhy mezi vznikajícími a zanikajícími zapleteninami.



Obr. 8 Zapleteniny – v klidu, při deformaci smykem, v permanentní síti [35]

Stabilita gelů, vznikajících fyzikálním síťováním, je definována především strukturou, velikostí, a hlavně pevností a dobou života uzlových oblastí. Gely s pevnými spoji se chovají obdobně jako gely s kovalentními vazbami, zatímco sítě gelů se slabými uzly se vlivem větších napětí rozpadají a soustava se začne chovat jako velmi viskózní kapalina. Jeli systém ponechán v klidu, přechází opět samovolně v gel.

Faktory, ovlivňující průběh gelace vysokomolekulárních látek

Teplota je hlavní faktor ovlivňující gelatinizaci. Zvýšení teploty brání vzniku gelu, protože roste intenzita tepelného pohybu a klesá počet vazeb a jejich životnost. Naopak snížení teploty podporuje gelaci a zvyšuje počet a pevnost vazeb.

Termoreverzibilní gely lze převést na roztok ohřátím a ochlazením zpět na gel. Gelace je postupný proces, při němž sol přechází na gel, teploty nejsou stejné a teplota tuhnutí je nižší, než teplota ztekucení a většinou tento hysterezní rozdíl tvoří $10^{\circ} - 20^{\circ}\text{C}$.

Koncentrace je další faktor určující rychlost gelace a vlastnost vzniklého gelu. Vzrůst koncentrace podporuje tvorbu gelu, jelikož roste počet srážek makromolekul a zvětšuje se počet vazeb, které se vytvářejí v objemu gelu.

Na gelační schopnost vodných roztoků amfoterních vysokomolekulárních elektrolytů (např. bílkovin) má výrazný vliv pH roztoku. Optimální pH, při němž gelace probíhá nejlépe odpovídá izoelektrickému bodu amfolytu.

Vznik ireverzibilních gelů

Gelací lyofobních solů vznikají ireverzibilní gely, a to většinou při snížení stability solu. V podmínkách, kdy je lyofobní gel částečně destabilizován, ale není ještě dosaženo koagulačního prahu, mohou jeho částice v některých případech agregovat do souvislé síťovité struktury, v jejíž mezerách je uzavřeno disperzní prostředí. Aby proběhla gelace, je tedy třeba zbavit micely částečně stabilizačního faktoru (např. přidáním elektrolytu – tzv. „vysolením“) a zároveň provést zásah tak, aby částice nekoagulovaly, ale aby vytvořily síťovitou strukturu.

Disperzní podíl při tvorbě gelu musí dosahovat určité minimální hodnoty, protože pod ní je možná pouze koagulace. Důležitou roli při tvorbě gelu hraje disperzní podíl a tvar částic. Pro silně anizometrické částice dostačuje velmi malé množství disperzního podílu. Je tomu tak z důvodu protáhlých tvarů a na koncích jednotlivých částic jsou málo vyvinuté solvatační obaly a proto jsou tato místa náchylná k tvorbě agregátů. Koncentrace elektrolytu potřebná ke spuštění gelace závisí podle Schuzeho–Hardyho pravidla na mocnství protiiontů.

Teplota zde opět hraje velkou roli, pouze v tomto případě gelaci urychluje. Jiné mechanické působení obvykle nepřispívá k tvorbě gelu.

Lyofobní gely jsou slabé fyzikální gely. Pokud jsou disperzní částice vázány do struktury slabými silami, nazýváme tyto gely jako tixotropní. Mechanickým působením můžeme tyto vazby porušit a snadno gel převést na sol. Pouhým stáním se ztekucený sol opět mění v gel, protože se vazby pomalu obnovují. Tato vlastnost je velmi žádaná v ropném průmyslu.

Stárnutím lyofobních gelů dochází k vytlačování disperzního prostředí ven z gelu. Zpevňuje se struktura a probíhá rekrystalizace. Tento proces je nevratný a vysušením vzniká porézní xerogel, který není schopen absorbovat celé původní disperzní prostředí a tím pádem se nevrací do plastického stavu.

1.3.1.3 Vlastnosti gelů

Mechanické vlastnosti gelů

I když je disperzní prostředí kapalné, mají gely v důsledku tohoto uspořádání mechanické vlastnosti charakteristické pro tuhý stav. Jsou schopny odolávat tečnému napětí až do určité hodnoty, pod kterou se chovají jako elastická tuhá tělesa. Hodnota kritického napětí závisí na koncentraci vazeb a na jejich pevnosti. Reverzibilní gely s kovalentními spoji, které obsahují

v jednotce objemu malý počet vazeb, jsou obvykle značně elastické. Čím více je vazeb mezi řetězci polymeru, tím menší je možnost změny tvaru makromolekuly a tím rigidnější je prostorová síť. Některé gely s fyzikálními spoji, a to reverzibilní i ireverzibilní, mají zřetelné tixotropní vlastnosti. Tixotropie se nevyskytuje u gelů s různou pevností uzlů, protože při mechanickém namáhání se porušují pouze málo pevné vazby a celá soustava se rozpadá do několika celků, které se již nemohou spojit v původní strukturu.

Elektrická vodivost a difuzivita

Malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se pohybují v disperzním prostředí v prostorách mezi síťovými disperzními podíly téměř stejně rychle jako v solu. Elektrická vodivost gelů, jejichž disperzní prostředí obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, zůstává tedy téměř stejně vysoká jako v odpovídajícím solu. I difuzivita nízkomolekulárních látek v gelu je jen o něco menší než v původním solu, z něhož gel vznikl, ačkoliv při gelaci prudce vzrůstá viskozita soustavy [36]. Díky síťovité struktuře není difuzivita nízkomolekulárních látek v gelech téměř ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekce. Nerušená difúze v gelech tvoří tzv. Liesegangovy obrazce. Pokud do gelu s nízkomolekulární látkou nadifundujeme další, která s ní vytváří sraženinu, dojde ke srážení, ale pouze v některých oblastech soustavy. Ve zbylých částech se sraženina nevytváří. Periodické střídání barevných a nebarevných pásů vzniká v důsledku difúze a srážecích reakcí. Tímto způsobem vznikaly např. barevné proužky v achátech v době, kdy se tvořily z gelu kyseliny křemičité. Vrstevnatost popsaného typu je příčinou páskovaného zbarvení u zvířat (motýlí křídla) či u květů a vyskytuje se též ve svalové tkáni (příčně pruhované svaly).

Optické vlastnosti vysokomolekulárních lyogelů

Pokud roztok vysokomolekulární látky se přemění na gel, vzroste intenzita Tyndallova jevu. Paprsky procházející skrz systém, kde jsou rozptýleny koloidní částice se v důsledku rozptylu světla na částicích stává to, že při bočním pozorování má tvar kužele. Podle velikosti částic pozorujeme jasně zářící body, nebo u menších světelný pruh.

1.3.1.4 Stárnutí gelů

U čerstvých gelů, reverzibilních i ireverzibilních, které nejsou v termodynamické rovnováze, roste s časem počet spojů, síťovitá struktura se poněkud smršťuje, část původně přítomné kapaliny z gelu vytéká = synerese.

1.3.2 Vlastnosti gelů huminových kyselin

Jelikož většina podzemních vod je kyselého charakteru, proto se HK v přírodě nejčastěji vyskytují v nerozpustné podobě. V přítomnosti disperzního prostředí pak mohou přeházet ve formu gelu. Proto se gel jeví jako vhodný pro studium transportních jevů těžkých kovů [37]. Velmi dobrou vlastností je, že difúzní koeficient je v gelu nižší než v roztoku. Proto simulace je ideální k dějům probíhající v přírodě.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a přístroje

- huminové kyseliny,
- kyselina chlorovodíková 35 %, Lach–Ner, s.r.o.,
- hydroxid sodný, Lach–Ner, s.r.o.,
- dihydrát chloridu měďnatého, Fluka chemie,
- amoniak 25 % čistý, Lach–Ner, s.r.o.,
- deionizovaná voda,
- spektrofotometr UV/VIS (Hitachi U 3300),
- pH metr (Mettler Toledo),
- horizontální orbitální třepačka Heidolph Vibramax 100,
- centrifuga Hettich rotina 46 R.

2.2 Kalibrační křivka

Roztoky CuCl_2 v kyselině chlorovodíkové o koncentracích: 0,1 M CuCl_2 v 0,01 M HCl, 0,3 M CuCl_2 v 0,01 M HCl, 0,6 M CuCl_2 v 0,01 M HCl, 0,1 M CuCl_2 v 0,1 M HCl, 0,3 M CuCl_2 v 0,1 M HCl, 0,6 M CuCl_2 v 0,1 M HCl, 0,1 M CuCl_2 v 0,5 M HCl, 0,3 M CuCl_2 v 0,5 M HCl, 0,6 M CuCl_2 v 0,5 M HCl byly připraveny a proměřeny na UV-VIS spektrofotometru. Byla odečtena absorbance mědi při 810 nm a vytvořena kalibrační křivka závislosti absorbance na koncentraci [mol/l] na základě vztahu $y = kx$.

2.3 Příprava NH_4EDTA

Roztok NH_4EDTA (dále TTP) o koncentraci 0,025 M byl připraven rozpuštěním 14,62g EDTA v 1,5l deionizované vody a pH bylo upraveno na 4,6 pomocí zředěného roztoku amoniaku. Následně byl objem doplněn na 2 litry v odměrné baňce.

2.4 Izolace huminových kyselin

Huminové kyseliny byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl míchán s extrakčním roztokem (0,5 M NaOH + 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) v poměru 20 g na 1 dm^3 po dobu 12 hod. Vzniklá suspenze byla ponechána v klidu přes noc a druhý den byl slit roztok nad pevnou fází do samostatné nádoby, kde byl okyselen 20% HCl na pH = 1. Pevný podíl byl zalit dalším 1 dm^3 extrakčního roztoku, který byl opět po 1 hod. míchání slit a okyselen stejným způsobem. Okyselené roztoky byly ponechány přes noc v lednici. Vysrážené huminové kyseliny byly od roztoku odděleny odstředováním (4000 min^{-1}), několikrát promyty vodou a centrifugovány do vymytí Cl^- iontů a vysušeny při 50 °C. Před přípravou gelu byly huminové kyseliny ještě jednou promyty vodou, odstředěny a opět vysušeny.

2.5 Příprava gelu huminových kyselin

Gel byl připraven tímto postupem: HK byly rozpuštěny v 0,5 M NaOH v poměru 8 g HK na 1 dm^3 NaOH. Roztok humátu byl okyselen koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou až na pH ~ 1 a ponechán přes noc v lednici. Po odstředění (10 min při otáčkách 4000 min^{-1} a za chlazení na 15 °C) byl supernatant podle možností slit a gel byl promyt vodou a znovu

odstředěn. Promytí bylo zopakováno ještě 2×, po třetím promytí byl gel odstředěn (30 min) a uložen v exsíkátoru s vodou. Při výrobě gelu se vycházelo z předchozí práce [38].



Obr. 9 Připravené vzorky gelu

2.5.1 Charakterizace huminových kyselin

Elementární analýza HK proběhlo na ÚSMH AVČR Praha. Výsledky analýzy jsou uvedeny v (1).

Pro určení chemické struktury HK jsou důležité některé fakta: Poměr absorbancí $A(280\text{ nm})/A(465\text{ nm})$ znázorňuje poměr mezi ligninovými strukturami odolnými vůči humifikaci a množstvím „mladých“ HK. Poměr $A(465\text{ nm})/A(665\text{ nm})$ (označován jako E4/6) je nejčastěji používaný jako tzv. humifikační index. Snižuje se s rostoucí molekulární vahou a stupněm disperzity. Nízký poměr může značit relativně vysoký podíl aromatických částic a naopak vysoký poměr ukazuje na nízký obsah aromatických částic a relativně větší obsah alifatických struktur [39]. Huminový materiál s nejvyšším koeficientem E4/6 má nejnižší odolnost, více humifikované a více kondenzované (aromatické) substance jsou tedy staršího původu.

prvek	[at. %]
C	39,10
H	42,75
N	0,70
S	0,29
O	17,16

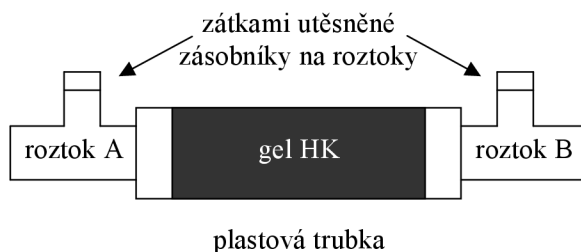
(1) *Procentuální prvkové zastoupení ve vzorku HK (atomová % vztažená na suchý vzorek bez popela)*

2.6 Difúzní experimenty

2.6.1 Aparatura pro difúzi

Bylo použito několik zvážených silikonových trubek o známé délce 7 cm, které byly naplněny gelem a opět zváženy. Plnění gelu bylo provedeno v délce 5 cm, tzn. na každé straně trubky

zůstal 1 cm volný. Průměr trubky byl 9 mm. Do zásobníku na roztoky se napipetovalo pokaždé 2 ml daného roztoku. Celá aparatura byla umístěna a upevněna do vodorovné polohy. Aparatura v níž byly provedeny difúzní experimenty je zobrazená na Obr. 10 a Obr. 11.



Obr. 10 Aparatura pro difúzi (roztok A - deionizovaná voda, roztok B – roztok mědi)



Obr. 11 Reálný vzhled aparatury

2.6.2 Extrakce Cu^{2+} z gelu

Difúzní proces trval 1 den. Poté byly 1 cm trubičky gelu zality 10 ml roztoku amonné soli EDTA (dále TTP) a ponechány dalších 24 hodin luhovat na horizontální vibrační třepačce. (Pro zjednodušení postupu byla otestována také efektivita extrakce bez třepání. Účinnost této extrakce však dosahovala maximálně hodnoty 90%, a to i pro vyšší objem extrakčního činidla, proto byl nadále používán postup s třepáním). Další postup byl následující: pevný zbytek byl od extraktu oddělen centrifugací (4000 ot., 10min., 5 °C), následovanou filtrací na stříkačkových filtrech Minisart (pre-filter + 0,2 μm , viz. Obr. 12). Koncentrace Cu^{2+} iontů v extraktech byla stanovena měřením UV-VIS absorpčních spekter těchto filtrátů v rozsahu vlnových délek 200 – 850 nm na základě předem stanovené kalibrační závislosti. Tento postup byl dále používán v rámci experimentální části předložené práce pro stanovení obsahu Cu^{2+} iontů v gelech HK (viz kapitoly **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, 3.2).



Obr. 12 Použité filtry pro filtraci roztoku HK v TTP

2.6.3 Sledování vlivu změny počátečního pH 0,1 M roztoku CuCl_2 na imobilizaci Cu^{2+} iontů do gelu HK

Účelem této části experimentu bylo zjistit, zda pH prostředí ovlivňuje schopnost Cu^{2+} iontů vázat se do gelu HK. Celý proces probíhal v deseti 1 g kouscích gelu. Roztokem byl 0,1 M CuCl_2 v různých koncentracích kyseliny chlorovodíkové a ve vodě.

2.6.4 Sledování vlivu počátečního pH a koncentrace roztoku měďnaté soli na difúzi měďnatých iontů do gelu HK

Tato část experimentu byla zaměřena na zjištění změny difúzního toku skrz gel v závislosti na pH. Ionty Cu^{2+} difundovaly z roztoků o různém pH. Toho bylo dosaženo rozpuštěním CuCl_2 na požadovanou konečnou koncentraci Cu^{2+} v různě koncentrované HCl. U roztoků před i po difúzi byla zjištěna přesná hodnota pH pomocí pH-metru Mettler. Použité koncentrace HCl: 0,01 M; 0,1 M; 0,5 M. Použité koncentrace Cu^{2+} : 0,1 M; 0,3 M; 0,6 M.

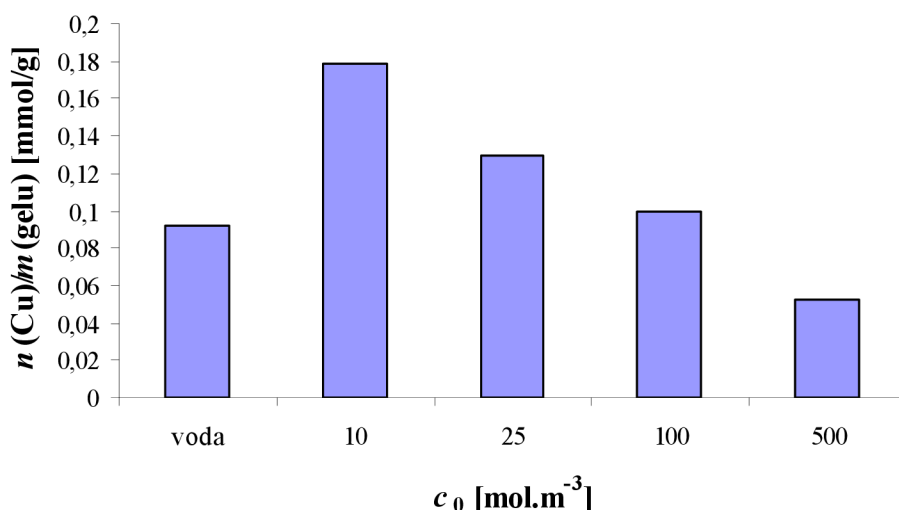
Z jedné strany byl původní roztok (roztok B) CuCl_2 o různých koncentracích Cu^{2+} i HCl a druhý roztok (roztok A) byla deionizovaná voda viz. Obr. 10. Doba difúze byla stanovena na 24 hod pro všechny experimenty. Po skončení difúze byly roztoky A i B uchovány a následně změřeny na UV-VIS spektrometru i pH metru. Gel byl naplátkován na 9 dílků a každý vyluhován v 5 ml, případně 10ml TTP po dobu 24 hodin. Poté byla změřena UV-VIS spektra v rozsahu 200-850 nm a určena koncentrace měďnatých iontů ve vyluhu. Difúzní experiment byl pro každý roztok proveden 3×.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Vliv změny počátečního pH 0,1 M roztoku CuCl_2 na imobilizaci Cu^{2+} iontů do gelu HK

Je všeobecně známo, že komplexace těžkých kovů s huminovými kyselinami závisí na pH prostředí. Také na našem pracovišti byla tato problematika již dříve studována, konkrétně v práci [15].

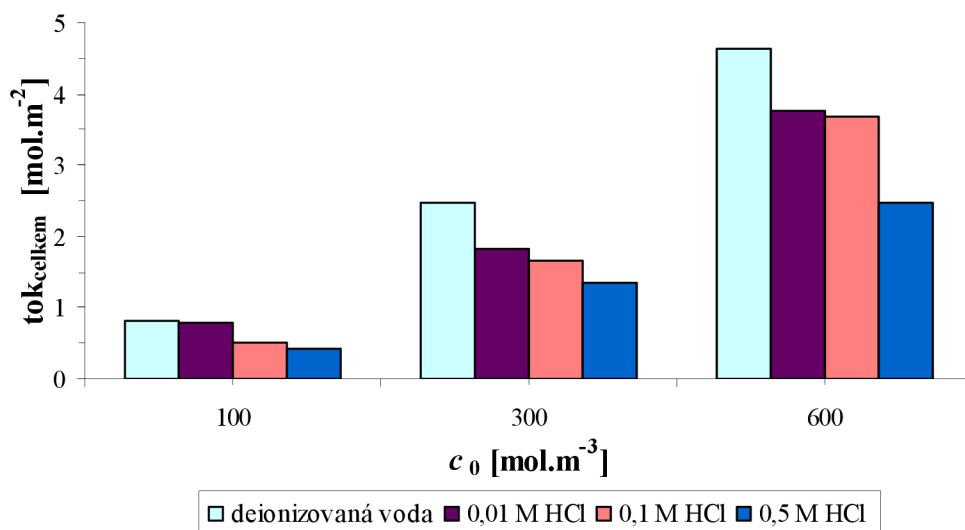
V našem případě byla nejprve studována difúze a následná imobilizace Cu^{2+} iontů v gelu HK (viz. 2.6.3). Výsledky ukázaly, že se vzrůstající kyselostí se snižuje úbytek kovu z roztoku. Výjimkou je neokyselený roztok v deionizované vodě. Důvodem může být relativně vysoké pH roztoku CuCl_2 v deionizované vodě oproti zbývajícím roztokům v kyselině. Ve vodném roztoku může docházet k částečnému rozpouštění HK a vázání se Cu^{2+} iontů i do této rozpuštěné HK v roztoku. Tím se snižuje celková koncentrace volných Cu^{2+} v roztoku. Proto v následujícím grafu (Obr. 13) lze vidět menší množství mědi v gelu HK pro roztok deionizované vody.



Obr. 13 Pokles schopnosti gelu HK vázat Cu^{2+} ionty z 0,1 M roztoku CuCl_2 se vzrůstající počáteční koncentrací roztoku HCl

3.2 Vliv počátečního pH a koncentrace roztoku měďnaté soli na difúzi měďnatých iontů do gelu HK

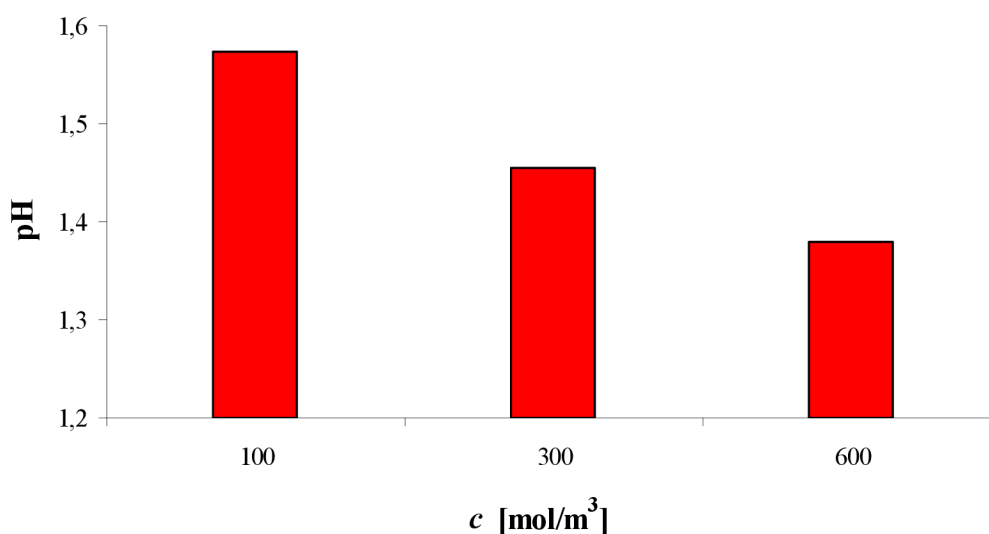
V našem případě (viz. 2.6.4) i v předchozí práci [40] bylo zjištěno, že při zvyšování kyselosti roztoku Cu^{2+} docházelo ke sníženému transportu měďnatých iontů do gelu HK. V grafu na Obr. 14 je vidět, že s rostoucí koncentrací difundujících iontů z roztoku roste celkový difúzní tok. Zároveň lze vidět, že se snižujícím se pH klesá celkový difúzní tok měďnatých iontů do gelu HK. Pro názorné srovnání byly hodnoty difúzních toků z roztoku Cu^{2+} ve vodě převzaty z dřívějšího experimentu, publikovaného v referenci [40].



Obr. 14 Celkové difúzní toky měďnatých iontů v závislosti na počáteční koncentraci Cu^{2+} ve vodě a roztocích HCl

Z výsledků, uvedených na Obr. 14 vyplývá, že nižší acidita příznivě ovlivňuje difúzi kovových iontů do HK. Dochází k disociaci karboxylových, alkoholových a fenolových skupin a difundující měďnaté ionty jsou schopny se navázat na tyto skupiny. U roztoku Cu^{2+} v 0,5 M HCl je pH nižší než 0,5. Pro tuto hodnotu pH byla stanovena v [22] nulová sorpce na kyselé skupiny HK. Dá se tedy předpokládat, že pro difúzi z těchto roztoků nedochází k disociaci kyselých funkčních skupin a tím pádem se ionty mohou vázat pouze na aromatické skupiny, které nejsou ovlivněny disociací. Nejmarkantnější snížení lze pozorovat u roztoku 0,6 M Cu^{2+} v 0,5 M HCl (viz. Obr. 14).

Vlivem disociace putuje uvolněný kyselý vodík (H^+) skrz gel a okyseluje roztok A. Po proměření pH roztoků A a B se tato teorie potvrdila. Po difúzním procesu se pH roztoku A značně okyselilo. Pro příklad to lze vidět i na Obr. 15 kde jsou patrné poklesy pro 0,5 M HCl.



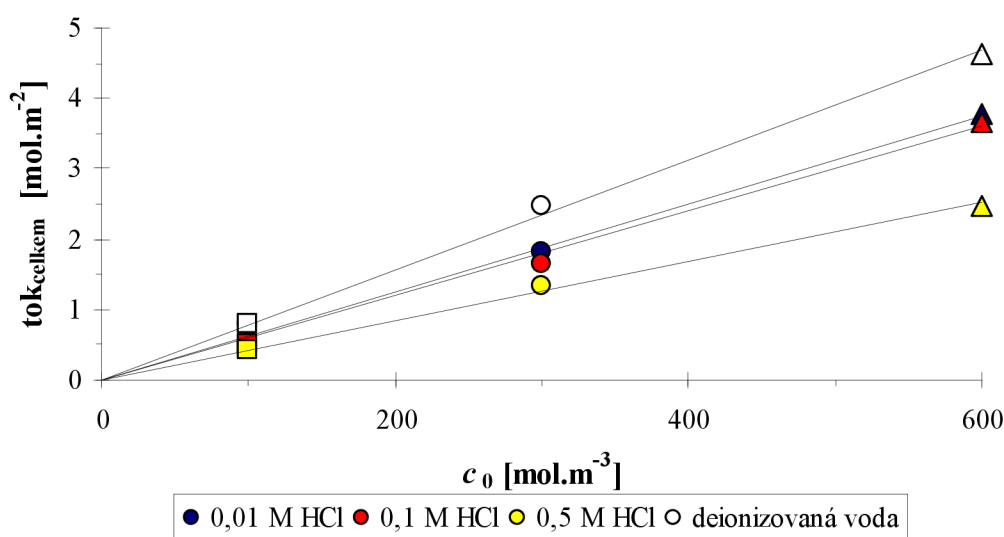
Obr. 15 Vliv difúze na změnu pH roztoku A a počáteční koncentrace Cu^{2+} iontů v 0,5 M HCl

V závislosti na různé kyselosti a koncentraci roztoku se měnil pokles pH vody po difúzi. Obecně lze tvrdit, že vždy pro danou koncentraci kyseliny, pH roztoku A klesalo s rostoucí koncentrací Cu^{2+} .

Rozdíl v pH počátečního a konečného roztoku, původně obsahujícího čistou vodu odpovídá množství protonů vodíku uvolněných při imobilizaci měďnatých kationů do HK, protože v žádném experimentu nedošlo k prodifundování Cu^{2+} skrz gel (což je patrné také z koncentračních profilů Cu^{2+} v gelu, viz Obr. 20 až Obr. 22). S rostoucí aciditou počátečního roztoku množství uvolněných protonů klesá. Z toho vyplývá, že vazebné schopnosti HK jsou v kyselém prostředí inhibovány. Roztoky mědi, ze kterých difundovaly měďnaté ionty do gelu, byly poté proměřeny na UV-VIS spektrofotometru a zjištěny poklesy iontů v roztoku. Také u roztoků Cu^{2+} došlo ke změně pH v průběhu difúze. Zde je ovšem situace komplikována tím, že dochází ke snížení koncentrace Cu^{2+} v roztoku. Tomuto procesu odpovídá zvýšení pH, naproti tomu vymytí H^+ , uvolněných při disociaci je opět spojené s jeho snížením. Výsledky ukazují, že v případě roztoků Cu^{2+} v 0,1M HCl dochází ke vzrůstu pH, u roztoků v 0,01 M HCl dochází k mírnému poklesu. Zde lze předpokládat, že při vyšším pH dochází k dobré disociaci funkčních skupin v gelu a uvolněný H^+ putuje do roztoku mědi, který okyseluje. U 0,5 M HCl se pH pohybuje pod 0,5 a v této oblasti je transport iontů do gelu značně utlumen. Hodnoty pH po difúzi jsou téměř shodné s hodnotami před difúzí. Malé odchylky by se daly přisoudit chybě měření.

Tabulka 1 Rozdíl pH roztoků mědi před a po difúzi

c (HCl) mol.m ⁻³	10		100		500	
c (Cu ²⁺) mol.m ⁻³	pH roztoku B před	pH roztoku B po	pH roztoku B před	pH roztoku B po	pH roztoku B před	pH roztoku B po
100	2,17	1,44	1,11	1,15	0,48	0,43
300	1,84	1,34	0,9	0,99	0,44	0,46
600	1,7	1,28	0,79	0,86	0,34	0,3



Obr. 16 Závislost celkového difúzního toku na počáteční koncentraci Cu^{2+} iontů ve vodě a roztocích HCl (doba difúze 24 hodin)

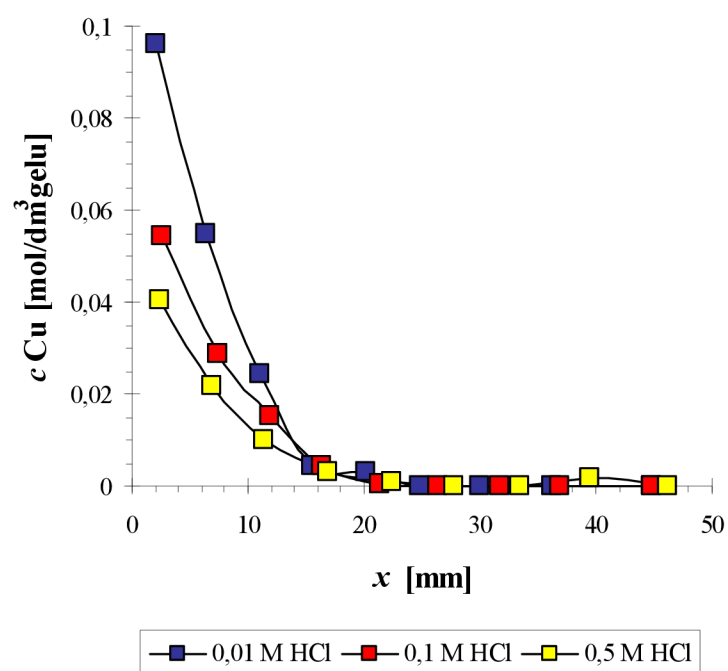
Z grafu, uvedeného na Obr. 16, je vidět lineární závislost rostoucího celkového difúzního toku s narůstající koncentrací Cu^{2+} iontů. Můžeme na tento systém tedy aplikovat matematický aparát 1.19. Ve zjednodušeném zápisu je to klasická lineární funkce $m = k \cdot c$,

kde c je koncentrace, k je konstanta.

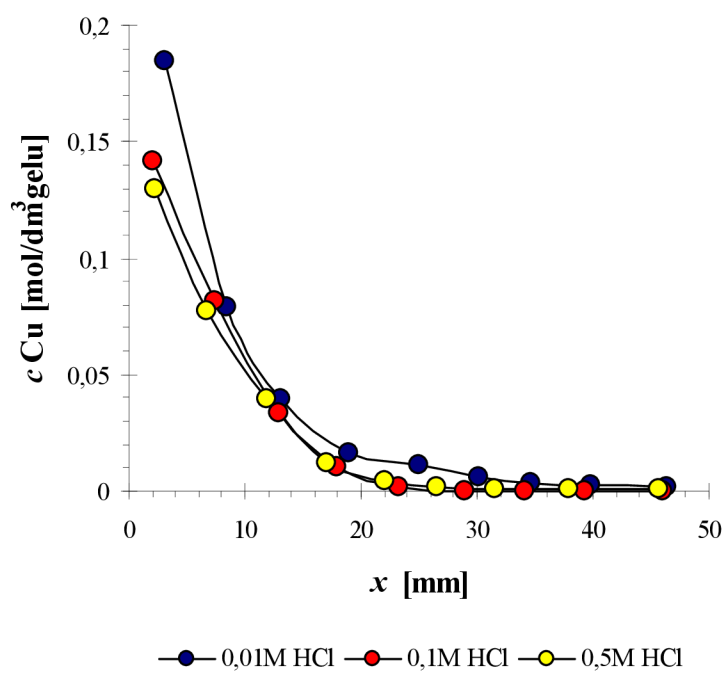
$$k = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon \sqrt{D_g / D}} \sqrt{\frac{D_g \tau}{\pi}} \quad 1.21.$$

Z grafu na Obr. 16 vyplývá, že kyselost roztoku Cu^{2+} ovlivňuje hodnotu k . Ze srovnání se vztahem 1.21 vyplývá, že změna směrnice k je spjatá buď se změnou poměru Dg/D , nebo s variací partičního koeficientu ε . Změna hodnoty poměru Dg/D souvisí především se změnou difúzního koeficientu D Cu^{2+} iontů v roztoku, způsobenou rozdílnou kyselostí roztoku. Ta může výrazně ovlivňovat hydrolyzu CuCl_2 a tím také koncentraci volných Cu^{2+} v roztoku. Další neznámá, extinkční koeficient ε , přestože byla jeho hodnota při řešení parciální diferenciální rovnice 1.7 považována za konstantní, je též ovlivnitelná. Koncentrační profily Cu^{2+} v gelu HK lze vidět na následujících grafech pro každou koncentraci zvlášť.

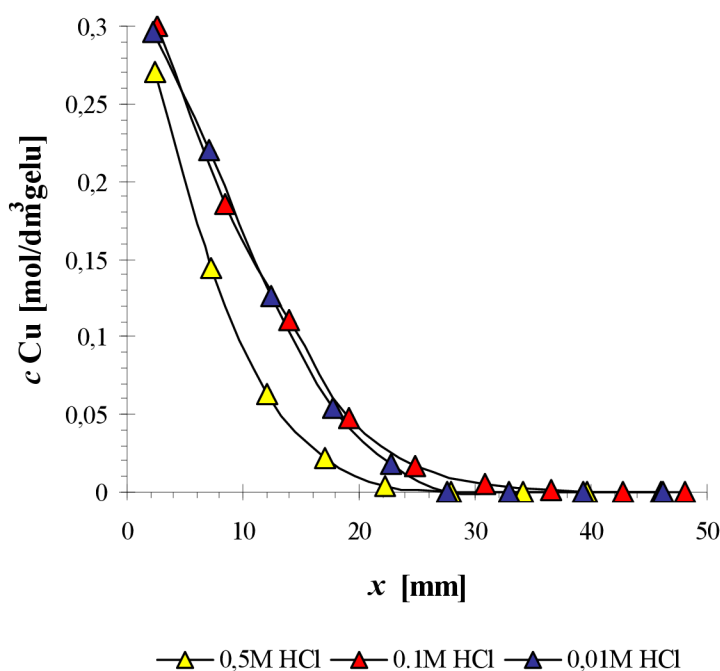
S rostoucí koncentrací mědi má pH roztoku čím dál menší vliv na koncentrační profil v gelu HK. Pro koncentraci 0,1 M CuCl_2 je na Obr. 17 vidět, že koncentrace kyseliny hraje velkou roli, a ovlivňuje koncentraci mědi navázané do gelu, následně pro 0,3 M a 0,6 M CuCl_2 (Obr. 18 a Obr. 19) je tato tendence menší.



Obr. 17 Koncentrační profily po 24hod. pro 0,1 M Cu^{2+} a různou počáteční koncentraci HCl



Obr. 18 Koncentrační profily 24hod. pro 0,3 M Cu^{2+} a různou počáteční koncentraci HCl



Obr. 19 Koncentrační profily 24hod. pro 0,6 M Cu^{2+} a různou počáteční koncentrací HCl

Z výsledků je vidět, že vztah 1.15 a 1.18 v našem případě neplatí. Podle vztahu 1.15 je vidět, že s rostoucí koncentrací se zvyšuje i poměr koncentrací resp. rovnovážná konstanta K . Podle vztahu 1.18 by za předpokladu rovnováhy mezi mobilní a imobilizovanou formou Cu^{2+} a konstantního difúzního koeficientu neovlivněného chemickou reakcí mělo platit, že čím je konstanta K vyšší, tím je efektivní difúzní koeficient menší. V našem experimentu je ale vidět tendence, že se zvyšující se koncentrací roste difúzní tok i difúzní koeficient. Viz. Obr. 17 až Obr. 19. To je dáno složitostí celého problému. Je velmi dobře známo, že Cu^{2+} ionty mají vysokou afinitu k HK a jejich vzájemné interakce jsou poměrně rychlé, takže v prvním přiblížení lze předpoklad okamžitého ustavení rovnováhy považovat za splněný. Rychlost reakce však závisí na podmínkách a v konečném důsledku ovlivňuje hodnoty K i D_{ef} . Podobně difúzní koeficient D může za daných podmínek záviset na koncentraci. Protože není k dispozici hodnota D platná pro daný gel HK, ve kterém by Cu^{2+} ionty pouze difundovaly (bez chemické reakce), byla v této práci pro D použita hodnota tabelovaná pro difúzi Cu^{2+} iontů ve vodě. Hodnoty K jsou tedy vypočteny pomocí této tabelované hodnoty a lze je považovat pouze za zdánlivé. Jejich závislost na počáteční koncentraci Cu^{2+} iontů tak může souviset s případnou koncentrační závislostí difúzního koeficientu D .

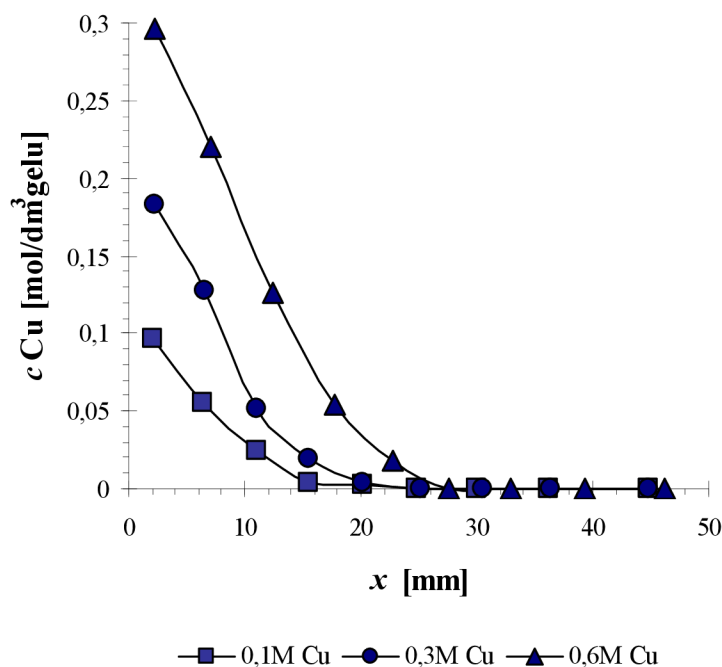
Na daný problém se můžeme dívat z pohledu roztoku nebo gelu. Z pohledu gelu bude při disociaci funkčních skupin docházet ke vzniku H^+ iontů a záporně nabitých funkčních skupin. V gelu HK pak dochází k navázání měďnatých iontů na tyto záporné náboje funkčních skupin. Nejprve jsou obsazována vazebná místa v blízkosti rozhraní mezi gelem a roztokem, ta jsou postupně zaplňována a Cu^{2+} ionty difundují dále do gelu. Průměrná vzdálenost, kterou ionty

během difúze za daných podmínek urazí se tak postupně zvyšuje. Hnací síla difúze se naopak postupně snižuje s postupně difundujícími částicemi dále do gelu. Tento děj popisuje Fickova rovnice 1.4. a zároveň tento vliv můžeme sledovat i na následujících grafech Obr. 20 až Obr. 22.

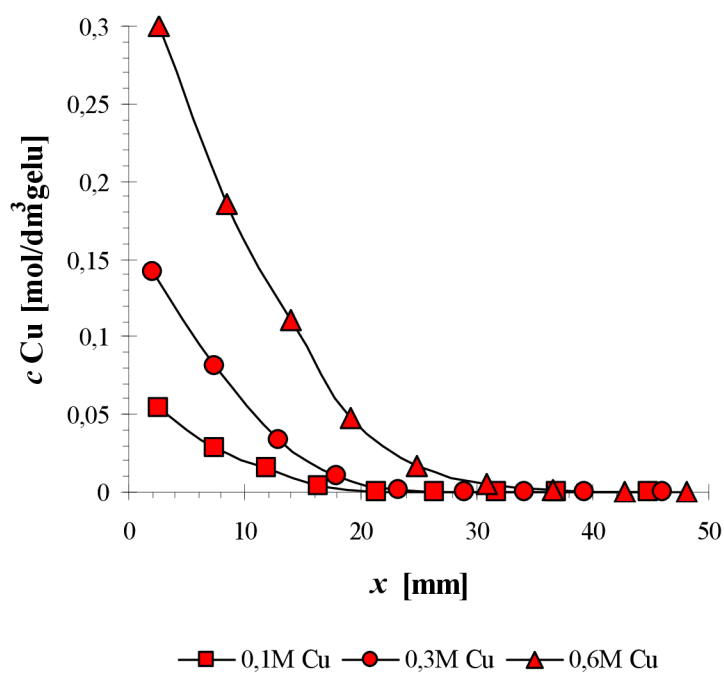
Z pohledu roztoku je jasné, že bude docházet i k transportu Cl^- iontů. Difúze je do značné míry ovlivněna koncentrací roztoku B. Ve vysoce koncentrovaném roztoku prakticky nedochází k disociaci a do gelu jsou transportovány měďnaté ionty obklopeny v ideálním případě 6 molekulami vody a taktéž i nedisociované částice CuCl_2 . Ve zředěném roztoku pak dochází téměř úplně k disociaci [41]. Pro slabé roztoky v nadbytku chloridů navíc platí:



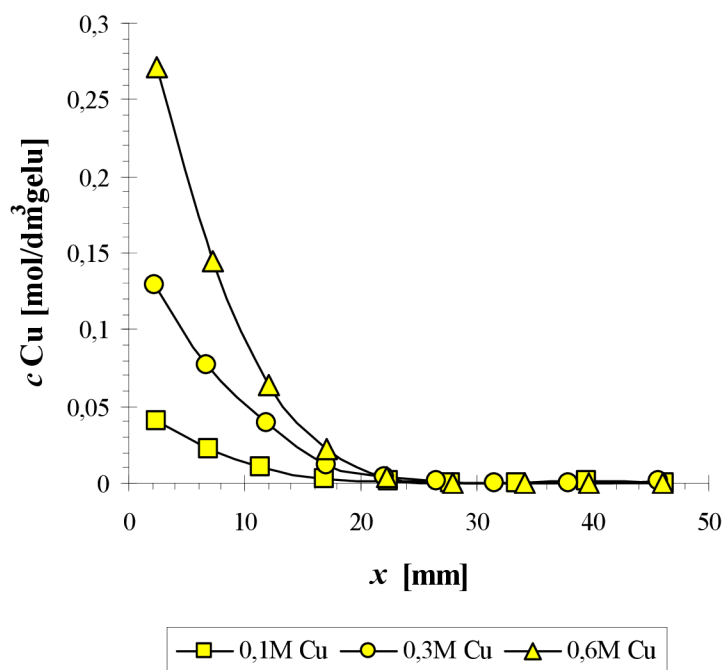
takže dochází též k difúzi měďnatých iontů ve formě komplexu $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. V našem případě byl CuCl_2 v roztoku HCl , takže k ději popsaném rovnicí 1.22 a následné disociaci uvedeného komplexu s největší pravděpodobností dochází. To může ovlivnit celý proces difúze. Z hlediska prostorového dochází ke změně velikosti difundujících částic. Dalším důležitým faktorem je náboj částic. Jak už bylo zmíněno výše, gel obsahuje vlivem disociace záporně nabitě funkční skupiny, na které jsou Cu^{2+} ionty postupně vázány. Je velmi dobře známo, že tyto ionty mají k HK vysokou afinitu, tato afinita je však nepochybně ovlivněna též formou, v jaké se tyto ionty v blízkosti vazebného místa vyskytují. To bylo též potvrzeno v předchozích pracích [42], [43], kde byly změřeny odlišné celkové difúzní toky Cu^{2+} iontů do gelu HK, pokud se použily vodné roztoky různých měďnatých solí za jinak stejných podmínek.



Obr. 20 Koncentrační profil Cu^{2+} v gelu pro různé počáteční koncentrace Cu^{2+} v 0,01 M HCl



Obr. 21 Koncentrační profil Cu^{2+} v gelu pro různé počáteční koncentrace Cu^{2+} v $0,1 \text{ M HCl}$



Obr. 22 Koncentrační profil Cu^{2+} v gelu pro různé počáteční koncentrace Cu^{2+} v $0,5 \text{ M HCl}$

4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá studiem difúze měďnatých iontů v gelech huminových kyselin. Hlavní náplní práce bylo zkoumání vlivu změny koncentrace a pH roztoku měďnatých iontů na difúzi do gelu HK.

Na základě získaných výsledků bylo zjištěno, že počáteční koncentrace Cu^{2+} iontů v roztoku nejvíce ovlivňuje množství iontů, které byly transportovány z roztoku do gelu HK. V celém koncentračním rozsahu bylo množství transportovaných iontů lineární funkcí počáteční koncentrace v roztoku.

Z výsledků experimentů vlivu pH na difúzi měďnatých iontů do gelu HK vyplývá, že celkový difúzní tok klesá s rostoucí kyselostí původního roztoku B. Zároveň s postupně rostoucí kyselostí dochází ke snížené disociaci kyselých funkčních skupin v gelu HK. Z toho důvodu se Cu^{2+} ionty nemohou vázat na tyto skupiny, což v konečném důsledku vede ke sníženému difúznímu toku.

Dále bylo zjištěno, že s rostoucí počáteční koncentrací Cu^{2+} iontů se snižuje vliv pH roztoku na celkový difúzní tok iontů do gelu. Při nízkých koncentracích měďnatých iontů je vliv pH velmi důležitou proměnnou. S postupně rostoucí koncentrací měďnatých iontů v původním roztoku má pH menší vliv na celkový difúzní tok. Se zvyšující se počáteční koncentrací roztoku se totiž snižuje jeho kyselost způsobená hydrolyzou Cu^{2+} iontů. Přídavek HCl pak po ustavení rovnováhy vyvolá menší snížení pH než u roztoků CuCl_2 s nižší koncentrací.

Ve velmi zředěných roztocích dochází k disociaci a tvorbě komplexu s Cu^{2+} ionty, který difunduje do gelu HK. Vlivem prostorového efektu, bude docházet k ovlivnění difúzního toku, ať již bude docházet k difúzi komplexu $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ v prostředí s nadbytkem chloridů a nebo k difúzi měďnatých iontů v přítomnosti několika molekul vody z koncentrovaných roztoků. Zároveň dalším ovlivněním celkového toku bude náboj tohoto komplexu difundujícího gelem. Komplex $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ vystupuje jako záporně nabitý, což může významně ovlivnit zejména imobilizaci těchto iontů prostřednictvím záporně nabitých vazebných míst.

Na uvedené difúzní experimenty by bylo vhodné navázat výzkumem zaměřeným na vliv iontové síly na průběh transportu kovových iontů do gelu, detailnější pohled z hlediska rozdělení nábojů uvnitř gelu a vliv Donnanových potenciálů.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Weber, J.: *Definition of soil organic matter, Humintech*. [online] poslední úprava 20. října 2006. Dostupné z <http://www.humintech.com/001>
- [2] Schultze, H. R.: A chemical structure for Humic Acids
- [3] Wilson, M. A.; Vassallo, M. A.; Purdie, E. M.; Reuter, J. H.: *Analytical Chem.* 59.551 (1987)
- [4] Andreu, F.: *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*, 1996, Pages 45-100
- [5] Hwang, Robert H.: *Journal of Theoretical Biology*, Volume 116, Issue 1, 7 September 1985, Pages 21-44
- [6] Stevenson, F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2nd ed.. New York: Wiley-Interscience Publ., USA 1982
- [7] Bittner, M.: *Interaction of humic substances and UV-VIS irradiation with dioxin-like environmental pollutants*, 2008, projekt GP525/08/P464
- [8] Jin Chul Joo; Shackelford, Charles D.; Reardon, Kenneth F.: *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 317, Issue 2, 15 January 2008, Pages 424-433
- [9] Jin Sung Ra, Seok-Young Oh, Byung Cheun Lee and Sang Don Kim: *The effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds*, *Environment International*, Volume 34, Issue 2, February 2008, Pages 184-192
- [10] Martell, A.E., Calvin: *Chemistry of Metal Chelate Compounds*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952
- [11] Klučáková, M., Pelikán, P., Lapčík, L., Lapčíková, B., Kučerík, J., Kaláb M.: *Structure and properties of Humic and Fulvic Acids. I. Properties and Reactivity of Humic Acids and Fulvic Acids*. *J. Polym. Mater.* 17 (2000) p.337-356
- [12] Martyniuk, H., Wieckowska, J.: *Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals*. *Fuel Processing Technology*, Volume 84, Issues 1-3, 15. November 2003, p. 23-36
- [13] Ashok K. Pandey, Shri Dhar Pandey, Virendra Misra: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 47, Issue 2, October 2000, Pages 195-200
- [14] Warwick, P., Hall, A., Zhu, J., Dimmock, P. W., Robbins, R., Carlsen, L., Larsen, P.: *Chemosphere*, Volume 35, Issue 11, December 1997, Pages 2471-2477
- [15] Klučáková, M., Kaláb, M., Pekař, M., Lapčík, L.: *Study of Structure and properties of Humic and Fulvic Acids. II. Study of Adsorption of Cu⁺ ions to Humic Acids Extracted from Lignite*, *J. Polym. Mater.* 19 (3) 2002
- [16] Kerndorff, H., Schnitzer, M. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44 (1980) 1701-1708
- [17] G. Yuan, H.J. Percival, B.K.G. Theng, R.L. Partity: *Developments in Soil Science*, Volume 28, Part 1, 2002, Pages 37-47, Soil Mineral-Organic Matter-Microorganism

Interactions and Ecosystem Health, Dynamics, Mobility and Transformation of Pollutants and Nutrients

- [18] Bassam El-Eswed, Fawwaz Khalili: *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 299, Issue 2, 15 July 2006, Pages 497-503
- [19] Teresa, M., Vasconcelos, S. D., Gomes, Carlos A. R.: *European Polymer Journal*, Volume 33, Issue 5, May 1997, Pages 631-639
- [20] Chih-Hsiang Liao, Ming-Chun Lu, Shyh-Hsiung Su: *Chemosphere*, Volume 44, Issue 5, August 2001, Pages 913-919
- [21] Čežíková, J., Kozler, J., Mandronová, L., Novák, J., Janoš, P.: *Reactive and Functional Polymers*, Volume 47, Issue 2, March 2001, Pages 111-118
- [22] Klučáková, M.; Pekař, M. *Lignitic humic acids: natural active immobilization system for heavy metals*. In 8th Conference on Environment and Mineral Processing. Part I. Nezařazené články. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2004. s. 273-277. ISBN: 80-248-0558-8.
- [23] Klavins, M., Eglite, L., Zicmanis, A.: *Immobilized humic substances as sorbents*. *Chemosphere*, Volume 62, Issue 9, March 2006, p. 1500–1506
- [24] Klučáková, M., Pekař, M.: *Lignitic Humic Acids: Natural Active Immobilization System for Heavy Metals*. In Proc. 8th International Conference on Environment and Mineral Processing. Part I (Fečko P., Čablík V., Eds.), p. 273–7, VŠB–TU Ostrava, Ostrava 2004. ISBN 80–248–0558–8
- [25] Lippold H., Miller N., Kupsch H.: *Applied Geochemistry*, Volume 20, Issue 6, June 2005, Pages 1209-1217
- [26] Nathalie Fortin, Danielle Beaumier, Kenneth Lee, Charles W. Greer: *Journal of Microbiological Methods*, Volume 56, Issue 2, February 2004, Pages 181-191
- [27] Tercová K., Sejáková Z., Skokanová M., Barančíková G., Makovníková J.: *Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol using humic acids bound on zeolite*, *Chemosphere*, Volume 66, Issue 5, January 2007, Pages 783-790
- [28] Dojčanský, J., Longauer, J.: *Chemické inžinierstvo II*, Bratislava 2000, PPA Bratislava, 1. vydání, ISBN 80–967064–8–9
- [29] Cranck, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford: Clarendon Press 1975
- [30] Cussler, E.L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984, pp. 132–143
- [31] Scally S., Davison W., Zhang H.: *Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogel used in diffusive gradients in thin films*, *Analytica Chimica Acta*, Volume 558, Issues 1-2, 3 February 2006, Pages 222-229
- [32] Klučáková M., Pekař M.: *Physical and Chemical Kinetics in Humic Dispersions*. In *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation* (Ghabbour E.A., Davies G., Eds.). Taylor & Francis, New York 2005, p.167-188. ISBN 1-59169-031-5.

- [33] García-Gutiérrez, M. et al.: *Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite*. In *Journal of Iberian Geology* 32 (1) 2006: 37-53. ISSN: 1698-6180
- [34] Hlaváč, *Základy technologie silikátů*. Druhé upravené vydání. Praha 1988. SNTL – Nakladatelství technické literatury, n. p.
- [35] Bartovská L., Šišková M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Staženo 25. 12. 2007, vydavatelství VŠCHT v Praze. Dostupné na webu http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/
- [36] Lakatos, I., Lakatos–Szabó, J.: *Diffusion of H⁺, H₂O and D₂O in polymer/silicate gels*. In *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 246, 2004, p. 9-19
- [37] Klučáková, M.: *Huminový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech*. CHEMagazín 2004, Vol. 14, No. 3, p. 8–9. ISSN 1210–7409.
- [38] Sedláček, P.; Klučáková, M.: *Function of humic acids in heavy metal transport in nature*. In 11th Conference on Environment and Mineral Processing. Part II. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2007. s. 265-270. ISBN: 978-80-248-1278-6.
- [39] Maciejewska, A., Kwiatkowska, J.: *Fractional composition of humic acids and some physico-chemical properties of soil as a result of addition of brown coal fertilizer*. In *Humic Substances in Ecosystems 5* (Gonet S.S., Zaujec A., Debska B., Eds.). Polish Humic Substances Society, Duszniki Zdrój 2003. ISBN 83–919331–0–5.
- [40] Sedláček, P.; Klučáková, M.: *Modeling of metal pollutant transport in natural humic environments*. In ECCE-6 Book of Abstracts. Volume 1. Copenhagen: Technical University of Denmark, 2007. s. 995-996. ISBN: 978-87-91435-56-0 fulltext in Conference CD
- [41] Remy: *Anorganická chemie*, II. Díl, SNTL, Praha, 1971
- [42] Sedláček, P.: *Difúze kovových iontů v huminových gelech*. 69 stran. Diplomová práce na VUT, FCH Brno 2006. Vedoucí diplomové práce Ing. Martina Klučáková PhD.
- [43] Sedláček, P.; Klučáková, M.: *Humic Gel as a Model Medium for Study of Metal Pollutants Transport*. In VII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. Sborník příspěvků. Brno: PřF MU Brno, 2007. s. 115-116. ISBN: 978-80-210-4235-3
- [44] Klučáková, M.: *Huminový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech*. CHEMagazín 2004, Vol. 14, No. 3, p. 8–9. ISSN 1210–7409.

6 SEZNAM ZKRATEK

DGA	diglykolová kyselina
NTA	nitrilotrioctová kyselina
DGT	difúzní gradient v tenkém filmu
FK	fulvinové kyseliny
FT	Fourierova transformace
HK	humínové kyseliny
HL	humínové látky
HU	huminy
NMR	nukleární magnetická rezonance
RBS	Rutherfordův zpětný rozptyl
TTP	amonná sůl EDTA (titriplex)
UV	ultrafialová oblast spektra elektromagnetického záření
VIS	viditelná oblast spektra elektromagnetického záření

7 SEZNAM SYMBOLŮ

Symbol	Význam symbolu	Jednotka
A	absorbance	
c	koncentrace látky	mol.m^{-3}
D	difúzní koeficient	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{eff}	efektivní difúzní koeficient	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_g	difúzní koeficient v gelu	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
ε	poměr koncentrace iontu v gelu a v roztoku	
F	síla	N
ϕ	pórovitost gelu	
I_c	iontová síla roztoku	mol.m^{-3}
\bar{J}	difúzní tok	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
k	rychlostní konstanta chemické reakce	s^{-1}
k_c	směrnice závislosti $m = f(c)$	m
λ	vlnová délka	nm
μ	chemický potenciál	N.m
m	celkový difúzní tok	mol.m^{-2}
n	látkové množství	mol
r	rychlost chemické reakce	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
T	teplota	K
τ	čas	s
τ_g	křivost gelu	
w	práce	N.m
x	prostorová souřadnice, vzdálenost	m

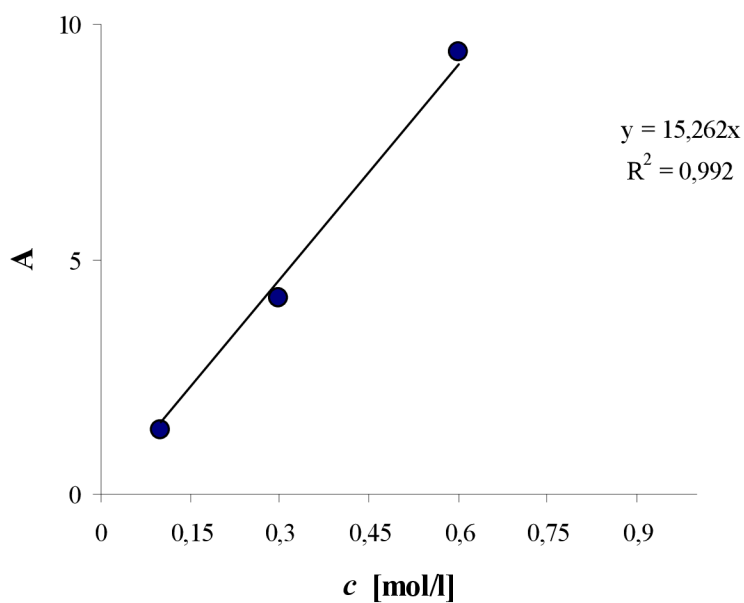
8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 : Kalibrační křivka pro 0,01 M HCl

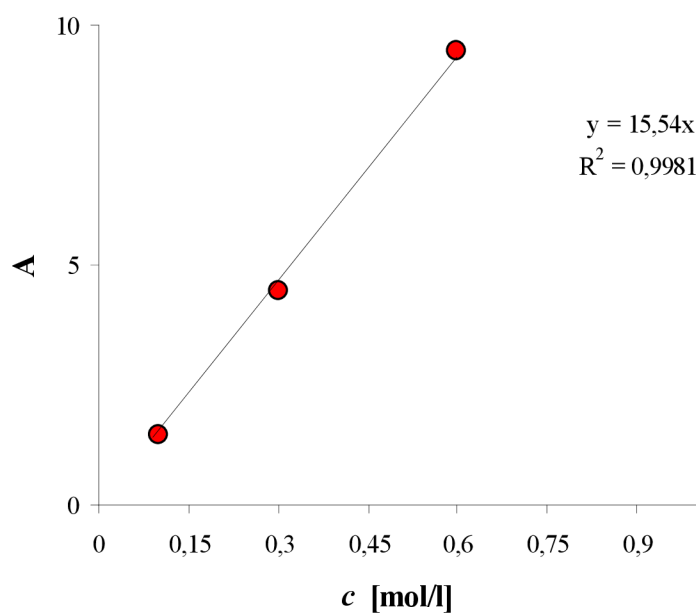
Příloha 2 : Kalibrační křivka pro 0,1 M HCl

Příloha 3 : Kalibrační křivka pro 0,5 M HCl

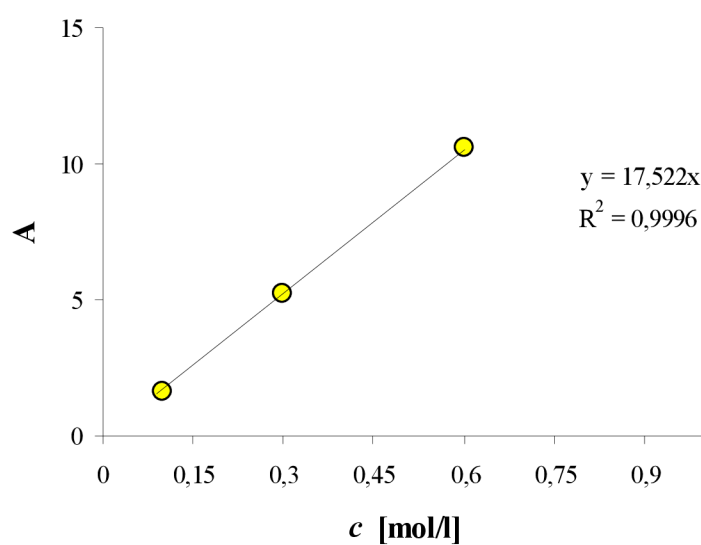
9 PŘÍLOHY



Příloha 1 Kalibrační křivka závislosti absorpance na koncentraci Cu^{2+} pro 0,01 M HCl



Příloha 2 Kalibrační křivka závislosti absorpance na koncentraci Cu^{2+} pro 0,1 M HCl



Příloha 3 Kalibrační křivka závislosti absorpance na koncentraci Cu^{2+} pro 0,5 M HCl