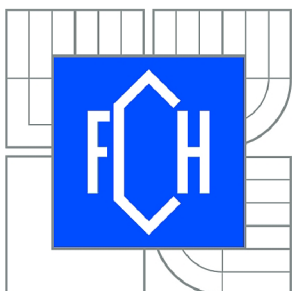




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# DIFÚZNÍ PROCESY V MODIFIKOVANÝCH HUMINOVÝCH GELECH

DIFFUSION PROCESSES IN MODIFIED HUMIC GELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAKUB GRUNT

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,  
Ph.D.

BRNO 2012



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

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0686/2011</b>	Akademický rok: <b>2011/2012</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Jakub Grunt</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	<b>doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.</b>	
Konzultanti:	Ing. Michal Kalina	

### Název bakalářské práce:

Difúzní procesy v modifikovaných huminových gelech

### Zadání bakalářské práce:

1. Shromáždit literární poznatky o difúzi kovových iontů v systémech obsahujících huminové látky.
2. Seznámit se s experimentálními technikami studia difúze.
3. Navrhnout a provést základní experimenty k ověření vlivu modifikace huminových kyselin na difuzivitu.
4. Zhodnotit výsledky.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

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

-----  
Jakub Grunt  
Student(ka)

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

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tématem této bakalářské práce je studium difúze měďnatých iontů v gelech huminových kyselin. Modifikací postupu přípravy gelů vznikly celkem čtyři typy vzorků. Huminové gely byly připraveny jednak rozpuštěním huminových kyselin hydroxidem sodným a jednak jejich rozpuštěním v roztoku trifosforečnanu sodného. Pro „srážení“ gelů byla použita kyselina chlorovodíková a chlorid hořečnatý. Získané vzorky se lišily zejména charakterem interakcí tvořících jejich gelovou strukturu.

Všechny takto připravené gely byly podrobeny difúzním experimentům. Pro stanovení difúzních koeficientů byly použity dvě různé metody: difúze z konstantního zdroje a difúze z okamžitého plošného zdroje. Obě metody byly založeny na monitorování časového vývoje difúzních profilů měďnatých iontů v gelech a příp. stanovení celkového difúzního toku.

Cílem práce bylo posoudit vliv postupu přípravy gelů a jejich výsledné struktury na difúzní koeficient měďnatých iontů a jejich transportních vlastností v gelech vůbec. Dvě různé metody studia difúze byly zvoleny zejména pro posouzení vlivu koncentrace měďnatých iontů na difúzní koeficient.

## **SUMMARY**

This bachelor thesis presents a study on diffusion of cupric ions in humic acid gels. A total of four types of samples were made during a modified preparation of gels. Humic acids were dissolved either in sodium hydroxide or in the solution of sodium triphosphate. Subsequently, hydrochloric acid and magnesium chlorid were used for "precipitation" of the gels. Gained samples differed particularly in the nature of interactions forming their gel structures.

All the samples were subjected to diffusion experiments. Two different methods – constant-source diffusion and instantaneous planar source diffusion – were used to assign the diffusion coefficients. Both these methods were based on monitoring how the diffusion profiles of cupric ions in gels develop in time and on assigning the overall diffusion flow.

The aim of the thesis was to assess the impact of gel preparation procedure and resultant structure on diffusion coefficients of cupric ions and their transport attributes in gels in general. Two different methods of diffusion inquiry were chosen particularly to assess the impact of cupric ion concentration on the diffusion coefficient.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

difúze, huminové kyseliny, gel, měďnaté ionty

## **KEYWORDS**

Diffusion, humic acids, gel, cupric ions

GRUNT, J. *Difúzní procesy v modifikovaných huminových gelech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 55 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis studenta

*Velmi rád bych na tomto místě poděkoval vedoucí mé práce doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za její odborné rady a obětovaný čas. Dále bych rád poděkoval Ing. Michalu Kalinovi za pomoc při experimentální části a také za rady a připomínky k vypracovávání získaných dat. Na závěr bych chtěl poděkovat své přítelkyni a rodině za zázemí a neustálou podporu.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Huminové látky</b> .....	<b>8</b>
2.1.1	Obečně o huminových látkách .....	8
2.1.2	Dělení huminových látek .....	8
2.1.3	Vznik huminových látek .....	9
2.1.4	Struktura huminových látek .....	10
2.1.5	Vazebné možnosti huminových látek .....	13
2.1.6	Interakce huminových látek s kovy .....	14
2.1.7	Využití huminových látek .....	15
<b>2.2</b>	<b>Gely</b> .....	<b>17</b>
2.2.1	Dělení gelů .....	17
2.2.2	Reverzibilní gely .....	17
2.2.3	Ireverzibilní gely .....	18
2.2.4	Vlastnosti gelů .....	19
<b>2.3</b>	<b>Difúze</b> .....	<b>20</b>
2.3.1	Fickovy zákony .....	20
2.3.2	Jednoduché modely difúze .....	22
2.3.3	Difúze s chemickou reakcí .....	23
2.3.4	Měření difúzního koeficientu .....	24
2.3.5	Difúze v huminových gelech .....	26
<b>3</b>	<b>Experimentální část</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Použité chemikálie</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2</b>	<b>Použité přístroje</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3</b>	<b>Příprava huminových kyselin</b> .....	<b>27</b>
<b>3.4</b>	<b>Příprava gelů huminových kyselin</b> .....	<b>27</b>
3.4.1	Příprava huminového gelu $K_1$ .....	28
3.4.2	Příprava huminového gelu $P_1$ .....	28
3.4.3	Příprava huminového gelu $K_2$ .....	28
3.4.4	Příprava huminového gelu $P_2$ .....	28
<b>3.5</b>	<b>Charakterizace huminových kyselin a huminových gelů</b> .....	<b>28</b>
<b>3.6</b>	<b>Difúzní experimenty</b> .....	<b>29</b>
3.6.1	Difúze z konstantního zdroje .....	29
3.6.2	Difúze z okamžitého plošného zdroje .....	29
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuze</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Charakterizace huminových kyselin</b> .....	<b>30</b>

<b>4.2</b>	<b>Charakterizace gelů huminových kyselin.....</b>	<b>31</b>
<b>4.3</b>	<b>Difúzní experimenty .....</b>	<b>33</b>
4.3.1	Fyzikálně síťované gely .....	33
4.3.2	Chemicky síťované gely .....	38
4.3.3	Porovnání gelů fyzikálně a chemicky zesíťovaných .....	41
4.3.4	Shrnutí difúzních koeficientů.....	45
<b>4.4</b>	<b>Charakterizace komplexů gelů s měďnatými kationty .....</b>	<b>45</b>
<b>5</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>Použitá literatura.....</b>	<b>48</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů.....</b>	<b>51</b>
7.1	Použité symboly .....	51
7.2	Použité zkratky .....	51
<b>8</b>	<b>Přílohy.....</b>	<b>52</b>

# 1 ÚVOD

Huminové látky jsou vysokomolekulární přírodní sloučeniny. Vznikají při rozkladu organických materiálů a dělí se na huminové kyseliny, fulvinové kyseliny a huminy. Huminové kyseliny se nejčastěji nacházejí v půdách, především v rašelinách. Huminové kyseliny jsou nezbytnou složkou zemědělských půd, výrazně zlepšují její vlastnosti a podporují růst rostlin.

Základními stavebními jednotkami jsou aromatická jádra. Hlavní funkční skupiny huminových kyselin jsou karboxylové a fenolické skupiny. Ty jsou také zodpovědné za tvorbu komplexů s kovy, čímž se huminové látky stávají zajímavými pro různé studie struktury, chemické reaktivity a fyzikálně-chemickou charakterizaci.

Náplní této práce bylo studium difuze měďnatých iontů v modifikovaných gelech huminových kyselin. Byl sledován vliv čtyř různých postupů přípravy gelů na difúzní koeficient a transportní vlastnosti měďnatých iontů. Pro experimentální část práce byly voleny dvě různé metody studia difúze, a sice difúze z konstantního zdroje a difúze z okamžitého plošného zdroje. Dále byl sledován vliv zdroje iontů na difúzní koeficient. Difúze byla charakterizována pomocí hodnot difúzních koeficientů a koncentračních profilů měďnatých iontů v gelech.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Huminové látky

#### 2.1.1 Obecně o huminových látkách

Huminové látky (HL) jsou složité vysokomolekulární polycyklické sloučeniny žlutohnědého až tmavohnědého zbarvení přírodního původu. HL jsou obsaženy v půdě, vodách, rašelinách, hnědém uhlí a lignitu. Utvářejí se procesem rozkladu organických zbytků rostlin a živočichů v půdě, neboli v procesu humifikace. Obvykle je v prostředí většina mrtvé biomasy přeměněna na oxid uhličitý v procesu mineralizace. Nicméně mineralizace je jen zřídka kompletní, a proto se organický materiál akumuluje do formy huminových látek [1]. V prvních fázích se na humifikaci organické hmoty podílejí zejména heterotrofní mikroorganismy a převládají biologické procesy. V závěrečných fázích dochází především k chemickým a fyzikálně-chemickým reakcím. Huminové látky obsažené v mořích, řekách a jezerech jsou odvozeny převážně z vodní flóry. Obsah uhlíku a poměr uhlíku k dusíku je u těchto látek zpravidla vyšší.

Nejvyšší obsah huminových látek vykazuje oxidovaná forma lignitu – leonardit. Dalším zdrojem bohatým na huminové látky je rašelina s přibližně 80 %. Kolem desítek procent je obsah huminových látek v hnědém uhlí a lignitu. U běžných zemin je to přes jednotky procent a stopové procento huminových látek obsahují písčky a jíly [2].

Množství uhlíku, který se váže na huminové látky půdy, rašeliny a uhlí, téměř čtyřikrát převyšuje množství uhlíku vázaného v organické hmotě všech rostlin a živočichů na Zemi [2]. Huminové látky pomáhají vytvářet příznivé prostředí pro život důležitých půdních mikroorganismů, usnadňují transport živin z půdy do rostlin a půdě samotné pak značně vylepšují schopnost držet vodu a udržovat kompaktní konzistenci [3].

#### 2.1.2 Dělení huminových látek

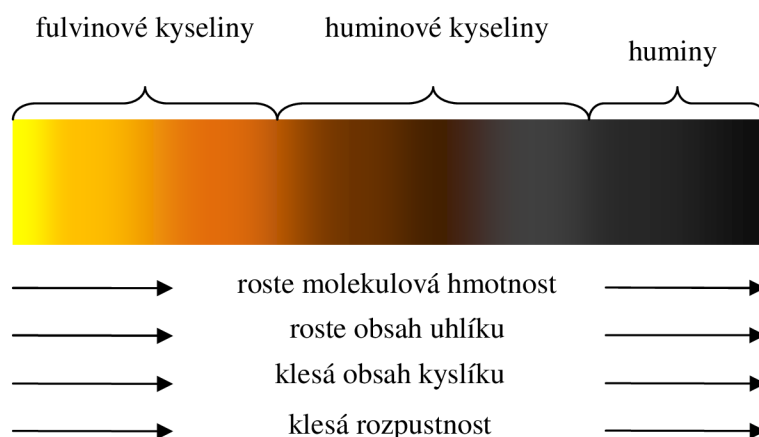
Na základě rozpustnosti v kyselinách a zásadách se huminové látky dělí na tři skupiny [4]:

- *huminové kyseliny* (HK) – frakce rozpustná v zásaditých roztocích, po okyselení na pH nižší než 2 se tvoří sraženina
- *fulvinové kyseliny* (FK) – frakce HL rozpustná jak v kyselých, tak i v zásaditých roztocích
- *huminy* – frakce, která je vždy nerozpustná za jakékoliv hodnoty pH

Huminové kyseliny jsou zcela rozpustné v zásaditých a nerozpustné v kyselých roztocích, zatímco fulvinové kyseliny jsou rozpustné jak v zásadě, tak i v kyselině [5]. Nerozpustnost HK při nízkých hodnotách pH je způsobena nedisociovanými funkčními skupinami, především karboxylovými a fenolickými. Frakce HK rozpustná v alkoholu se označuje jako kyselina hmatomelanová. Třetí frakce "huminy" se nerozpouští ani v kyselinách, ani v zásadách. Studie huminů ukázaly, že jsou velmi podobné huminovým kyselinám [6]. Na rozdíl od HK jsou ale silně vázány ke kovům a jílu a díky tomu jsou nerozpustné [7].

Charakteristické pro základní frakce HL je také zbarvení, kdy se v závislosti na molární hmotnosti mění jejich barva ze žluté na hnědou až černou. Tmavé zbarvení HL je nejspíše způsobeno přítomností složek s vysokou molekulovou hmotností. Poměr HK a FK se v humusu značně liší a to např. podle typu půdy či hloubky odběru. Obecně převládají huminové kyseliny v humusech rašeliníšť a FK v humusech pralesních půd. Poměr huminových a fulvinových kyselin klesá také s hloubkou odběru vzorku [4].





Obr. 1 Změna vlastností jednotlivých frakcí huminových látek [4]

### 2.1.3 Vznik huminových látek

Biochemická podstata vzniku huminových látek je i přes dlouhodobý výzkum stále ne zcela prozkoumaným dějem. Existují čtyři základní teorie vzniku huminových látek.

První teorie, představená Waksmanem [8] již v roce 1936, spočívá ve vzniku huminových látek z ligninu. Waksman předpokládal neúplný rozklad mikroorganismy, kdy se zbytek stane součástí půdního humusu. V ligninu dochází ke ztrátě metoxy skupin za vzniku o-hydroxyfenolu a k oxidaci bočních řetězců na karboxylové skupiny. Za dalších dosud nevyzkoumaných změn vznikají huminové kyseliny a po další oxidaci a dělení vznikají i fulvinové kyseliny.

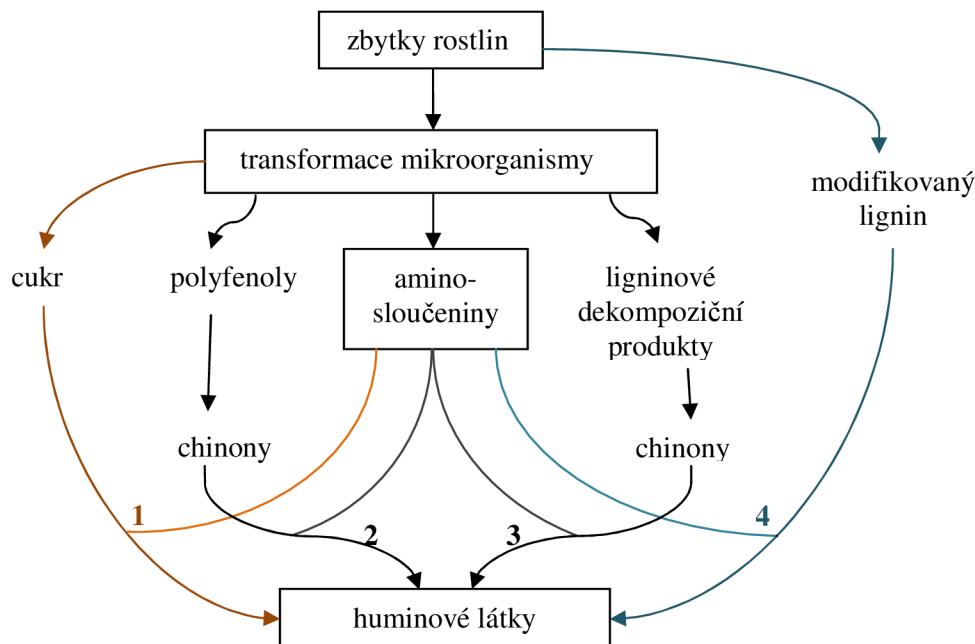
V další teorii (Na Obr. 2 cesta č. 3) hraje lignin stále významnou roli, ale již v jiném smyslu. V tomto případě totiž z ligninu uvolněné aldehydy a kyseliny podstupují enzymatickou přeměnu na chinony, které se polymerizují za přítomnosti dusíkatých sloučenin na huminové makromolekuly.

Cesta č. 2 je velmi podobná teorii č. 3 s výjimkou, že polyfenoly jsou syntetizovány mikroorganismy např. z celulózy či jiných neligninových zdrojů uhlíku [9]. Polyfenoly jsou poté pomocí enzymů oxidovány na chinony a převedeny na huminové látky jako v předchozím případě.

Poslední možností je předpoklad, že je humus tvořen kondenzací cukrů s aminy. Nicméně tato teorie pochází z dob raného výzkumu huminových látek. Dle tohoto konceptu je na mikroorganismech závislé jen štěpení polysacharidů na monosacharidy a bílkovin na jednotlivé aminokyseliny. Dále probíhají už jen čistě chemické reakce. Nejdříve dochází k adici aminoskupiny z aminokyseliny na karbonylovou skupinu pocházející z monosacharidu a vznikají N-substituované glykosylaminy. Následují přesmyky a vznikají N-substituované aminodeoxyketózy. Dále nastává fragmentace molekul a ztráta vody. Tímto způsobem vznikají 3-uhlíkaté zbytky aldehydů a ketonů (acetol, glyceraldehyd a dihydroxyaceton). Tyto sloučeniny jsou vysoce reaktivní a mohou snadno polymerizovat v přítomnosti aminosloučenin a vytvořit hnědě zbarvené produkty podobné HL. Tato reakce probíhá v půdě za běžných podmínek velice pomalu, může však být urychlena prudkými drastickými změnami v půdě (mráz, zavlažování...) a přítomností látek s katalytickými účinky [10].

Za nejvíce akceptovanou teorii se v současnosti považuje polyfenolová teorie sestávající z cest 2 a 3. Na rozdíl od ligninové teorie jsou zde počátečními materiály nízkomolekulární organické sloučeniny, ze kterých jsou formovány kondenzací a polymerizací větší molekuly. Podle ní vznikají huminové látky z polyfenolů ligninového původu (2) nebo neligninového (3), které jsou syntetizovány mikroorganismy. Ty nejdříve rozloží zbytky rostlinných tkání na strukturální jednotky. Vazby ligninu

s celulórou jsou porušeny a jeho postranní řetězce jsou oxidovány a demetylovány. Polyfenoly jsou enzymaticky přeměněny na chinony. To jsou sloučeniny, které vznikají právě oxidací fenolů, mají porušený aromatický kruh a polymerizují v přítomnosti aminosloučenin za tvorby huminových makromolekul.



Obr. 2 Hypotézy vzniku HL podle Stevenson [5]

Předpokládá se, že se v praxi tyto mechanismy kombinují v závislosti na lokalitě, terénu a druhu sedimentu. V oblastech špatně odvodnitelných a mokřých půd tak vznik huminových látek odpovídá spíše ligninové teorii, kdežto v pralesních půdách hraje hlavní roli polyfenolový způsob. Cukry a aminy mohou být důležitými prekurzory HL v půdách s častými výkyvy v kontinentálním klimatu [9].

V poslední době je humifikace v půdách považována za proces probíhající ve dvou krocích, kdy v prvním kroku dochází k biodegradaci rostlinných prekurzorů a v druhém k agregaci produktů této degradace. Produkty biodegradace postupně asociují do supramolekulových agregátů především pomocí hydrofóbních interakcí. Jedná se o fyzikálně vázané asociáty strukturních jednotek o mnohem nižší molekulové hmotnosti, než se předpokládalo v případě polymerních huminových kyselin.

#### 2.1.4 Struktura huminových látek

Základní stavební prvky huminových látek jsou uhlík, vodík, kyslík, dusík a síra. Jejich zastoupení v HK i FK je uvedeno v Tab. 1. Elementární složení HL se může lišit původem či stářím půdy, druhem přípravy a také hodnotou pH vzorku. Hlavními prvky HL jsou uhlík a kyslík. Uhlík se ve struktuře huminových látek vyskytuje v aromatických a alifatických částech. Kyslík je obsažen v etherových můstcích a ve funkčních skupinách jako jsou např. fenolové a karboxylové [7]. Přesné zastoupení jednotlivých prvků závisí na místě odběru vzorku, jeho zdroji a také způsobu získání [13].

Empirická data z elementárních analýz vzorků HL jsou udávána v poměrech O/C, H/C a N/C, které slouží pro identifikaci frakce vzorku HL, ke sledování strukturních změn a k odhadnutí zastoupení funkčních skupin v HL. Tyto poměry slouží k pozdější tvorbě přibližných strukturních vzorců. Běžně se poměr O/C resp. H/C v půdních HK pohybuje kolem 0,5 resp. 1,0. U FK jsou hodnoty poměrů vyšší, a sice 0,7 resp. 1,4 [9].

Základní strukturální jednotkou HK jsou, jak již bylo uvedeno v úvodní části, hlavně polycyklické aromatické sloučeniny, jejich boční alifatické řetězce, a také hydrofilní skupiny. Kromě aromatických jader byla zjištěna i přítomnost chinoidních struktur, která je spolu s hydroxyskupinami příčinou jejich oxidačně-redukčních vlastností [13].

Tab. 1 Elementární skladba (v hmotnostních %) HA a FA z různých zdrojů [1]

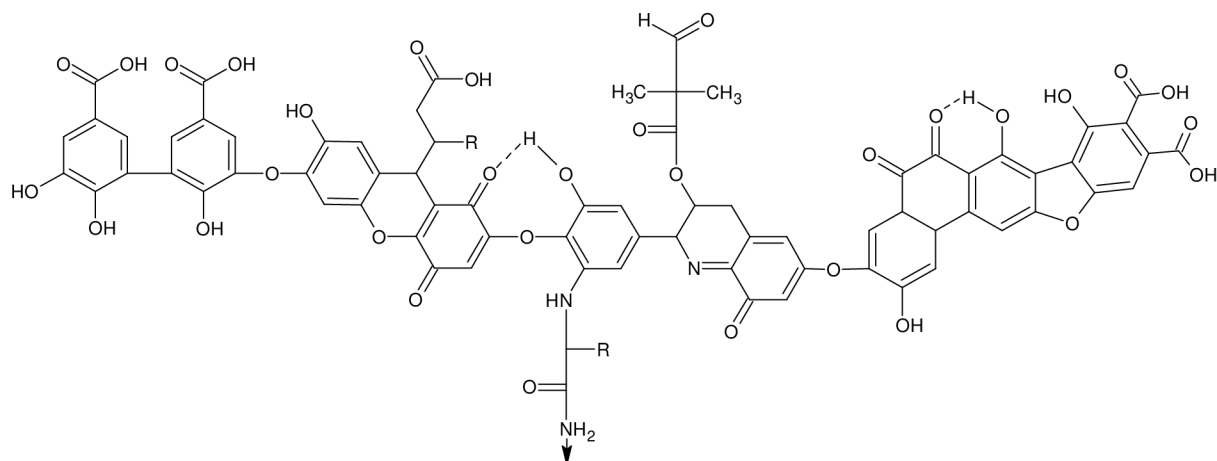
	C	H	O	N	S
půdní HK	52,8-58,7	2,2-6,2	32,8-38,3	0,8-4,3	0,1-1,5
půdní FK	40,7-50,7	2,8-7,0	39,7-49,8	0,9-2,3	0,1-2,6
HK podzemních vod	65,5	5,2	24,8	2,4	1
FK podzemních vod	60,4	6	32	0,9	0,7
říční HK	52,2	4,9	41,7	2,1	-
říční FK	52,7	5,1	40,9	1,1	0,6

Tab. 2 Obsah uhlíku funkčních skupin v různých huminových látkách v hm. % [1]

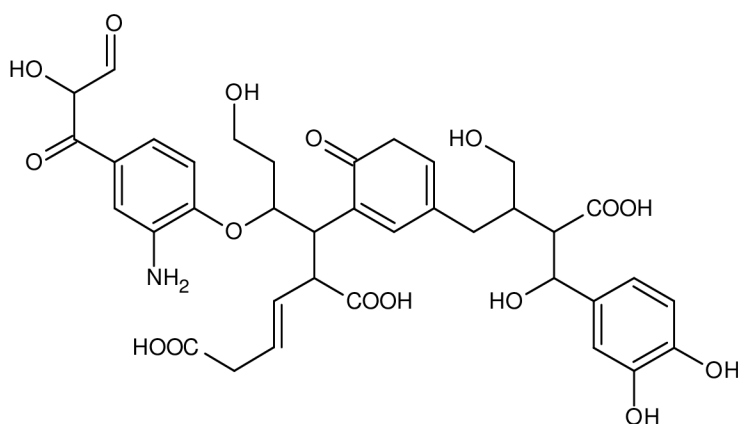
skupiny:	nenasycené alifatické	N-alkyl methoxylové	uhlo-vodíkové	aromatické	karboxylové	ketonické
půdní HK	17-30	4-9	12-18	24-42	12-18	4-7
půdní FK	22	5	20	26	24	4
vodní HK	23-30	5-6	9-21	29-36	14-17	6-8
vodní FK	30-40	5-7	10-18	14-18	16-19	5-11

Strukturální vzorec je charakteristikou materiálu a umožňuje nám nejen přesně identifikovat a pojmenovat danou látku, ale také vytvořit si určitou základní představu o možných vlastnostech látky. Už mnoho let se proto vědecká společnost snaží o charakterizaci huminových kyselin/látek pomocí tzv. hypotetických nebo průměrných vzorců. Ty jsou odvozeny na výsledcích empirických měření podle elementárního složení, funkčních skupin, produktů rozkladu a také spektrálních dat.

Přesný a jednoznačný strukturální vzorec HL nelze prakticky vytvořit. Důvodem je různorodost vázaných funkčních skupin. Jedná se o heterogenní směs látek, jejichž složení je silně závislé na zdroji a způsobu extrakce. Je tedy velmi pravděpodobné, že ani neexistují dvě stejné molekuly huminových látek a pokud ano, tak jen ve velmi malém množství [5].



Obr. 3 Strukturní vzorec podle Stevenson (1982)



Obr. 4 Steelinkův model HK [14]

Obr. 3 a 4 znázorňují nejznámější hypotetické strukturální vzorce HK. Kromě těchto případů sestrojili pravděpodobné strukturální vzorce Flaig, Kickuth a Schulten viz [15].

V jádru své struktury obsahují HL aromatické kruhy, které jsou vázány přímo nebo přes můstky:  $-N=$  (iminový),  $-NH-$  (aminový),  $-(CH_2)_n-$  (alkylový) a  $-O-$  (etherový). HK také obsahují karboxylové, fenolické a chinonové části. Struktura může obsahovat kovalentně vázané cukry nebo peptidy [9]. Struktura fulvinových kyselin je poněkud více alifatická a méně aromatická než v případě huminových kyselin. Rozdíl mezi huminovými a fulvinovými kyselinami je také v obsazení kyslíku ve funkčních skupinách. V HK tvoří většina kyslíku etherové a esterové vazby, čímž tvoří tzv. "jádro" strukturální složky [16] [17].

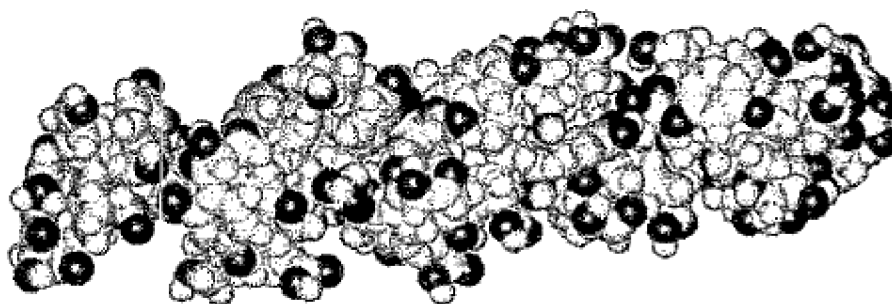
Fulvinové kyseliny jsou naopak bohatší na karboxylové, fenolické a keto skupiny. To je důvod jejich vyšší rozpustnosti ve vodě v celém rozmezí pH. Huminové kyseliny, které jsou více aromatické, se stávají nerozpustnými při naprotonování karboxylových skupin vlivem nízkého pH. Taková struktura umožňuje huminovým látkám, aby se chovaly jako surfaktanty (povrchově aktivní látky) se schopností vázat jak hydrofobní tak i hydrofilní látky. Tato vlastnost v kombinaci s jejich koloidními vlastnostmi dělá z huminových a fulvinových kyselin velmi efektivní prostředek v transportu organických i anorganických kontaminantů v životním prostředí [7].

Tab. 3 – Zastoupení funkčních skupin v HL v hm. % [11]

	-COOH	-OH (alkohol)	-OH (fenol)	C=O	-OCH <sub>3</sub>
HK	4,4	3,3	1,9	1,2	0,3
FK	2,1	3,9	4	1,4	0,4

V předpokládané struktuře je značné množství intramolekulárních i intermolekulárních vodíkových vazeb podporujících stabilitu a umožňujících tvorbu sekundárních i terciárních struktur [13].

Podle Havla a kol. [18] jsou přírodní HL supramolekulární agregáty o relativně nízké molekulární hmotnosti (< 2kDa), které se poutají slabými fyzikálními vazbami či komplexací s vícemocnými kationty. Agregací Steelinkovy základní strukturální jednotky vznikají supramolekulové oligomery, které postupně vytváří šroubovicovou strukturu HK.



Obr. 5 Šroubovicová struktura HK podle Jansenové [19]

### 2.1.5 Vazebné možnosti huminových látek

Jak vyplývá ze závěru předchozí kapitoly, huminové kyseliny jsou složitý agregační komplex, který obsahuje ve své struktuře značné množství funkčních skupin vhodných pro tvoření vazeb s různými chemickými sloučeninami několika typy interakcí [17]:

#### ***Iontová vazba***

Iontová vazba je výsledkem působení elektrostatických sil mezi funkčními skupinami HL a ionty v roztoku. Především se jedná o vazbu mezi karboxylovou skupinou a prvky alkalických kovů a kovů alkalických zemí.

#### ***Koordinační vazba***

Na této, pro HL velmi významné interakci, mají největší podíl karboxylové a fenolické funkční skupiny. Jejich disociace je ovlivnitelná hodnotou pH prostředí. Karboxylová skupina bude tvořit vazby při nižším pH a fenolová při pH nad 7. Tento fakt je významný v oblasti studia imobilizace toxických kovů. Fenolických skupin obsahují huminové kyseliny obvykle méně než skupin karboxylových, přičemž se těmto skupinám přisuzuje menší kyselost než skupinám karboxylovým [20]. Obecně stabilita vznikajících komplexů roste s rostoucím pH a to především u iontů, jako jsou např. Cu<sup>2+</sup>, které tvoří silné karboxylát-fenolické komplexy [17].

## ***Slabé vazebné interakce***

Mezi slabé vazebné interakce se řadí hlavně Van der Waalsovy síly a vodíkové můstky.

Vazba vodíkovými můsty je přibližně desetkrát slabší než běžná kovalentní, přesto se významně podílí na vazebných možnostech mezi HL a kontaminanty. Vznik vodíkové vazby lze očekávat u amidové, laktamové a nitrilové funkční skupiny.

Van der Waalsovy síly a vodíkové můstky se podílejí na vázání huminových látek na jíly, kde se uplatňuje dále také interakce kovovými můstky mezi souhlasně nabitými částmi HL a maticí jílu.

## ***Hydrofobní interakce***

Hydrofobní interakce se projevuje při kontaktu nepolárních skupin nesených molekulami ve vodném roztoku. Principem je tendence nepolárních skupin se ve vodě spojovat a tím zmenšit kontaktní plochu se sousedními molekulami vody. Tyto interakce mohou vycházet z působení van der Waalsových sil či přesunu  $\pi$ -elektronů.

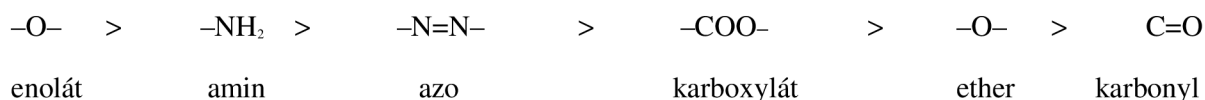
### **2.1.6 Interakce huminových látek s kovy**

#### ***Soli***

S HL vytvářejí iontové sloučeniny kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Jedná se především o Na, K, Ca a Mg, které se na HK resp. FK váží jednoduchou iontovou vazbou za vzniku solí (RCOONa, RCOOK atd.). Ty se pak označují jako humáty, resp. fulváty [4].

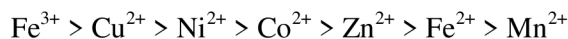
#### ***Komplexy***

Tvorba komplexů a chelátů huminových látek s vícevalentními kovovými ionty je jedna z jejich nejdůležitějších interakcí. HK vytvářejí s těžkými kovy relativně stabilní komplexy. Ty vznikají, když jsou molekuly vody, obklopující kovový iont, nahrazeny jinými molekulami nebo ionty za vytvoření koordinačního komplexu. Ligandem je ve vzniklém komplexu funkční skupina HL, která poskytuje jeden či více volných elektronových párů akceptoru - centrálnímu atomu, zpravidla kationu přechodného kovu s volnými d orbitaly. Cheláty obsahují právě vícedonorové ligandy, které tak s kovem tvoří vnitřní kruhovou strukturu. Afinita skupin ke kovovým iontům klesá následovně:



K méně významným donorovým skupinám patří dále sulfonové kyseliny ( $-SO_3H$ ), hydroxyly ( $-OH$ ) a thioly ( $-SH$ ).

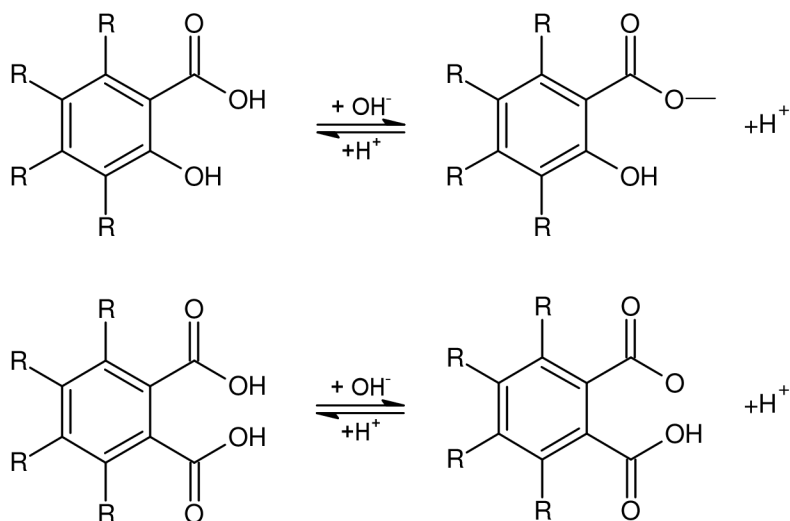
Klesající schopnost kovových iontů k chelataci je v pořadí [4]:



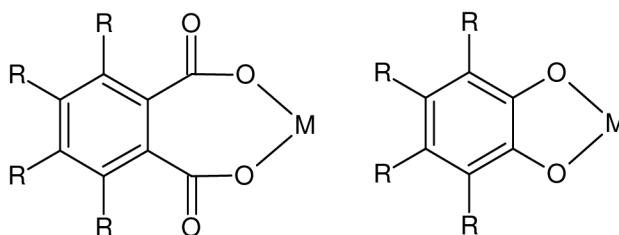
Nicméně schopnost HL tvořit komplexy s kovy je závislá především na složení, a proto hlavními skupinami nezbytnými k donor-akceptorním vazbám jsou karboxylová, fenolová a dále v menší míře také karbonylové či aminoskupiny [4]. Síla vazby je navíc ovlivňována okolní strukturou funkčních skupin a sterickými efekty, a proto se vazebná místa postupně zaplňují podle síly vazby komplexu. Dále jsou výsledné vazby ovlivněny hodnotou pH, iontovou silou a stupněm disociace.

Různou kombinací funkčních skupin vznikají vazebná místa o rozdílné afinitě k sorbované látce [21]. Afinita karboxylové skupiny ke kovovým iontům se zvyšuje v přítomnosti další kyslíkaté funkční skupiny v ortho poloze vzhledem ke karboxylové skupině, vznikají tak bifunkční koordinační místa [22].

V HK to jsou především salicylové nebo dikarboxylové typy:



Uspořádání fenolických skupin vůči karboxylovým skupinám je vhodné pro vytvoření stabilních komplexů, poutaných silnými vazbami. Pokud by se fenolická skupina nacházela v poloze meta nebo para vůči karboxylové skupině, k vytvoření komplexu by nedošlo [21].



K vytvoření komplexu dojde také v případě, že dvě karboxylové skupiny jsou vůči sobě v ortho poloze. Vázání kovového iontu přes dvě karboxylové skupiny se vyznačuje nižším chelatujícím efektem.

Klesající stabilitu komplexů podle vázaného kovu vyjadřuje Irving-Williamsova řada:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  [6].

### 2.1.7 Využití huminových látek

Huminové kyseliny jsou velice důležitou součástí půdního humusu. Zlepšují strukturu i kvalitu půdy a tím také výnosy zemědělských plodin. HK svou zesíťovanou strukturou výrazně zvyšují schopnost půdy vázat vodu, zlepšují provzdušnění, regulují pH, zabraňují vzniku půdní eroze a desertifikaci [23]. Komplexně vážou mnohé látky, čímž jednak zvyšují dostupnost biogenních prvků pro rostliny, ale také se podílejí na detoxifikaci životního prostředí chelatací těžkých kovů a jiných polutantů, včetně zbytků pesticidů.

Huminové látky jsou využívány také ve stavebnictví jako hydrofobní plnivo cementů, v keramickém průmyslu jako aditiva v brusných kapalinách, a pro své tmavé zbarvení také v kožedělném, textilním a papírenském průmyslu [21].

Od dob starého Řecka až dodnes jsou využívány v rámci balneoterapie bahenní koupele a zábaly z rašeliny, které příznivě ovlivňují chronické revmatické choroby, artrózu, bolesti svalů, kloubů a mnohá kožní onemocnění, včetně ekzémů, lupénky nebo akné [24]. V posledních letech se výzkum kosmetického a farmaceutického průmyslu zaměřuje také na extrakci a využití účinných látek z rašeliny, mezi které patří i HK. Např. při používání samotného humátu sodného namísto rašeliny

byly zjištěny protizánětlivé a lipidomodulační účinky, navíc jsou balneoterapeutické procedury se sodnými humáty pacienty velmi dobře snášeny [25].

Rašelinové extrakty jsou nyní součástí ucelených řad kosmetických přípravků vhodných pro problematickou pokožku, zahrnující koupele, sprchové gely, mýdla, pleťové masky, vody, krémy, tělová mléka atd.

Účinnost rašelinového extraktu byla prokázána pokusem srovnávacím vliv krému, který obsahoval přídavek 5 hm. % rašelinového extraktu, s krémem bez přísad. Pokus byl proveden na 20 dobrovolnicích ve věku 18 až 60 let, kdy byly pozorovány změny hydratace pokožky. U pokožky ošetřené krémem s rašelinným extraktem došlo k průměrnému zlepšení hydratace pokožky o 21,4 %, u pokožky ošetřené krémem bez rašelinného extraktu došlo ke zlepšení hydratace o 15,2 % [26].

Využití HK se však neomezuje pouze na vnější aplikaci, ale rašelinové extrakty jsou užívány také ve formě pitné kúry, zejména při onemocněních gastrointestinálního traktu a k detoxikaci organismu [27].



## 2.2 Gely

Jako gely jsou nazývány útvary vytvořené spojením koloidních částic disperzního podílu tvořící souvislou strukturu, která prostupuje celým disperzním prostředím. Spojité je tak nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl. Přestože je disperzní prostředí kapalné, mají gely v důsledku tohoto uspořádání mechanické vlastnosti charakteristické pro tuhý stav. Gely vznikají gelací. Tu lze spustit změnou fyzikálního stavu, chemickou reakcí nebo botnáním xerogelu. Gelace je bod, kdy vzniká nekonečná trojrozměrná síť. Při postupující gelaci roste hmotnost sítě a ubývá rozpouštědlo [28].

### 2.2.1 Dělení gelů

Gely můžeme dělit podle charakteru disperzního prostředí na:

- hydrogely – gel s vodou jako disperzním prostředím
- organogely – gel s organickou kapalinou jako disperzním prostředím

podle chemického složení disperzního podílu na:

- anorganické gely
- organické gely

podle toho jestli obsahují ve své struktuře rozpouštědlo [29]:

- xerogely – neobsahují rozpouštědlo
- lyogely – obsahují rozpouštědlo, jeho odstraněním vzniká xerogel

a nakonec podle chování ve vysušeném stavu na [28]:

- reverzibilní – vratné, při vysoušení zmenšují svůj objem a po přidání disperzního prostředí se opět obnovují
- ireverzibilní – nevratné, vysušením se jejich hmotnost podstatně nemění

### 2.2.2 Reverzibilní gely

Reverzibilní gely mohou vznikat jak gelací roztoků vysokomolekulárních látek, tak botnáním xerogelů. Za sušení se tyto gely smršťují za vzniku xerogelů, které mohou pohlcovat kapalinu (botnat) a vrátit se tak do původního stavu před vysušením. Základem gelace je spojování molekulárních řetězců do souvislé struktury v místech zvaných styčné body nebo uzly. Ty jsou tvořeny fyzikálními i chemickými silami [30].

Chemicky síťované gely jsou tvořeny nekonečnou trojrozměrnou síťovou strukturou. Tato struktura se skládá z chemických vazeb vznikajících vhodně uspořádanou polymerací monomerů či zesíťováním lineárních polymerů za použití vhodného činidla. Gely s těmito vazbami mají pevnou strukturu. Jejich xerogely v rozpouštědlech botnají, ale k návratu zpět na roztok je nutné odbourání chemických vazeb [31].

Při síťování lineárního polymeru nejdříve vznikají větvené makromolekuly, jejichž hmotnost a stupeň rozvětvení postupně rostou. Pravděpodobnost spojení makromolekuly s jinou velkou makromolekulou roste se stupněm rozvětvení. Po dosažení určitého stupně reakční přeměny získáme nekonečnou trojrozměrnou síť. Tento okamžik se nazývá bod gelace. Klasickým příkladem tohoto typu síťování je vulkanizace kaučuků – proces poskytující pryž [29].

Při síťovací polymeraci se uplatňuje kondenzační a adiční polymerizace. Spoje vznikají již při vzniku polymeru. Základem je řetězová reakce, při níž volný radikál reaguje s dvojnou vazbou [30].

Fyzikálně síťované gely jsou tvořeny sdružováním úseků řetězců do útvarů, které plní funkci uzlů, a to vlivem působení fyzikálních sil v roztocích vysokomolekulárních látek. Těmito fyzikálními silami rozumíme van der Waalsovy síly, vodíkové vazby a polární síly. Snížením afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědlu vlivem snížení teploty, zvýšením koncentrace či přidávkem méně kvalitního rozpouštědla dochází k asociaci mezi jednotlivými řetězci. Makromolekuly vzhledem ke své délce mohou být různými částmi svého řetězce zapojené i ve více uzlových oblastech. Na řetězci se tedy střídají místa zapojená v uzlech s volnými částmi, které mají zachovanou ohebnost i tepelný pohyb [29].

V případě nepravidelné a náhodné asociace vznikají amorfní gely. Pokud se ale krátké úseky makromolekul ukládají rovnoběžně, vytváří se v těchto oblastech krystalická mřížka. Vznikají gely, ve kterých se střídají oblasti se strukturou krystalickou – tzv. krystalicity, s amorfními oblastmi [30].

Stabilita gelů s fyzikálními uzly je ovlivněna jejich strukturou, velikostí, pevností a dobou života těchto uzlů. Gely s pevnými spoji se chovají podobně jako gely s kovalentními vazbami a gely se slabými uzly se vlivem větších napětí rozpadají a chovají se jako viskózní kapalina. Je-li soustava nechána v klidu, přechází znovu samovolně v gel [29].

Kromě spojování makromolekulárních řetězců působením fyzikálních sil dochází také ke geometrickému síťování, které vzniká mechanickým propletením řetězců vlivem tepelného pohybu. Takové propletení bývá ale pouze krátkodobé a po určité době se řetězce bez podpory síťování kovalentními vazbami nebo fyzikálními silami rozpletou a vzdálí za vzniku viskózní kapaliny. Systémy, ve kterých neustále dochází ke vzniku a zániku geometrického síťování, jsou nazývány pseudogely. Za optimální kombinace geometrických uzlů s jinými fyzikálními nebo chemickými uzly má gel při následné deformaci vyšší elasticitu [30].

Proces gelace ovlivňují zejména tyto faktory [30]:

*vliv teploty* – za zvýšené teploty roste intenzita tepelného pohybu v gelu a klesá tak počet vazeb mezi makromolekulami. Snížení teploty naopak gelaci podporuje a má za následek zvýšení počtu vazeb. Gely, které lze zahřátím převést na roztok a ochlazením zpět na gel, se nazývají termoreverzibilní.

*vliv koncentrace* – vzrůst koncentrace napomáhá gelaci zvýšením četnosti srážek makromolekul a tím přispívá ke zvýšení počtu vazeb v gelu

*vliv pH* - optimální pH při němž probíhá gelace odpovídá izoelektrickému bodu.

### **Botnání**

Botnání je samovolné pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla vysokomolekulárním xerogelem. Ten při botnání zvyšuje svou hmotnost a nabývá na objemu. Pohlcovaná kapalina poté tvoří disperzní prostředí v útvaru zvaném lyogel.

Jestliže se botnání nezastavuje ve stadiu lyogelu, ale naopak za dalších přídavek je rozpouštědlo stále pohlcováno až do stavu, kdy zanikají styčné body, nazýváme tento pochod neomezeným botnáním. Pokud se ale botnání zastaví ve stadiu lyogelu a další kapalina již není pohlcována, mluvíme o omezeném botnání. S rostoucí teplotou roste rychlost botnání. Dalším faktorem ovlivňujícím botnání je vliv elektrolytů. Čím vyšší je koncentrace elektrolytů, tím vyšší je afinita krystalitů gelu k rozpouštění a tím je vyšší i jeho botnavost [29].

### **2.2.3 Ireverzibilní gely**

Ireverzibilní gely vznikají gelací lyofobních solů, k níž dochází snížením jejich agregátní stálosti. Odejmutím elektronové dvojvrstvy, jež je stabilizující pro lyofobní koloidy, dojde ke koagulaci, což je pochod, při kterém z koloidních částic vzniká kompaktní agregát [29]. Částice se vzájemně spojují

místa, na kterých byla odstraněna ochranná vrstva. Aby proběhla gelace, je třeba přidavkem elektrolytu zbavit micely stabilizačního faktoru. Tento zásah je nutno provést tak, aby částice nekoagulovaly, ale vytvářela se prostorová síť prostupující disperzní prostředí. Koncentrace disperzního podílu musí proto dosáhnout určité minimální hodnoty, pod kterou je možná pouze koagulace. Teplota má značný vliv na rychlost tvorby i vlastnosti gelu. Za vyšších teplot probíhá gelace rychleji. Dále ovlivňuje tvorbu gelů také mechanické působení, např. míchání obvykle brání tvorbě gelu. Pro vznik gelu jsou také vhodnější anizometrické částice, na jejichž hrotech a hranách jsou nejméně vyvinuty elektrické dvojvrstvy, tudíž ke spojování dochází právě zde [30] [28].

#### **2.2.4 Vlastnosti gelů**

Gel je schopen odolávat tečnému napětí až do určité hodnoty, která silně závisí na koncentraci uzlů a jejich pevnosti. Tato hodnota se nazývá kritické napětí a pod ní se gel chová jako elastické tuhé těleso. Reverzibilní gely s kovalentními vazbami, které obsahují v jednotce objemu malý počet vazeb, jsou velmi elastické. Čím vyšší je počet vazeb mezi řetězci polymeru, tím rigidnější je vzniklá prostorová síť.

Zajímavým jevem je tixotropie. Protřepeme-li prudce gel, jehož síly síťové struktury jsou velmi slabé, získáme původní tekutý sol, ve kterém se po stání solu v klidu opět obnoví fyzikální vazby a dochází k nové gelaci. Pokud ovšem gel obsahuje uzly o různé síle a pevnosti, během mechanického namáhání se poruší jen některé z nich a útvar se rozpadne na větší celky, které už po stání nevytvoří původní strukturu. Tixotropie je hojně využíváno i v průmyslu např. při natírání barev, v kosmetice a farmacii v různých výplních a implantátech pro jednoduchou aplikaci do dané oblasti, kde posléze ztuhne [30].

Elektrická vodivost zůstává v gelech téměř stejně vysoká a difuzivita jen mírně nižší než v původním solu, z něhož gel vznikl. Při gelaci sice prudce vzrůstá viskozita soustavy, ale díky struktuře je difúze téměř neměnná. Příčinou je fakt, že malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se stále pohybují v disperzním prostředí, které je nyní síťováno disperzním podílem. Výhodou je, že difúze nízkomolekulárních látek není ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekce [28].

Synerze je pochod stárnutí čerstvě připraveného gelu, který probíhá jak u reverzibilních, tak i u ireverzibilních gelů. Příčinou je termodynamická nerovnováha systému. Při synerzi neboli stárnutí, roste počet styčných bodů, síťovitá struktura houstne a smršťuje se. Pro disperzní prostředí již není v gelu dostatečný prostor a tak je kapalina vytlačována z gelu do prostředí. Synerzi podporuje zvýšení teploty a přidavek elektrolytu [30].

## 2.3 Difúze

Jako difúze je označován přestup látky, který je uskutečňován mikroskopickým transportem částic některé složky směsi určitým směrem v navenek nepohybující se fázi. Tento proces je důsledkem přirozeného pohybového stavu částic a je způsoben neuspořádaným pohybem molekul na základě Brownova pohybu. Molekula se nepohybuje po preferované dráze, avšak její pohyb je pozorován vždy z oblasti vyšší koncentrace daných molekul do oblasti nižší koncentrace.

Hnací silou přestupu látky v nehybné fázi je rozdíl koncentrací dané látky mezi dvěma místy [32]. Platí, že při konstantní teplotě a tlaku maximální práce  $dw$  (jiná než objemová), kterou může vykonat jeden mol látky při transportu z místa s chemickým potenciálem  $\mu$  do místa s potenciálem  $\mu + d\mu$ , je  $dw = d\mu$ . V systému, kde je chemický potenciál funkcí prostorové souřadnice  $x$ , dostáváme [33]:

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

a po porovnání s obecným teoretickým vyjádřením práce

$$dw = -Fdx \quad (b)$$

kde  $F$  je síla působící v opačném směru, získáváme vztah

$$F = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (c)$$

popisující směrnici klesajícího chemického potenciálu podél prostorové souřadnice jako sílu působící na 1 mol částic. Tato síla vyjadřuje spontánní tendenci částic k rozptýlení [21]. Podle druhého termodynamického zákona [28] je podstata této síly taková, že chemický systém vždy zvyšuje svou entropii neboli míru neuspořádanosti, čímž dospěje ke stavu s nejnižší vnitřní energií.

Velmi často se stává, že proces difúze je pro látku a rozpouštědlo vzájemný a nastává tzv. binární difúze. V tomto případě nedifunduje jen jedna látka do druhé ale např. v systému pevná látka – rozpouštědlo difunduje pevná látka do rozpouštědla a zároveň se molekuly rozpouštědla rozptylují mezi molekuly pevné látky [34].

Difúze nastává i v čistých látkách a rovnovážných směsích o nulovém koncentračním gradientu a je definována jako tzv. samodifúze. Rychlost samodifúze závisí především na teplotě, tlaku, velikosti pohybující se molekuly a viskozitě prostředí oproti tomu v nerovnovážných systémech je rychlost transportu látky do oblasti nižší koncentrace dána především velikostí koncentračního gradientu

Rychlost šíření částic je ovlivněna velikostí částic, teplotou i vlastnostmi prostředí [32] [35]. V plynech se difúze děje s rychlostí řádově  $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , v kapalinách, kde se částice při difúzi po sobě pouze „posouvají“, je okolo  $0,05 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  a v pevných látkách s rychlostí pouze  $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ . V pevné látce mohou částice pouze „přeskakovat“ na vedlejší volné místo v krystalové mřížce [36].

### 2.3.1 Fickovy zákony

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, podstatou difúze je neuspořádaný pohyb molekul. Stejný pohyb je také základem vedení tepla a mezi oběma jevy tak existuje určitá analogie, díky níž může být vytvořen matematický popis difúzních procesů. Jako první odvodil tuto myšlenku Adolf Fick, jenž definoval dva zákony. První Fickův zákon definuje, že rychlost přenosu látky difúzí je úměrnou

gradientu koncentrace v určitém místě. Dle druhého Fickova zákona je rychlost koncentrační změny v určitém místě, způsobena difúzí, úměrná změně gradientu koncentrace v tomto místě. Konstantou úměrnosti je difúzní koeficient  $D$  [21] [34].

### ***I Fickův zákon***

Adolf Fick definoval jednorozměrný difúzní tok  $J_1$  (v  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) jako [34]:

$$J_1 = A j_1 = -AD \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (\text{d})$$

$A$  je velikost plochy, přes kterou látka difunduje,  $j_1$  je tok přes jednotkovou plochu,  $c_1$  je koncentrace a  $x$  je vzdálenost. Koeficient  $D$  udává míru mobility molekul v dané látce a je přímo úměrný difúznímu toku. Označuje se *difúzní koeficient* nebo *difuzivita* a má rozměr  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Závisí na teplotě, tlaku a také na velikosti difundovaných částic.

V častém případě binární difúze platí, že existuje-li koncentrační gradient složky 1, který způsobuje její difúzní tok, musí v ustáleném stavu v soustavě existovat koncentrační gradient složky 2 o stejné velikosti. Ten způsobí stejně velký difúzní tok látky 2 v opačném směru. Díky tomu není nutné vyjadřovat všechny rovnice pro obě dvě složky, z nichž by každá zvlášť popisovala difúzní tok jedné z látek [21].

Obecně je tzv. první Fickův zákon možné zapsat jako

$$\mathbf{j}_1 = -D \cdot \text{grad } c_1 = -D \nabla c_1 \quad (\text{e})$$

kde difúzní tok má charakter vektorové veličiny a je roven množství látky přenesené přes jednotkový objem za jednotku času, tudíž má rozměr  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Na pravé straně rovnice je znaménko minus, z něhož je zřejmé, že difúze probíhá ke koncentračnímu gradientu v opačném směru. Difúze látky však vždy způsobuje také její tok konvekcí, což není zohledněno žádným členem v rovnicích (d) a (e). Ve zředěných roztocích je tento příspěvek zanedbatelný vůči toku difúznímu, kdežto v koncentrovaných roztocích konvekce celkový tok látky ovlivňuje výrazně a rovnice pro matematický popis transportních procesů jsou komplikovanější. Rovnici (c) tedy používáme pro popis difúze ve zředěných roztocích.

Pokud probíhá stacionární difúze ve směru jedné osy, lze rovnici zjednodušit na tvar [30]:

$$\mathbf{j}_1 = -D \cdot \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (\text{f})$$

zde je hnací silou difúze látky 1 její koncentrační gradient pouze ve směru osy  $x$ .

### ***II Fickův zákon***

Druhý Fickův zákon vyjadřuje nestacionární difúzi v systému, ve kterém dochází ke změně koncentrace difundující látky v čase. Obecná forma zákona je:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad } c_1) = D \cdot \text{div grad } c_1 \quad (\text{g})$$

pokud  $D \neq D(c)$  [21].

Rovnice (g) je nezávislá na souřadnicovém systému. Může být vyjádřena pro karteziánský, sférický nebo cylindrický souřadnicový systém i pro další speciální systémy souřadnic [32]. Uvažováním

nestacionární difúze pouze ve směru osy  $x$  a při zanedbání nucené konvekce může být vztah druhého Fickova zákona zjednodušen na [33]:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) \quad (\text{h})$$

a je-li plocha  $A$  konstantní, bude mít výsledný výraz podobu:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (\text{i})$$

Tato rovnice je tvarově stejná jako rovnice vedení tepla, mnoho úloh vedení tepla lze při podobně zadaných počátečních a okrajových podmínkách převést na úlohy z difúzní problematiky a naopak [36] [28].

### 2.3.2 Jednoduché modely difúze

Z důvodu složitých řešení Fickových rovnic při konkrétních podmínkách navrhnul v [37] Crank mimo jiné dvě okrajová řešení problematiky difúzních experimentů:

- difúze skrz tenký film
- volná difúze

#### *Difúze skrz tenký film*

Model je založen na tom faktu, že se jedná o ustálenou (časově neměnnou), jednosměrnou difúzi mezi dvěma dobře míchanými roztoky o dvou různých koncentracích. Difúze probíhá skrz tenký film a probíhá dostatečně dlouho bez akumulace látky v bariéře. Jestliže je tok látky do filmu stejný jako tok látky z filmu, je difúze ustálená a druhý Fickův zákon přechází do tvaru

$$0 = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (\text{j})$$

Integrací tohoto výrazu pro film o tloušťce  $l$  a pro okrajové podmínky koncentrací ve filmu  $c_1 = c_{10}$  pro  $x = 0$  a  $c_1 = c_{1l}$  pro  $x = l$  se získáme jednoduché řešení [34]:

$$c_1 = c_{10} + (c_{1l} - c_{10}) \frac{x}{l} \quad (\text{k})$$

$$j_1 = -D \frac{\partial c_1}{\partial x} = \frac{D}{l} (c_{10} - c_{1l}) \quad (\text{l})$$

Z rovnic (j) a (k) vyplývá, že koncentrační profil ve filmu je lineární a závisí pouze na okrajových koncentracích a tloušťce filmu (nikoliv jeho  $D$ ).

Protože difúzní tok není časově závislý, celkové množství látky, transportované skrz tenkou vrstvu, roste s časem lineárně [34]:

Existuje-li rovnováha mezi koncentrací látky ve filmu a v roztoku na rozhraní, popsaná rozdělovacím koeficientem  $\varepsilon$  (např. při membránové difúzi), okrajové podmínky je možné zapsat

$c_1 = \varepsilon \cdot C_{10}$  pro  $x = 0$  a  $c_1 = \varepsilon \cdot C_{1l}$  pro  $x = l$ , kde  $C_{10}$  a  $C_{1l}$  jsou koncentrace roztoků, oddělených difúzní bariérou. Rovnice (k) a (l) přejdou poté do tvaru

$$c_1 = \varepsilon C_{10} + \varepsilon(C_{1l} - C_{10}) \frac{x}{l} \quad (\text{m})$$

### Volná difúze

Odpovídá neustálené difúzi. Jedná se o difúzi média v jednom směru nekonečně dlouhém. To v praxi znamená, že dostatečně dlouhé médium je na druhé straně zakončeno rozhraním. Takovými médii jsou plyny, kapaliny i pevné látky.

Na počátku ( $t = 0$ ) platí, že koncentrace ve zdrojovém roztoku je  $c_1 = c_{10}$ . Zároveň také platí, že koncentrace v mediu je nulová (pro  $0 \leq x < \infty$  je  $c_1 = c_{1\infty} = 0$ ). V libovolném čase  $t > 0$  dále platí, že pro  $x = 0$  je koncentrace  $c_1 = c_{10}$  a pro  $x = \infty$   $c_1 = c_{1\infty} = 0$ .

Další úpravou [37] získáme rovnice:

$$\frac{c_1 - c_{10}}{c_{1\infty} - c_{10}} = \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (\text{n})$$

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

Z rovnice (o) je patrné, že tok je funkcí polohy i času. Oproti difúzi v tenkém filmu, ve které se zdvojnásobením  $D$  dvakrát vzrostl tok, v tomto případě zdvojnásobením  $D$  vzroste tok pouze na svůj  $\sqrt{2}$  násobek.

Pro odhad vhodnějšího okrajového řešení pro užití v praxi se používá následující kritérium:

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

je-li kritérium mnohem větší než 1, předpokládáme volnou difúzi, a je-li mnohem menší než 1, předpokládáme ustálenou difúzi. V případě, že je kritérium přibližně rovno 1, je k nalezení vhodného difúzního modelu třeba hlubší analýzy problému [34] [21].

### 2.3.3 Difúze s chemickou reakcí

Předchozí úvahy užívaly předpokladu, že prostředí a difundující látka jsou vůči sobě inertní. Při difúzi ale může docházet i k případu, kdy difundující složky mezi sebou reagují. Předchozí vztahy (f) a (i) již tedy neplatí a je třeba je upravit. K tomuto stavu dochází v případě, kdy je difundující látka imobilizována nebo v soustavách, ve kterých je kinetika chemické reakce ovlivněna zásobováním reakčního centra některým z reaktantů [37]. Pak je časová změna koncentrace difundující látky dána vztahem:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\frac{\partial j_1}{\partial x} + r_1 \quad (\text{q})$$

a po dosazení difúzního toku - rovnice (f):

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \dot{r} \quad (r)$$

kde  $\dot{r}$  je rychlost chemické reakce v jednotce objemu směsi za jednotku času vyjádřená jako

$$\dot{r} = \frac{dc_1}{dt} = k \cdot c \quad (s)$$

kde  $k$  představuje rychlostní konstantu reakce 1. řádu (např. reakce vzniku komplexů v gelu HK, která se pro zjednodušení udává jako reakce 1. řádu). Dosazením této konstanty do rovnice (q) získáme:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - kc_1 \quad (t)$$

V případě, kdy chemická reakce probíhá mnohem rychleji než difúze, můžeme předpokládat lokální rovnováhu mezi volnými a reakcí imobilizovanými složkami difundující látky:

$$c_2 = Kc_1 \quad (u)$$

dosazením do předchozí rovnice získáváme:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - K \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (v)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D}{K+1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (w)$$

což je obdoba druhého Fickova zákona. Substitucí

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{K+1} \quad (x)$$

je výsledkem vyjádření tzv. *efektivního difúzního koeficientu*, což je zdánlivý difúzní koeficient. Předchozí vztahy (n) a (o) se tedy nemění, kromě nahrazení koeficientu  $D$  za  $D_{\text{eff}}$ , ve kterém je zahrnut i vliv chemické reakce.

Z tohoto odvození je zřejmé, že chemická reakce nemění matematický popis volné difúze, ale ovlivňuje velikost samotného difúzního koeficientu  $D$  [21].

### 2.3.4 Měření difúzního koeficientu

Pro stanovení difúzních koeficientů lze využít dvě vhodné metody: difúze z konstantního zdroje a difúze z okamžitého plošného zdroje [38].

#### **Metoda konstantního zdroje:**

Během této metody je dostatečně velké difúzní médium v kontaktu se zdrojem difundující látky o neměnné koncentraci  $c_0$ . V praxi bývá jako zdroj difundující látky použit nasycený roztok



s přidavkem dostatečné zásoby nerozpuštěné formy, což zajistí konstantní koncentraci i při oddifundování podílu látky do difúzního média.

Pro okrajové podmínky:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x > 0 & c_1 = 0 \\ & x = 0 & c_1 = c_{10} \\ t > 0 & x = 0 & c_1 = c_{10} \end{array}$$

má druhý Fickův zákon tvar:

$$\frac{c_1}{c_{10}} = \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4D_A t}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4D_A t}} \quad (y)$$

kde  $c_{10}$  je konstantní koncentrace látky A v roztoku, ze kterého probíhá difúze,  $\operatorname{erfc}$  je označení pro doplňkovou chybovou funkci, jmenovatel  $\sqrt{4D_A t}$  představuje difúzní délku vyjadřující míru rozšíření látky A ve směru  $x$ . Hodnota této délky roste s druhou odmocninou času.

Celkové množství látky, prošlé rozhraním o jednotkové ploše za čas  $t$ , je poté

$$n_1 = 2c_{10} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (z)$$

Ze vztahu (z) je možné určit difúzní koeficient látky.

Jestliže původní koncentrace v médiu není nulová, ale má hodnotu  $c_{11}$ , mění se řešení na tvar

$$\frac{c_1 - c_{11}}{c_{10} - c_{11}} = \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (\text{aa})$$

### **Metoda okamžitého plošného zdroje**

V případě této metody je oproti předchozí použito velmi malé množství difundující látky, která je nanášena na definovaný povrch difúzního média v podobě tenkého filmu. V experimentální podobě je tenký film s difundující látkou zastoupen filtračním papírem namočeným do roztoku látky o určité koncentraci.

Počáteční podmínky jsou tedy

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x = 0 & c_1 = \frac{n_1}{\delta(x)A} \\ t = 0 & -\infty < x < \infty & c_1 = c_{10} \end{array}$$

$n_1$  zde představuje celkové látkové množství difundující látky ve zdroji na počátku experimentu. Po určité době  $t$  bude koncentrační profil dán při jednosměrné difúzi vztahem

$$c_1 = \frac{n_1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{ab})$$

Při experimentálně stanoveném rozdělení koncentrace v čase  $t$  je možné vyhodnotit difúzní koeficient zlogaritmováním vztahu (ab)

$$\ln c_1 = \ln \frac{n_1}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (\text{ac})$$

a vynesení  $\ln c_1$  v závislosti na  $x^2$  získáme přímkou o směrnici

$$\text{tg } \alpha = \frac{1}{4} Dt \quad (\text{ad})$$

Aby bylo možné použít řešení pro nekonečný systém, musí být délka vzorku dostatečná na to, aby bylo množství difundující látky, které by se dostalo za konečný rozměr systému, zanedbatelné vůči celkovému množství [21].

### 2.3.5 Difúze v huminových gelech

Difuzivita kovových iontů je v gelu HK nižší než ve vodném roztoku. Dochází ke snížení pohyblivosti iontů a k výraznější tvorbě komplexů kovů s obnaženými funkčními skupinami. Hodnota difúzního koeficientu je dle [39]  $1,43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Studie [40] zkoumala difúzi kovových iontů v gelu HK experimentální metodou difúzního páru. Principem této metody byla difúze mezi huminovým gelem obsahujícím kovové ionty a čistým huminovým gelem a stanovení efektivních difúzních koeficientů. Gel s inkorporovanými měďnatými ionty byl připraven dvěma způsoby. Prvním způsobem bylo nadifundování kovových iontů z vodného roztoku do gelu. Druhý postup spočíval ve srážení humátu sodného nasyceným roztokem  $\text{CuCl}_2$ . Díky své dvojnásobnosti způsobí  $\text{Cu}^{2+}$  ionty síťování HK do struktury huminového gelu s inkorporovanými měďnatými ionty.

Wang a kol. [41] zkoumali vliv huminových kyselin na difúzi  $\text{Eu}^{3+}$  iontů v kompaktním betonitu. Zjistili, že HK zabraňuje difúzi a migraci Eu. Je tomu tak, protože vzniká komplex huminových kyselin a Eu na povrchu kompaktního betonitu. Vliv koloidních huminových látek na difúzi Eu zkoumali spolu s vlivem na Co také Wold a Eriksen v [42]. Difúzním médiem byl opět zvolen kompaktní betonit. Tentokrát ale v přítomnosti huminových látek došlo ke zjevnému zvýšení difuzivity obou kovů, z důvodu potlačení sorpce iontů.

Ve studii [43] byl gel huminových kyselin podroben difúzi kovových iontů, konkrétně iontů měďnatých. Experiment byl zaměřen především na stanovení vhodné experimentální metody pro získání difúzního koeficientu  $\text{Cu}^{2+}$  v huminovém gelu. Další náplní bylo studium závislosti koncentrace difundujícího iontu a doby trvání difúze na celkovém difúzním toku. Infračervenou spektrometrií byla potvrzena účast karboxylových a fenolických skupin na vytváření komplexů s  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité chemikálie

- huminové kyseliny
- hydroxid sodný, p.a., Penta Chrudim
- kyselina chlorovodíková 35%, p.a., Lach–Ner s.r.o.
- dihydrát chloridu měďnatého, p.a., Fluka chemie
- chlorid hořečnatý, p.a., Fluka chemie
- trifosforečnan sodný, Penta Chrudim
- dusičnan stříbrný 1% vodný roztok
- destilovaná voda

### 3.2 Použité přístroje

- UV–VIS spektrofotometr (Hitachi U 3300)
- centrifuga (Hettich Rotina 46R)
- pH metr (WTW 330)
- pH metr s vpichovou elektrodou (Mettler Toledo SE)
- třepačka (Heidolph Vibramax 100)
- sušárna (Venticell)
- váhy (Scaltec SPB61 a Scaltec SPB42)
- CHNSO Mikroanalyzátor (Flash 1112, Carlo Erba)
- FT-IR spektrofotometr (Nicolet Impact 400)

### 3.3 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 dm<sup>3</sup> 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 dm<sup>3</sup> extrakčního roztoku. Po 1 hodině míchání byl roztok 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 odstřeďovány do vymytí chloridových iontů. HK byla usušena při 50 °C. Před přípravou gelu byly HK jedenkrát promyty vodou, odstředěny a opět vysušeny.

### 3.4 Příprava gelů huminových kyselin

Huminové kyseliny jsou velmi dobře rozpustné v alkalických roztocích. V roztocích s pH menším než 7 klesá jejich rozpustnost až do hodnoty izoelektrického bodu, který leží v kyselé oblasti. Při okyselení roztoku s rozpuštěnými huminovými kyselinami pod hodnotu izoelektrického bodu (pH < 2) dojde k vysrážení huminových kyselin z roztoku v pevné hydrogelové formě. Dalším způsobem, kterým lze připravit pevnou hydrogelovou formu huminových kyselin je přidávkem síťovacích činidel v podobě vícemocných iontů. Z faktu, že huminové kyseliny disponují řadou reaktivních skupin jako jsou karboxylové skupiny –COOH, enolátové skupiny –O– či hydroxylové skupiny –OH, je zřejmé, že huminové kyseliny jsou poměrně lehce koagulovatelné z roztoku přidávkem vícemocných iontů. Připravené hydrogely budou disponovat odlišnými vlastnostmi oproti hydrogelům sráženým.

### 3.4.1 Příprava huminového gelu K<sub>1</sub>

Prášková HK byla rozpuštěna v 0,5 M NaOH v poměru 8 g HK na 1 dm<sup>3</sup> NaOH. Výsledný roztok humátu byl důkladně promíchán a poté okyselen 35% HCl na pH menší než 1. Nádoba s roztokem humátu byla ponechána přes noc v lednici, aby došlo k úplnému vysrážení. Následující den byl odsát čirý roztok nad gelem. Zbytek v nádobě byl odstředěn v centrifuze (4000 RPM, 15 °C, 10 minut). Supernatant byl slit, gel byl promyt destilovanou vodou a opět odstředěn. Promytí bylo zopakováno ještě dvakrát. Poslední odstředění probíhalo při 4000 RPM, 15 °C, po dobu 30 minut. Roztok nad gelem byl po každém odstředění testován 1% AgNO<sub>3</sub> na přítomnost chloridových iontů a pokaždé byl test slabě pozitivní. Po dokončení promývání byl gel zvážen a umístěn do exsikátoru s vodou, jehož vnitřní konstantní hodnota vlhkosti zabraňuje vysychání gelu.

### 3.4.2 Příprava huminového gelu P<sub>1</sub>

Pro přípravu prvního modifikovaného HK gelu byla prášková HK rozpuštěna v 0,1 M Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> v poměru 8 g HK na 1 dm<sup>3</sup> Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Vzniklá směs byla po důkladném promíchání okyselena 35% HCl na pH menší než 1. Další postup byl shodný s předchozím.

Pro ověření vlivu případných nečistot na difúzní charakteristiky měďnatých iontů v HK gelech byla část gelu dialyzována po dobu 5 dnů. Vzhledem k malému množství byla dialýza provedena pouze u tohoto jednoho vzorku, který byl označen D<sub>1</sub>.

### 3.4.3 Příprava huminového gelu K<sub>2</sub>

Rozpuštění práškové HK bylo provedeno obdobně jako v případě klasického hydrogelu HK. 3 dm<sup>3</sup> humátu bylo smícháno s objemově stejným množstvím 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloridu hořečnatého. Vzniklý roztok byl zakryt a přes noc ponechán v ledničce. Následně byl roztok nad koagulovaným podílem odsát vývěvou a odstředován dle stejných podmínek jako v předchozích, výše uvedených případech.

### 3.4.4 Příprava huminového gelu P<sub>2</sub>

V tomto případě se opět postupovalo podobně jako v předchozích případech. Rozpuštění práškové HK probíhalo 0,1 M Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> v poměru 8 g HK na 1 dm<sup>3</sup> Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. 4 dm<sup>3</sup> humátu bylo smícháno s objemově stejným množstvím 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloridu hořečnatého. Po jednodenním odstátí v lednici byl roztok usazeným podílem odsát vývěvou a opět odstředován totožně s předchozími případy.

## 3.5 Charakterizace huminových kyselin a huminových gelů

HK byly promyty destilovanou vodou a vysušeny v sušárně při 50 °C. Poté byl vzorek HK podroben elementární analýze na CHNSO Mikroanalyzátoru Flash 1112 firmy Carlo Erba na ÚSMH AVČR v Praze (Tab. 4).

U všech huminových gelů bylo provedeno stanovení sušiny. Vzorky HK gelů byly vysušeny 1 den v sušárně při 105 °C. Z rozdílů hmotností vzorků před a po vysušení byl získán průměrný podíl sušiny (Tab. 5).

Dále bylo u každého vzorku změřeno vnitřní pH vpichovou elektrodou Mettler Toledo SE. Výsledky jsou rovněž uvedeny v Tab. 5.

Další analýza byla provedena pomocí UV-VIS spektrometrie. K určení stupně humifikace vodného vzorku HK lze využít poměr E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> neboli poměr absorbance při 465 nm a 665 nm. Hodnota humifikačního poměru klesá s rostoucí molekulovou hmotností a stupněm disperzity. Černé HK mají tento poměr v rozmezí hodnot 2,2 až 2,8, hnědé HK do 5 a u FK bývá tento poměr vyšší než 5. Pro získání UV-VIS spektra bylo rozpuštěno 5 a 10 mg HK v 100 cm<sup>3</sup> 0,1 M roztoku NaOH.

Z naměřených spekter (*Obr. 6*) roztoků humátu sodného byly odečteny absorbance při 465 nm a při 665 nm, ze kterých byl následně vypočítán poměr  $E_4/E_6$ .

Vzorky HK, huminového gelu, gelu s nadifundovanou mědí a vzorky  $MgCl_2$  byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR). Vysušené vzorky byly smíchány s KBr a vylisovány do formy tablet. Spektra byla proměřena v oblasti 400 až  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Získaná spektra jsou zobrazena v kapitole 4.1 a 4.4.

### 3.6 Difúzní experimenty

Gely připravené čtyřmi různými způsoby (postup přípravy viz kapitoly 3.4.1. až 3.4.2) byly podrobeny dvěma metodám difúzních experimentů:

#### 3.6.1 Difúze z konstantního zdroje

Trubičky délky 5 cm a vnitřního průměru 1 cm byly naplněny gelem a ponořeny do  $150\text{ cm}^3$  nasyceného roztoku  $CuCl_2$ . Do roztoku byla přidána lžička pevného  $CuCl_2$ , čímž byla zajištěna konstantní koncentrace zdrojového roztoku. Doba trvání difúze byla 5 hodin, 24 hodin, 48 hodin, 50 hodin a 72 hodin. Po ukončení difúze byly trubičky s gelem naplátkovány. Zvážené plátky byly následně jednotlivě extrahovány v  $10\text{ cm}^3$  1M roztoku HCl nejdříve 24 hodin na třepačce a poté 24 hodin volně. Výluhy byly odstředěny při 4000 RPM,  $15\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 15 minut. Roztok nad usazeninou byl odlit do zkumavky. U připravených vzorků byla změřena absorbance při 810 nm z nížž byla pomocí Lambert-Beerova zákona vypočítána koncentrace  $Cu^{2+}$  iontů vyextrahovaných z plátku gelu.

#### 3.6.2 Difúze z okamžitého plošného zdroje

Trubičky délky 3 cm s vnitřním průměrem 1 cm byly naplněny gelem. Jako planární zdroj difúze sloužil filtrační papír, který byl na 1 minutu ponořen do roztoku 1M  $CuCl_2$  a následně byl přiložen z jedné strany k trubičce s huminovým gelem. Obě strany trubičky byly zajištěny plastovým kolečkem. Poté byla trubička zabalena do parafilmu a alobalu a umístěna do exsikátoru s vodou. Doba trvání difúze byla 5 hodin, 24 hodin, 48 hodin, 50 hodin a 72 hodin. Po ukončení difúze byl gel naplátkován na přibližně 8 plátků, ze strany filtračního papíru byly dělány plátky tenčí a postupně byla jejich tloušťka zvětšována. Extrakce a měření UV-VIS spektra byla prováděna stejným způsobem jako v případě metody konstantního zdroje.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Charakterizace huminových kyselin

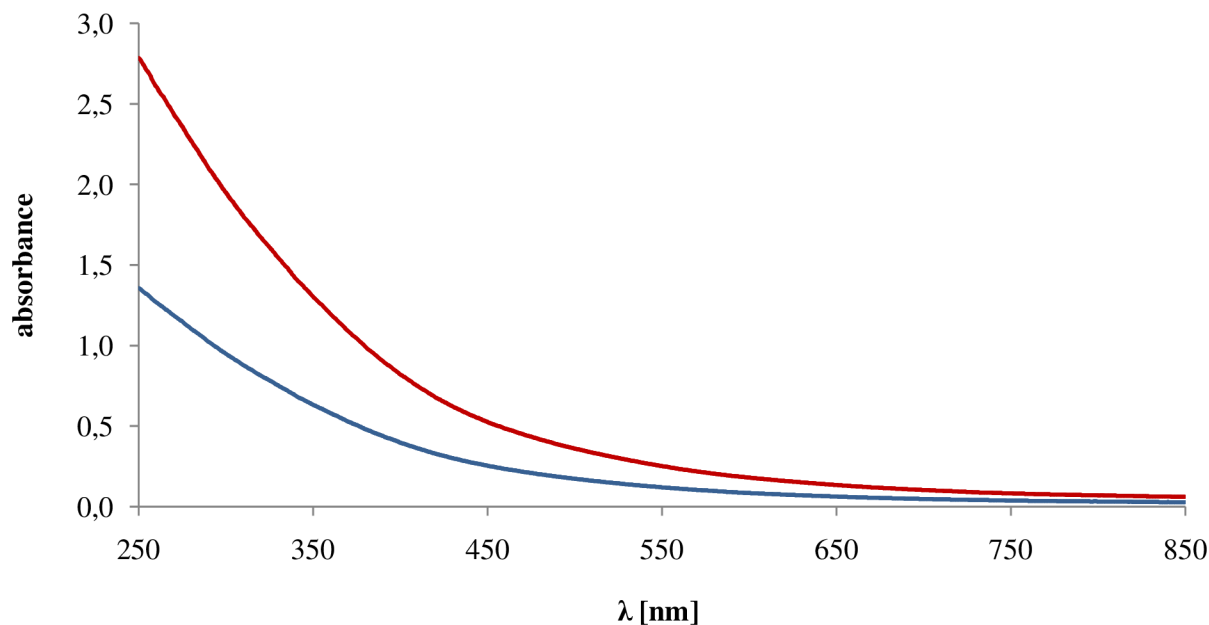
Elementární rozbor použitých HK probíhal na přístroji CHNSO Mikroanalyzátor Flash 1112, Carlo Erba. Výsledky viz *Tab 4*.

*Tab. 4 Elementární složení zkoumané huminových kyselin v atomových % vztaženo na suchý vzorek HK bez popela*

prvek	zastoupení v atom. %
C	41,14
H	45,07
O	12,85
N	0,81
S	0,14

Dále bylo zjištěno, že HK obsahovaly 33,67 hm. % popela a jejich vlhkost byla 5,54 hm. %

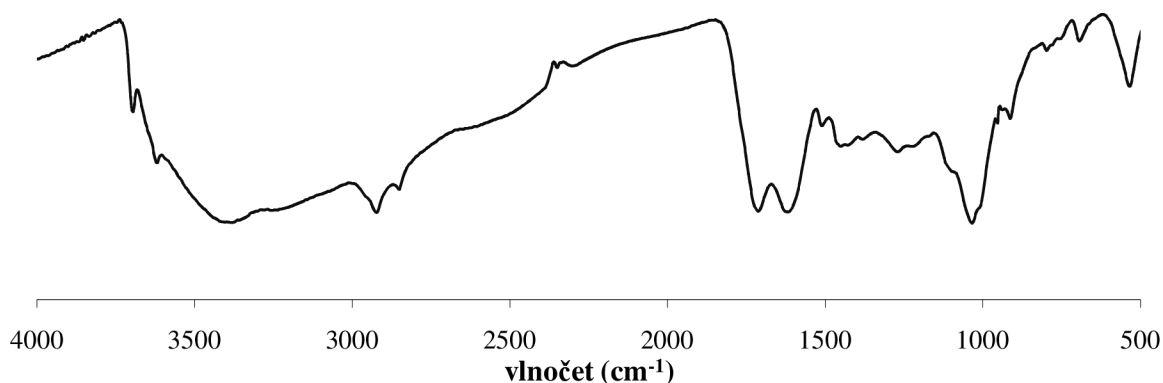
Ze získaných UV-VIS spekter roztoků humátů (*Obr. 6*) byly odečteny hodnoty absorbancí pro 465 nm a 665 nm. Z nich byl vypočítán poměr  $E_4/E_6$ , jehož hodnota byla 3,815.



*Obr. 6 UV-VIS spektra roztoků 5 mg HK (modře) a 10 mg HK (červeně) ve 100 cm<sup>3</sup> 0,1M NaOH*

Práškové HK byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Měření probíhalo klasickou metodou, kdy byly vysušené vzorky smíchány s práškovým KBr. Z připravených směsí byly vylisovány tablety. Spektra byla proměřena v oblasti 400 až 4000 cm<sup>-1</sup>. Získané spektrum je na *Obr. 7*.

transmittance (%)



Obr. 7 FT-IR spektrum výchozí HK, ze které byly gely připraveny

Absorpční pásy v oblasti 3600 až 3000  $\text{cm}^{-1}$  náleží valenčním vibracím  $-\text{OH}$  skupin spojených vodíkovými můstky. Pásy vyskytující se v oblasti 2300 až 2800  $\text{cm}^{-1}$  přísluší symetrickým a antisymetrickým valenčním vibracím skupin  $-\text{CH}_2-$  a  $-\text{CH}_3$ . Jsou však částečně překryty pásem  $-\text{OH}$  vibrací a z toho důvodu je jejich intenzita nízká. V rozmezí vlnočtů 1800 až 1600  $\text{cm}^{-1}$  se nachází absorpční pás náležící valenčním vibracím karboxylové skupiny karboxylů a esterů a deformačním vibracím  $-\text{NH}_2$  skupin ve struktuře aminokyselin. Valenční vibrace  $-\text{NH}_2$  skupin v oblasti 3250 až 3450  $\text{cm}^{-1}$  jsou překryty širokým pásem skupin hydroxylových. V oblasti absorpčních pásů 1500 až 1350  $\text{cm}^{-1}$  se projevují deformační vibrace  $-\text{CH}_2$  skupin, deštníková vibrace koncových  $-\text{CH}_3$  skupin, také kruhové a polokruhové módy aromatických struktur. Nacházejí se zde i spřažené valenční vibrace  $\text{C}-\text{O}$  vazeb s deformačními vibracemi  $\text{O}-\text{H}$  vazeb karboxylových skupin. Absorpční pás v oblasti 1260  $\text{cm}^{-1}$  charakterizuje vibrace fenolových skupin. Pás nacházející se kolem 1050  $\text{cm}^{-1}$  přísluší vazbám  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  v anhydridech a esterech. V rozmezí vlnočtů 350 až 1200  $\text{cm}^{-1}$  se objevují absorpce ukazující na přítomnost ketonických a esterových skupin. Jedná se o deformační vibrace  $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$  a valenční vibrace  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  vazeb.

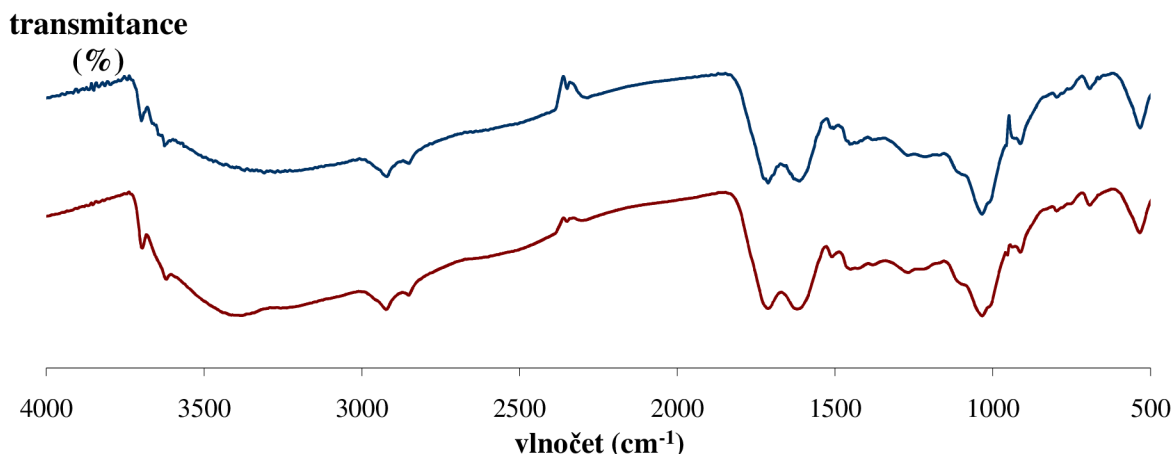
## 4.2 Charakterizace gelů huminových kyselin

U všech připravených huminových gelů bylo provedeno stanovení sušiny. Vzorky HK gelů byly vysušeny 1 den v sušárně při 105  $^{\circ}\text{C}$ . Z rozdílů hmotností vzorků gelu před a po vysušení v sušárně byl získán průměrný podíl sušiny. Dále bylo měřeno také vnitřní pH připravených gelů. Výsledky ze stanovení sušiny a vnitřní pH jsou uvedeny v následující tabulce:

Tab. 5 Obsah sušiny v gelech HK a jejich vnitřní pH

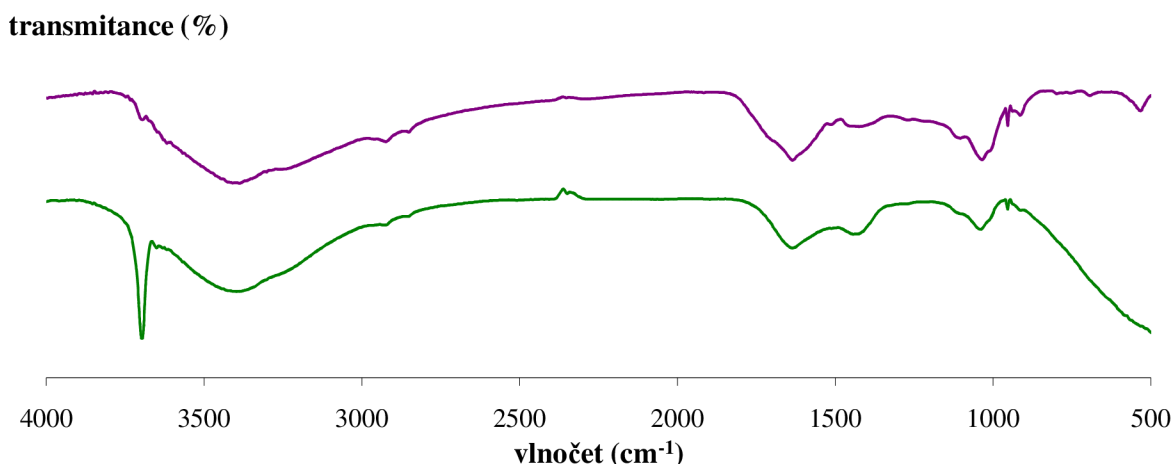
vzorek	sušina (%)	vnitřní pH
K <sub>1</sub>	14,7	1,5
P <sub>1</sub>	28,7	1,7
D <sub>1</sub>	3,9	2,6
K <sub>2</sub>	26,1	9,3
P <sub>2</sub>	31,1	4,9

Vzorky huminového gelu byly pomocí infračervené spektroskopie charakterizovány stejným způsobem jako práškové HK v předchozí kapitole.



Obr. 8 FT-IR spektra huminových gelů  $P_1$  (modře) a  $K_1$  (červeně) po vysušení

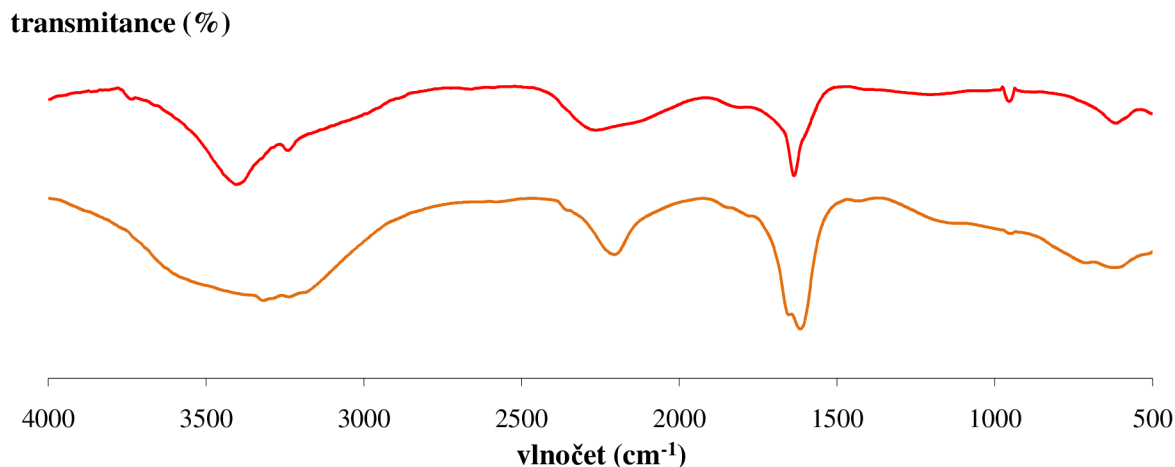
Gely  $P_1$  a  $K_1$  vykazují při infračervené spektroskopii spektrum totožné s práškovými HK (viz. Obr. 8). Při tvorbě těchto gelů tedy dochází pouze k tvorbám fyzikálních interakcí mezi řetězci a nemění se struktura samotných huminových kyselin.



Obr. 9 FT-IR spektra huminových gelů  $P_2$  (fialově) a  $K_2$  (zeleně) po vysušení

Na Obr.9 jsou znázorněna spektra gelů srážených pomocí  $MgCl_2$  ( $P_2$  a  $K_2$ ). Oproti spektru gelů HK srážených HCl se toto spektrum liší v absenci pásu  $1700\text{ cm}^{-1}$  z důvodu vysycení karboxylových skupin hořečnatými kationty. Oproti gelům  $K_1$  a  $P_1$  a také práškovým HK je patrný pás  $3690\text{ cm}^{-1}$  charakteristický pro  $MgOHCl$ . V práci [44] a [45] je  $MgOHCl$  charakterizován absorpčním pásem  $3550\text{ cm}^{-1}$ . Změny ve stavbě krystalické struktury vlivem adsorpce vody mohou způsobit posun pásu z  $3550\text{ cm}^{-1}$  na  $3720\text{ cm}^{-1}$ .





Obr. 10 FT-IR spektra  $MgCl_2$  pro hexahydrát (červeně) a pro vysušenou formu (oranžově)

Z důvodu zjištění volných  $OH^-$  v gelu  $K_2$  byl proměřen také hexahydrát chloridu hořečnatého a to ve vysušeném i v nevysušeném stavu, ve kterém byl použit pro přípravu gelů  $K_2$  a  $P_2$ . Avšak ani v jednom případě se nevyskytoval pás ukazující na volné OH skupiny, jako je tomu u gelu  $K_2$ .

### 4.3 Difúzní experimenty

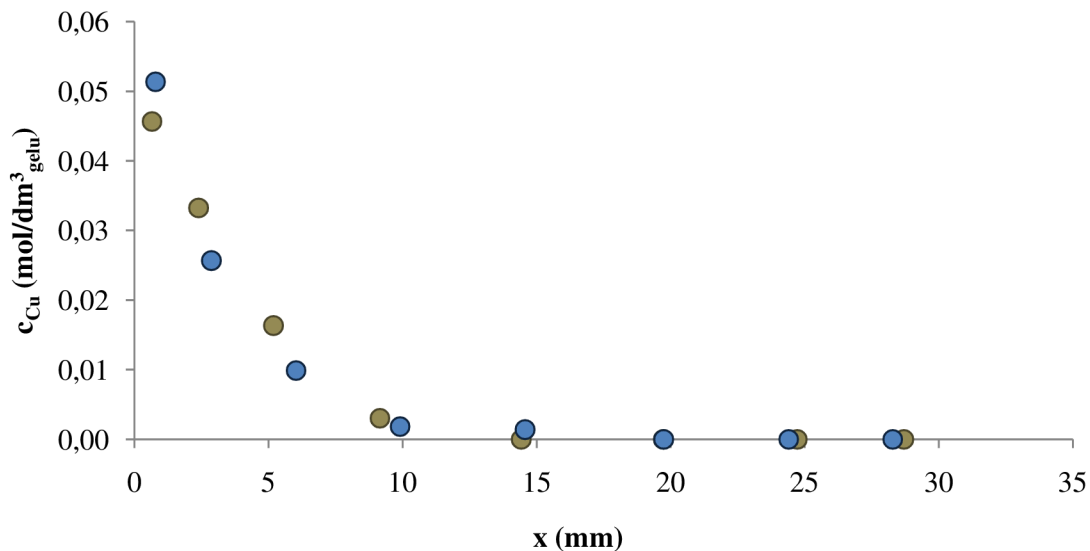
Pro studium difuze v modifikovaných gelech HK byly zvoleny dvě experimentální metody: metoda okamžitého plošného zdroje a metoda konstantního zdroje. Tyto experimenty se od sebe zásadně liší koncentrací  $Cu^{2+}$ , kterou poskytují gelu. Metoda okamžitého zdroje je založena na jednorázovém pulzu dané koncentrace  $Cu^{2+}$ . Dodané množství je tak velmi malé a koncentrace na rozhraní s časem klesá. Metoda konstantního zdroje naopak zaručuje stálý přísun  $Cu^{2+}$  iontů z nasyceného roztoku  $CuCl_2$ . Koncentrace je mnohem vyšší než u okamžitého zdroje a její hodnota na rozhraní mezi gelem a roztokem se v průběhu experimentu nemění.

#### 4.3.1 Fyzikálně síťované gely

##### Okamžitý zdroj

Experimentální metodou okamžitého plošného zdroje diskutovanou v kapitole 2.3.4 byly získány difúzní koeficienty  $Cu^{2+}$  v připravených gelech HK. Postup experimentu je uveden v kapitole 3.5.2.

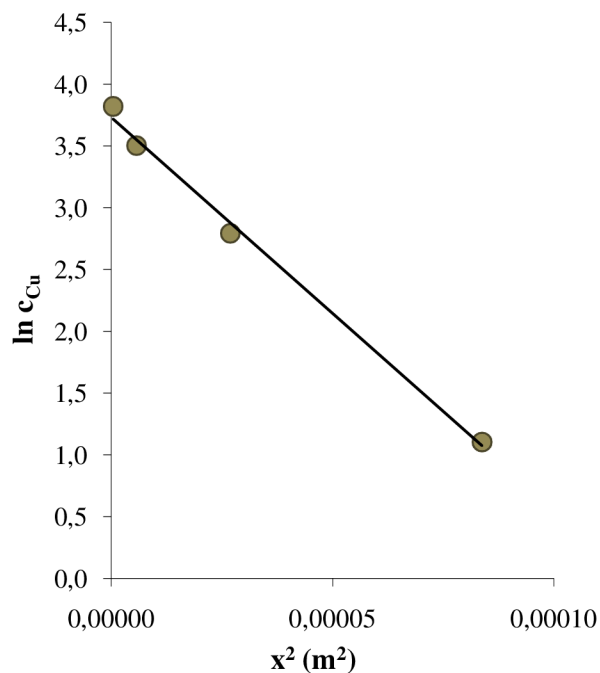
Ze získaných koncentrací  $Cu^{2+}$  jednotlivých plátků HK gelů byla sestrojena závislost koncentrace mědi v gelu na vzdálenosti od zdroje. Z grafu sestrojeného z dat pro difuzi trvající 5 hodin (Obr. 11) vyplývá, že s rostoucí vzdáleností od rozhraní koncentrace nadifundovaných měďnatých iontů exponenciálně klesá. Koncentrační profily se s rostoucí dobou trvání difúze posunují směrem k nižším hodnotám a měďnaté ionty difundují do větší vzdálenosti od zdroje.



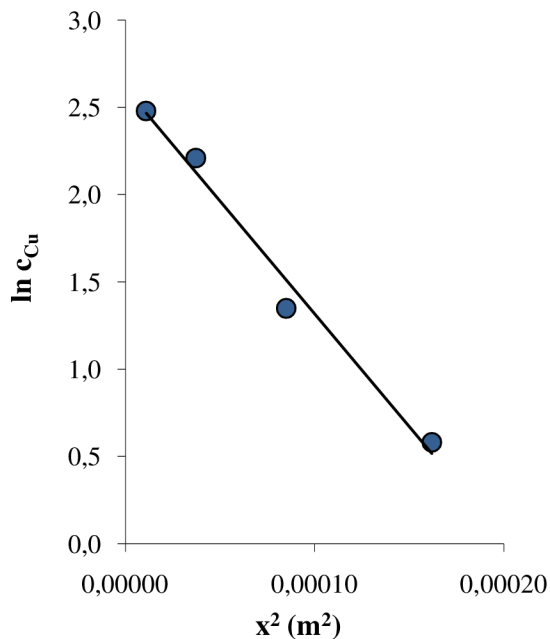
Obr. 11 Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $K_1$  (zelené) a  $P_1$  (modré) v čase 5 hodin

Vyhodnocení bylo provedeno matematickým aparátem uvedeným v podkapitole 2.3.4. Protože byla difúze jednosměrná, mohl být použit vzorec (ab). K vyhodnocení difúzního koeficientu je vhodné vztah (ab) zlogaritmovat, čímž bylo získáno jeho lineární vyjádření (ac). Byla vynesena závislost  $\ln c_1$  na  $x^2$  a proložena přímkou s určitou směrnici. Příklady takového proložení jsou uvedeny viz Obr. 12 a Obr. 13. Po dosazení směrnice do vztahu (ad) byl vypočítán difúzní koeficient. Výsledné difúzní koeficienty pro všechny časy byly zprůměrovány a pro jednotlivé připravené gely jsou uvedeny v Tab. 6.

Tento postup byl aplikován i na další měření v rámci difúze z okamžitého plošného zdroje.



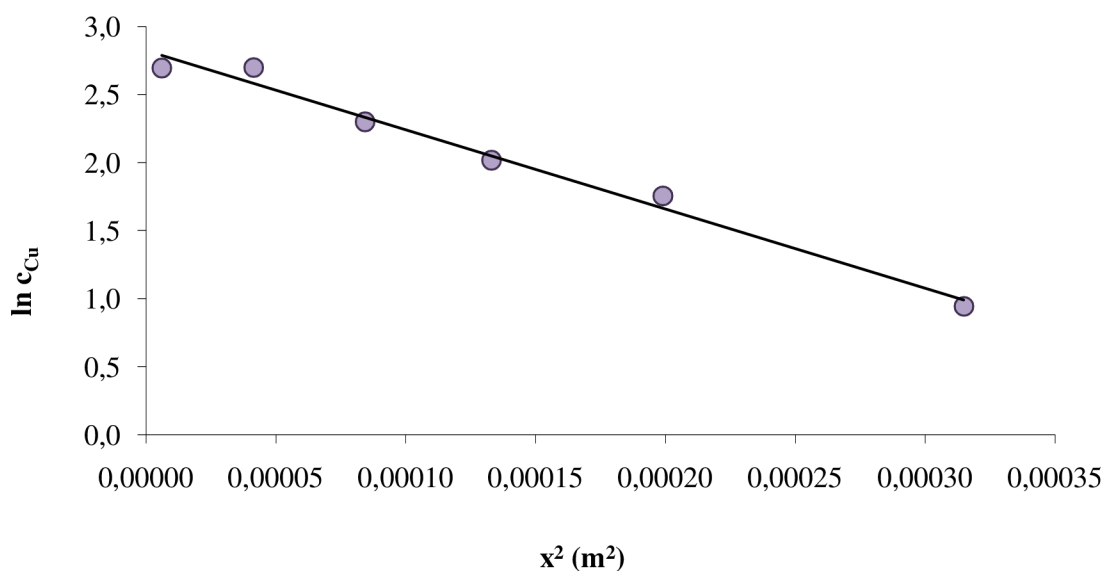
Obr. 12 Linearizace koncentračního profilu pro  $K_1$  v čase 5 hodin



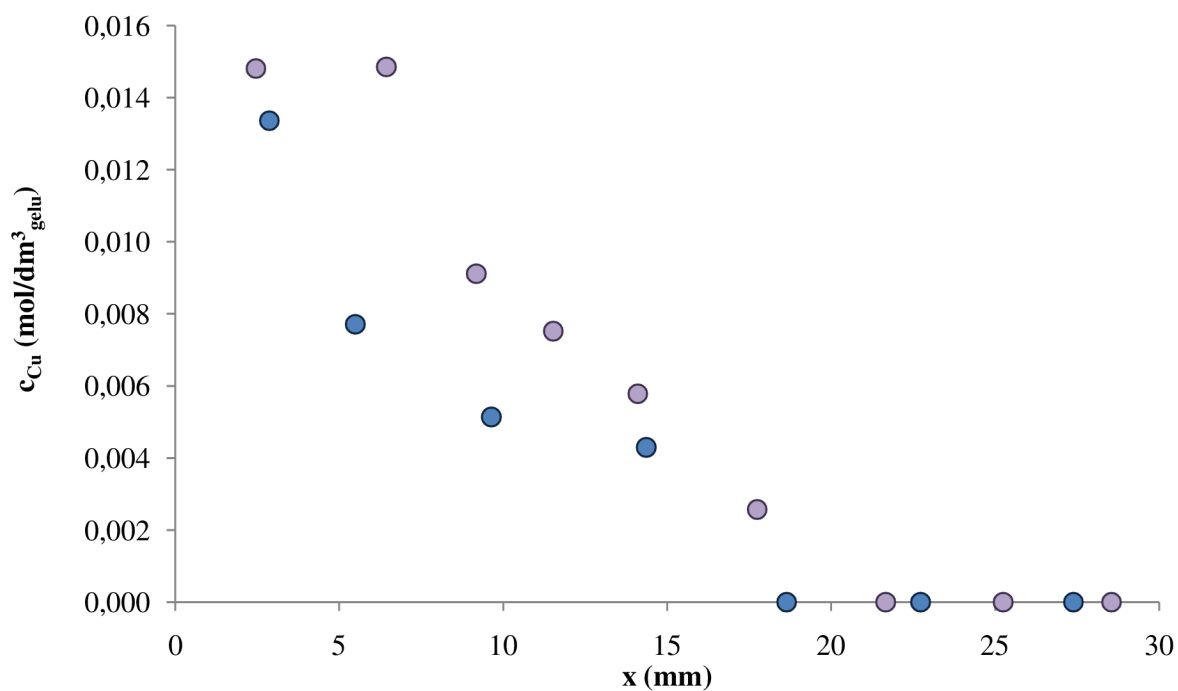
Obr. 13 Linearizace koncentračního profilu pro  $P_1$  v čase 48 hodin

### Dialýza gelu – vzorek D<sub>1</sub>:

Pro ověření vlivu nečistot na difúzní charakteristiku byly porovnány difúze metodou okamžitého zdroje pro čas 24 hodin a to pro gely D<sub>1</sub> a P<sub>1</sub>. Z Obr. 15 lze usuzovat, že dialýzou byl gel P<sub>1</sub> opravdu očištěn od nečistot. Těmi mohly být například chloridové ionty, což by vysvětlilo zvýšení pH po dialýze viz Tab. 5. Gel D<sub>1</sub> má oproti P<sub>1</sub> vyšší difúzní koeficient (Tab. 4.3), a proto je také jeho koncentrační profil Cu<sup>2+</sup> posunut do vyšších koncentrací.



Obr. 14 Linearizace pro D<sub>1</sub> v čase 24 hodin

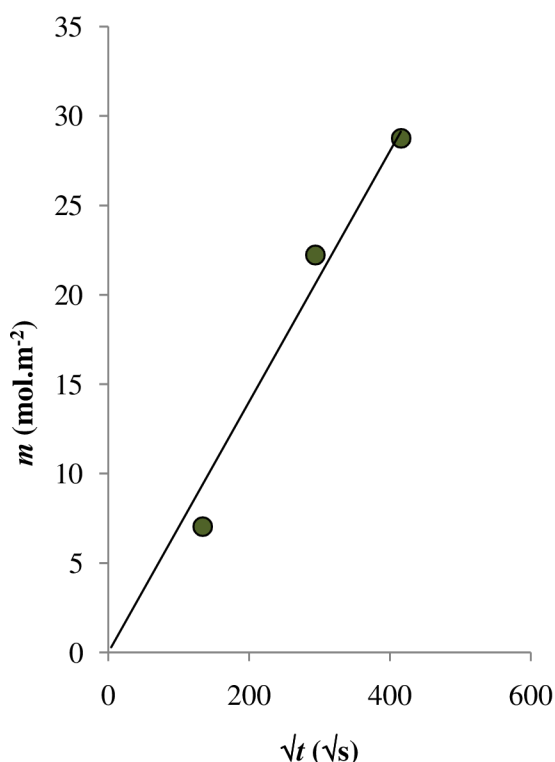


Obr. 15 Koncentrační profily Cu<sup>2+</sup> iontů v gelu P<sub>1</sub>(modře) a z něj dialyzovaného D<sub>1</sub> (fialově) v čase 24 hodin

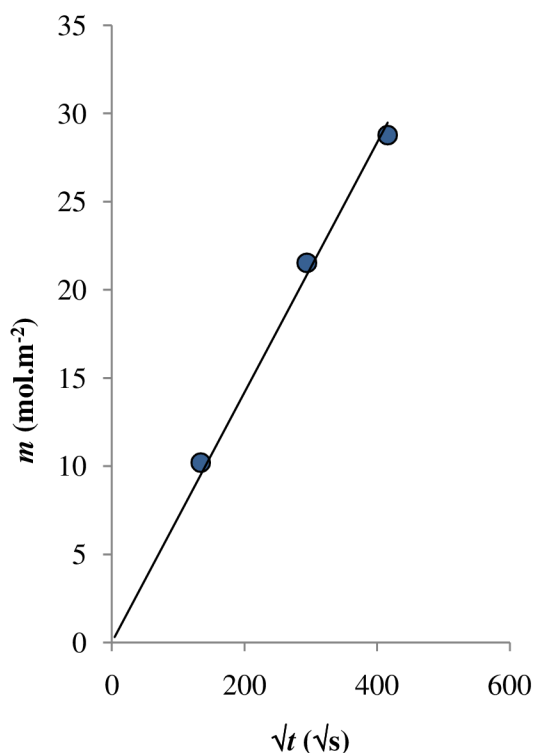
### Konstantní zdroj

Postup experimentálního stanovení difúzního koeficientu metodou konstantního zdroje je uveden v kapitole 3.5.1. Na počátku experimentu je koncentrace difundujících iontů v médiu nulová a na rozhraní roztoku a gelu není závislá na čase. Matematický aparát (kapitola 2.3.4) předpokládá nekonečně dlouhé médium. V případě prováděného experimentu by tedy difundující složka neměla po dobu difúze proniknout až do středu média.

Jak je ale patrné z *Obr. 19*, při vyšších časech nebylo toto kritérium splněno. Nicméně při zanedbání předpokladu nekonečného média u delších difúzních experimentů, je možné vynést závislost celkového difúzního toku na odmocnině času a lineární regresí vypočítat difúzní koeficient ze vztahu (z). Příklady závislostí celkového difúzního toku na odmocnině času jsou znázorněny na *Obr. 16* a *Obr. 17*.



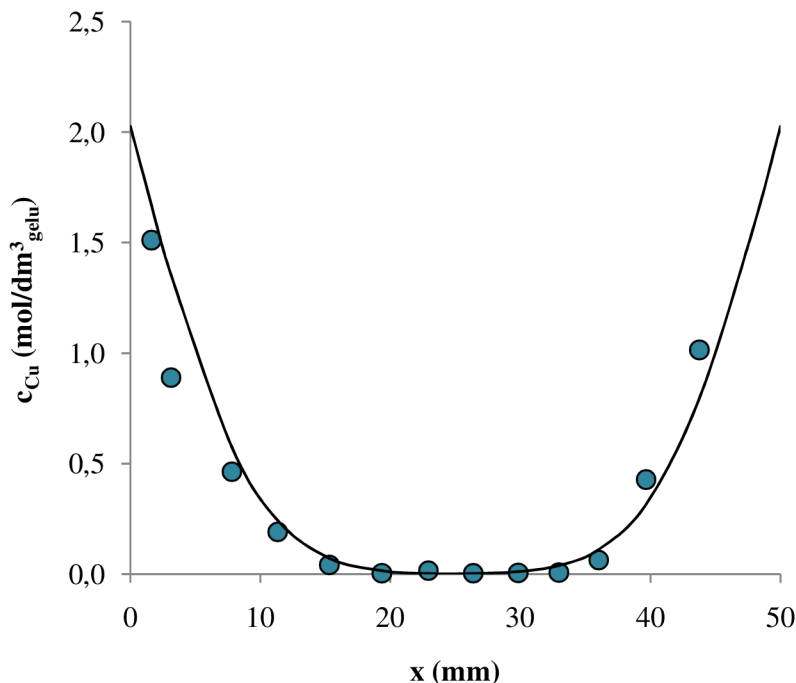
*Obr. 16* Závislost difúzního toku na odmocnině času pro  $K_1$



*Obr. 17* Závislost difúzního toku na odmocnině času pro  $P_1$

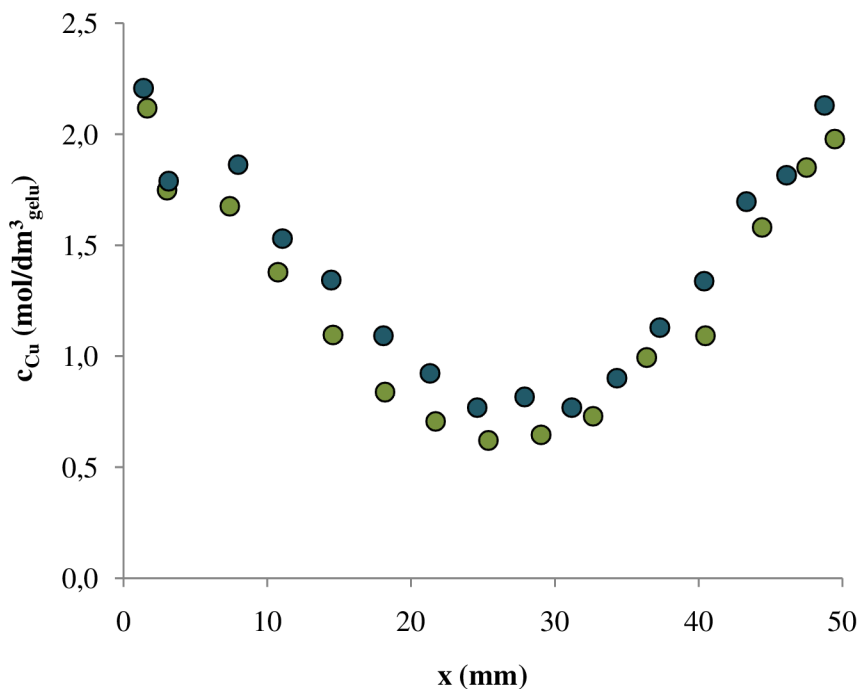
Tento postup byl aplikován i na další měření v rámci difúze z konstantního zdroje. Výsledné difúzní koeficienty pro všechny časy byly zprůměrovány a pro jednotlivé připravené gely jsou uvedeny v *Tab. 6*.

*Obr. 18* ukazuje koncentrační profil gelu  $P_1$  v čase 5 hodin. Body jsou proloženy teoretickou závislostí, která byla vyvozena z vypočítaného difúzního koeficientu. Ta poměrně dobře odpovídá experimentálním hodnotám.



Obr. 18 Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $P_1$  v čase 5 hodin

Na Obr. 19 jsou vyneseny koncentrační profily gelu  $K_1$  a  $P_1$  pro difúzi trvající 50 hodin. V grafu je patrné posunutí koncentračního profilu  $P_1$  do vyšších hodnot. Difúzní koeficient tohoto gelu je také vyšší, a tak se dá očekávat i vyšší obsah  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v médiu. Vyšší difuzivita totiž značí vyšší pohyblivost iontů v gelu HK, což vysvětluje rychlejší migraci měďnatých iontů do gelu.



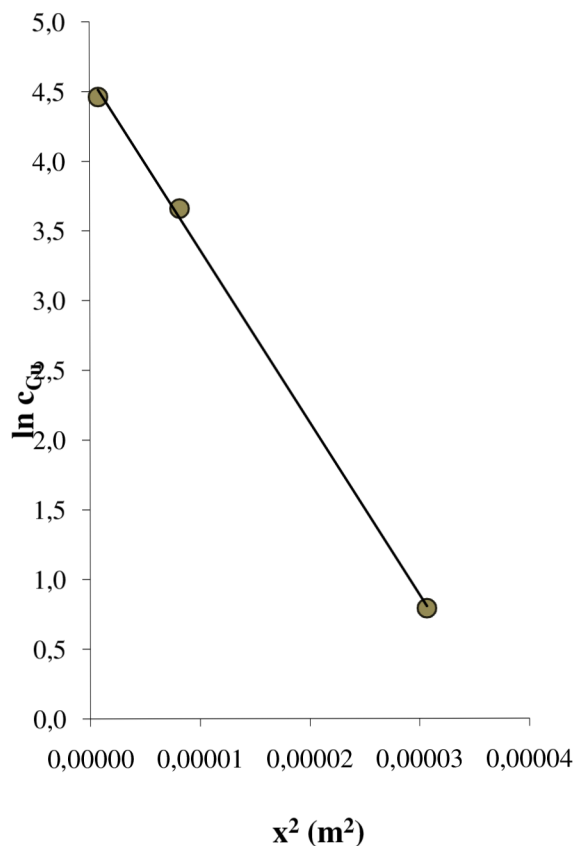
Obr. 19 Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $K_1$  (zeleně) a  $P_1$  (modře) v čase 50 hodin

### 4.3.2 Chemicky síťované gely

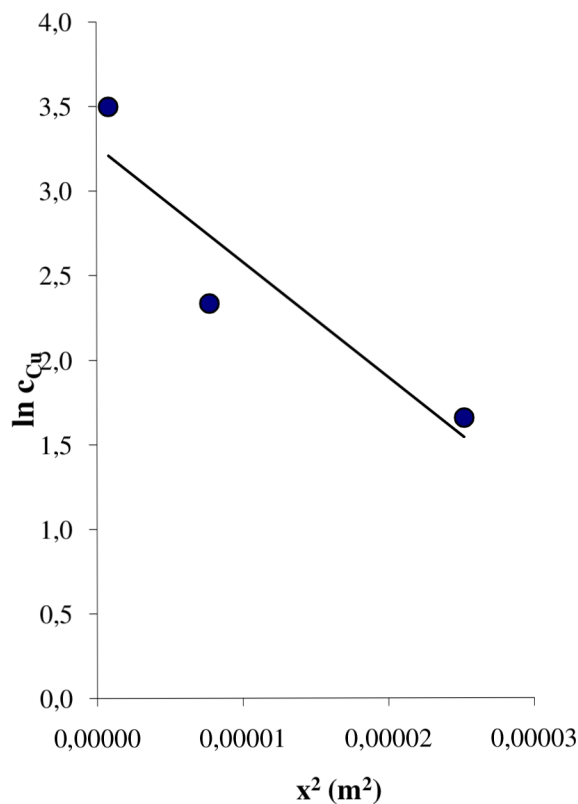
Chemicky síťované gely označené jako  $K_2$  a  $P_2$  byly podrobeny totožným difúzním experimentům se stejným postupem a obdobným matematickým aparátém pro vyhodnocení difúzních koeficientů.

#### Okamžitý zdroj

Obr. 20 a Obr. 21 znázorňují proložení závislosti  $\ln c_1$  na  $x^2$  přímkou, z jejíž směrnice byl vypočten difúzní koeficient.

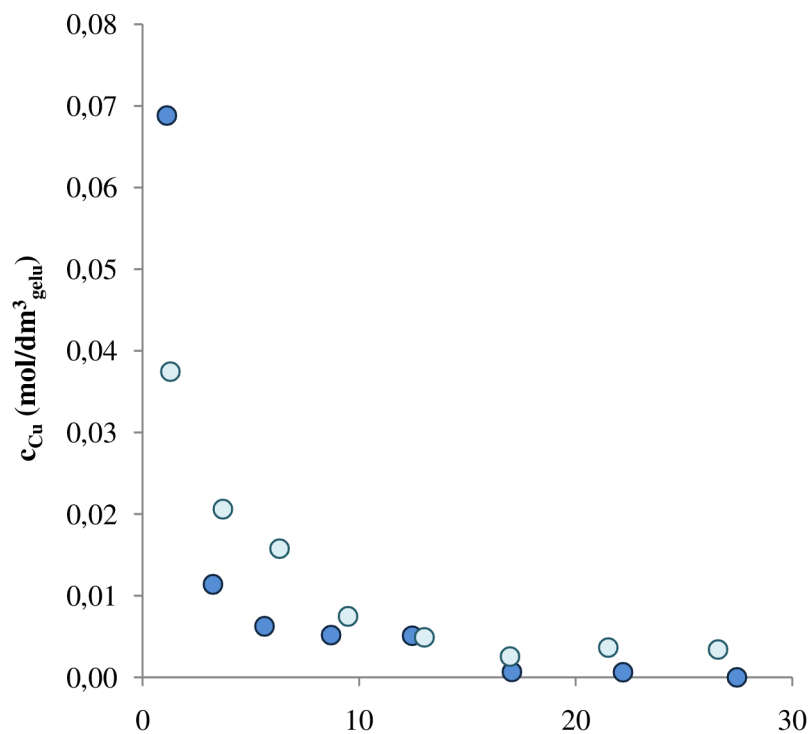


Obr. 20 Linearizace pro  $K_2$  v čase 24 hodin



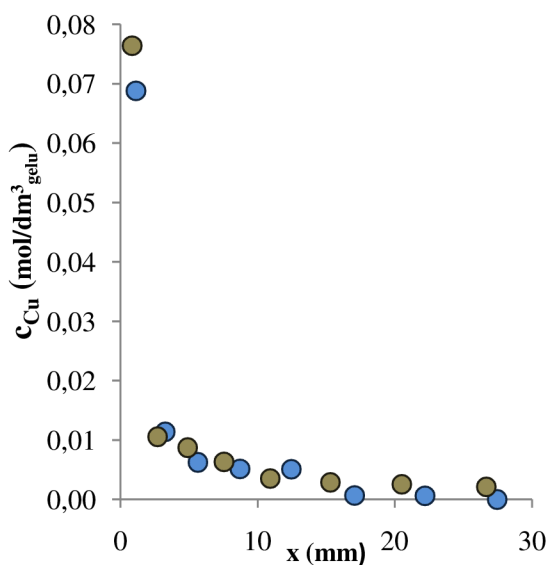
Obr. 21 Linearizace pro  $P_2$  v čase 48 hodin

Obr. 22 názorně ukazuje změnu koncentrace měďnatých kationtů v gelech HK v rozmezí 72 hodin. Koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  u rozhraní klesá a koncentrační profil se posouvá dále od zdroje.

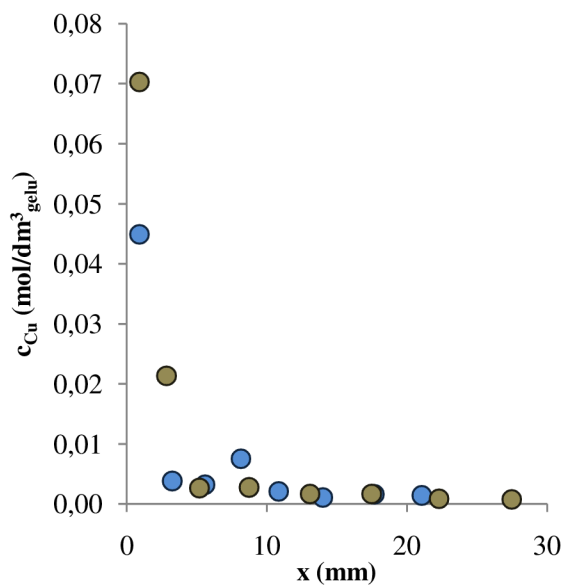


Obr. 22 Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $P_2$  pro 5 hodin (tmavě modře) a 72 hodin (světle modře)

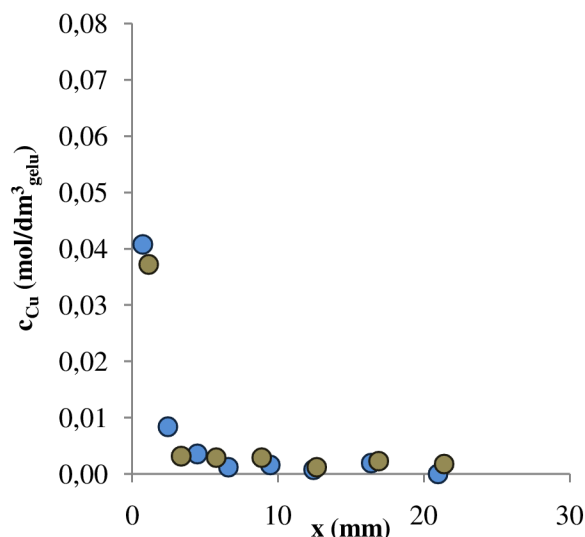
Obr. 23 až 26 porovnávají difuzivitu gelů  $P_2$  a  $K_2$  v době trvání difúze od 5 hodin až do 72 hodin. Tvar koncentračních profilů obou gelů se příliš neliší, což je očekávatelné z podobných hodnot difúzních koeficientů.



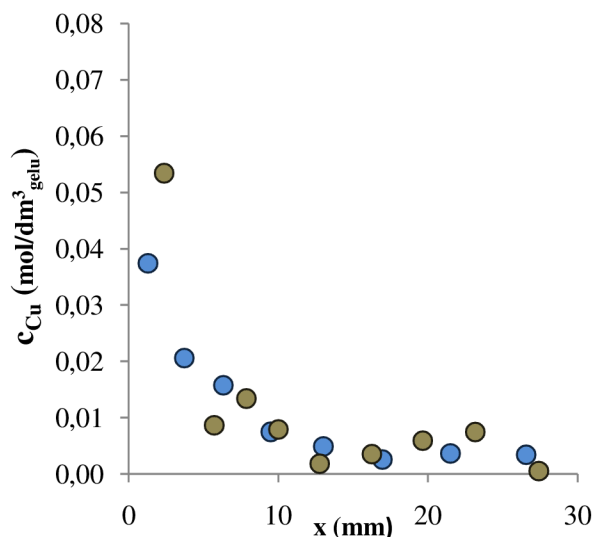
Obr. 23  $K_2$  (zeleně) a  $P_2$  (modře) pro 5 hodin



Obr. 24  $K_2$  (zeleně) a  $P_2$  (modře) pro 24 hodin

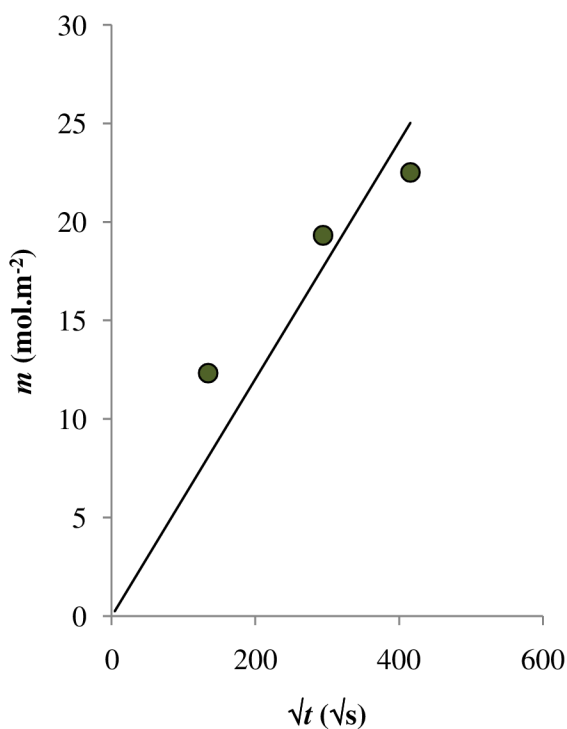


Obr. 25  $K_2$  (zeleně) a  $P_2$  (modře) pro 48 hodin

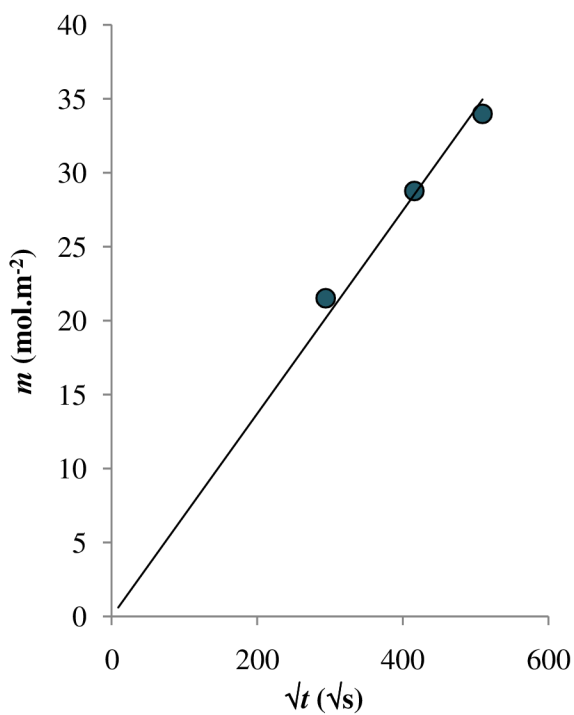


Obr. 26  $K_2$  (zeleně) a  $P_2$  (modře) pro 72 hodin

### Konstantní zdroj



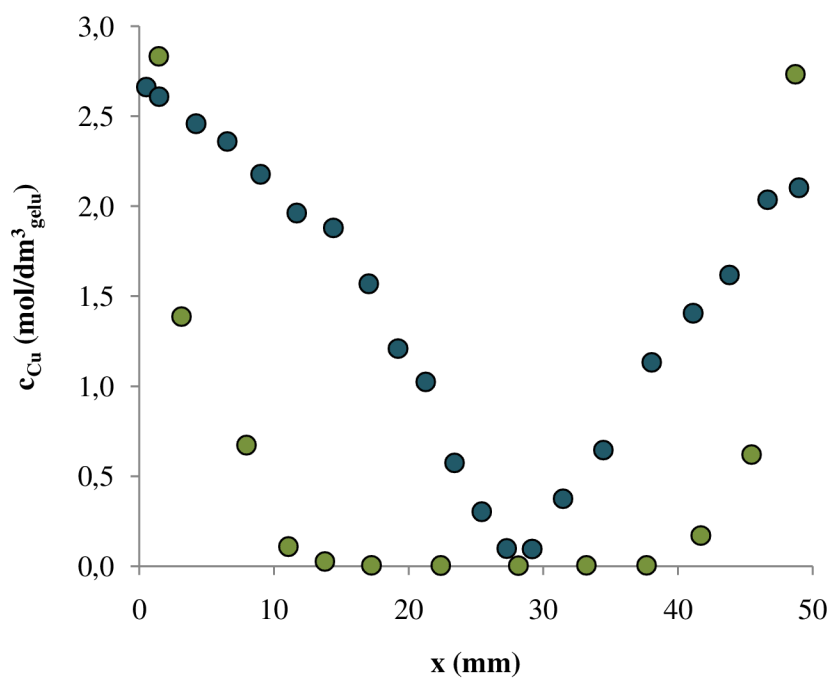
Obr. 27 Linearizace koncentračního profilu pro  $K_2$



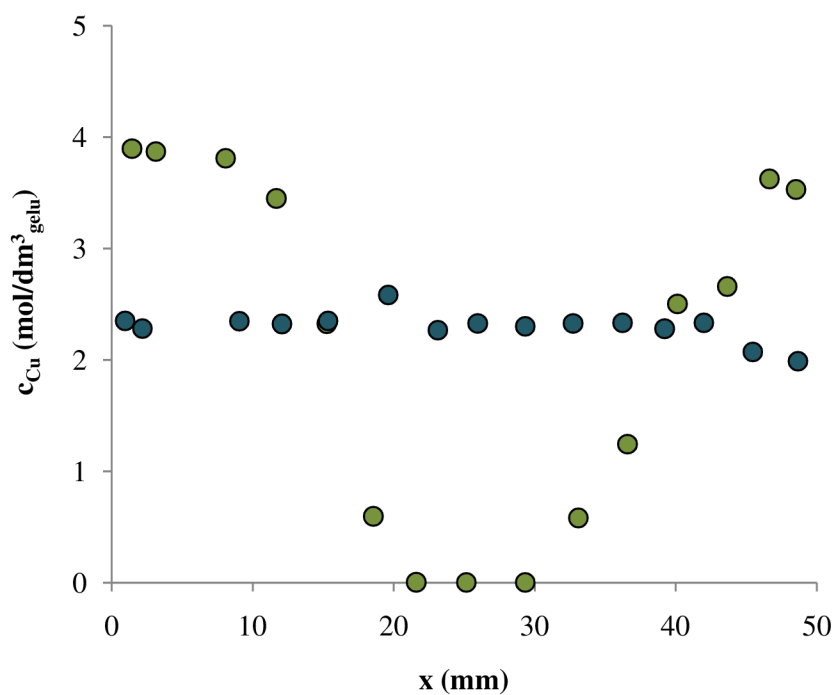
Obr. 28 Linearizace koncentračního profilu pro  $P_2$

Obr. 29 a Obr. 30 znázorňují zajímavé chování gelů zesíťovaných chloridem hořečnatým. Gely, vysrážené  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , po pěti hodinách dosahovaly ostrého minima a v dalších časech 24 a 48 hodin již byla koncentrace vyrovnaná naprosto stejně jako v čase 72 hodin (Obr. 30). Naproti tomu gely srážené hydroxidem sodným projevovaly ostřejší maximum až v posledním čase difúzního experimentu. Nikdy u nich také nedošlo k takovému nasycení ionty  $\text{Cu}^{2+}$ , aby neplatil předpoklad nekonečně dlouhého média.





Obr. 29 Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $K_2$  (zeleně) a  $P_2$  (modře) v čase 5 hodin



Obr. 30 Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $K_2$  (zeleně) a  $P_2$  (modře) v čase 72 hodin

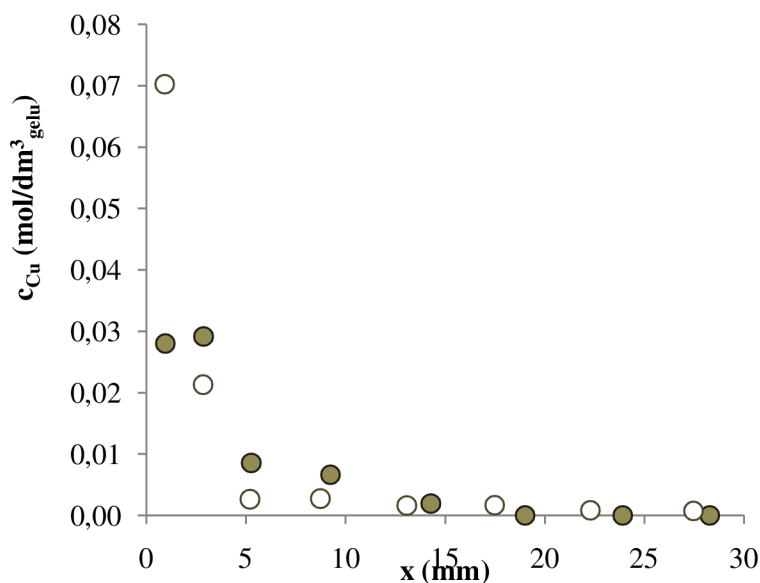
### 4.3.3 Porovnání gelů fyzikálně a chemicky zesíťovaných

V této práci byly difúzním experimentům vystaveny gely síťované fyzicky – pomocí HCl a chemicky – síťované pomocí  $\text{MgCl}_2$ . Zatímco gely síťované fyzicky nemají nijak zvlášť pozměněnou strukturu

(kapitola 4.2), gely síťované  $\text{MgCl}_2$  mají hořčíkem obsazeny  $-\text{COOH}$  skupiny. Pravděpodobnost takto modifikovaného gelu HK, že bude interagovat s měďnatými kationty, je nižší.

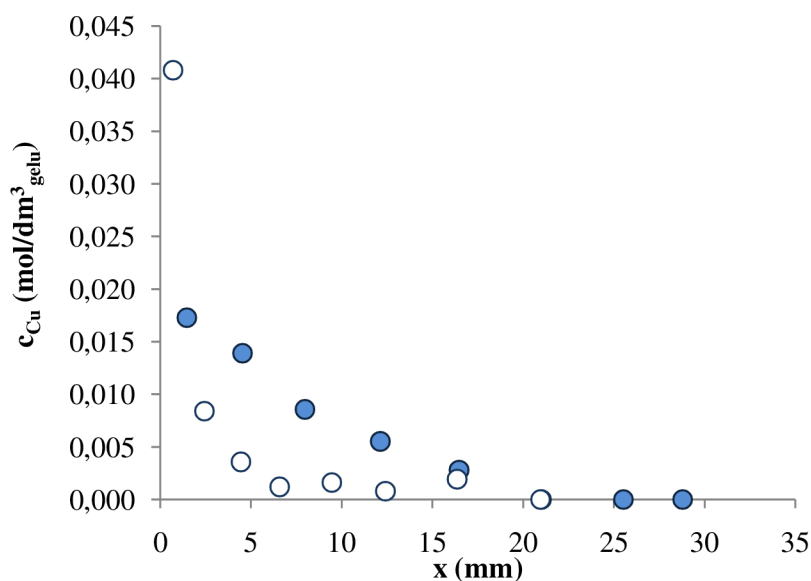
### Okamžitý zdroj

Na Obr. 31 je patrná rychlejší distribuce  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu způsobena reakcí  $\text{Cu}^{2+}$  s  $\text{COOH}$  a  $\text{OH}$  skupinami, což usnadňuje a urychluje difúzi. Měďnaté ionty se při difuzi imobilizují do struktury gelu, a proto už nejsou započítávány do koncentračního gradientu, resp. ho mohou zvyšovat. Koncentrační gradient, jak je uvedeno v kapitole 2.3.1, je hnací silou difúze. Difúze pak probíhá rychleji, než v případě gelu  $\text{K}_2$ , ve kterém k reakci mezi gelem HK a  $\text{Cu}^{2+}$  nedochází.



Obr. 31 Koncentrační profily pro  $K_1$  (bíle) a  $K_2$  (zeleně) v čase 24 hodin

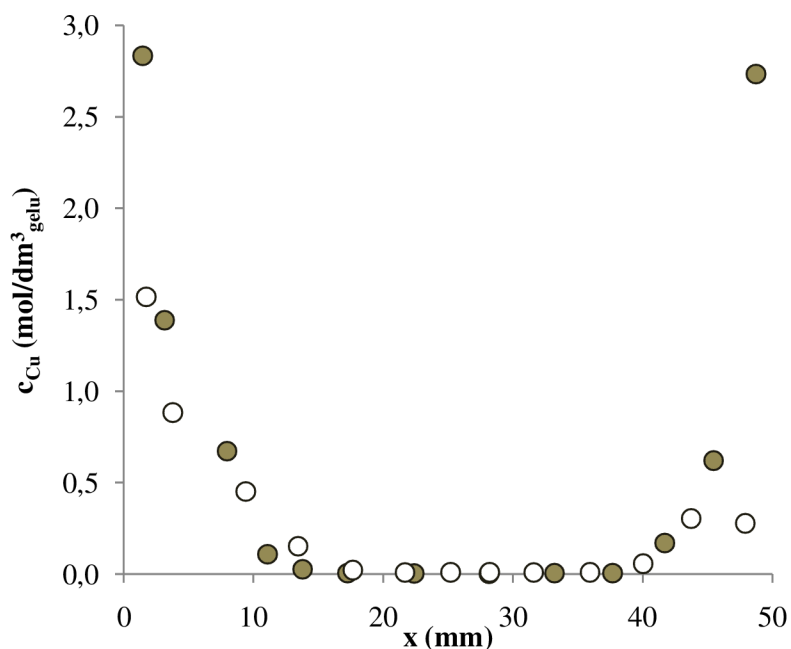
Totéž se potvrdilo i u gelů  $P_1$  a  $P_2$  (Obr. 32). Opět je zde u gelu  $P_1$  patrný nárůst koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu z důvodu odčerpávání  $\text{Cu}^{2+}$  z distribuovaného množství.



Obr. 32 Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $P_1$  (tmavě modře) a  $P_2$  (bíle) v čase 72 hodin

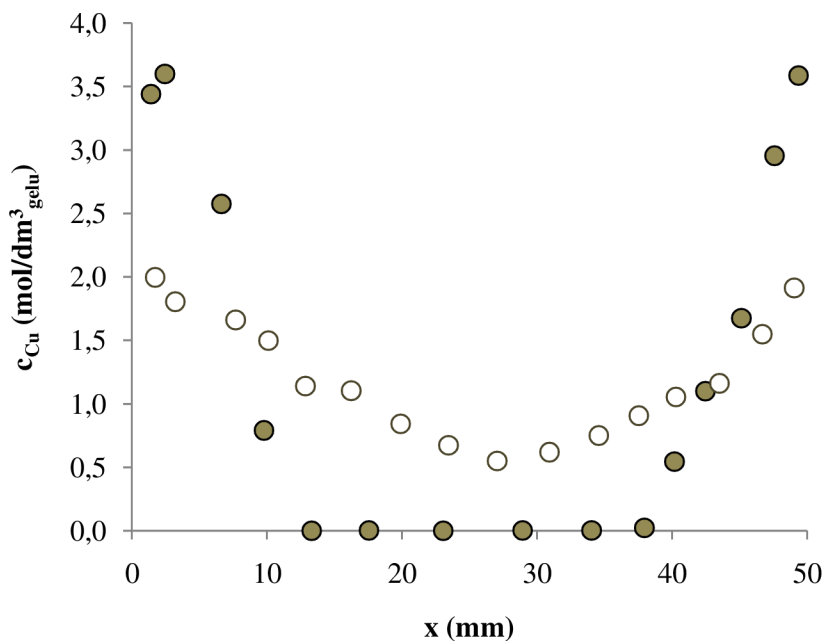
### Konstantní zdroj

Z Obr. 33 a také ze snížení difúzního koeficientu vyplývá, že v huminových gelech označených jako  $K_2$  bude probíhat difúze obtížněji než gelech  $K_1$  připravených klasickým postupem. Důvodem snížené difuzivity je stejně jako v předchozí kapitole obsazení karboxylových skupin hořečnatými ionty. Oproti tomu jsou ve struktuře gelu  $K_1$  volné COOH skupiny, které tak mohou interagovat s  $\text{Cu}^{2+}$  ionty a zvyšovat koncentrační gradient.



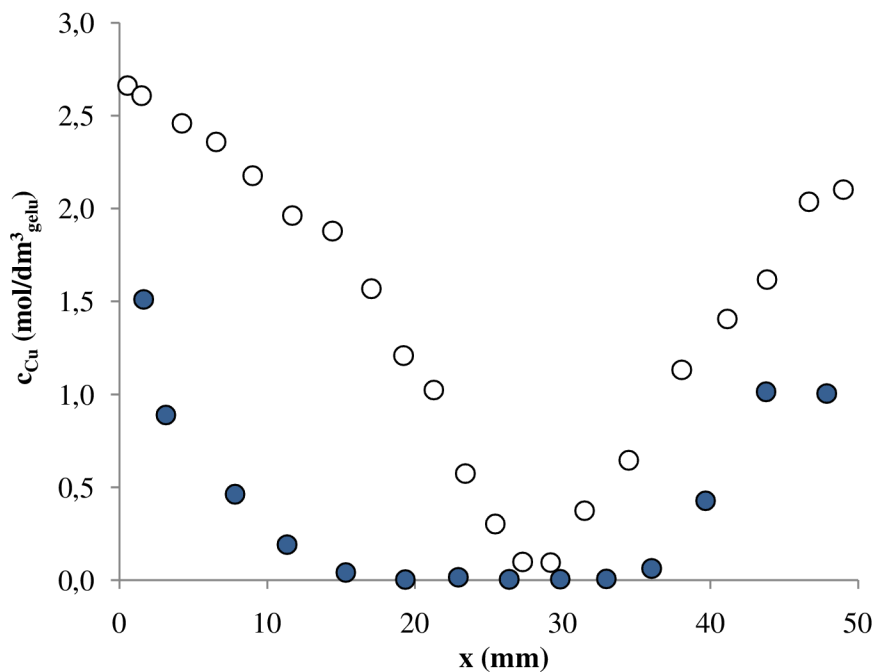
Obr. 33 Koncentrační profily pro  $K_1$  (bíle) a  $K_2$  (zeleně) v čase 5 hodin

Koncentrační profily gelů  $K_1$  a  $K_2$  se v prvotní fázi difúzního experimentu příliš neliší. K větším změnám dochází v dalších časech, kdy koncentrace měďnatých iontů v HK gelu  $K_1$  podle předpokladu roste. Koncentrační profil  $K_2$  se „zvedá“ mnohem pomaleji.

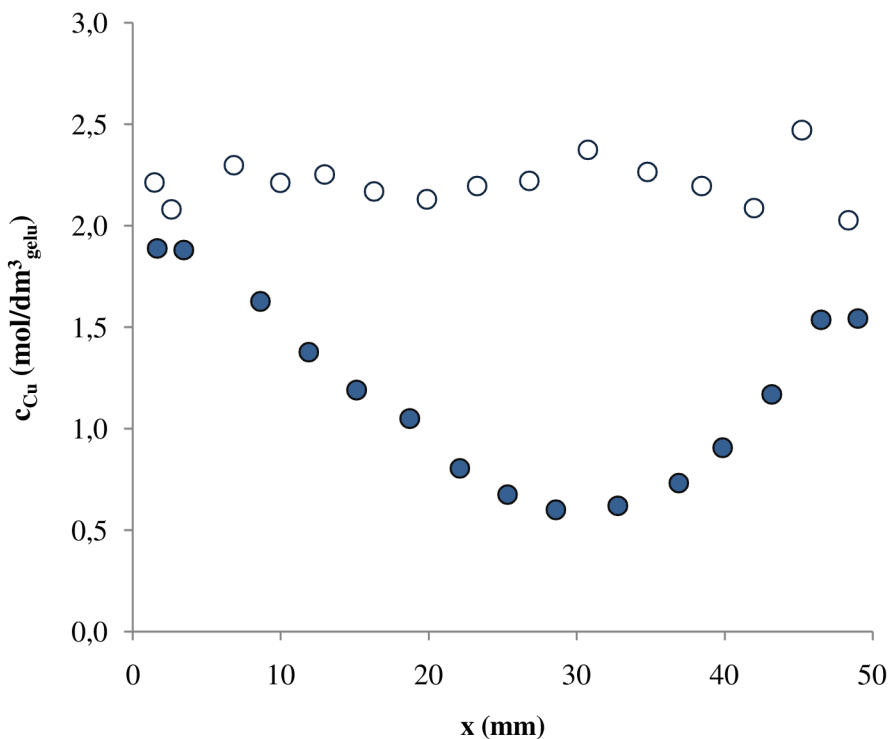


Obr. 34 Koncentrační profily pro  $K_1$  (bíle) a  $K_2$  (zeleně) v čase 48 hodin

Změna oproti uvedeným předpokladům nastává v případě gelu P<sub>2</sub>, kdy by se očekávala taktéž pomalejší distribuce difundující látky gelem. V tomto případě je ale rychlost difúze mnohem vyšší. Již po pěti hodinách se u gelu P<sub>2</sub> vyskytoval koncentrační profil charakteristický spíše pro delší difúzní experimenty. V dalších časech 24, 48 a 72 hodin byla koncentrace v gelu P<sub>2</sub> konstantní.



Obr. 35 Koncentrační profily pro P<sub>1</sub> (modře) a P<sub>2</sub> (bíle) v čase 5 hodin



Obr. 36 Koncentrační profily pro P<sub>1</sub> (modře) a P<sub>2</sub> (bíle) v čase 48 hodin

Vliv na tyto vlastnosti má zřejmě mnohem vyšší koncentrace zdrojového roztoku oproti metodě okamžitého zdroje. Důvodem by mohlo být odstínění zbylých karboxylových skupin menší vaznost

u gelů srážených trisfosforečnanem sodným. Navíc je gel P<sub>2</sub> síťován, z čehož by se dala předpokládat volnější struktura. Měďnaté ionty by tak ve vyšších koncentracích difundovaly médiem bez jakýchkoliv zpomalujících interakcí.

#### 4.3.4 Shrnutí difúzních koeficientů

Tab. 6 Hodnoty difúzních koeficientů gelů HK v závislosti na koncentraci zdroje

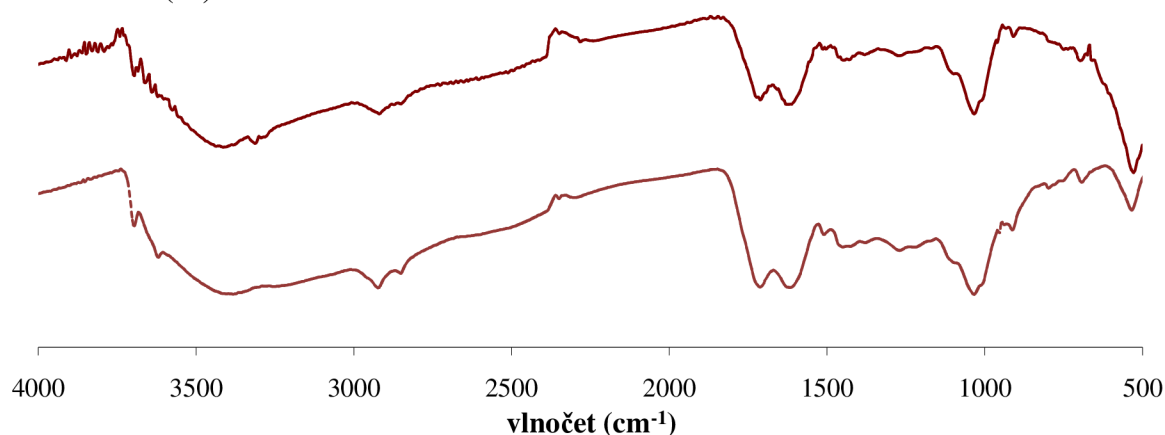
	okamžitý zdroj		konstantní zdroj	
	průměr $D (m^2 \cdot s^{-1})$	±	průměr $D (m^2 \cdot s^{-1})$	±
K <sub>1</sub>	$4,24 \cdot 10^{-10}$	$4,89 \cdot 10^{-11}$	$8,27 \cdot 10^{-10}$	$1,87 \cdot 10^{-11}$
P <sub>1</sub>	$3,96 \cdot 10^{-10}$	$3,67 \cdot 10^{-11}$	$10,62 \cdot 10^{-10}$	$0,40 \cdot 10^{-11}$
D <sub>1</sub>	$4,97 \cdot 10^{-10}$	-	-	-
K <sub>2</sub>	$2,96 \cdot 10^{-10}$	$4,52 \cdot 10^{-11}$	$3,32 \cdot 10^{-10}$	$2,35 \cdot 10^{-11}$
P <sub>2</sub>	$2,10 \cdot 10^{-10}$	$1,36 \cdot 10^{-11}$	$5,26 \cdot 10^{-10}$	$1,15 \cdot 10^{-11}$

Pro vzorek D<sub>1</sub> nejsou k dispozici hodnoty difúzních koeficientů pro metodu konstantního zdroje ani hodnota chyby měření pro metodu okamžitého zdroje. Z důvodu vysoké rozpustnosti gelu bylo připraveno jen malé množství použité pouze pro jeden čas. Proto nemohla být určena směrodatná odchylka pomocí ostatních časů jako u ostatních vzorků.

V případě metody konstantního zdroje byly difúzní koeficienty vždy vyšší než u metody okamžitého zdroje. Největší rozdíl nastal u gelu P<sub>1</sub>. Difúzní koeficienty gelů srážených trisfosforečnanem sodným jsou mírně nižší než tomu je u gelů rozpuštěných v roztoku NaOH. Při síťování humátů anorganicky chloridem hořečnatým (K<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>) byly zjištěné hodnoty difúzních koeficientů Cu<sup>2+</sup> vždy nižší a to nejvíc v případě metody konstantního zdroje.

#### 4.4 Charakterizace komplexů gelů s měďnatými kationty

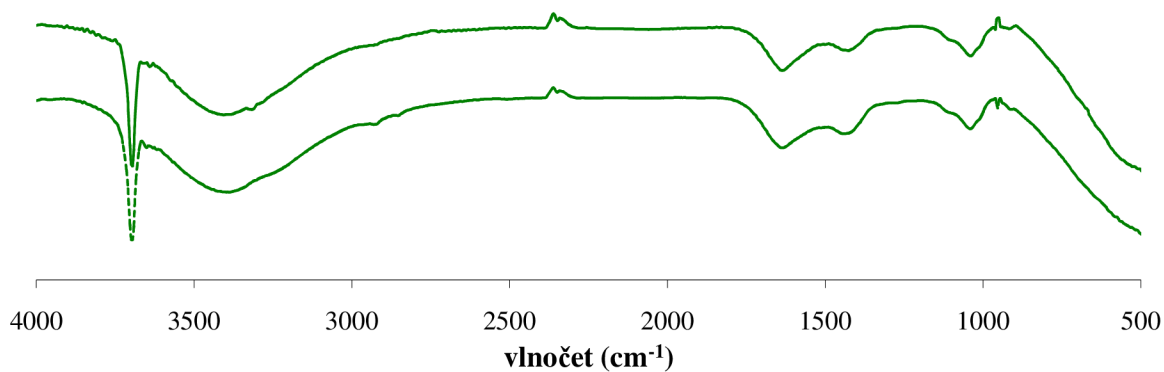
transmittance (%)



Obr. 37 IČ spektrum gelu K<sub>1</sub> před (přerušovaná čára) a po difúzi Cu<sup>2+</sup> (plná čára)

Vazba HK gelu  $K_1$  s mědí způsobila pouze menší překryv pásů alifatických skupin v oblasti 3230 až 3330  $\text{cm}^{-1}$  a širokých pásem OH. Vazba dále způsobila změnu poměru pásů při 1690  $\text{cm}^{-1}$  (COOH) a 1590  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$ ). To znamená, že se zvýšilo množství  $\text{COO}^-$  skupin na úkor COOH.

transmittance (%)



Obr. 38 IČ spektrum gelu  $K_2$  před (přerušovaná čára) a po difúzi  $\text{Cu}^{2+}$  (plná čára)

Oproti všem zde znázorněným spektrům ukazuje Obr. 38 FT-IR spektrum obsahující navíc pás 3690  $\text{cm}^{-1}$  charakteristický pro volné OH. Spektrum nebylo změněno ani difúzí  $\text{Cu}^{2+}$  iontů. Difúze tedy zřejmě není ovlivněna reakcí měďnatých iontů s HK, případně je vliv reakce malý.

## 5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo posoudit vliv postupu přípravy gelů a jejich výsledné struktury na difúzní koeficient měďnatých iontů v huminovém gelu a na jejich transportní vlastnosti. Pro posouzení vlivu zdrojové koncentrace měďnatých iontů na huminový gel byly vybrány dvě krajní experimentální metody - metoda konstantního zdroje a metoda okamžitého plošného zdroje.

Byly připraveny čtyři různé gely huminových kyselin. Gel  $K_1$  byl připraven klasickým postupem za rozpuštění práškových HK pomocí NaOH a vysrážen HCl. Gel  $K_2$  se od  $K_1$  lišil pouze rozpuštěním HK v trifosforečnanu sodném. Dále již bylo při jeho přípravě postupováno stejně. Gel  $K_2$  resp.  $P_2$  byl vyráběn obdobně jako  $K_1$  resp.  $P_2$  s tím rozdílem, že byl připravený humát zesítován pomocí  $MgCl_2$  místo HCl.

Charakterizace huminových kyselin byla provedena elementární analýzou, infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací a UV-VIS spektrometrií. Dále pak byly gely huminových gelů s inkorporovanou mědí i bez ní charakterizovány stanovením sušiny, vnitřního pH a konečně také infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací.

Ze stanovených difúzních koeficientů měďnatých iontů v huminových gelech vyplývá, že největší závislost na koncentraci vykazuje gel připravený rozpuštěním HK trifosforečnanem sodným a srážením humátu kyselinou chlorovodíkovou. Difúzní koeficienty v gelech připravených rozpuštěním HK v trifosforečnanu jsou vždy mírně nižší. Gely síťované  $MgCl_2$  mají difúzní koeficienty  $Cu^{2+}$  nižší v případě metody okamžitého zdroje přibližně o  $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a v případě konstantního zdroje o  $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] TIPPING, Edward. *Cation binding by humic substances*. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. ISBN 05-216-2146-1. [2] VESELÁ, L., KUBAL, M., KOZLER, J., INNEMANOVÁ, P.: Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. In *Chemické listy* 99, 2005, p. 711–717.]
- [2] KUČERA, Rudolf. Co ještě nevíte o humátech. *Flora Bohemia* [online]. © 2007 - 2012 [cit. 2012-04-25]. Dostupné z: <http://www.floraboheemia.cz/clanky/co-je-to-lignohumat/co-jeste-nevite-o-humatech-.html>
- [3] DAVID, Jan a Jiří KUČEŘÍK. Huminové látky: budoucnost "zelené" chemie?. In: *Chempoint: Vědci pro průmysl a praxi*[online]. 2011, 2.2.2011 [cit. 2012-04-25]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/huminove-latky>
- [4] WEBER, Jerzy. *Definition of soil organic matter* [online]. 2004 [cit. 2012-04-26]. Dostupné z: <http://www.humintech.com/001/>
- [5] STEVENSON, F. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1994, 496 s. ISBN 04-715-9474-1.
- [6] SCHNITZER, M a Shahamat U KHAN. *Humic substances in the environment*. New York: M. Dekker, 1972, 327 s. ISBN 08-247-1614-0.
- [7] GAFFNEY, Jeffrey S. *Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment*. Washington: American Chemical Society, 1996, 338 s. ISBN 08-412-3468-X.
- [8] WAKSMAN, Selman A. *Humus: Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature*. Baltimore: The Williams & Wilkins company, 1936, 526 s.
- [9] HOFRICHTER, M. a A. STEINBÜCHEL. *Biopolymers*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. ISBN 978-352-7302-901.
- [10] ŠIROKÝ, D. *Interakce huminových kyselin s ionty kovů a jejich analytické využití*. Brno, 1995. Diplomová práce. Masarykova Univerzita fakulta přírodovědecká.
- [11] ŽÁČEK, Ladislav. *Hydrochemie*. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, 1998, 80 s. ISBN 80-214-1167-8.
- [12] GAFFNEY, Jeffrey S. *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*. Washington: American Chemical Society, 1996, 338 s. ISBN 08-412-3468-X.
- [13] [MIKULÁŠKOVÁ, Barbora a Lubomír LAPČÍK. Lignit: Struktura, vlastnosti a použití. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 1997, roč. 91, č. 3, s. 160-168. ISSN 0009-2770. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997\\_03\\_160-168.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_03_160-168.pdf)]
- [14] Sein, L. T. Jr., Varnum, J. M., Jansen, S. A.: Conformation Modeling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, vol. 33, pp. 546-552.
- [15] SCHNITZER, M. a C. M. MONREAL. Chapter Three – Quo Vadis Soil Organic Matter Research?: A Biological Link to the Chemistry of Humification. *Advances in Agronomy*. 2011, roč. 113, č. 1, s. 143-217.
- [16] POKORNÁ, M. Adsorpce kovových iontů na huminových kyselinách. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [17] SKOKANOVÁ, Marianna a Katarína DERCOVÁ. Humínové kyseliny: Pôvod a štruktúra. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2008, roč. 102, č. 4, s. 262-268. ISSN 0009-2770. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008\\_04\\_262-268.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_04_262-268.pdf)



- [18] HAVEL, J. et al. Recent developments in humic acid characterization. Acidobasic and complexation properties, separation and reliable fingerprints by capillary electrophoresis and MALDI-TOF mass spectrometry. *Understanding and managing organic matter in soils, sediments and waters: proceedings of the 9th International Conference of the International Humic Substances Society, University of Adelaide, Adelaide, Australia, 21st - 25th September 1998*. St. Paul, MN: International Humic Substances Soc, 2001, s. 77-82. ISSN 0-909816-38-7.
- [19] JANSEN, Susan A., Mark MALATY, Sarah NWABARA, Ernestine JOHNSON, Elham GHABBOUR, Geoffrey DAVIES a James M. VARNUM. Structural modeling in humic acids. *Materials Science and Engineering: C*. 1996, roč. 4, č. 3, s. 175-179. ISSN 09284931. DOI: 10.1016/S0928-4931(96)00151-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493196001518>
- [20] ANDELKOVIĆ, Tatjana et al. Acidity of humic acid related to its oxygen-containing functional groups. *Bulletin of the chemists and technologists of Macedonia*. 2006, roč. 25, č. 2, s. 131-137. ISSN 0350-0136. Dostupné z: [http://www.mjcce.org.mk/PDF/25\\_2\\_361.pdf](http://www.mjcce.org.mk/PDF/25_2_361.pdf)
- [21] SEDLÁČEK, Petr. *Hydrogely huminových kyselin - experimentální i aplikáční forma*. Brno, 2009. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [22] KLUČÁKOVÁ, M., M. PELIKÁN, P. LAPČÍK, L. LAPČÍKOVÁ, B. KUČERÍK a J. KALÁB. Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids: I. Properties and Reactivity of Humic and Fulvic Acids. *Journal of polymer materials*. Calcutta: Oxford, 2000, roč. 17, č. 4, s. 337-356. ISSN 0970-0838.
- [23] Modifikované huminové kyseliny. In: CIHLÁŘ, Zdeněk. *Cehmpoint: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2011, 6.4.2011 [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/modifikovane-huminove-kyseliny>
- [24] Rašelina: Co to je?. TEREZINY LÁZNĚ DUBÍ A.S. *Lázně Dubí* [online]. 2010 [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: [http://laznedubi.cz/o\\_nas/raselina\\_co\\_to%20je.html](http://laznedubi.cz/o_nas/raselina_co_to%20je.html)
- [25] LUBITSKAIA, N.S. a E.M. IVANOV. Sodium humate in the treatment of osteoarthritis patients. *Vopr Kurortol Fizioter Lech Fiz Kult*. 1999, (5), Sep-Oct, s. 22-24.
- [26] BÁNKUTI, Ferenc. HORIZON-MULTIPLAN. *Use of a humic acid-containing substance in medicine* [patent]. A61K 35/10. 24.6.1997. Hungary. Patent, WO1998058655. Uděleno 23.6.1998. Zapsáno 30.12.1998.
- [27] JUKL, Bohumil. *Jukl* [online]. 2010 [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: <http://www.jukl.cz>
- [28] NOVÁK, J. P. *Fyzikální chemie II*. 1.vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001. ISBN 80-7080436-X.
- [29] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2001, 198 s. ISBN 80-708-0422-X.
- [30] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [31] BARTOVSKÁ, L., M. ŠIŠKOVÁ: *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Verze 1.0, 2005 [cit. 2012-04-25]. VŠCHT v Praze. Dostupné z: [http://vydavatelství.vscht.cz/knihy/uid\\_ex-001/](http://vydavatelství.vscht.cz/knihy/uid_ex-001/).
- [32] DOJČANSKÝ, J. *Chemické inženýrstvo II*. Bratislava: Malé centrum, 1999, 392 s. ISBN 80-967-0648-9.
- [33] ATKINS, P. a Julio DE PAULA. *Atkins' Physical chemistry*. 8th ed. Oxford: Oxford University Press, 2006, 1064 s. ISBN 01-987-0072-5.

- [34] CUSSLER, E. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 3rd ed. New York: Cambridge University Press, 2009, 631 s. ISBN 05-218-7121-2.
- [35] MASARO, L a X.X ZHU. Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Progress in Polymer Science*. 1999, roč. 24, č. 5, s. 731-775. ISSN 00796700. DOI: 10.1016/S0079-6700(99)00016-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670099000167>
- [36] KALINA, Michal. *Využití průtokové coulometrie ve studiu transportu kovových iontů v huminových gelech*. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [37] CRANK, John. *The mathematics of diffusion*. 2nd ed., 1st publ. in paperback 1979. Oxford: Oxford University Press, c1975, 414 s. Oxford science publications. ISBN 978-0-19-853411-2.
- [38] GARCÍA, M., T. MISSANA a M. MINGARRO. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology*. 2006, roč. 32, s. 127-137.
- [39] LIDE, D. R. *CRC Handbook of chemistry and physics*. 76th ed. Editor Robert C Weast, Melvin J Astle, William H Beyer. New York: CRC Press, 1987. ISBN 08-493-0467-9.
- [40] KLUČÁKOVÁ, M. a M. PEKAŘ. Transport of copper (II) ions in humic gel – New results from diffusion couple. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 2009, č. 349, s. 96-101. [41] WANG, X., Y. CHEN a Y. WU. Diffusion of Eu(III) in compacted bentonite-effect of pH, solution concentration and humic acid. *Applied Radiation and Isotopes*. 2004, č. 60, s. 963-969.
- [42] WOLD, S. a T. ERIKSEN. Diffusion of humic colloids in compacted bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*. 2007, č. 32, s. 477-484.
- [43] SEDLÁČEK, P. a M. KLUČÁKOVÁ. Modelling of metal pollutant transport in natural humic environments. *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering*. 2007, č. 6.
- [44] KASHANI-NEJAD, S., K.W, NG a R. HARRIS. Properties of MgOHCl. *Metallurgical and materials transactions B*. 2004, roč. 35, s. 406-408.
- [45] KASHANI-NEJAD, S., K. W. NG a R. HARRIS. Characterization of MgOHCl/MgO Mixtures with Infrared Spectroscopy (IR). *Magnesium technology*. 2004, s. 161-165.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

### 7.1 Použité symboly

<i>Symbol</i>	<i>Význam symbolu</i>	<i>Jednotka</i>
$\mu$	chemický potenciál	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$w$	práce	J
$x$	vzdálenost	m
$p$	tlak	Pa
$T$	teplota	K
$F$	síla	N
$D$	difúzní koeficient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{eff}$	efektivní difúzní koeficient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$erf$	chybová funkce	
$erfc$	kompleentární chybová funkce	
$A$	velikost plochy	$\text{m}^2$
$J_i$	difúzní tok	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$j_i$	tok přes jednotkovou plochu	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$c$	koncentrace látky	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$\varepsilon$	rozdělovací koeficient	
$C_{I0}, C_{II}$	koncentrace roztoků oddělených difúzní bariérou	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$\dot{r}$	rychlost chemické reakce	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$k$	rychlostní konstanta	$\text{s}^{-1}$
$K$	rovnovážná konstanta imobilizace iontů	
$n_l$	látkové množství	
$E_4/E_6$	poměr absorpance při 465 nm a 665 nm	

### 7.2 Použité zkratky

HL	humínové látky
HK	humínové kyseliny
FK	fulvínové kyseliny
IČ	infračervená oblast spektra elektromagnetického záření
FT-IR	infračervená spektrofotometrie s Fourierovou transformací
UV	ultrafialová oblast spektra elektromagnetického záření
VIS	viditelná oblast spektra elektromagnetického záření
RPM	otáčky za minutu (rounds per minute)