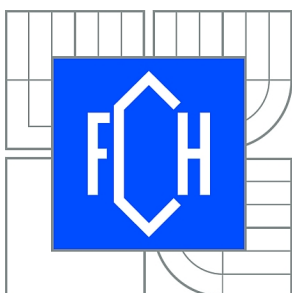




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# VLIV VLASTNOSTÍ HUMINOVÝCH LÁTEK NA DIFÚZI MĚĎNATÝCH IONTŮ V HUMINOVÝCH HYDROGELECH

INFLUENCE OF PROPERTIES OF HUMIC ACIDS ON DIFFUSION OF CUPRIC IONS IN HUMIC HYDROGELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAN KRÁL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,  
Ph.D.

BRNO 2015



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

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0815/2014</b>	Akademický rok: <b>2014/2015</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Jan Král</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	<b>doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název bakalářské práce:

Vliv vlastností huminových látek na difúzi měďnatých iontů v huminových hydrogelech

### Zadání bakalářské práce:

1. Rešerše na téma transportní vlastnosti huminových hydrogelů.
2. Výběr metod pro studium vlastností hydrogelů.
3. Vlastní experimenty.
4. Zhodnocení výsledků a závěr.

### Termín odevzdání bakalářské práce: **22.5.2015**

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

-----  
Jan Král  
Student(ka)

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

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

V Brně, dne 30.1.2015

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium difúze měďnatých iontů v gelech huminových kyselin. Náplní práce bylo posouzení vlivu vlastností huminových kyselin na difúzi jejich gelem.

Experimentální část byla zaměřena na testování vlastností tří vzorků huminových kyselin o různé čistotě. K jejich porovnávání byla použita metoda difúze z okamžitého plošného náboje. Tato metoda byla založena na pozorování časového vývoje difúzních profilů v gelech. Měďnaté ionty byly jako difundující médium vybrány pro svou vysokou afinitu a silnou vazbu k huminovým kyselinám.

## **ABSTRACT**

Presented bachelor's thesis focuses on the study of diffusion of cupric ions in humic acid gels. The objective of the work was to assess how the properties effect diffusion in humic gels.

In the experimental part, three samples of humic acids of different purity were studied. Method of instantaneous planar source diffusion was used to compare them. This methods was based on monitoring temporal evolution of diffusion profiles of cupric ions in gels. Copper ions were elected as diffusing medium because of their high affinity and strong bonds to humic acids.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

difúze, huminové kyseliny, gel, měďnaté ionty, okamžitý plošný zdroj

## **KEYWORDS**

diffusion, humic acids, gel, cupric ions, instantaneous planar source

KRÁL, J. *Vliv vlastností huminových látek na difúzi měďnatých iontů v huminových hydrogelech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 41 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

### *Poděkování:*

*Velmi rád bych na tomto místě poděkoval vedoucí moji bakalářské práce doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za její odborné rady, osobní konzultace a čas, který mi věnovala. Poděkování patří také Ing. Michalu Kalinovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky při řešení a vyhodnocování experimentální části bakalářské práce. Na závěr bych chtěl poděkovat rodině za zázemí a neustálou podporu během studia.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1</b>	<b>Huminové látky</b> .....	<b>7</b>
2.1.1	Úvod o huminových látkách .....	7
2.1.2	Vznik huminových látek .....	7
2.1.3	Dělení huminových látek .....	9
2.1.4	Struktura a vlastnosti huminových látek .....	10
2.1.5	Vazebné možnosti huminových látek .....	12
2.1.6	Využití huminových látek .....	14
<b>2.2</b>	<b>Gely</b> .....	<b>16</b>
2.2.1	Vznik gelů .....	16
2.2.2	Dělení gelů .....	16
2.2.3	Vlastnosti gelů.....	19
2.2.4	Využití gelů .....	20
2.2.5	Hydrogely na bázi huminových látek.....	20
<b>2.3</b>	<b>Difúze</b> .....	<b>21</b>
2.3.1	Definice difúze .....	21
2.3.2	Fickovy zákony .....	21
2.3.3	Okamžitý plošný zdroj .....	22
<b>2.4</b>	<b>Současný stav řešené problematiky</b> .....	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>Experimentální část</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1</b>	<b>Použité chemikálie</b> .....	<b>26</b>
<b>3.2</b>	<b>Použité přístroje</b> .....	<b>26</b>
<b>3.3</b>	<b>Izolace a příprava huminových kyselin</b> .....	<b>26</b>
<b>3.4</b>	<b>Čištění huminových kyselin v práškové formě</b> .....	<b>26</b>
<b>3.5</b>	<b>Příprava gelu huminových kyselin</b> .....	<b>27</b>
<b>3.6</b>	<b>Titrace</b> .....	<b>27</b>
<b>3.7</b>	<b>Difúzní experimenty</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuze</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Charakterizace huminových kyselin a huminových gelů</b> .....	<b>28</b>
<b>4.2</b>	<b>Difúzní experimenty</b> .....	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>Závěr</b> .....	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>Seznam použité literatury</b> .....	<b>38</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů</b> .....	<b>41</b>
<b>7.1</b>	<b>Použité symboly</b> .....	<b>41</b>
<b>7.2</b>	<b>Použité zkratky</b> .....	<b>41</b>

# 1 ÚVOD

Se stále rostoucím rozvojem průmyslu a zemědělství dochází k neustálému znečišťování životního prostředí. Tomuto rozsáhlému problému může velkou částí pomoci samotná půda, která je však zdecimovaná používáním neekologických hnojiv, znečišťováním a kyselými dešti. Nedílnou součástí půdy jsou huminové látky, které z ní mohou být izolovány. Huminové látky mohou být také izolovány z jiných zdrojů, například z uhlí či lignitu. Tyto huminové látky mohou být poté transportovány do půdy, což vede k výraznému zlepšení vlastností půdy.

Huminové látky jsou přírodní látky, jejichž hlavní složkou jsou huminové kyseliny. Dalšími frakcemi jsou fulvinové kyseliny a huminy. Huminové kyseliny obsahují ve své struktuře především skupiny s aromatickými jádry. Z funkčních skupin jsou nejrozšířenějšími karboxylové a fenolické skupiny, které jsou zodpovědné za tvorbu komplexů s kovy. Tato výhodná vlastnost je nyní předmětem zájmu výzkumu. Huminové kyseliny se vyskytují v přírodě jak ve formě pevné, tak ve formě koloidních roztoků, či gelů. Jelikož je příprava gelové formy nenáročná, využívá se jí pro studium transportních jevů

Hlavní náplní této práce bylo studium difúze měďnatých iontů v gelech huminových kyselin z okamžitého plošného zdroje. Měďnaté ionty byly vybrány jako difundující médium pro svou vysokou afinitu a silnou vazbu k huminovým kyselinám. Difúze byla charakterizována pomocí hodnot difúzních toků a koncentračními profily měďnatých iontů v gelech. Data potřebná pro výpočet těchto veličin byla získána na základě UV–VIS měření absorbance výluhů dílčích plátek gelů. Cílem práce bylo porovnání vlivu vlastností huminových kyselin na difúzi huminovým gelem.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Huminové látky

#### 2.1.1 Úvod o huminových látkách

Huminové látky (HL) jsou jednou z nejvýznamnějších součástí přírodní organické hmoty v půdách, rašelině, hnědém uhlí a sedimentech, ale také v povrchové a podzemní vodě. [1] HL tvoří specifickou skupinu vysoce molekulárních látek, jež jsou tmavého zbarvení. Vznikly jako důsledek rozkladu organických zbytků v zemi nebo syntézou produktů rozkladu a tlení, jsou tedy z procesu jejich humifikace. [4] Množství uhlíku navázaného na huminové kyseliny půd, rašelin a uhlí téměř čtyřikrát převyšuje množství uhlíku, který je navázán v organických látkách všech rostlin a živočichů na celém světě. Základní podíly HL jsou uvedeny v Tab. 2.1. [3]

Bez HL by nebyl život na zemi možný, neboť tyto látky výrazně pomáhají vytvářet příznivé prostředí pro život důležitých půdních mikroorganismů. Dále usnadňují transport živin z půdy do rostlin a půdě samotné tím značně vylepšují schopnost držet vodu a udržovat kompaktní konzistenci. [2] HL postupně dodávají živým organismům základní živiny, které jsou postupem času spotřebovávány. V tomto ohledu se radikálně odlišují od jiných minerálních látek obsahujících živiny. [5]

Tab. 2.1 Podíl hmot. % HL u vybraných přírodních materiálů [11]

obsah HL v přírodních matricích	
zdroj	hmotnostní %
lignit	40 – 85
rašelina	10 – 40
hnědé uhlí	10 – 30
hnůj	5 – 15
kompost	2 – 5
půda	1 – 5
usazeniny	1 – 5
černé uhlí	0 – 1

#### 2.1.2 Vznik huminových látek

Vznik huminových látek není stále zcela objasněn, proto existuje několik teorií popisujících jejich vznik. [2] Proces, při kterém dochází ke vzniku HL, se nazývá humifikace. Jedná se o soubor mnoha biochemických reakcí. Vědci se však na cestě procesu humifikace

nedokážou shodnout, v důsledku toho je uváděno více teorií. Jediné, v čem se teorie shodují, je prvotní zdroj materiálu, který je tvořený převážně rostlinami. [6] Mezi nejpoužívanější teorie patří *Walksmanova „ligninová“ teorie*, *Teorie kondenzovaných cukrů* a *Polyfenolová teorie*. [8]

### ***Walksmanova „ligninová“ teorie***

Považuje za hlavní zdroj huminových látek rostlinný lignin. Dle této teorie jsou méně stabilní molekuly během mikrobiální degradace rozloženy, zatímco stabilnější části biopolymerů jsou rozloženy neúplně, nebo zůstávají zachovány. Stabilnější molekuly mohou vytvářet prekurzory HL (cesta 4).

Neúplně rozložený lignin může dále procházet několika modifikacemi. Mezi možné modifikace můžeme zařadit ztrátu methoxylových (OCH<sub>3</sub>) skupin. Při další modifikaci dochází k vzniku *o*-hydroxyfenolů nebo oxidaci koncových alifatických postranních řetězců z karboxylových (COOH) skupin. Demethylované a oxidované ligniny mají vyšší obsah kyslíků a menší obsah uhlíků než původní lignin. [6, 8]

### ***Teorie kondenzovaných cukrů***

Podle této teorie je na mikroorganismech závislé jen štěpení polysacharidů na monosacharidy a bílkovin na jednotlivé aminokyseliny. Dále probíhají pouze čistě chemické reakce (cesta 1).

Nejprve dochází k adici aminoskupiny z aminokyseliny na karbonylovou skupinu pocházející z monosacharidu a vznikají N-substituované glykosylaminy. Následují přesmyky, fragmentace molekul a ztráta vody. Tímto způsobem dochází ke vzniku tříuhlíkatých zbytků aldehydů a ketonů (acetol, glyceraldehyd a dihydroxyaceton). Tyto sloučeniny jsou vysoce reaktivní a jsou schopné snadno polymerizovat v přítomnosti aminosloučenin, čímž dochází k vzniku hnědě zbarvených produktů podobných HL. [8]

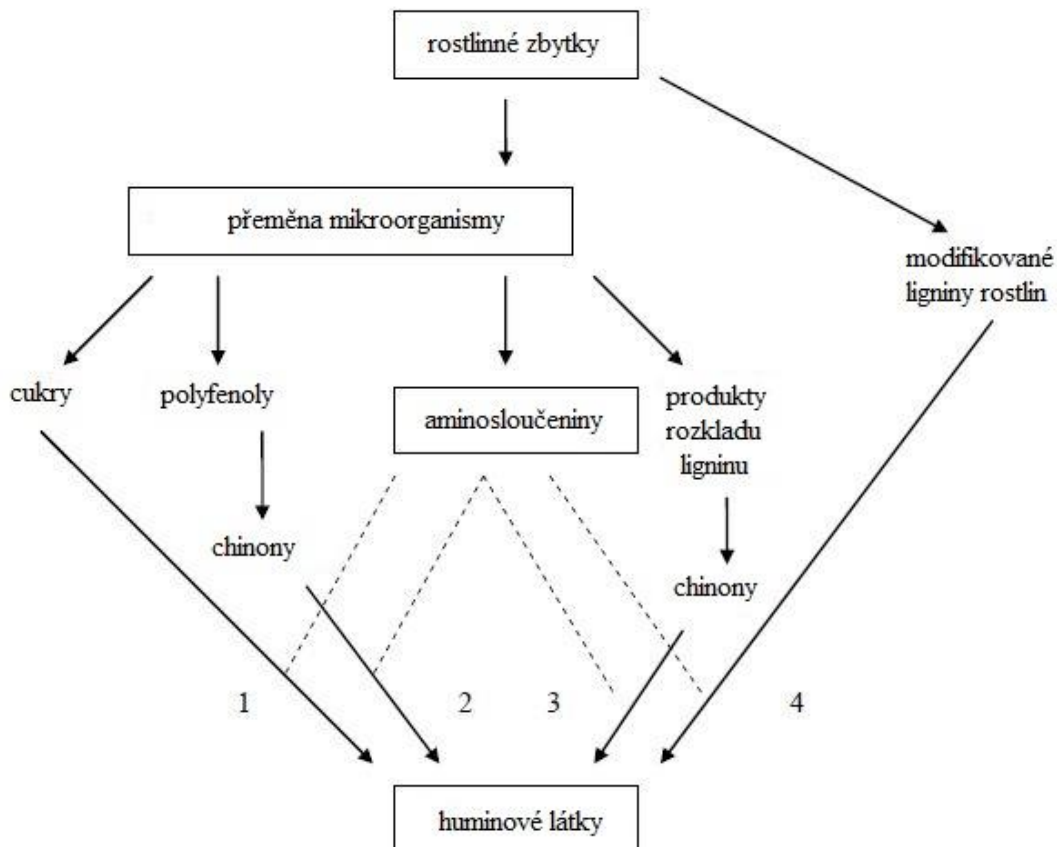
### ***Polyfenolová teorie***

Dle této teorie dochází nejprve k vzniku fulvinových kyselin (FK), dále huminových kyselin (HK) a nakonec huminů. Počátečními materiály jsou nízkomolekulární organické sloučeniny, ze kterých jsou formovány kondenzací a polymerizací větší molekuly. HK vznikají z polyfenolů ligninového původu (cesta 3) nebo neligninového původu (cesta 2), které jsou syntetizovány mikroorganismy.

Nejdříve dochází k rozkladu rostlinných tkání na jejich monomerní strukturní jednotky. Během tohoto rozkladu jsou porušeny vazby ligninu s celulózą a jeho postranní řetězce jsou oxidovány a demethylovány. Polyfenoly jsou přeměněny enzymaticky na chinony, které vznikají oxidací fenolů, mají porušený aromatický kruh a polymerizují v přítomnosti aminosloučenin za tvorby huminových makromolekul. [6]

Téměř vždy probíhá kondenzace i degradace současně, jak vyplývá z Obr. 2.1.





Obr. 2.1 Humifikační procesy podle Stevensonova [11]

### 2.1.3 Dělení huminových látek

HL tvoří specifickou skupinu vysoce molekulárních látek, které mají velice podobnou chemickou strukturu. [1] Jsou však zde rozdíly, které je rozlišují. Jedním z nich je rozdíl rozpustnosti při různých hodnotách pH, podle kterého můžeme huminové látky rozdělit na tři frakce: [7]

- huminové kyseliny,
- fulvinové kyseliny,
- huminy.

Huminové kyseliny jsou majoritní frakcí HL. Tyto kyseliny jsou nerozpustné ve vodném prostředí s hodnotou pH nižší než 2. Při hodnotách pH jsou HK rozpustné. Důvod nerozpustnosti HK při hodnotách pH nižších než 2 je dán tím, že při této hodnotě pH dochází k protonaci karboxylových skupin přítomných ve struktuře HK. To může vést až k jejich vysrážení. Fulvinové kyseliny jsou na rozdíl od ostatních frakcí HL rozpustné při všech hodnotách pH. Tato rozpustnost je dána obsahem vyššího množství karboxylových skupin a menším množstvím aromatických skupin. Naproti tomu, huminy jsou nerozpustné jak v zásaditých, tak v kyselých roztocích. Nerozpustnost je dána pevnými vazbami huminů s anorganickou složkou půdy. [7]

fulvinové kyseliny		humínové kyseliny		huminy
světležlutá	žlutohnědá	tmavohnědá	šedočerná	černá
2 000	→	nárůst molekulové hmotnosti	→	300 000
45 %	→	nárůst obsahu uhlíku	→	62 %
48 %	→	pokles obsahu kyslíku	→	30 %
	→	pokles kyselosti	→	
	→	pokles stupně rozpustnosti	→	

Obr. 2.2 Vybrané vlastnosti frakcí HL [7]

Z Obr. 2.2 je patrné, že zbarvení, fyzikální a chemické vlastnosti jednotlivých frakcí HL jsou výrazně rozdílné. Fulvinové kyseliny jsou charakteristické světle žlutým až žlutohnědým zbarvením a nižší molekulovou hmotností než huminové kyseliny a huminy. Zatímco huminové kyseliny mají ve většině případů hnědé až šedé zbarvení, huminy jsou převážně černé. S rostoucí molekulovou hmotností dochází ke změně procentuálního zastoupení kyslíku (pokles) a uhlíku (nárůst). Molekulová hmotnost taktéž ovlivňuje stupeň rozpustnosti a kyselost jednotlivých frakcí. Například fulvinové kyseliny mají vyšší kyselost oproti huminovým kyselinám a huminům. Důvodem je přítomnost většího množství funkčních skupin kyselého charakteru, konkrétně karboxylových skupin.

#### 2.1.4 Struktura a vlastnosti huminových látek

Molekulová hmotnost huminových látek se pohybuje přibližně v rozmezí od 2 000 g/mol (FK) do 200 000 g/mol (HK). Huminové látky jsou strukturně velmi složité a doposud nejsou zcela přesně popsány. [9] Hlavními prvky zastoupenými v HL jsou uhlík, kyslík a vodík. Dalšími prvky, které se vyskytují ve struktuře HL, jsou dusík, síra a fosfor. Uhlík je obsažen převážně v aromatických a alifatických částech, zatímco kyslík se vyskytuje v etherových můstcích, ale hlavně ve funkčních skupinách. Obsah základních prvků obsažených ve struktuře HK a FK je uveden v Tab. 2.2. [10]

Tab. 2.2 Porovnání elementárního složení prvků HK a FK [10]

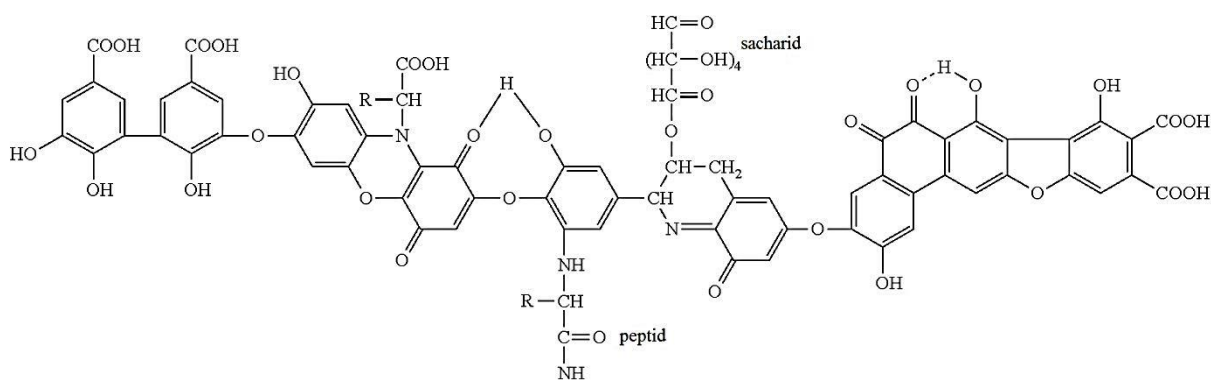
	elementární složení v hm. % prvků			
	C	H	O	N
HK	52 – 62	2,5 – 5	30 – 39	3 – 5
FK	45 – 48	5 – 6	43 – 48,5	2 – 3

Z Tab. 2.2 lze vyčíst, že majoritními prvky obsaženými v HL jsou uhlík a kyslík. Tento obsah je různý, v HK je obsah uhlíku mezi 52 – 62 % a kyslíku mezi 30 – 39 %. Zatímco u FK je vyšší obsah kyslíku (43 – 48,5 %) za úbytku uhlíku (45 – 48 %). Přepočteme-li však hm. % na atomová % zjistíme, že nejvíce je uhlíku a vodíku, až poté následuje kyslík. Z dalších prvků obsažených v HL je vodík, síra, fosfor a dusík.

Hlavními funkčními skupinami HL jsou karboxylové, hydroxylové a metoxylové funkční skupiny. Tyto skupiny mohou být navázány jak na cyklických, tak na postranních řetězcích HL. Proto je vytvoření přesného strukturního vzorce HL prakticky nemožné, existují pouze hypotetické vzorce. Tyto vzorce jsou odvozeny pouze na základě elementárního složení, fyzikálních a chemických vlastností zkoumaných látek a znalostí funkčních skupin. [11]

### ***Humínové kyseliny***

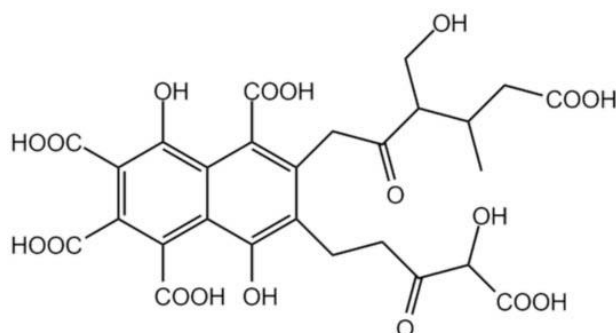
Jsou složité aromatické molekuly skládající se z aminokyselin, cukrů, peptidů a alifatických sloučenin situovaných do vazeb mezi aromatickými skupinami. Jedna z nejpoužívanějších hypotetických struktur HK je zobrazena na Obr. 2.3. Ve své struktuře obsahuje volné i vázané navázané na aromatických jádrech. Tato aromatická jádra mohou být vázána můstky etherovými [–O–], alkylovými [–(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>–], aminovými [–N=] i iminovými [–NH–]. Taktéž mohou být kovalentně navázané peptidy a cukry. Vázání jednotlivých funkčních skupin je velmi rozmanité. Kyslík se vyskytuje jako etherový můstek, je navázán na aromatickém jádře jako chinon nebo je obsažen ve funkčních skupinách. Aminy se mohou vyskytovat ve formě primární [–NH<sub>2</sub>], sekundární [–NH–] nebo terciální [–N=]. [11] HK se vyskytují ve slabě disociované formě, vykazují polyaniontový charakter. Převládá u nich záporný náboj, z tohoto důvodu mohou vázat kationty. [9]



Obr. 2.3 Hypotetický strukturní vzorec HK podle Stevensona [7]

### ***Fulvinové kyseliny***

Jsou nízkomolekulární frakce HL, jejich molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí 2000 – 8000 g/mol. Hypotetický strukturní vzorec FK je zobrazen na Obr. 2.4. Obsahuje ve své struktuře aromatické i alifatické skupiny, které jsou značně substituované kyslíkem, především ve funkčních skupinách. Z toho důvodu jsou FK podstatně kyselější než HK. [9]



Obr. 2.4 Hypotetický strukturní vzorec FK podle Buffla [7]

### 2.1.5 Vazebné možnosti huminových látek

V předešlé kapitole jsme si popsali složitost struktury HK, ve které je obsaženo velké množství funkčních skupin schopných interakce s různými typy chemických sloučenin. Tyto sloučeniny mohou být vázány několika typy interakcí:

#### ***Iontová vazba***

Tento typ vazby vychází z působení elektrostatických sil mezi ionty v roztoku a fixními náboji přítomných funkčních skupin HL. Tento typ vazby lze předpokládat u interakcí alkalických kovů a amoniaku spolu s karboxylovou skupinou HL. [9]

#### ***Koordinační vazba***

Z hlediska imobilizace toxických kovů, nacházejících se v podzemních nebo odpadních vodách, představuje nejdůležitější typ interakce. Na této interakci se podílí největší částí karboxylové, fenolické a další funkční skupiny ve struktuře HL. [21] Zastoupení těchto skupin je ovlivněno hodnotou pH a tím i mírou disociace těchto funkčních skupin. Ve slabě kyselé oblasti se podílejí na tvorbě koordinační vazby především karboxylové skupiny. Při vzrůstu hodnoty pH nad 7 dochází k disociaci protonu z fenolického hydroxylu a k tvorbě koordinační vazby se významně přidávají i fenolické funkční skupiny. Tento jev je významný v oblasti studia imobilizace toxických kovů. Stabilita vznikajících komplexů s kovy roste spolu s rostoucím pH, jako je tomu například u iontů  $\text{Cu}^{2+}$ , které tvoří silné karboxylát-fenolické komplexy. [22]

#### ***Kovalentní vazba***

Interakce vedoucí ke vzniku kovalentní vazby se dělí na reakce probíhající bez využití aktivity enzymů a reakce s využitím biokatalýzy. Poznatek, že v makromolekulární struktuře HL dochází k trvalé fixaci kontaminantů kovalentní vazbou, je poměrně starý. Příkladem je kovalentní vazba anthracenu na HK ze zeminy znečištěné směsí polyaromatických uhlovodíků. [9]

#### ***Vodíkové můstky***

Přestože přesná struktura huminových látek zůstává stále neobjasněna, lze z přítomnosti některých funkčních skupin předpokládat možnost vzniku vodíkových můstků. Tyto vazby se i přes svůj nízký energetický obsah významně podílí na vazebných možnostech mezi HL a kontaminanty. Vazba vodíkovými můstky je přibližně desetkrát slabší než běžná kovalentní. [9]

### **Hydrofobní interakce**

Tento typ vazby vzniká při kontaktu nepolárních skupin (např. alkylových) nesených molekulami ve vodném roztoku, kde tyto interakce mohou např. vycházet z působení Van der Waalsových sil nebo přesunu  $\pi$  elektronů. Principem je tendence nepolárních skupin spojovat se ve vodě a tím zmenšit kontaktní plochu se sousedními molekulami vody. [9]

### **Interakce s kovy**

HL ve volné formě se v půdě vyskytují jen velmi ojediněle. Většina HL je vázána na minerální složky půdy, přičemž vznikají tyto struktury: [7]

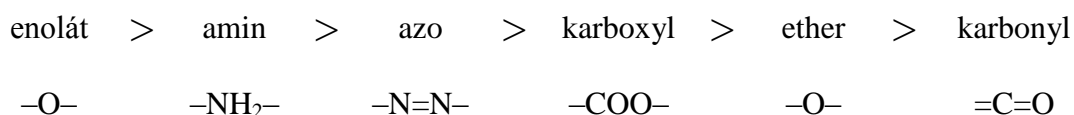
- soli nízkomolekulárních organických kyselin,
- soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin,
- komplexy s jíly,
- komplexy s kovy.

*Soli nízkomolekulárních organických kyselin* vznikají působením organických kyselin (octové, šťavelové, fumarové, mléčné) na minerály (magnesit, kalcit, siderit apod.). [7, 12]

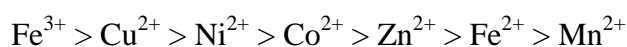
*Soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin* vznikají navázáním aniontů huminových (humáty) a fulvinových (fulváty) kyselin iontovou vazbou na kationty alkalických kovů ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  nebo  $\text{Mg}^{2+}$ ). Humáty a fulváty vznikají kationtovou výměnou atomu vodíku karboxylové nebo hydroxylové skupiny s alkalickými hydroxidy. [7]

*Komplexy s jíly* vznikají interakcí organických látek spolu s jílovými materiály. Vychází z fyzikálních, chemických a biologických vlastností půdní matrice. Adsorpce HL na jílové materiály zahrnuje několik dílčích mechanismů. Mezi hlavní patří Van der Waalsovy síly, kationtové můstky, vodíkové můstky, adsorpce do pórů jílu (pouze u nízkomolekulárních FK). [7, 12]

*Komplexy s kovy* jsou jedny z nejdůležitějších interakcí HL, neboť vytvářejí s těžkými kovy stabilní komplexy. Ty vznikají zaplněním volných orbitalů kovu ligandem, kterým je ve vzniklém komplexu funkční skupina HL, která poskytuje jeden či více volných elektronových párů centrálnímu atomu (akceptoru). Cheláty obsahují vícedonorové ligandy, které tak s kovem tvoří vnitřní kruhovou strukturu. Pro interakci s ionty přechodných kovů obecně afinita organických funkčních skupin vázat se koordinační vazbou klesá v pořadí: [7, 12]



Klesající schopnost kovových iontů k chelataci je v pořadí: [7]



Díky vysokému obsahu kyslíku v HL jsou kovové ionty přednostně poutány skupinami kyslíkatými, tedy enolátovou a karboxylovou skupinou. Z tohoto důvodu obsah skupin,

ve kterých je vázán kyslík (karboxylové, fenolické, karbonylové), zvyšuje komplexotvornost. [7] Síla vazby je rovněž ovlivňovaná okolní strukturou funkčních skupin a sterickými efekty, a proto se vazebná místa postupně zaplňují podle síly vazby komplexu. Proto různou kombinací funkčních skupin vznikají vazebná místa o rozdílné afinitě k sorbované látce. Afinita karboxylové skupiny ke kovovým iontům se zvyšuje v přítomnosti další kyslíkaté funkční skupiny v orto-poloze vzhledem ke karboxylové skupině, vznikají tak bifunkční koordinační místa. [12]

### **2.1.6 Využití huminových látek**

Huminové látky jsou nejrozšířenějšími organickými látkami na Zemi. Jejich široké možnosti použití nejen v zemědělství a v ochraně životního prostředí, ale poslední dobou také v medicíně či průmyslu, jim zajistilo zájem vědců i nově vznikajících firem. [2] HL jsou jedním z největších zásobáren uhlíku na Zemi. V minulosti byly HL využívány velmi vzácně. Naopak, využití uhlí bylo hojnější a představuje základ chemického průmyslu. Později byla považována ropa za hlavní surovinu pro chemický průmysl. Člověk tak už od pradávna využíval cenných vlastností HL, přestože o jejich charakteru a původu neměl bližší představu. [13]

V dnešní době lze rozdělit aplikace HL do několika hlavních kategorií:

- využití v zemědělství,
- aplikace v průmyslu,
- využití při ochraně životního prostředí,
- biomedicínské využití.

#### ***Využití v zemědělství***

HL hrají velmi důležitou roli v zemědělství, výrazně ovlivňují strukturu půdy, obsah živin a zadržování vody v půdě. HL napomáhají vytváření pórů v půdě, asistují při přenosu živin z půdy. V současné době se huminové látky používají jako aditiva v hnojivech. Růst podporující účinek na rostliny je snadno pozorovatelný, a proto se HL používají v přípravcích zlepšujících růst rostlin. Vedlejší účinky HL jsou taktéž důležité, neboť vytvářejí cheláty s atomy železa, které je k dispozici pro rostliny. HL mohou být taktéž využívány při přípravě krmiva pro hospodářská zvířata. [2, 13, 18]

#### ***Aplikace v průmyslu***

Příkladem využití HL v průmyslu je stavebnictví, kde se používají jako hydrofobní plniva cementů. Tím ovlivňují disperzitu cementu, smáčivost vzniklých povrchů a celkovou rychlost tuhnutí betonu. Podobné využití nachází HL v keramickém průmyslu. HL se taktéž objevují v textilním průmyslu, kde se využívá tmavého zbarvení HL v přípravě barviv. V dřevozpracujícím průmyslu slouží k přípravě přírodního indigo k barvení dřevěné dýhy. Speciální využití HL představuje výroba elektricky vodivých papírů. Chelatační a iontové výměnné schopnosti interakce HL mohou být zhodnoceny např. v přípravě náplní chromatografických kolon nebo v těžebním průmyslu. [13]

### ***Využití při ochraně životního prostředí***

V oblasti ochrany životního prostředí se využívá především schopnost HL tvořit komplexy s kovy a jsou schopné vázat další toxické a jinak nebezpečné látky jako jsou pesticidy, polycyklické sloučeniny, kyanidy, barviva a detergenty, a to z půdy i z vody. Přítomnost huminových látek ve vodě se projevuje jejím zbarvením do žluta až do hněda. [23]

### ***Biomedicínské využití***

Huminové látky vyráběné v komerčním měřítku se používají především v medicíně. Využití HL souvisí s jejich antivirovým, protizánětlivým a chelatačním charakterem. Jsou to chelátové molekuly HL, které jsou schopné vázat další toxické a jinak nebezpečné látky a kovy. HL v těle pracují jako čistící a transportní látky organických minerálů a jiných buněčných živin. Negativním aspektem využití HL ve farmacii je fakt, že mohou způsobovat mutagenézi DNA. HL lze také využít v kosmetice k přípravě krémů, což je spolu s terapeutickými lázněmi na bázi HL (podstata účinku bahenních lázní tkví ve vysokém obsahu HL) z historického hlediska jedno z nejtradičnějších využití. [13]

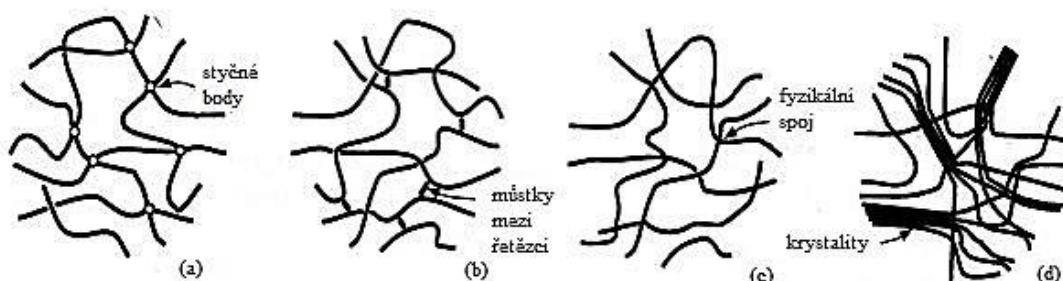
## 2.2 Gely

Z hlediska struktury můžeme gely definovat jako systémy tvořené trojrozměrnou makromolekulární sítí, která vytváří souvislou strukturu prostupující celým disperzním prostředím. [14] To znamená, že je spojitě jak disperzní prostředí, tak disperzní podíl. Disperzní částice nejsou schopné se nezávisle pohybovat disperzním prostředím, mohou vykonávat pouze vibrační pohyby. Adhezní síly jsou schopné vázat částice v gelu chemickým i fyzikálním způsobem. Gely jako takové obsahují kapalné disperzní prostředí (lyogely), přesto mezi gely řadíme i xerogely, jež vzniknou odstraněním disperzního prostředí (vysušením gelu) z lyogelů. [15]

### 2.2.1 Vznik gelů

Gely mohou vznikat buď z roztoku, jako důsledek změny ve fyzikálním stavu roztoku, nebo důsledkem chemické reakce. V případě reverzibilních gelů dochází ke vzniku bobtnáním již existujících xerogelů po přidání rozpouštědla. [15]

Trojrozměrná makromolekulární síť, jíž jsme si vyjádřili pojem gel, může vzniknout z lineárního polymeru nebo jeho roztoku. To však pouze za podmínky, že se vytvoří mezi makromolekulami dostatečný počet spojů. Tyto spoje (uzly sítě) mohou vzniknout chemickou reakcí, poté mluvíme o kovalentních sítích nebo kovalentně síťovaných gelech. Druhou možností poskytují mezimolekulární působení slabých fyzikálních sil (van der Waalsových, bipolárních, vodíkových), jedná se o fyzikálně síťované gely. Proces vzniku gelu se nazývá gelace. [14]



Obr. 2.5(a), (b) Gely se strukturou tvořenou chemickými vazbami, (c) fyzikální amorfní styčné body, (d) fyzikální krystalické styčné body [16]

### 2.2.2 Dělení gelů

Z jednoho hlediska můžeme dělit gely podle chování ve vysušeném stavu na: [16]

- reverzibilní,
- ireverzibilní.

Dalším hlediskem dělení gelů je obsah rozpouštědla ve své struktuře: [16]

- xerogely – neobsahují ve struktuře rozpouštědlo,
- lyogely – obsahují rozpouštědlo; vysušením vznikají xerogely.

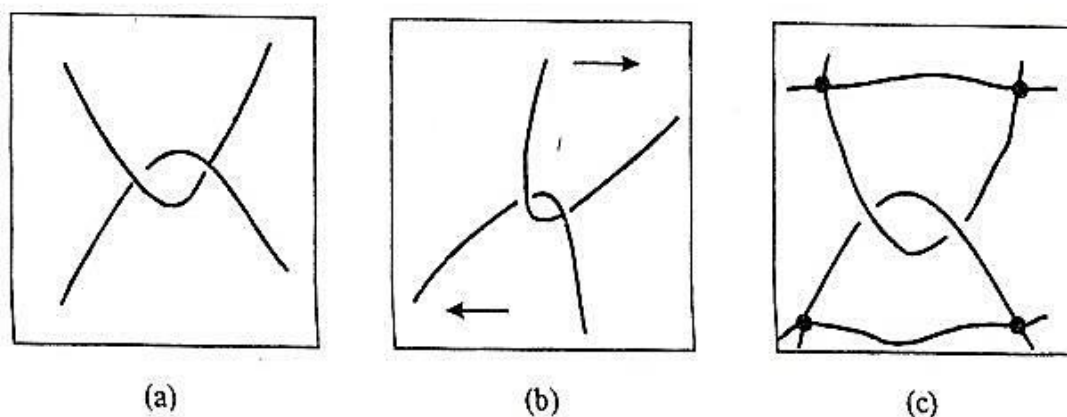


**Reverzibilní gely** vznikají gelací roztoků vysokomolekulárních látek nebo bobtnáním xerogelů. Při gelaci dochází ke spojování molekulárních řetězců a vzniku trojrozměrné síťované struktury. Postupem času dochází ke spojování této sítě působením sil chemické nebo fyzikální povahy, vznikají styčné body (uzly). [14]

Fyzikální uzly (spoje fyzikální povahy) vznikají tak, že se úseky makromolekulárních řetězců sdružují působením fyzikálních sil do útvarů, které plní funkci uzlů. Tento proces je způsoben snížením afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědлу. Délka makromolekul umožňuje jejich začlenění do více než jedné uzlové oblasti. Na řetězci se tak zapojené části střídají s volnými úseky, které mají zachovanou ohebnost a tepelný pohyb. [14]

Při vzniku gelů je velmi často možno pozorovat rovnoběžné uspořádání jednotlivých částí molekul, které spolu interagují. Přejít od nejjednodušších bodových kontaktů makromolekul ke krystalitům je spojitý. V gelu se tedy vyskytují současně amorfni i krystalické oblasti. [16]

Jako fyzikální uzly mohou někdy působit *zapleteniny*, nejedná se o projev přitažlivých fyzikálních sil. Zapřičiňuje to řetězec vlivem svých poloh, které si vzájemně brání v nezávislém pohybu. Jestliže je překročena kritická hodnota molární hmotnosti a součinu koncentrace, zapleteniny prostoupí celý roztok. Systém se poté chová elasticky pouze krátkou dobu, s postupem času dochází k *relaxaci*. Některé systémy mají tendenci se i při malém napětí trvale deformovat, v závislosti na charakteristické době relaxace, kdy neustále vznikají nové a zanikají staré zapleteniny. Tyto systémy se nazývají *pseudogely*. [14]

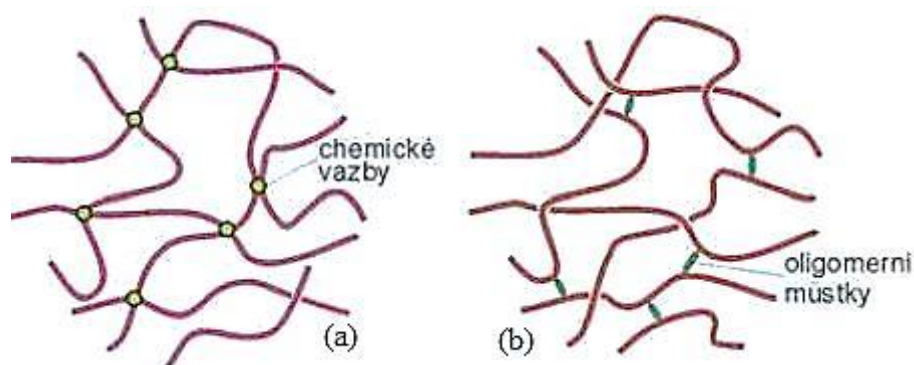


Obr. 2.6(a) Zapletenina v klidu, (b) zapletenina při deformaci smykem, (c) zapletenina v permanentní síti (kroužky – uzly sítě) [14]

Uzly fyzikální sítě se liší svou historií vzniku, velikostí, strukturou a především pevností a dobou života. Proto je můžeme zpravidla dělit na: [14]

- silné gely – mají pevné spoje, proto jsou elastické; vlastnosti podobné kovalentním gelům,
- slabé gely – málo trvanlivé; elastické jen při malých mechanických napětích, při větších napětích dochází k trvalé deformaci a soustava se chová jako vysoce viskózní kapalina.

Spoje chemické povahy mezi makromolekulami polymerů (Obr. 2.7) se vytvářejí při kondenzační polymeraci jako výsledek nelineární kondenzace nebo při adiční polymeraci, kdy současně s gelací probíhá řetězová reakce, při níž volné radikály reagují s dvojnou vazbou. [15]



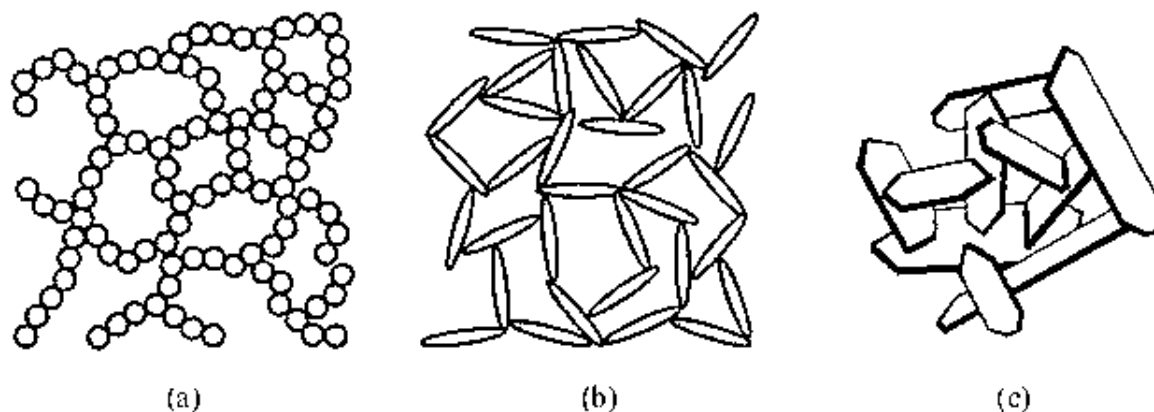
Obr. 2.7 Gely se strukturou vytvořenou chemickými vazbami (a) styčné body; (b) můstky mezi řetězci. [15]

Spoje mohou vznikat taktéž z lineárních polymerů zesítováním, kdy dochází k aktivaci reaktivních míst v řetězci polymeru v důsledku takových změn ve stavu roztoku, které jsou tvorbě sítě příznivé. Např. změny pH nebo teploty, či přítomnost vhodného síťovacího činidla. [15]

Během síťování lineárních polymerů vznikají nejprve větvené makromolekuly, jejichž hmotnost a stupeň rozvětvení postupně roste. Čím rozsáhlejší makromolekula je, tím pravděpodobnější je její spojení s jinou velkou makromolekulou. Největší větvené makromolekuly tedy rostou nejrychleji, při dosažení určitého stupně reakční přeměny se objeví nekonečná trojrozměrná síť - bod gelace. Slovo nekonečný lze chápat v tom smyslu, že jde o obří makromolekulu, jež má stejné rozměry totožné s rozměry gelové fáze. [14]

**Ireverzibilní gely** vznikají gelací lyofobních solů, při snížení jejich agregátní stálosti. Stabilizujícím faktorem lyofobních koloidů je elektronová dvojvrstva, po odstranění této dvojvrstvy dochází ke shlukování částic ve větší agregáty - koagulace. Nemá-li odstraněna dvojvrstva úplně u všech částic, dochází ke spojování pouze míst bez dvojvrstvy. Vzniká tak prostorová síť, v níž je uzavřeno disperzní prostředí. [16]

Velký vliv pro tvorbu gelu má tvar částic. Vznik gelu je mnohem snazší s anizometrickými částicemi (Obr. 2.8), jelikož jsou na hranách a hrotech nejméně vyvinuty dvojvrstvy nebo solvátové obaly. Proto dochází ke spojování částic právě v těchto místech. Kromě toho postačuje pro vznik struktury menší koncentrace disperzního podílu, ten je tvořen tyčinkovými nebo destičkovými částicemi, než u solů se sférickými částicemi. [15]



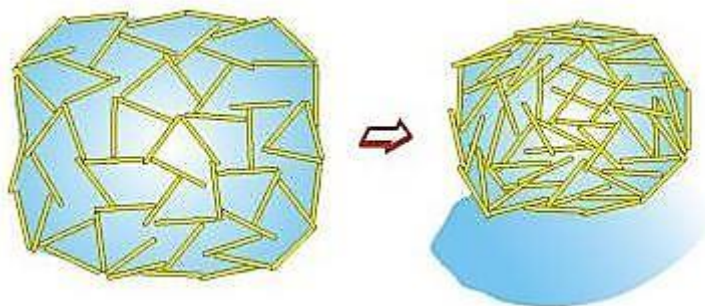
Obr. 2.8 Gelace lyofobních solů. (a) s izometrickými částicemi; (b) s tyčinkovými částicemi; (c) s destičkovými částicemi [15]

### 2.2.3 Vlastnosti gelů

Vlastnosti gelů můžeme rozdělit do několika podskupin: [16]

- **Mechanické vlastnosti** – přestože je disperzní prostředí kapalné, mechanické vlastnosti gelů se vztahují pro tuhý stav. Gel je schopen odolávat tečnému napětí až do určité hodnoty, pod kterou se chová jako elastické tuhé těleso. Pokud není tečné napětí příliš velké, nedeformují se trvale, ale vratně nebo elasticky. Hodnota kritického napětí závisí na koncentraci uzlů a jejich pevnosti. Gely s kovalentními spoji, které obsahují v jednotce objemu malý počet vazeb, jsou obvykle značně elastické. Čím více je vazeb mezi řetězci polymeru, tím menší je ochota makromolekuly měnit tvar. Fyzikální spoje mají větší pevnost než spoje chemické. Některé reverzibilní i ireverzibilní gely s fyzikálními spoji mohou mít tixotropní vlastnosti. Prudkým protřepáním lze tyto gely převést na soly. Při mechanickém namáhání dojde k porušení jen nejméně pevných vazeb. Necháme-li tekutý sol stát v klidu, přerušené vazby se obnoví a dojde znovu ke vzniku gelu. [15, 16]
- **Elektrická vodivost a difuzivita** – disperzní prostředí gelu obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, jejich elektrická vodivost zůstává téměř stejně vysoká jako v odpovídajícím solu, z něhož gel vznikl. Také difuzivita nízkomolekulárních látek v gelu je jen o něco menší než v původním solu, ze kterého gel vznikl, ačkoliv při gelatinizaci prudce vzrůstá viskozita soustavy. Difuzivita nízkomolekulárních iontů v gelech není díky síťové struktuře téměř vůbec ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekcemi. [15, 16]
- **Anizotropie gelů** – většina gelů vyskytujících se v tělech živočichů a rostlin vykazuje anizotropii, která je dána podmínkami tvorby těchto gelů. U umělých gelů je příčinou anizotropie jejich nerovnoměrná deformace při tvorbě, druhou příčinou může být nerovnoměrná objemová kontrakce při vysoušení. [15]
- **Stárnutí gelů** – u gelů čerstvých, reverzibilních i ireverzibilních dochází k řadě samovolných jevů. Je to důsledkem jejich termodynamické nerovnovážnosti. Při procesu stárnutí gelu roste počet styčných bodů, tím houstne prostorová síť a postupně vzniká napětí, které zapříčiňuje vytlačení disperzního prostředí

na povrch gelu a odmísí se od gelu. Tento jev se nazývá *synereze*, lze jej pozorovat hlavně u mladých gelů, neboť tyto systémy nejsou v termodynamické rovnováze. [16, 17]



Obr. 2.9 Vytékání kapaliny z gelu [17]

#### 2.2.4 Využití gelů

Gely a proces gelace jsou velkým přínosem v mnoha odvětvích lidské činnosti. Mají velký význam v lékařství a biologii, neboť organismy rostlin a živočichů jsou tvořeny v převážné většině gely. V průmyslu je proces gelace využíván při výrobě vláken, aplikaci lepidel, při zpracování kůží atd. V potravinářském a pekařském průmyslu jsou gely taktéž nedílnou součástí. [15]

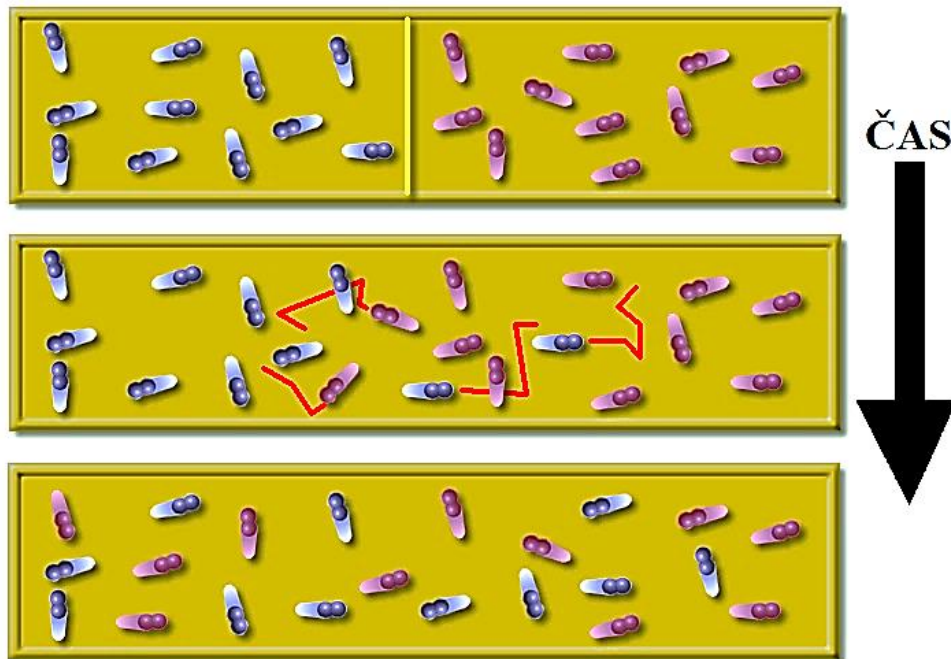
#### 2.2.5 Hydrogely na bázi huminových látek

Vysoká míra kontaminace životního prostředí představuje vážnou ekologickou hrozbu. Půda má schopnost regulovat znečištění interakcemi některých svých složek, avšak pouze do určité míry. Klíčovou rolí při eliminaci toxických účinků těžkých kovů hraje množství a kvalita organické hmoty v půdě, zejména huminových kyselin, jako její majoritní složkou. Vysoká afinita HK k těžkým kovům je jednou z nejvýznamnějších vlastností těchto látek. Tato jejich schopnost se v přírodním prostředí může uplatnit při ovlivnění transportu těžkých kovů. V přírodě se tyto látky vyskytují buď rozpustěné ve vodě, nebo (zejména) jako tuhé, ve vodě nerozpustné substance, interagující pouze prostřednictvím svého povrchu. Vzhledem k převažující kyselosti podzemních vod je nerozpustná forma výskytu mnohem častější. V přítomnosti vody HK mohou přecházet do stavu nabobtnalých gelů. Z tohoto důvodu jsou uměle připravené huminové gely používány jako vhodný modelový systém pro studium transportu těžkých kovů v přírodě. [18, 19, 20]

## 2.3 Difúze

### 2.3.1 Definice difúze

Pojem difúze můžeme z fyzikálního hlediska označit jako proces rozptylování částic v prostoru. Přírozenou vlastností látek je, že pokud je jejím částicím umožněno se pohybovat, tak se rozptylují do celého prostoru, kterého mohou dosáhnout. Jedná se o pohyb Brownův. Všechny látky mají tendenci přecházet z prostředí s vyšší koncentrací do prostředí s koncentrací nižší. Proces vyrovnávání koncentrací látek v místech, kde děj probíhá, je označován jako hnací síla difúze. [16, 17]



Obr. 2.10 Prostá difúze látek v čase [17]

Nedifunduje jen jedna látka do druhé, ale proces difúze je vzájemný pro obě látky, jak je znázorněno na Obr. 2.10. Stejně jako u pravých roztoků se difúze v koloidních soustavách řídí Fickovými zákony. [17]

### 2.3.2 Fickovy zákony

Fickovy zákony používáme k popisu difúzních procesů a procesů s nimi spojenými. Jelikož je proces difúze vzájemný pro obě látky, vyjadřujeme proto rovnice jen pro jednu složku. [16]

#### **První Fickův zákon**

První Fickův zákon je odvozen pro stacionární difúzi, kdy teplotu ( $T$ ) a tlak ( $p$ ) považujeme za konstantní. Koncentrace je funkcí polohy ( $y$ ) a času ( $t$ ). V takto definovaném systému je difúzní tok úměrný koncentračnímu gradientu: [16]

$$J = -D \cdot (\text{grad } c) \quad (1)$$

Záporné znaménko u koncentračního gradientu ( $-\text{grad } c$ ), který je hnací silou stacionární difúze, je zapříčiněno pohybem molekul z místa s vyšší koncentrací do místa, kde je jejich koncentrace nižší.  $D$  ve vzorci vyjadřuje veličinu zvanou difúzní koeficient (DK). DK je konstanta úměrnosti mezi difúzním tokem a koncentračním gradientem. DK je číselně rovna látkovému množství difundující látky, která projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním gradientu. [15, 16]

Pokud probíhá stacionární difúze pouze ve směru osy  $x$ , můžeme rovnici (2.1) zjednodušit [16]

$$J = -D \cdot \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

### **Druhý Fickův zákon**

Druhý Fickův zákon popisuje difúzi nestacionární, při níž se koncentrační gradient s časem mění a difúzní tok se mění s polohou.

Obecná forma Druhého Fickova zákona je [12]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad } c) = D \cdot \text{div grad } c, \quad (3)$$

pokud  $D \neq D(c)$ .

Pokud nestacionární difúze probíhá pouze ve směru osy  $x$ , můžeme rovnici (2.3) zjednodušit stejně jako v případě Prvního Fickova zákona na tvar: [16]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (4)$$

### **2.3.3 Okamžitý plošný zdroj**

Při této metodě je použito velmi malé množství difundující látky, která je nanesena na rovinný povrch difúzního média v podobě tenkého filmu. Takový systém je realizován v experimentální podobě, kdy je tenký film s difundující látkou nahrazen filtračním papírem namočeným do roztoku látky o určité koncentraci.

Počáteční podmínky jsou tedy následující: [12]

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

Symbol  $n_1$  představuje celkové látkové množství difundující látky ve zdroji na počátku experimentu. Po určité době  $t$  bude dán koncentrační profil při difúzi v jednom směru vztahem [12]

$$c_1 = \frac{n_1}{A\sqrt{\pi D_{ef} t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{ef} t}\right) \quad (5)$$

Při experimentálně stanoveném rozdělení koncentrace v čase  $t$  je možné vyhodnotit difúzní koeficient zlogaritmováním vztahu (5).

$$\ln c_1 = \ln \frac{n_1}{A\sqrt{\pi D_{ef} t}} - \frac{x^2}{4D_{ef} t} \quad (6)$$

Vynesením  $\ln c_1$  v závislosti na  $x^2$  získáme přímku o směrnici

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{4} D_{ef} t \quad (7)$$

Pro použití tohoto řešení pro nekonečný systém je potřebná dostatečná délka vzorku na to, aby bylo množství difundující látky, které by se dostalo za konečný rozměr systému, zanedbatelné vůči celkovému množství. [12]

## 2.4 Současný stav řešené problematiky

V následující kapitole je nahlíženo na probíranou problematiku interakce HK ve formě gelů s  $\text{Cu}^{2+}$  ionty. Provedené výzkumy [24 – 31] nám nastiňují možnosti využití HK například při ochraně životního prostředí.

Autoři práce [24] zařadili mezi difúzní experimenty metody konstantního zdroje, difúzního páru a okamžitého plošného zdroje, přičemž všechny se osvědčily jako vhodné a experimentálně nenáročné pro stručný popis transportních jevů v těchto systémech. Konkrétní parametry každé metody (například koncentrace difundující látky) je třeba vzít v úvahu při volbě konkrétní metody pro přiblížení k reálným procesům v přírodě .

V článku [25] autoři využili pro studium difúze  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v huminovém gelu metodu difúzního páru. Byly použity tři typy gelů, přičemž prvním byl základní huminový gel, označen jako gel A, který byl připraven srážením humátu sodného s kyselinou chlorovodíkovou. Difúzí  $\text{Cu}^{2+}$  iontů do základního gelu byl získán gel B. Poslední gel, označen jako gel C, byl připraven vysrážením humátu sodného s koncentrovaným roztokem  $\text{CuCl}_2$ . Difúzní pár byl realizován spojením dvou silikonových trubiček, kdy jedna trubička byla naplněna gelem A a druhá obsahovala gel B nebo gel C. Efektivní difúzní koeficient získaný pro dvojici gelů A a B korespondoval s výsledky z metody konstantního zdroje, které byly zveřejněny v předchozí práci a byl vyšší než hodnota pro dvojici gelů A a C. Nejvyšší (zdánlivý) difúzní koeficient pro  $\text{Cu}^{2+}$  měla voda, kterou následoval s mírně nižší hodnotou základní huminový gel, poté gel B a nejnižší hodnotu efektivního difúzního koeficientu měl gel C. Z toho lze vyvodit závěr, že difúze iontů mědi v huminových gelech závisí na podmínkách tvorby gelu, bez ohledu na vysoký obsah vody v těchto systémech.

V publikaci [26] se autoři zaměřili na studium interakcí mezi HK a  $\text{Cu}^{2+}$  ionty v difúzních experimentech, konkrétněji na sílu vazby  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v huminových gelech. za tímto účelem byla využita extrakční činidla schopná extrahovat různé frakce  $\text{Cu}^{2+}$  iontů z gelu HK. Mezi činidly použitými v tomto experimentu byla voda (použitá pro extrakci volných pohyblivých iontů), roztok  $\text{MgCl}_2$  (pro iontově výměnnou frakci) a  $\text{HCl}$  (pro frakci pevně vázanou v komplexech s HK).

V článku [27] se autoři také věnovali difúzi a imobilizaci kovových iontů v huminovém gelu. Gely HK měly různý obsah reaktivních funkčních skupin za účelem studia selektivního účinku blokace karboxylových skupin a jejího vlivu na mobilitu  $\text{Cu}^{2+}$  iontů. Obsah karboxylových skupin v huminových gelech byl modifikován methylací HK pomocí trimethylsilyldiazomethanu a pro přípravu gelů byly použity směsi, ve kterých byly methylované a nemethylované HK v různých poměrech. Difúze byla studována metodou okamžitého plošného zdroje. Z výsledku experimentu vyplývá, že se snižujícím se obsahem karboxylových kyselin také klesá difúzní rychlost. Proto můžeme konstatovat, že obsah funkčních skupin v huminovém gelu má vliv na šíření a imobilizaci těchto kovových iontů.

V člancích [28, 29, 30, 31] se autoři zaměřili na transport  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v huminových gelech, přičemž hlavním cílem bylo ověření použitelnosti jednoduchých metod pro studium difúze. Použití HK ve formě gelů přináší mnoho výhod. Jednou z nich je například možnost přípravy vzorků s definovanou velikostí a tvarem, což výrazně usnadňuje matematický popis těchto



procesů a jejich případné modelování. Huminové gely představují také jakýsi model organické hmoty v přírodě, protože huminové látky se např. v půdách často vyskytují ve formě nabobtnalých gelů. Vzhledem k vysoké afinitě k HK a dobré stabilitě vzniklých komplexů byla jako modelový kov použita měď. Autoři použili dva druhy difúzních technik: difúze z konstantního zdroje a difúze z časově proměnného zdroje. V případě konstantního zdroje byly difúzní koeficienty porovnány s výsledky získanými pro další těžké kovy – nikl a kobalt, přičemž vliv chemické reakce mezi HK a kovovými ionty na jejich difuzivitu v gelech se nejvíce projevil u  $\text{Cu}^{2+}$  iontů [30]. Druhá technika byla zaměřena na vlivu času a počáteční koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v roztoku a byla tak stanovena koncentrační závislost efektivního difúzního koeficientu. V důsledku toho lze dojít k závěru, že použití hydrogelu reprezentujícího jednu z přírodních forem HK, je vhodná pro široké spektrum difúzních experimentů.

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité chemikálie

- huminové kyseliny
- kyselina chlorovodíková 35 %, p.a., Penta Praha
- hydroxid sodný, p.a., Penta Praha
- dekahydrát difosforečnanu sodného, p.a., Sigma Aldrich
- dihydrát chloridu měďnatého, p.a., Lach-ner s.r.o.
- destilovaná voda
- dusičnan stříbrný

### 3.2 Použité přístroje

- centrifuga (Hettich Rotina 46R)
- váhy (Scaltec SPB42)
- titrátor (Titronic Universal, Schott Instruments)
- pH metr a konduktometr (Mettler Toledo)
- třepačka (Heidolph Vibramax 100)
- sušárna (Ecocell)
- UV–VIS spektrometr (Hitachi U 3900H)
- vpichová elektroda pro měření vnitřního pH gelů (Mettler Toledo)
- Euro EA CHNO Elemental Analyser (Eurovector Instruments & Software)
- TGA Q5000 (TA Instruments)

### 3.3 Izolace a příprava huminových kyselin

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z lignitu. Nejprve byl lignit extrahován směsí 0,1 M NaOH a 0,084 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  v poměru 30 g lignitu na 1 l roztoku. Extrakce probíhala na třepačce, případně za občasného promíchání, přes noc. Druhý den byla suspenze přefiltrována a následně odstředěna při 4 000 ot/min po dobu 5 minut. Tuhé zbytky po odstředění byly spojeny s tuhým zbytkem z filtrace a vše se opět extrahovalo 1 l roztoku, avšak pouze po dobu 1 hodiny. Následně došlo k opětovnému odstředění při stejných podmínkách jako v prvním případě. Kapalné podíly z prvního a opakovaného odstředování byly slity a roztok byl okyselen 20% HCl na pH blízké hodnotě 1. Okyselený roztok byl ponechán přes noc v lednici. Následující den došlo k odsání kapaliny nad usazeninou pomocí vodní vývěvy. Vysrážené HK byly od roztoku odděleny odstředěním při teplotě 15 °C, 4 000 ot/min po dobu 10 minut. Odstředěné HK byly třikrát promyty 0,1 M HCl a na závěr jedenkrát vodou. Získaný produkt se vysušil v sušárně při 50 °C. Takto připravené HK byly označeny jako HK<sub>1</sub>.

### 3.4 Čištění huminových kyselin v práškové formě

Při prvním způsobu čištění byly HK připravené výše uvedeným způsobem rozmíchány v destilované vodě (poměr 16 g HK na 0,5 l destilované vody). Následně byl roztok odstředěn při 15 °C, 4 000 ot/min po dobu 20 minut. Gel HK byl promyt destilovanou vodou a znovu

odstředěn za stejných podmínek. Promytí bylo zopakováno ještě dvakrát. Získaný produkt se vysušil v sušárně při 50 °C. HK připravené tímto způsobem byly označeny jako HK<sub>2</sub>.

Druhý způsob čištění HK je založen na rozmíchání HK<sub>1</sub> v 1 l 0,5% obj. roztoku směsi HCl a HF (poměr 16 g HK na 1 l roztoku). Suspenze byla umístěna na třepačku po dobu 2 dní. Následně byla suspenze odstředěna při teplotě 15 °C, 4 000 ot/min po dobu 20 minut. Pevný podíl HK byl převeden do dialyzační membrány (3 500 Da) a dialyzován proti destilované vodě do vymytí Cl<sup>-</sup> iontů. Přítomnost chloridů byla zkoušena pomocí AgNO<sub>3</sub>. Takto připravené HK byly označeny jako HK<sub>3</sub>.

### 3.5 Příprava gelu huminových kyselin

HK v práškové formě byly rozpuštěny v 0,5 l 0,5 M NaOH (poměr 16 g HK na 2 l NaOH). Vzniklý roztok humátu sodného byl okyselen 35% HCl na pH blízké hodnotě 1. Nádoba se vznikajícím gelem byla ponechána přes noc v lednici. Následující den byl odsát čirý roztok nad usazeným gelem pomocí vodní vývěvy. Zbytek v nádobě byl rozmíchán, rozdělen do centrifugačních nádobek a odstředěn v centrifuze při teplotě 15 °C, 4 000 ot/min po dobu 10 minut. Supernatant byl slit, gel byl promyt destilovanou vodou a znovu odstředěn. Promytí bylo zopakováno ještě dvakrát, poslední odstředění proběhlo za stejných podmínek, ale po dobu 30 minut. Po posledním odstředování a slítí supernatantu byl gel uložen do exsikátoru s vodou, aby nevyschl.

### 3.6 Titrace

Pro vzorky HK v práškové formě byly provedeny zpětné titrace za účelem zisku jejich celkové kyselosti.

Navážka 100 mg vzorku HK byla rozpuštěna v 50 ml 0,1 M NaOH a ponechána na míchačce po dobu 24 hodin. Tato suspenze HK v NaOH byla poté titrována 0,1 M HCl s přídatkem 0,05 ml, intervalem 30 sec. do celkového přidaného objemu 60 ml. Byla měřena pH a vodivost v závislosti na přídatku.

### 3.7 Difúzní experimenty

Pro tento experiment byla zvolena počáteční koncentrace roztoku CuCl<sub>2</sub> 1 M.

Trubičky délky 3 cm a průměru 1 cm byly naplněny gelem HK, filtrační papír o velikosti průřezu trubičky byl ponořen do roztoku CuCl<sub>2</sub> po dobu 1 minuty a následně přiložen na jeden konec trubičky obsahující gel HK. Doby trvání difúze byly stanoveny na 10 hodin, 1 den a 2 dny. Po skončení difúze byly trubičky s gelem naplátkovány ocelovým drátkem a vyluhovány na třepačce po dobu 72 hodin 10 ml 1 M HCl. Výluhy byly poté odstředěny při teplotě 15 °C, 4 000 ot/min po dobu 30 minut a následně byla změřena UV–VIS spektra. Z absorbance při vlnové délce 810 nm bylo určeno množství Cu<sup>2+</sup> iontů ve výluzích. U jednotlivých gelů HK byly provedeny 3 doby trvání difúze. Pro každou dobu byly použity 2 trubičky s gelem.

Výsledky tohoto experimentu jsou uvedeny a shrnuty v kapitole 4.2.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

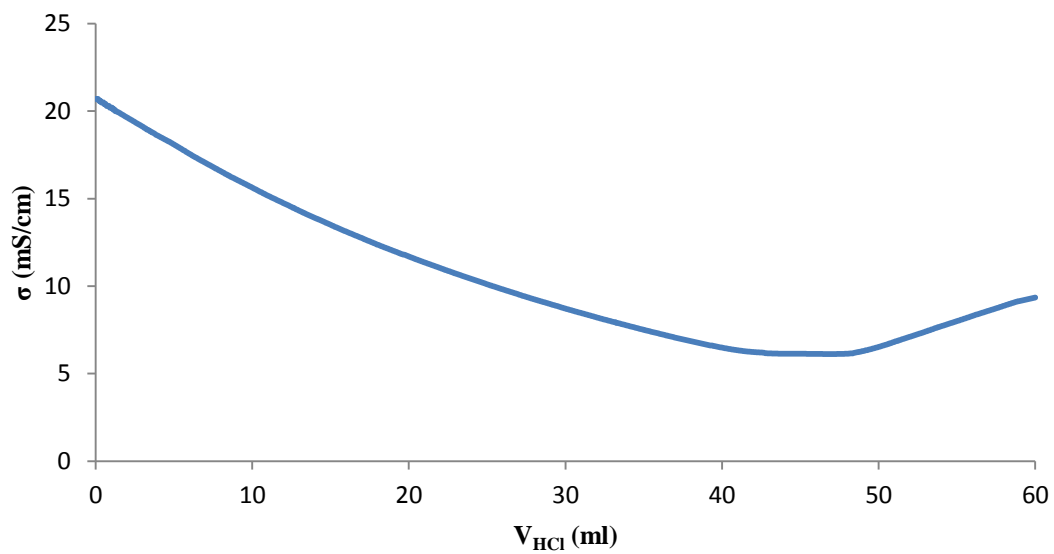
### 4.1 Charakterizace huminových kyselin a huminových gelů

Výše uvedenými postupy (kapitoly 3.3 a 3.4) byly připraveny HK<sub>1</sub>, HK<sub>2</sub> a HK<sub>3</sub>. Tyto vzorky HK byly podrobeny elementární analýze. Z výsledků analýzy uvedených v Tab. 4.1 jsou patrné jak změny v zastoupení jednotlivých prvků, tak v jejich vzájemných poměrech. Přestože obsah atomů vodíku ve vzorcích stoupá se stupněm purifikace (viz též Tab. 4.2), jeho poměr k uhlíku klesá, což by mohlo znamenat zvýšení podílu nenasycených struktur. Podobně klesá i poměr O/C, což indikuje ochuzování HK o frakce bohaté na kyselé funkční skupiny při čištění a promývání.

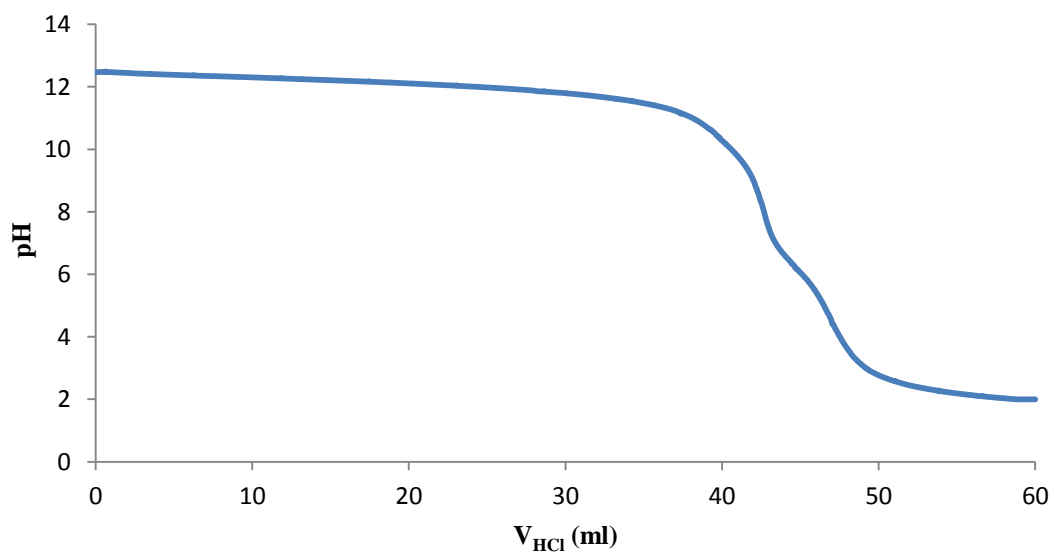
Tab. 4.1 Elementární složení HK v atomových % vztaženo na suchý vzorek HK bez popela

	procentuální zastoupení prvků [atom. %]				poměr H/C	poměr O/C
	C	H	N	O		
HK <sub>1</sub>	39,07 ± 0,47	38,44 ± 0,41	1,08 ± 0,47	21,41 ± 0,43	0,98	0,55
HK <sub>2</sub>	40,73 ± 0,14	38,63 ± 0,41	0,83 ± 0,03	19,81 ± 0,32	0,95	0,49
HK <sub>3</sub>	42,89 ± 0,21	39,82 ± 0,44	0,85 ± 0,01	16,44 ± 0,61	0,93	0,38

Stanovením byly dále zjištěny hodnoty vlhkosti a obsahu popela jednotlivých HK. Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tab. 4.2. Jak vyplývá z výsledků termogravimetrie, jak promývání HK vodou, tak čištění pomocí směsi HCl/HF měly pozitivní vliv na snížení obsahu popela ve vzorcích. Druhým z postupů se podařilo obsah popela snížit na polovinu. Naopak obsah vlhkosti s rostoucí čistotou stoupal. Celková kyselost, tj. obsah kyselých funkčních skupin (zpravidla COOH a OH) byl určen na základě potenciometrických (Obr. 4.1) a konduktometrických (Obr. 4.2) titrací (kapitola 3.6). Příklady uvedených titračních křivek odpovídají vzorkům HK<sub>1</sub>. Přestože čištěním a promýváním vzorků dochází k jejich částečnému rozpouštění a ochuzování o některé frakce, celkový obsah kyselých funkčních skupin se po přečištění zvýšil. To může souviset s poklesem obsahu popela a zvýšením podílu organické hmoty ve hmotnostní jednotce vzorku.



Obr. 4.1 Závislost vodivosti na přidavku HCl pro vzorek HK<sub>1</sub>



Obr. 4.2 Závislost pH na přidavku HCl pro vzorek HK<sub>1</sub>

Tab. 4.2 Hodnoty vlhkosti, obsahu popela a celkové kyselosti pro jednotlivé HK

	obsah popela [hm. %]	vlhkost [hm. %]	celková kyselost [mmol/g]
HK <sub>1</sub>	10,99 ± 0,55	5,69 ± 0,28	9,00 ± 0,44
HK <sub>2</sub>	9,80 ± 0,49	6,45 ± 0,32	10,57 ± 0,99
HK <sub>3</sub>	5,40 ± 0,27	7,21 ± 0,36	11,66 ± 1,32

Z námi připravených HK byly připraveny gely HK<sub>1</sub>, HK<sub>2</sub> a HK<sub>3</sub>, které byly podrobeny testu na obsah sušiny. Z rozdílů hmotností gelů před a po vysušení v sušárně byly vypočítány hodnoty podílu sušiny. Taktéž byly změřeny hodnoty vnitřního pH gelů. Všechny hodnoty jsou uvedeny v Tab. 4.3.

Tab. 4.3 Přehled obsahu sušiny a vnitřního pH gelů HK

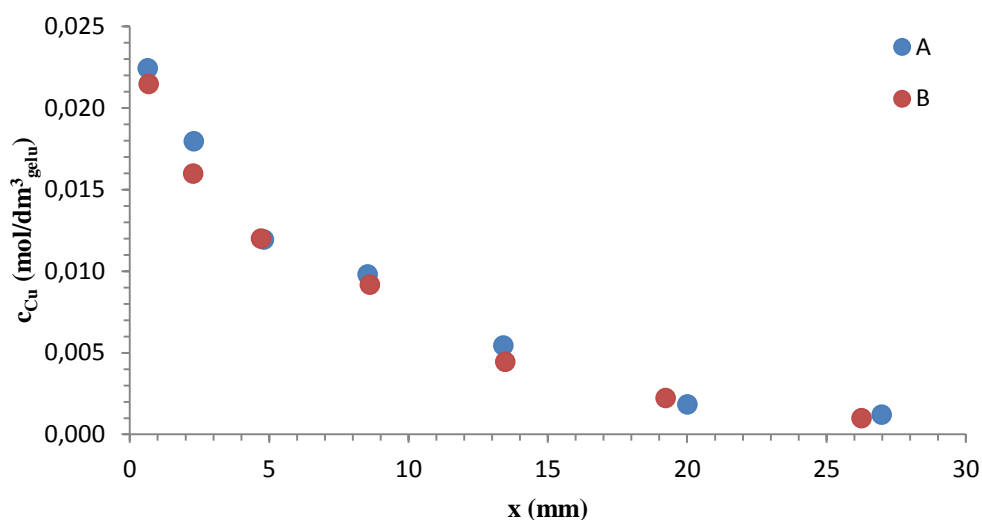
	obsah sušiny [hm. %]	obsah HK bez popela [hm. %]	pH
gel HK <sub>1</sub>	9,90 ± 0,34	8,81 ± 0,30	1,26 ± 0,06
gel HK <sub>2</sub>	12,70 ± 1,12	11,45 ± 1,00	1,55 ± 0,08
gel HK <sub>3</sub>	9,45 ± 0,67	8,94 ± 0,60	1,65 ± 0,08

Obsah sušiny v hydrogelech připravených srážením z humátů se obvykle pohybuje mezi 10 a 15 hm. % [26, 27]. Podobných výsledků bylo dosaženo i u všech gelů připravených v této práci. Přestože obsah popela se stupněm čištění klesal, obsah HK<sub>1</sub> a HK<sub>3</sub> je prakticky stejný. Nejvíce sušiny i bezpopelových HK obsahoval hydrogel připravený se vzorku promytého vodou (HK<sub>2</sub>).

## 4.2 Difúzní experimenty

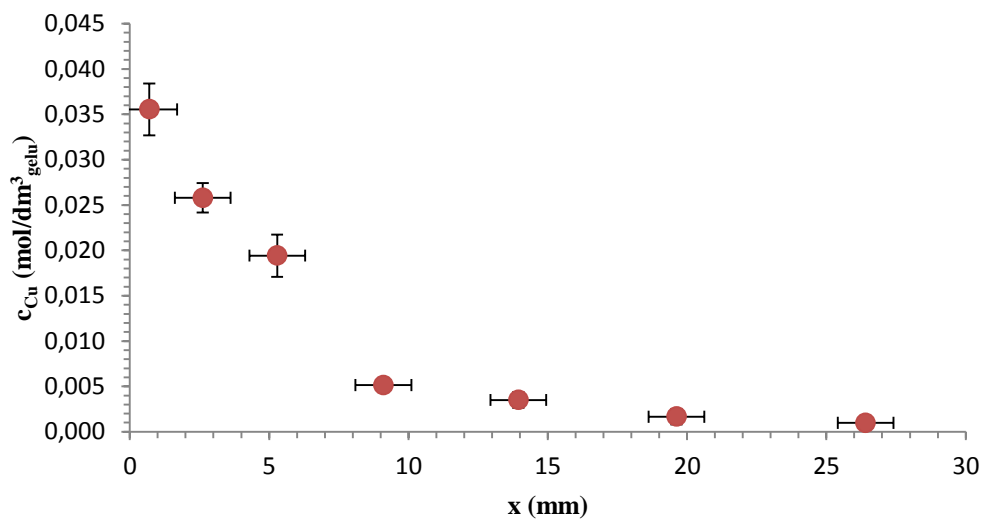
Cílem této bakalářské práce bylo prozkoumat vliv vlastností huminových kyselin na difúzi měďnatých iontů v jejich gelech. Difúzní koeficienty  $\text{Cu}^{2+}$  v připravených gelech HK byly získány experimentální metodou okamžitého plošného zdroje, jejíž postup je uveden v kapitole 3.7.

Ze získaných koncentrací  $\text{Cu}^{2+}$  v jednotlivých plátcích gelu HK byla vynesena závislost koncentrace mědi v gelu na vzdálenosti od zdroje, tzv. koncentrační profil. Příklad takové závislosti najdeme v grafu sestaveném z dat pro difúzi v gelu  $\text{HK}_3$  trvající 2 dny (Obr. 4.3). Lze z něj vyčíst, že s rostoucí vzdáleností od rozhraní koncentrace nadifundovaných  $\text{Cu}^{2+}$  iontů exponenciálně klesá. Srovnání dvou experimentů provedených za stejných podmínek pak potvrzuje dobrou reprodukovatelnost měření.

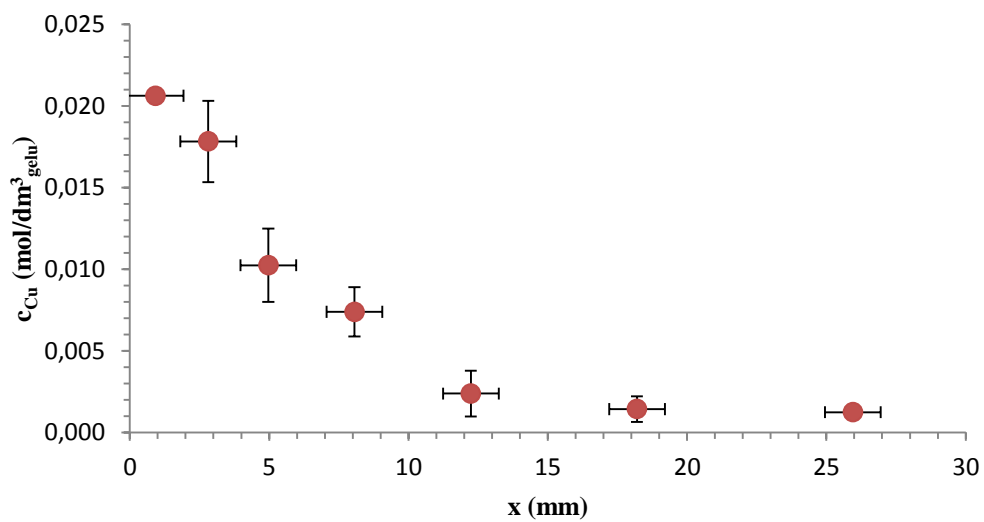


Obr. 4.3 Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $\text{HK}_3$  (pro trubičky A a B) v čase 2 dny

S rostoucí dobou trvání difúze se koncentrační profily posouvají směrem k nižším hodnotám a měďnaté ionty difundují do větší vzdálenosti od zdroje. Tento fakt lze vyzorovat při porovnání difúze  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $\text{HK}_3$  pro časy 10 hodin (Obr. 4.4), 1 den (Obr. 4.5) a 2 dny (Obr. 4.6). Hodnoty těchto koncentračních profilů odpovídají průměrným hodnotám měření obou trubiček.

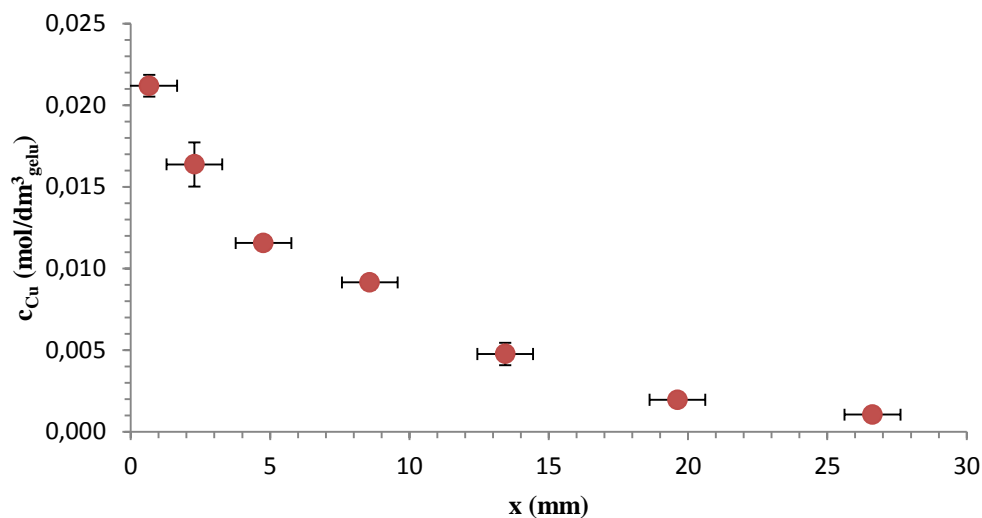


Obr. 4.4 Koncentrační profil  $Cu^{2+}$  iontů v gelu  $HK_3$  v čase 10 hodin



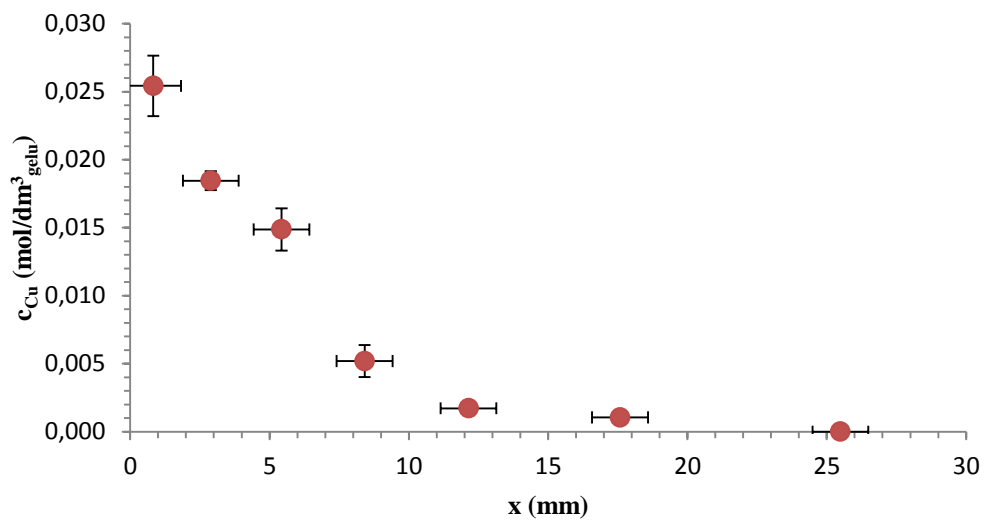
Obr. 4.5 Koncentrační profil  $Cu^{2+}$  iontů v gelu  $HK_3$  v čase 1 den



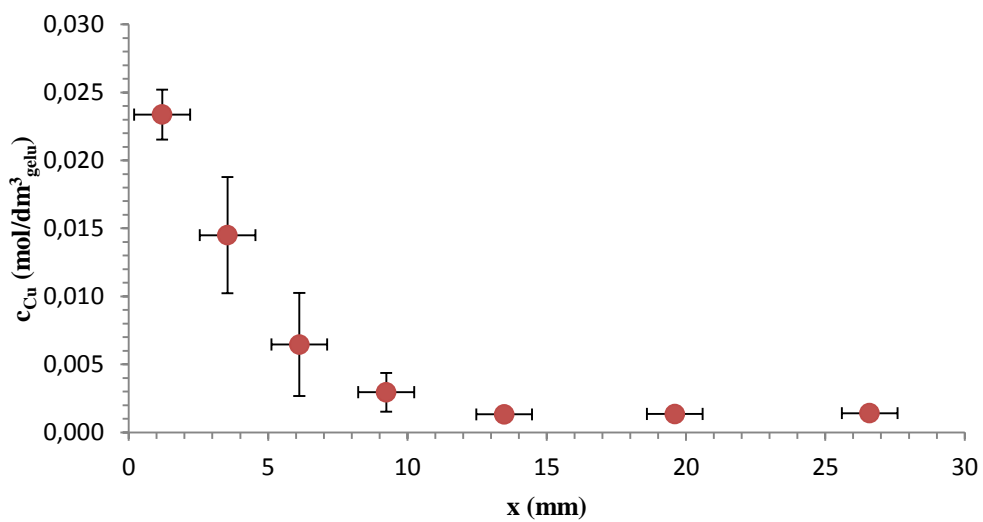


Obr. 4.6 Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $\text{HK}_3$  v čase 2 dny

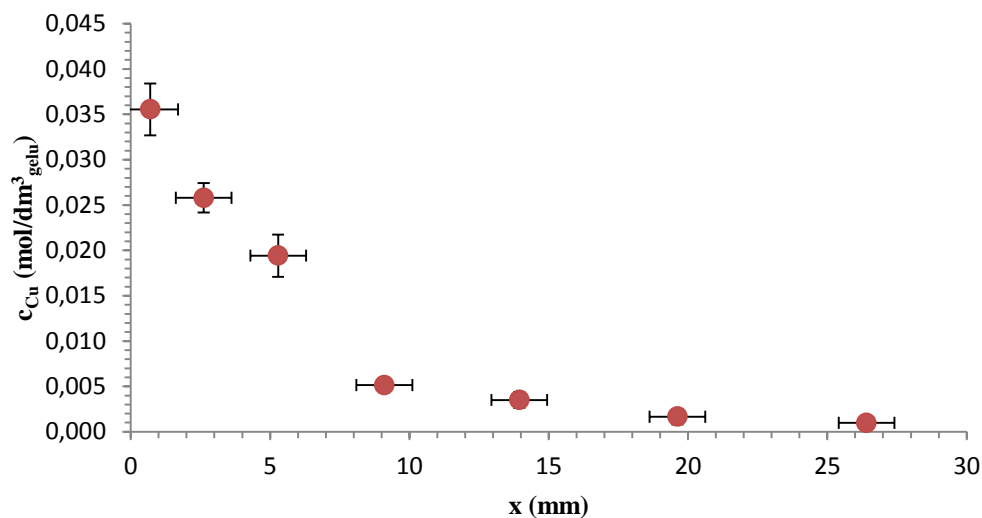
Při porovnávání rozdílů koncentračních profilů gelů  $\text{HK}_1$  (Obr. 4.7),  $\text{HK}_2$  (Obr. 4.8) a  $\text{HK}_3$  (Obr. 4.9) pro čas 10 hodin můžeme dojít k závěru, že vliv čištění HK nemá zásadní vliv na průběh a výsledky difúze  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelech. Je faktem, že při pročišťování výchozích  $\text{HK}_1$  vodou ( $\text{HK}_2$ ) nebo směsí  $\text{HCl}$  a  $\text{HF}$  ( $\text{HK}_3$ ), dochází ke snižování obsahu popela a nečistot, což lze vypočítat z Tab. 4.2. Naproti tomu dochází ke zvyšování obsahu kyselých funkčních skupin, které jsou zodpovědné za imobilizaci  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelech HK, zejména skupin karboxylových. Toto tvrzení si můžeme ověřit při porovnání zprůměrovaných koncentračních profilů  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelech  $\text{HK}_1$  (Obr. 4.7),  $\text{HK}_2$  (Obr. 4.8) a  $\text{HK}_3$  (Obr. 4.9) pro čas 10 hodin, které se od sebe významně neliší. Přestože s čištěním vzorků HK se mění zastoupení jednotlivých prvků i jejich vzájemné poměry (viz Tab. 4.1), nejsou tyto změny zřejmě natolik rozsáhlé, aby se významněji projevíly v získaných datech.



Obr. 4.7 Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $\text{HK}_1$  v čase 10 hodin

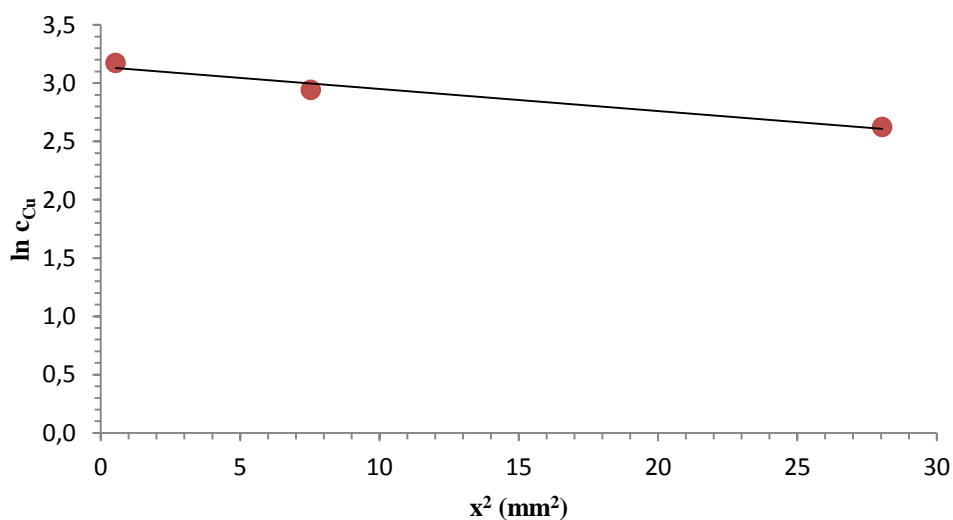


Obr. 4.8 Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $\text{HK}_2$  v čase 10 hodin



Obr. 4.9 Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu  $\text{HK}_3$  v čase 10 hodin

Vyhodnocení efektivních difúzních koeficientů bylo provedeno pomocí matematických výpočtů uvedených v podkapitole 2.3.3. Díky tomu, že difúze probíhala pouze v jednom směru, mohl být použit vzorec (5). Pro vyhodnocení efektivního difúzního koeficientu je výhodnější vztah (5) zlogaritmovat, čímž bylo získáno jeho lineární vyjádření (6). Vynesáním  $\ln c_1$  v závislosti na  $x^2$  jsme získali přímku o směrnici (7). Příklad takového proložení je zobrazen pro difúzi v gelu  $\text{HK}_1$  trvající 10 hodin v trubičce B (Obr. 4.10). Dosazením směrnice do vztahu (7) byl vypočítán efektivní difúzní koeficient.



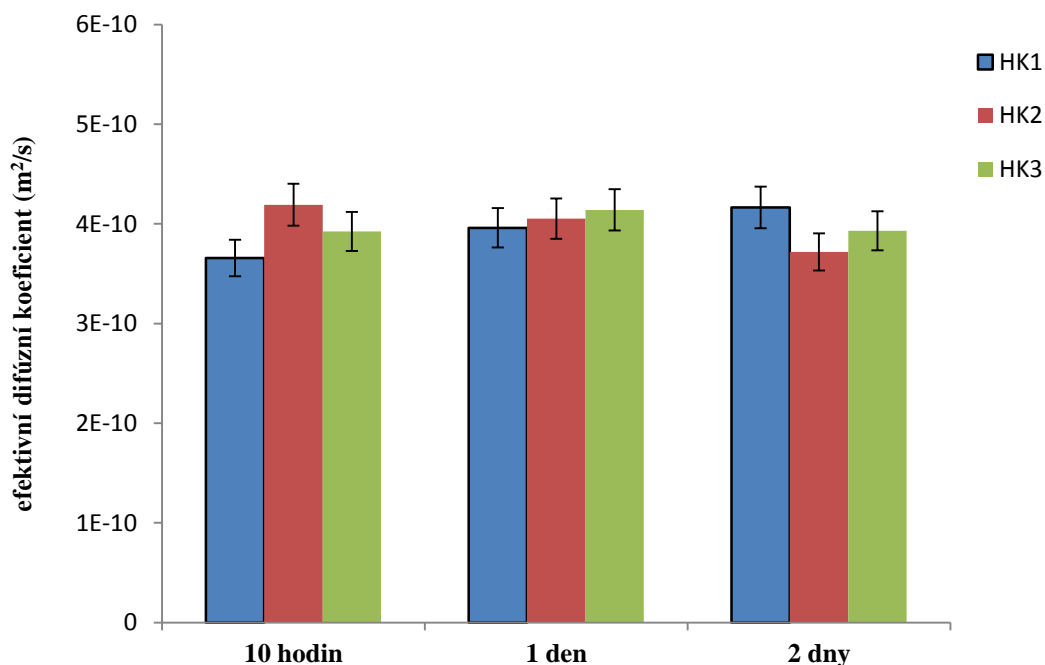
Obr. 4.10 Linearizace koncentračního profilu  $\text{Cu}^{2+}$  iontů pro trubičku B v gelu  $\text{HK}_1$  v čase 10 hodin

Takto byly dopočítány efektivní difúzní koeficienty pro všechna měření. Výsledné hodnoty efektivních difúzních koeficientů jsou uvedeny v Tab. 4.4.

Tab. 4.4 Hodnoty efektivních difúzních koeficientů gelů HK v závislosti na koncentraci zdroje

	$D_{ef}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$\pm$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
gel HK <sub>1</sub>	$3,93 \cdot 10^{-10}$	$2,55 \cdot 10^{-11}$
gel HK <sub>2</sub>	$3,99 \cdot 10^{-10}$	$2,43 \cdot 10^{-11}$
gel HK <sub>3</sub>	$3,99 \cdot 10^{-10}$	$3,12 \cdot 10^{-11}$

Z výsledků a grafu (Obr. 4.11) vyplývá, že hodnoty efektivních difúzních koeficientů gelů HK se od sebe příliš neliší. Toto zjištění se na první pohled může zdát poněkud překvapivé. Na druhou stranu je ale nutné si uvědomit, že HK v přírodě na různých místech a za různých okolností fungují vždy velice podobným způsobem. Ačkoliv se jedná o směsi mnoha a mnoha různých molekul, zabezpečují v reálných přírodních systémech vždy stále velice podobné funkce a podílejí se na stále velmi podobných procesech. Jejich fungování se celá léta opírá o stále stejné principy, i když tyto látky pochází z různých zdrojů (např. půda, lignit, rašelina) a mohou být izolovány různými způsoby. Proto také jejich vliv na transport těžkých kovů (v našem případě  $Cu^{2+}$ ) musí být nutně velmi podobný.



Obr. 4.11 Srovnání efektivních difúzních koeficientů gelů HK pro všechny časy

## 5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo posoudit vliv vlastností huminových kyselin a gelů z nich připravených na jejich reaktivitu při difúzních experimentech. Jako difundující médium byly vybrány měďnaté ionty pro jejich vysokou afinitu a silnou vazbu k HK. Pro posouzení vlivu zdrojové koncentrace měďnatých iontů na huminový gel byla vybrána metoda okamžitého plošného zdroje.

Byly připraveny tři druhy HK o různé čistotě. Vycházelo se ze zásobních HK<sub>1</sub>, které byly získány klasickým způsobem extrakce z lignitu. HK<sub>2</sub> byly připraveny pomocí promývání zásobních HK<sub>1</sub> destilovanou vodou a jejich následném vysušení. Čištěním pomocí směsi HCl/HF a následnou dialýzou oproti destilované vodě byly získány HK<sub>3</sub>. Všechny HK byly použity pro přípravu gelů, přičemž práškové HK byly rozpuštěny v NaOH a následně vysráženy pomocí HCl.

Charakterizace HK byla provedena elementární analýzou, termogravimetrií a zpětnou titrací. Zatímco gely připravené z HK byly charakterizovány testem na obsah sušiny, vnitřním pH a UV–VIS spektrometrií.

Výsledky stanovených efektivních difúzních koeficientů měďnatých iontů v huminových gelech se příliš neliší. Navzdory tomu, že při pročišťování výchozích HK vodou nebo směsí HCl/HF, dochází ke snižování obsahu popela a nečistot. Avšak dochází ke zvyšování obsahu kyselých funkčních skupin, které jsou zodpovědné za imobilizaci Cu<sup>2+</sup> iontů v gelech HK, zejména skupin karboxylových. Navíc se jedná o vzorky izolované ze stejné matrice, pouze s různým stupněm čištění. Nesmíme také zapomenout, že HK se v přírodě vyskytují ve formě různých komplexů např. s anorganickými složkami v půdě. Vlastnosti HK a organické hmoty vůbec i jejich fungování je tak nutno vždy posuzovat komplexně a s ohledem na všechny další známé aspekty.

## 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HAVELCOVÁ, Martina, Jiří MIZERA, Vladimír MACHOVIČ, Oldřich PŘIBYL, Lenka BORECKÁ a Ivana KRAUSOVÁ. Sorbenty na bázi huminových látek a chitosanu. *Chemické listy 105* [online]. 2011, s. 913–917 [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011\\_12\\_913-917.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_12_913-917.pdf)
- [2] KUČERÍK, Jiří a Jan DAVID. HUMINOVÉ LÁTKY – budoucnost "zelené" chemie? *Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2011 [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/huminove-latky>
- [3] KUČERA, Rudolf. Co ještě nevíte o humátech. In: *Flora Bohemia* [online]. 2007-2014 [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: <http://www.floraboheemia.cz/clanky/co-je-to-lignohumat/co-jeste-nevite-o-humatech-.html>
- [4] PIVOKONSKÝ, Martin, Lenka PIVOKONSKÁ, Petra BUBÁKOVÁ a Václav JANDA. Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy 104* [online]. 2010, s. 1015–1022 [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_11\\_1015-1022.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_11_1015-1022.pdf)
- [5] TUGARINOV, L., V., ALEXEJEVA, S., V., SKRENŤEVSKÝ, S., S.: *Lignohumát v zemědělství. Rozsah použití.* [online]. [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: [http://amagro.com/content/file/Doklad\\_tug\\_cz.pdf](http://amagro.com/content/file/Doklad_tug_cz.pdf)
- [6] STEVENSON, F. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions.* 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1994, 496 s. ISBN 04-715-9474-1.
- [7] WEBER, J.: *Definition of soil organic matter*, Humintech. [online]. 2002 [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: <http://www.humintech.com/001/>
- [8] STEINBÜCHEL, A., HOFRICHTER, M.: *Biopolymers.*, Volume 1, Lignin, humic substances and coal. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 513 s. ISBN 3-527-30220-4
- [9] VESELÁ, Lenka, Martin KUBAL, Josef KOZLER a Petra INNEMANOVÁ. Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy 99* [online]. 2005, s. 711 – 717 [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005\\_10\\_711-717.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_10_711-717.pdf)
- [10] VRBA, Vladimír, HULEŠ, Ludvík: Humus - půda - rostlina (2) Humus a půda. *Biom.cz* [online]. 2006-11-14 [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-2-humus-a-puda>. ISSN: 1801-2655.
- [11] SKOKANOVÁ, M.; DERCOVÁ, K. Humínové kyseliny. Původ a struktúra. *Chemické listy 102* [online]. 2008, s. 262 – 268 [cit. 2014-12-28]. 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)
- [12] SEDLÁČEK, Petr. *Difúze kovových iontů v huminových gelech.* Brno: VUT FCH, 2006. 70 l. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce doc. Ing. MARTINA KLUCÁKOVÁ, Ph.D.

- [13] Pena-Mendez E.M., Havel J., Patočka J.: *Humic substances – compounds of still unknown structure: application in agriculture, industry, environment, and biomedicine. J Appl Biomed* 3(1): 13-24, 2005.
- [14] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001, 198 s. ISBN 80-7080-422-x.
- [15] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠÍŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 4. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002, 192 s. ISBN 80-7080-475-0.
- [16] NOVÁK, J. P.: *Fyzikální chemie II*. VŠCHT v Praze, 2001, p. 271, 314–317. ISBN 80–7080–436–x.
- [17] BARTOVSKÁ, L., ŠÍŠKOVÁ, M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. [online]. Verze 1.0, 2005. [citováno 2015–04–15]. VŠCHT v Praze. Dostupné z: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/)>
- [18] KLUČÁKOVÁ, M. Huminový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech. *CHEMagazín*. 2004, roč. XIV, č. 3, s. 8–9.
- [19] KLUČÁKOVÁ M. Interakce huminových kyselin s kovovými ionty v suspenzích. *Chemické listy*, 2003, vol. 97, no. 8, s. 687.
- [20] KLUČÁKOVÁ, Martina, Miroslav PEKAŘ, Marek BURIAN: Kinetika interakce huminových gelů s kovovými ionty. *Chemické listy*, 2003, vol. 97, no. 8, s. 685.
- [21] HERING, Janet G. a Francois M. M. MOREL. Humic acid complexation of calcium and copper. *Environmental Science & Technology* [online]. 1988, vol. 22, issue 10, s. 1234-1237 [cit. 2015-04-20]. DOI: 10.1021/es00175a018.
- [22] ISO, Christl, MILNE, Chris J. KINNIBURGH David G and KRETZSCHMAR Ruben. Relating Ion Binding by Fulvic and Humic Acids to Chemical Composition and Molecular Size. 2. Metal Binding. *Environmental Science & Technology* [online]. 2001 35 (12),s. 2512-2517 [cit. 2015-04-20]. DOI: 10.1021/es0002520
- [23] ABDUL, Abdul S., Thomas L. GIBSON a Devi N. RAI. Use of humic acid solution to remove organic contaminants from hydrogeologic systems. *Environmental Science & Technology* [online]. 1990, vol. 24, issue 3, s. 328-333 [cit. 2015-04-20]. DOI: 10.1021/es00073a006.
- [24] SEDLÁČEK, P.; KLUČÁKOVÁ, M. Diffusion Experiments as a New Approach to the Evaluation of Copper Transport in Humics-containing Systems. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication* 2009, Vol. 74, No.9, p. 1323-1340
- [25] KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Transport of Copper(II) Ions in Humic Gel – New Results from Diffusion Couple. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2009. Vol. 349, No. 1-3 , p. 96-101. ISSN 0927-7757.

- [26] KALINA, M.; KLUČÁKOVÁ, M.; SEDLÁČEK, P. Utilization of Fractional Extraction for Characterization of the Interactions between Humic Acids and Metals. *Geoderma* 2013, Vol. 207-208, p. 92-98. ISSN 0016-7061.
- [27] KLUČÁKOVÁ, M.; KALINA, M.; SEDLÁČEK, P., GRASSET, L. Reactivity and Transport Mapping of Cu(II) Ions in Humic Hydrogels. *Journal of Soil and Sediments* 2014, Vol. 14, No. 2, p.368-376. ISSN 1439-0108.
- [28] KLUČÁKOVÁ, M., PEKAŘ, M. Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. IV. *Study of Interactions of Cu<sup>2+</sup> Ions with Humic Gels and Final Comparison*, *Journal of Polymer Materials* 2003, Vol. 20, No. 2, p. 155-162.
- [29] SEDLÁČEK, P.; KLUČÁKOVÁ, M. Simple Diffusion Method Applied in Evaluation of Metal Transport in Model Humic Matrices. *Geoderma* 2009, Vol. 153, No.1-2, p. 286-292.
- [30] KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Study of Diffusion of Metal Cations in Humic Gels. *In Humic Substances: Nature`s Most Versatile Materials* (Ghabbour E.A., Davies G., Eds.). Taylor & Francis, New York 2004, p. 263-273. ISBN 0-59169-015-3
- [31] KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Physical and Chemical Kinetics in Humic Dispersions. *In Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation* (Ghabbour E.A., Davies G., Eds.). Taylor & Francis, New York 2005, p. 167-188. ISBN 1-59169-031-5.



## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

### 7.1 Použité symboly

Symbol	Význam symbolu	Jednotka
$c, c_1$	koncentrace látky	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$J$	difúzní tok	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$D$	difúzní koeficienty	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{ef}$	efektivní difúzní koeficienty	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$x$	prostorová souřadnice, vzdálenost	m
$y$	prostorová souřadnice, poloha	m
$p$	tlak	Pa
$T$	teplota	K
$t$	čas	s
$\pi$	ludolfovo číslo	
$n_1$	látkové množství	mol
$A$	plocha	$\text{m}^2$

### 7.2 Použité zkratky

Zkratka	Význam zkratky
HL	humínové látky
HK	humínové kyseliny
FK	fulvínové kyseliny
UV	ultrafialová oblast spektra elektromagnetického záření
VIS	viditelná oblast spektra elektromagnetického záření
DK	difúzní koeficient