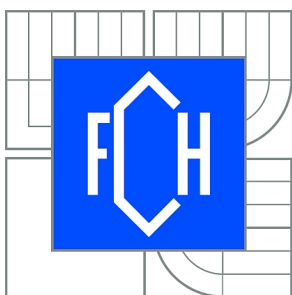




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# DIFÚZE MĚDNATÝCH IONTŮ V HUMINOVÝCH HYDROGELECH

DIFFUSION OF CUPRIC IONS IN HUMIC HYDROGELS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JAKUB GRUNT

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,  
Ph.D.

BRNO 2014



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0802/2013</b>	Akademický rok: <b>2013/2014</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Bc. Jakub Grunt</b>	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	<b>doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.</b>	
Konzultanti:	Ing. Michal Kalina	

### Název diplomové práce:

Difúze měďnatých iontů v huminových hydrogelech

### Zadání diplomové práce:

Cílem práce je stanovit difuzivitu vybraných kovových iontů v hydrogelech na bázi huminových látek a posoudit vliv jejich složení a způsobu přípravy na jejich transportní vlastnosti.

### Termín odevzdání diplomové práce: 19.5.2014

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

-----  
Bc. Jakub Grunt  
Student(ka)

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

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

V Brně, dne 31.1.2014

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

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zaměřuje na studium difúze měďnatých iontů v hydrogelech huminových kyselin. Celkem osm různých hydrogelů bylo připraveno rozpuštěním huminových kyselin hydroxidem sodným a trifosforečnanem sodným. Pro jejich srážení, resp. síťování byla použita kyselina chlorovodíková a chloridy hořečnaté, vápenaté a železité. Modifikací přípravy hydrogelových systémů bylo dosaženo rozdílných interakcí tvořících dané gely.

Cílem práce bylo posoudit vliv postupu přípravy na transportní vlastnosti gelů. Pro všechny gely byly proto zjištěny difúzní koeficienty. K jejich stanovení byly použity dvě různé metody: difúze z konstantního zdroje a difúze z okamžitého plošného zdroje. Metody se liší zdrojovou koncentrací měďnatých iontů a jsou tak vhodné pro posouzení vlivu koncentrace měďnatých iontů na difúzní koeficient. Oba postupy byly založeny na monitorování časového vývoje difúzních profilů měďnatých iontů v gelech a příp. stanovení celkového difúzního toku. Měďnaté ionty byly jako difundující médium zvoleny pro svou vysokou afinitu a silnou vazbu k huminovým kyselinám.

Z měření vyplývá, že gely připravené použitím polyfosfátu umožňují mírně rychlejší difúzi měďnatých iontů gelem a že také metoda konstantního zdroje oproti metodě okamžitého plošného zdroje poskytovala vyšší hodnoty difúzních koeficientů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

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

## **SUMMARY**

Presented diploma thesis focuses on the study of diffusion of cupric ions in humic acid hydrogels. A total of eight different hydrogels were prepared by dissolving the humic acids with sodium hydroxide and sodium triphosphate. For the purpose of precipitation and cross-linking, hydrochloric acid and chlorides of magnesium, calcium and iron were used during a modified preparation of gels. Different gel-forming interactions were achieved by modifying the preparation of hydrogel systems.

The aim of the thesis was to assess the effect of gel preparation procedure on the transport properties of the gels. Therefore, diffusion coefficients were determined for all samples. Two different methods - constant-source diffusion and instantaneous planar source diffusion - were used to assign the diffusion coefficients. Methods differ in source concentrations of cupric ions and are suitable for assessing the impact of the concentration on the diffusion coefficient. Both these methods were based on monitoring temporal evolution of diffusion profiles of cupric ions and on assigning the overall diffusion flow. Copper ions were elected as diffusing medium because of their high affinity and strong binding to humic acids.

Measurements show that gels prepared using polyphosphate allow slightly faster diffusion of cupric ions and that the constant-source method provides higher diffusion coefficients in comparison to instantaneous planar source method.

## **KEYWORDS**

Diffusion, humic acids, gel, cupric ions, instantaneous planar source, constant source

GRUNT, J. *Difúze mědnatých iontů v huminových hydrogelech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 74 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

*Rád bych zde poděkoval vedoucí mé práce doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za odborné rady a obětovanou energii i čas. Velmi rád bych také poděkoval Ing. Michalu Kalinovi za všestrannou pomoc a cenné rady. Zvláštní poděkování patří mé rodině a přítelkyni za zázemí a trpělivou podporu po celou dobu studia.*

# OBSAH

<b>1 Úvod</b> .....	<b>8</b>
<b>2 Teoretická část</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 Huminové látky</b> .....	<b>9</b>
2.1.1 Obecně o huminových látkách .....	9
2.1.2 Dělení huminových látek .....	9
2.1.3 Výskyt huminových látek.....	10
2.1.4 Vznik huminových látek .....	11
2.1.5 Izolace huminových kyselin.....	12
2.1.6 Struktura huminových látek .....	13
2.1.7 Vazebné možnosti huminových látek .....	17
2.1.8 Interakce huminových látek s kovy.....	18
2.1.9 Modifikace huminových látek.....	21
2.1.10 Využití huminových látek .....	22
<b>2.2 Gely</b> .....	<b>24</b>
2.2.1 Dělení gelů .....	24
2.2.2 Reverzibilní gely .....	24
2.2.3 Ireverzibilní gely .....	25
2.2.4 Vlastnosti gelů.....	26
<b>2.3 Difúze</b> .....	<b>27</b>
2.3.1 Fickovy zákony .....	28
2.3.2 Jednoduché modely difúze .....	29
2.3.3 Difúze s chemickou reakcí .....	31
2.3.4 Měření difúzního koeficientu .....	32
2.3.5 Difúze v hydrogelových systémech .....	33
2.3.6 Difúze v hydrogelových systémech s huminovými kyselinami.....	35
2.3.7 Transport v huminových systémech.....	36
<b>3 Experimentální část</b> .....	<b>38</b>
<b>3.1 Použité chemikálie</b> .....	<b>38</b>
<b>3.2 Použité přístroje</b> .....	<b>38</b>
<b>3.3 Příprava huminových kyselin</b> .....	<b>38</b>
<b>3.4 Příprava hydrogelů huminových kyselin</b> .....	<b>38</b>

3.4.1	Příprava huminového gelu Z/K .....	39
3.4.2	Příprava huminového gelu Z/Mg .....	39
3.4.3	Příprava huminového gelu Z/Ca .....	39
3.4.4	Příprava huminového gelu Z/Fe .....	39
3.4.5	Příprava huminového gelu P/K .....	39
3.4.6	Příprava huminového gelu P/Mg.....	39
3.4.7	Příprava huminového gelu P/Ca.....	40
3.4.8	Příprava huminového gelu P/Fe .....	40
<b>3.5</b>	<b>Charakterizace huminových kyselin a huminových gelů .....</b>	<b>40</b>
<b>3.6</b>	<b>Difúzní experimenty .....</b>	<b>40</b>
3.6.1	Difúze z konstantního zdroje.....	41
3.6.2	Difúze z okamžitého plošného zdroje .....	40
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuze.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1</b>	<b>Charakterizace huminových kyselin .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2</b>	<b>Charakterizace gelů huminových kyselin .....</b>	<b>43</b>
<b>4.3</b>	<b>Difúzní experimenty .....</b>	<b>46</b>
4.3.1	Gely z roztoku huminových kyselin v hydroxidu sodném.....	46
4.3.2	Gely z roztoku huminových kyselin v trifosforečnanu pentasodném .....	52
4.3.3	Porovnání gelů podle rozpouštědla HK .....	55
4.3.4	Charakterizace komplexů huminových hydrogelů s $\text{Cu}^{2+}$ .....	62
4.3.5	Shrnutí difúzních koeficientů .....	63
<b>5</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>64</b>
<b>6</b>	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů.....</b>	<b>73</b>
<b>7.1</b>	<b>Použité symboly .....</b>	<b>73</b>
<b>7.2</b>	<b>Použité zkratky .....</b>	<b>73</b>

# 1 ÚVOD

Huminové kyseliny jsou jednou z frakcí huminových látek. Jsou to složité vysokomolekulární polycyklické sloučeniny s alifatickými částmi se žlutohnědým až tmavohnědým zbarvením. Vznikají půdním rozkladem organických zbytků a jsou hlavními složkami půd, geologických ložisek a kalů přírodních vod.

Jednou z nejdůležitějších a nejsledovanějších vlastností huminových látek je schopnost interakce s kovovými kationty. S vícemocnými kovy jsou schopny tvořit stabilní komplexy, což umožňují převážně karboxylové a fenolické skupiny. Tyto interakce jsou také důvodem využívání HK v zemědělství, stavebnictví a jiných odvětvích průmyslu.

Tématem práce je difúze v hydrogelech, neboť právě hydrogelová forma huminových kyselin nejhodněji simuluje prostředí, ve kterém se huminové systémy vyskytují a do kterého jsou aplikovány. Hydrogelový systém je ideální ke studiu transportních vlastností a chování huminových kyselin v životním prostředí. Výzkum difúzních vlastností vede k lepšímu pochopení a přesnějšímu popisu interakcí huminových kyselin nejen s polutanty, ale také s živinami v přírodním prostředí s vysokým obsahem humusu.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Huminové látky

#### 2.1.1 Obecně o huminových látkách

Huminové látky (HL) patří k nejrozšířenějším přírodním látkám se zastoupením větším než 80 hm. % z celkového organického uhlíku v půdě. HL jsou obsaženy v půdě, vodách, rašelinách, hnědém uhlí a lignitu. Termín humus pochází ze starověkého Říma, kde jím byla označována celá půda jako nejsvrchnější vrstva zemské kůry [1]. V 18. století uvedl Wallerius, jež je považován za zakladatele agrikulturní chemie, poprvé definici humusu jako rozložené organické hmoty ve své publikaci „Agriculturae fundamenta [2]. Poté byly německým chemikem Achardem zavedeny první metody izolace a klasifikační schémata. Pro temně zbarvený organický materiál v půdě zavedl termín „Huminstoffe“ – huminové látky [3]. Jedna z prvních studií pojednávajících o původu huminových látek byla zpracovaná Sprengem (1839) a byla považována za obrovský přínos pro chemii humusu. Výzkum chemických vlastností huminových látek byl rozšířen na počátku 19. století švédským vědcem Berzeliiem, jehož přínos spočíval v izolaci světle žlutých HL z minerální vody a bláta bohatého na oxidy železa [1]. V Berzeliově práci pokračoval jeho žák Mulder, který roku 1840 izoloval další frakce HL [3]. Později ve 20. století pojmenoval Oden žlutou složku HL jako fulvinové kyseliny [2]. Díky moderním fyzikálně-chemickým analytickým metodám se v průběhu posledních několika desítek let dosáhlo významných pokroků při studiu vlastností HL [1].

#### 2.1.2 Dělení huminových látek

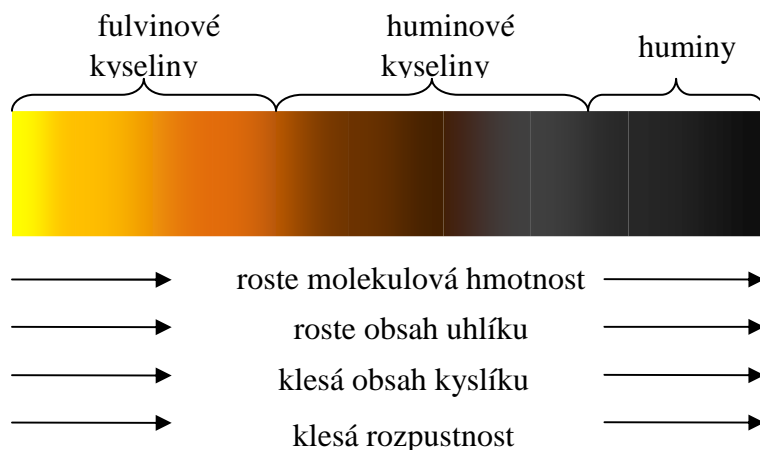
Na základě rozpustnosti v kyselinách a zásadách se huminové látky dělí na tři skupiny [4]:

- *huminové kyseliny* (HK) – frakce HL rozpustná v zásaditých roztocích, okyselením na hodnotu pH nižší než 2 se sráží
- *fulvinové kyseliny* (FK) – frakce rozpustná bez závislosti na hodnotě pH
- *huminy* – frakce HL, která je nerozpustná v zásadách i kyselinách

Fulvinové kyseliny jsou rozpustné jak v kyselých roztocích tak v alkalických a z hlediska elementárního složení mají poměr molekulárních hmotností uhlíku ke kyslíku 1:4 [5]. Huminové kyseliny jsou také zcela rozpustné v zásadách, avšak oproti FK jsou nerozpustné v kyselinách [6]. Tento rozdíl je způsoben nedisociovanými funkčními skupinami, především karboxylovými a fenolickými. Existuje také další frakce HK nazývaná jako kyseliny hymatomelanové, které jsou mírně světlejší než HK a jsou připravovány alkoholovou extrakcí z HK. Podle [7] mohou být k huminovým kyselinám řazeny také humoligninové kyseliny, které jsou přechodem mezi ligninem a HK a liší se pouze svou nerozpustností v roztoku NaF. S ohledem na velikost jsou největší složkou HL huminy [5]. Studie huminů ukázaly, že jsou velmi podobné huminovým kyselinám [8] až na skutečnost, že oproti HK jsou silně vázány ke kovům a jílu, což z nich dělá látky nerozpustné [6].

Příznačnou vlastností všech frakcí HL je jejich zbarvení závislé na molární hmotnosti tak, že s rostoucí hmotností se zbarvení pohybuje ze světle žluté až do černé. Za tmavé zbarvení HL jsou zodpovědné aromatické, fenolové, chininové a chitinové struktury [9]. Zastoupení jednotlivých složek HL v humusu je značně závislé na lokalitě, typu půdy

a hloubce odběru vzorků. HK obecně převažují v humusech rašelinišť a na povrchu, kdežto FK dominují v humusech pralesních půd a ve větších hloubkách [4]. V bažinatých oblastech se FK vyskytují v poměru 9:1 ku HK.



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

### 2.1.3 Výskyt huminových látek

Výskyt HL v půdách je v různých koncentracích závislý na klimatických a vlhkostních podmínkách a také na způsobu obdělávání půdy. Vysokým obsahem jsou známy černozemě. Pro tyto půdy je typické hromadění  $\text{CaCO}_3$ , a tak se huminový materiál vyskytuje nejčastěji v podobě vápenatých solí humátů resp. fulvátů. Až 80 hm. % podíl HL se předpokládá v rašelinách. Rašelina vzniká v rašeliništích, mokřadech a blatech neboli bažinách či močálech. Anaerobní podmínky mokřadů způsobené slabým odvodněním vedou ke zpomalení rozkladných procesů a tím k nahromadění obrovského množství organické hmoty [3].

Huminové látky jsou také největší frakcí přírodní organické hmoty ve vodě. Jsou důležité pro správnou kvalitu vody a komplexaci polutantů [10]. HL se ve velkém množství vyskytují v řekách, oceánech, spodních i srážkových vodách a to ve formě pevné, rozpuštěné i koloidní. Ve vodě samotné jsou HL součástí takzvaného rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Sladké vody obsahují 0,5-50 mg/l DOC z čehož je až 80 hm. % právě HL. Ve vodních pěnách je koncentrace DOC až 20 násobná s 90% podílem HL. Až 100 mg/l DOC obsahují půdní pórovité půdy či slaná jezera kanadských prérií [3,11]. Vodní frakci HL můžeme rozdělit na allochtonní vytvořené půdní humifikací a autochtonní, které vznikají přímo ve vodě, hlavně v jezerech a oceánech, kde je dostatek planktonu a řas jako zdrojového materiálu pro humifikaci. Právě HL způsobují žlutohnědé zbarvení vody, které závisí na pH v závislosti na změně disociačního stupně karboxylových skupin [12].

Významnou lokalitou jsou z pohledu vzniku HL geologická ložiska jako lignit, uhlí, ropa a fosilní paliva. Lignit může obsahovat 30–60 hm. % HL. Podstatou je zvednutí mořské hladiny nebo pokles země, který způsobí zalití mořem a vznik rašelinného ložiska. Po čase se pokryje vrstvami mořského sedimentu, jehož váha rašelinu stlačuje. Tím dochází ke zvyšování teplot a k chemickým přeměnám. Čím vyšší tlak, tím pevnější uhlí vzniká [13].

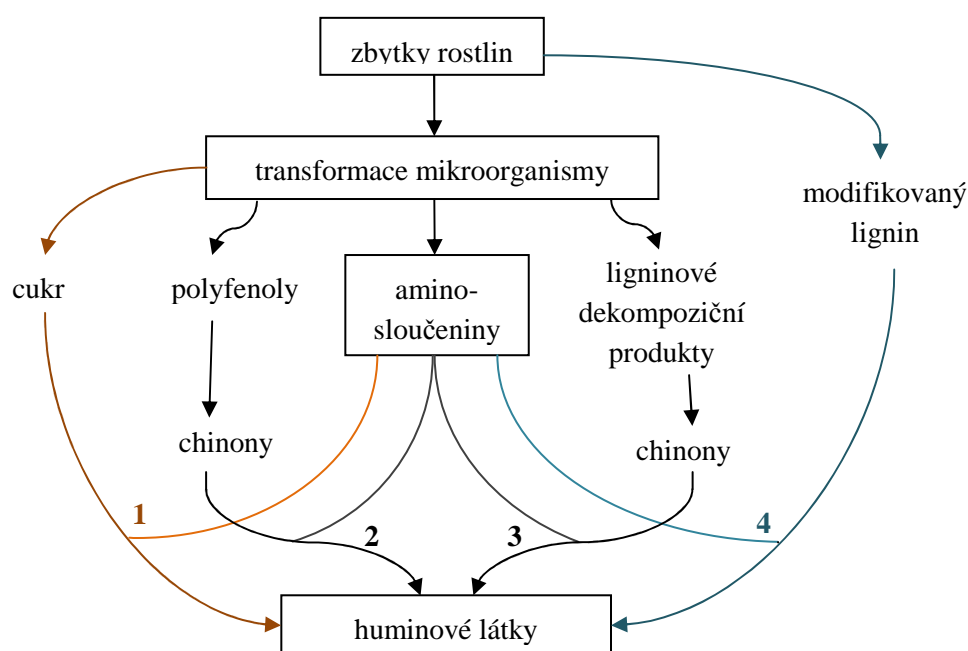
Nejvyšší podíl HL obsahuje leonardit, který vzniká z lignitu oxidací. Spolu s fulvinovými kyselinami jsou HK příčinou kyselosti rašelinných vod. [12]

Podářilo se prokázat i výskyt HL v lidských i zvířecích játrech, v trávicím traktu a krvi a také v mořských rostlinách [15]. HL jsou obsaženy také v lidských odpadech, jako jsou kal z čistíren odpadních vod, kompost, ale i řeky a jezera v průmyslově rozvinutých oblastech. Frakce FK z kalu odpadních vod má stejnou komplexační kapacitu jako FK z půdy. O HL z těchto zdrojů však není mnoho informací [3]. Většina prací se zaměřuje spíše na rizika zvýšení biodostupnosti toxických kovů spojená s použitím takovýchto odpadů na hnojení [14].

Významný podíl organického uhlíku v prachových částicích náleží makromolekulárním látkám podobným HL. Lze předpokládat, že tyto látky obsahují menší agregáty s méně komplexní strukturou než HL z vodních zdrojů [16].

#### 2.1.4 Vznik huminových látek

HL se tvoří tzv. humifikací, což je proces, při kterém dochází k půdnímu rozkladu organických zbytků rostlin a živočichů. Nicméně biochemické procesy vedoucí ke vzniku HL nejsou dostatečně popsány a stále jsou předmětem mnoha výzkumů. Řadu let se v literatuře objevují především teorie Waksmanova, ligninová, polyfenolová a kondenzace cukrů s aminy, které shrnul Stevenson viz *Obr. 2* [9]. V přírodě dochází nejspíš k jejich vzájemné kombinaci a to hlavně v závislosti na lokalitě, terénu a druhu sedimentu.



*Obr. 2: Hypotézy vzniku HL podle Stevensona [9]*

První cesta předpokládá, že je humus tvořen kondenzací cukrů s aminy. Dle tohoto konceptu je na mikroorganismech závislé pouze štěpení polysacharidů a bílkovin na monosacharidy a aminokyseliny. Poté 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 ochotně polymerizují za přítomnosti aminosloučenin na hnědě zbarvené produkty podobné HL. Tato reakce probíhá v půdě za běžných podmínek velice pomalu, může však být urychlena prudkými drastickými změnami v půdě a přítomností látek s katalytickými účinky [18].

Nejakeptovanější teorií je polyfenolová teorie sestávající z cest 2 a 3. Na rozdíl od ligninové teorie (4) jsou zde počátečními materiály nízkomolekulární organické sloučeniny. Z nich jsou kondenzací a polymerací formovány větší molekuly. HL vznikají z polyfenolů ligninového (3) nebo neligninového (2) původu, které jsou syntetizovány mikroorganismy [18]. Ty nejdříve rozloží zbytky rostlinných tkání na strukturální jednotky. Dojde k porušení vazeb ligninu s celulózou a jeho postranní řetězce jsou oxidovány a demethylovány. Polyfenoly jsou enzymaticky přeměněny na chinony, které polymerizují v přítomnosti aminosloučenin za tvorby huminových makromolekul. Polyfenolová syntéza HL hraje hlavní roli v pralesních půdách.

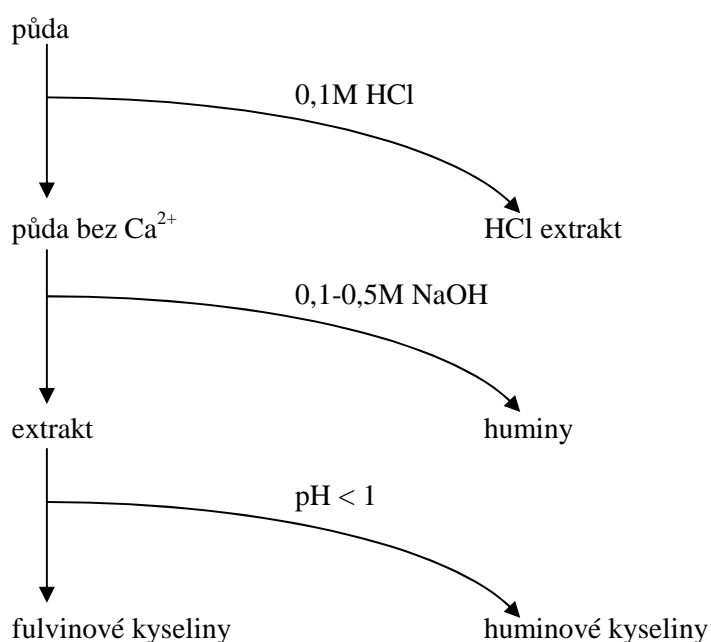
Cesta č. 4 byla představena v roce 1936 Waksmanem [19]. Předpokládá neúplný rozklad biopolymerů mikroorganismy za zbytku ligninu a dalších stabilnějších součástí. V ligninu dochází ke ztrátě metoxy skupin za vzniku o-hydroxyfenolu a k oxidaci bočních řetězců na karboxylové skupiny. Tato teorie je pravděpodobnější v oblastech špatně odvoditelných a mokřích půd.

### 2.1.5 Izolace huminových kyselin

Cílem extrakce huminových kyselin z přírodních půd je univerzální izolace nezměněného materiálu bez obsahu organických kontaminantů, jako jsou soli, jíly a vícevazebné kationty.

HK se běžně izolují extrakcí různými rozpouštědly, z nichž se následným okyselením vylučují ve formě sraženin. Rozpouštědlem může být NaOH, EDTA a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  jako zástupci alkalické extrakce, neutrální soli organických kyselin,  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_4$  a také organická rozpouštědla jako např. kyselina mravenčí. Alkalická extrakce je nejpoužívanější a vyznačuje se nevyšší výtěžností. Alkalickou extrakcí získáme výtěžek cca. 80 hm. % oproti 30 hm. % pro neutrální a 55 hm. % pro organická rozpouštědla. Používá se poměr NaOH a půdy od 1:2 do 1:5  $\text{g}_{\text{půdy}} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Vhodná koncentrace NaOH je 0,5–1 M, aby se zabránilo štěpení HK. Platí zde, že čím je nižší koncentrace NaOH, tím je vyšší výtěžek, ale zároveň také vyšší podíl popelu [20]. Pro maximální výtěžek se extrakce několikrát opakuje. Poté je na řadě vyluhování vzorku půdy zředěnou kyselinou chlorovodíkovou nebo směsí HF–HCl, čímž se odstraní vápenaté a jiné polyvalentní ionty. Tomuto kroku se můžeme vyhnout extrakcí směsí rozpouštědel 0,1M hydroxidu sodného a 0,1M difosforečnanu tetrasodného.

Po úspěšné extrakci následuje frakcionace vzorku na jednotlivé složky podle rozpustností [9]. Okyselením kyselinou chlorovodíkovou se odstraní  $\text{Ca}^{2+}$  a polyvalentní kationty. Dále se hydroxidem sodným rozpustí HK a FK a oddělí nerozpustné huminy. Jak bylo uvedeno v kapitole 2.1.1 po okyselení na pH okolo 1 zůstávají FK rozpuštěné a HK se vysráží.



Obr. 3: Schéma izolace HK a FK

Finální úpravou získaných HK je purifikace. HK jsou rozpuštěny v 0,1M NaOH s přidavkem KCl. Takto jsou odstraněny nečistoty jako soli, jíl, proteiny a peptidy, které se oddělí odstředěním. Poté se přidavkem 0,1M HCl a 0,3M KF okyselí na pH blízké 1. Vysrážený vzorek je dialyzován do vymytí chloridových iontů a nakonec jsou výsledné HK sušeny vymrazováním [21].

### 2.1.6 Struktura huminových látek

Huminové látky se pohybují v širokém rozmezí molekulárních hmotností a velikostí. Obecně mají FK nižší molekulární hmotnost než HK a složky extrahované z půdy jsou větší, než ty z vody. Základní stavební prvky huminových materiálů se vyskytují ve všech jejich složkách v podobných poměrech: 40-60 hm. % uhlík, 30-50 hm. % kyslík, 4-5 hm. % vodík, 1-4 hm. % dusík a 0-0,3 hm. % fosfor [6].

Tab. 1: Elementární skladba (v hmotnostních %) HK a FK z různých zdrojů [22]

	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

Elementární složení HL se může lišit původem či stářím půdy, druhem přípravy a také hodnotou pH vzorku. 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 [6].

Mimo zjištění elementární struktury je k charakterizaci HK/HL nutné poznat také zastoupení funkčních skupin, které nám poskytne základní informace o chování HL. Primárními strukturními jednotkami HL jsou hlavně polycyklické aromatické sloučeniny, jejich boční alifatické řetězce, a také hydrofilní skupiny. Kromě aromatických jader byla zjištěna i přítomnost chinoidních struktur, které jsou spolu s hydroxy skupinami příčinou jejich oxidačně-redukčních vlastností. Ve struktuře HL byly tedy zjištěny skupiny COOH, fenolové OH, enolové OH, chinony, hydroxychinony, laktony, ethery a alkoholové OH. V menším množství se v HL nacházejí funkční skupiny a můstky s dusíkem, sírou a fosforem [9]. Základem HL jsou alkylové řetězce a aromatické kruhy, které jsou vázány přímo nebo přes můstky:  $-N=$  (iminový),  $-NH-$  (aminový),  $-(CH_2)_n-$  (alkylový) a  $-O-$  (etherový). Struktura HL může obsahovat kovalentně vázané cukry nebo peptidy [18]. V předpokládané struktuře je značné množství intramolekulárních i intermolekulárních vodíkových vazeb podporujících stabilitu a umožňujících tvorbu sekundárních i terciárních struktur [24].

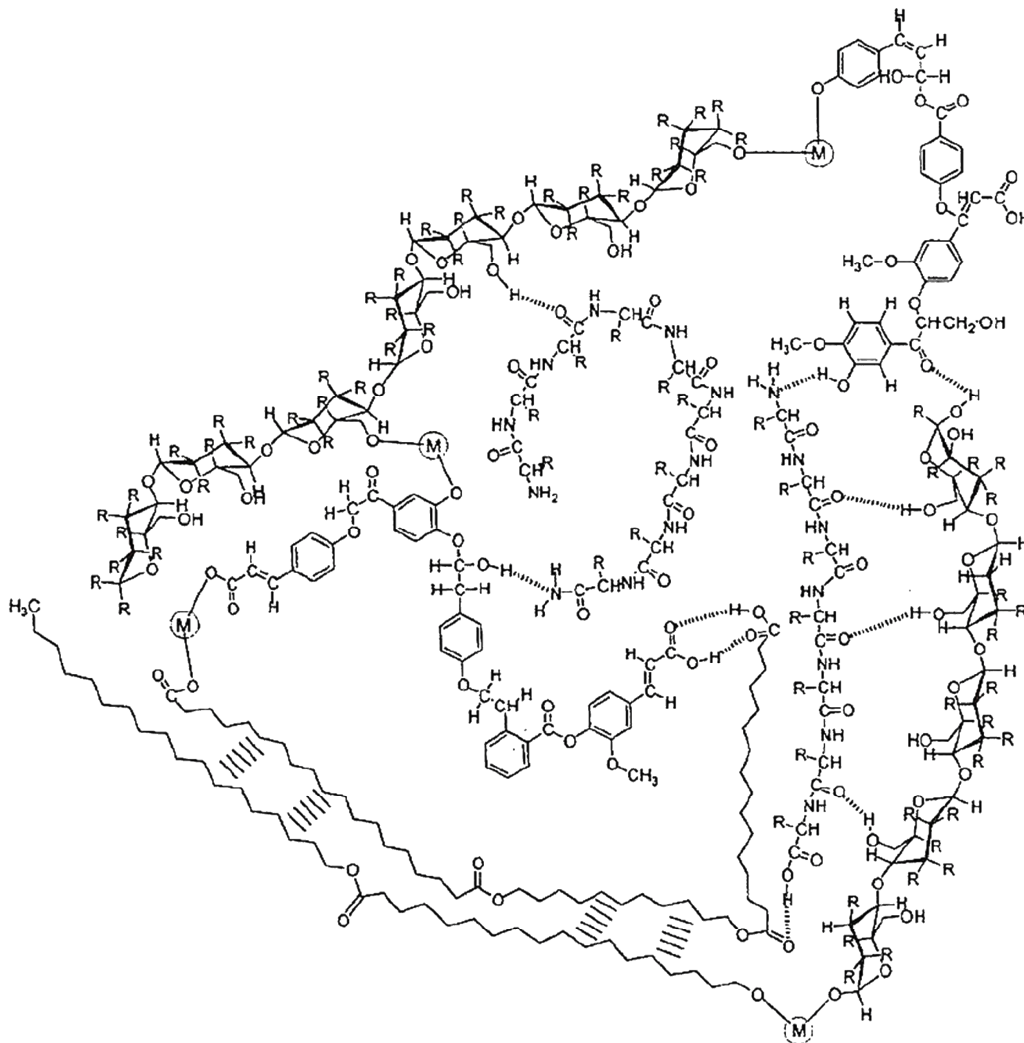
Tab. 2: Průměrné zastoupení funkčních skupin v HL s molekulární hmotností 1200-1600 v hm. % [23]

	-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

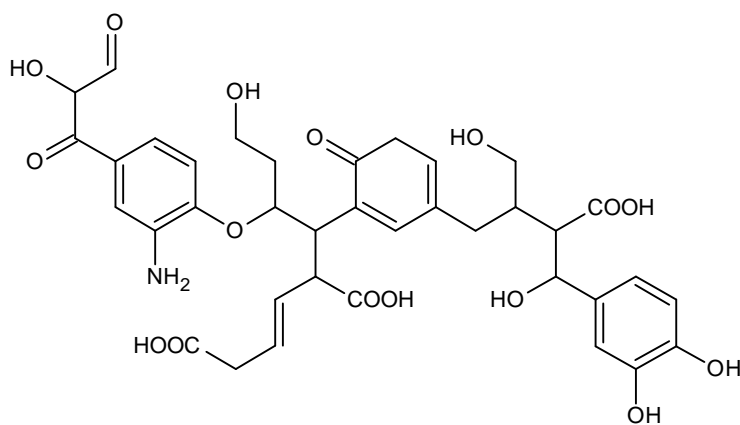
Huminové látky jsou velmi nespecifické, proto musí být hodnoty relativních distribucí funkčních skupin v HL brány s rezervou. Bylo zjištěno, že výskyt karboxylových (COOH) a C=O skupin se zvyšuje při humifikaci, kdežto počet alkoholových -OH, fenolových -OH a -OCH<sub>3</sub> skupin klesá [9]. Průměrně obsahují FK 5,5 mmol karboxylových a 1,2 mmol fenolových skupin na 1 gram. To při pravidelné distribuci odpovídá jedné karboxylové skupině na šest atomů vodíku nebo na aromatický kruh. <sup>13</sup>C NMR naznačují, že poměr aromatických ku alifatickým strukturám je ve FK 1:2 [10].

Struktura FK je více alifatická a méně aromatická, než je tomu u HK. FK jsou bohatší na kyselé funkční skupiny, jakými jsou karboxylové kyseliny, fenolické a ketonové skupiny. Rovněž kyselost FK pohybující se mezi 9–14 mmol/g je vyšší než je tomu u HK (4,0-8,7 mmol/g) [25]. Vyšší obsah kyselých skupin je důvodem jejich vysoké rozpustnosti v celém rozmezí pH. HK jsou více aromatické než FK a protonací karboxylových skupin při nízkém pH se stávají nerozpustnými [6]. HK mají oproti FK vyšší zastoupení vodíku, uhlíku, dusíku a síry a nižší kyslíku. Dalším důležitým rozdílem je role kyslíku. Zatímco ve FK je bohatě přítomen ve funkčních skupinách, u HK hraje kyslík roli strukturní komponenty v etherových a esterových vazbách tvořících tzv. jádro.

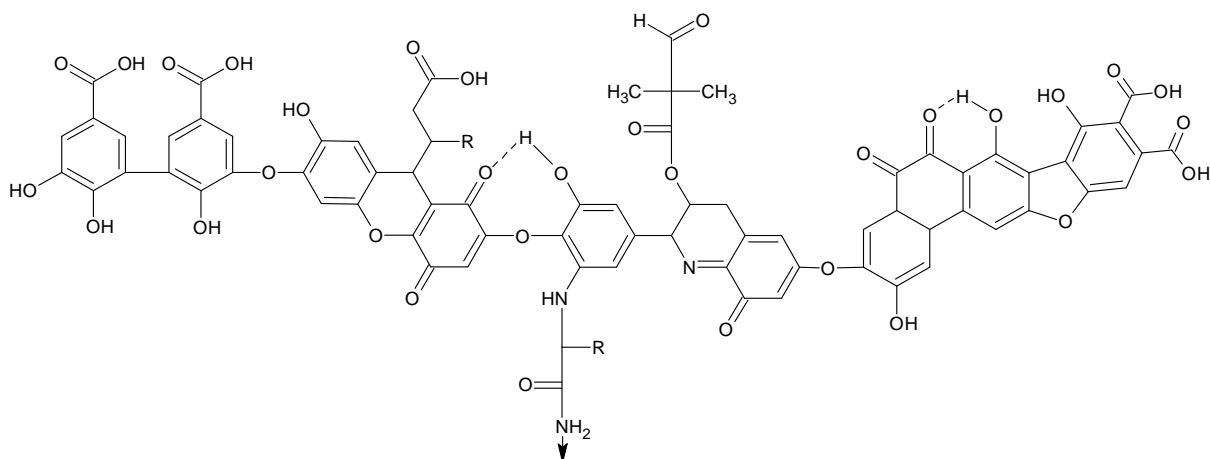
Strukturní vzorec je charakteristikou materiálu a umožňuje nám nejen přesně identifikovat a pojmenovat danou látku, ale také vytvořit si určitou základní představu o možných vlastnostech látky. Bylo vytvořeno již mnoho modelů znázorňujících strukturu HK a FK (viz Obr. 4, 5, 6), ale ty by měly být brány pouze jako modely beroucí v potaz průměrné složení prvků a jednotlivých skupin v HK, resp. FK.



Obr. 4: Model struktury HK podle Simpsona [24]



Obr. 5: Steelinkův model HK [9]



Obr. 6: Strukturální vzorec podle Stevensona [9]

Přesný a jednoznačný strukturální vzorec HL ale prakticky nelze vytvořit a výše znázorněné vzorce nepopisují reálnou strukturu HK. Důvodem je různorodost vázaných funkčních skupin. Jedná se o heterogenní směs látek, jejichž složení je silně závislé na zdroji a způsobu extrakce [26].

Obecně se předpokládá, že HL jsou složeny z heterogenních molekul o vysoké hmotnosti a vysoké polydisperzitě [27]. Podle [25] existují různé možnosti popisu HL. První spočívá v popisu HL coby makromolekul, které v roztoku zaujímají konformaci náhodného klubka. Předpoklad makromolekulární struktury se zakládá na vysokých naměřených hodnotách molekulárních hmotností, které mohou překračovat hodnotu 1 000 kDa. Další možností je chápání HL jako molekulárních asociátů relativně malých molekul držených slabými interakcemi závislých na podmínkách okolního prostředí jako pH, iontová síla, přítomnost multivalentních kovových iontů, organických sloučenin a pevných částic. Agregace bez přítomnosti kationtů je obvykle upřednostňována při snižujícím se pH roztoku, neboť protonace funkčních skupin, hlavně karboxylových a fenolových, vede k poklesu vzájemného elektrostatického odporu molekul a tím k formování intermolekulárních vodíkových vazeb spolu s neelektrostatickými interakcemi. V přítomnosti multivalentních kationtů se agregace uskutečňuje přes neutralizaci náboje a tvorbu kationtových můstků mezi různými molekulami huminových kyselin [28]. Třetí cestou je uvažování struktury micely či membránové struktury v roztoku. Předpoklad micelární struktury vychází z faktu, že HL se v podstatě skládají z amfifilních molekul. To jsou molekuly s částí hydrofóbní – nezměněné segmenty rostlinných polymerů – a s částí hydrofilní složené z karboxylových skupin [25]. Tyto amfifilní útvary poté tvoří na minerálním povrchu agregáty podobné membránám a v roztocích podobné micelám [29,30]. Makromolekuly HL uspořádávají hydrofobní části do vnitřních prostor huminové micely, zatímco hydrofilní složky jsou v mezifázi s rozpouštědlem. Agregace do podoby micel je značně usnadněna v kyselém prostředí [30].

Zcela odlišnou možností je pohled na strukturu HK jako na velkou polymerní molekulu. Dříve obecně přijímaná teorie polymerní povahy HL se však nikdy jednoznačně neprokázala [27].

Podle interpretace [27] jsou HL při vysokých koncentracích, nízkém pH a vysoké iontové síle stočené globulární polymery a při neutrálním pH, nízké iontové síle a nízkých



koncentracích se chovají jako flexibilní lineární koloidy. Práce [25] podává důkazy o supramolekulární struktuře a vlastnostech HK z řeky Suwannee. Nejdůležitějšími faktory ovlivňující velikost agregátu jsou pH, typ kationtu a jeho koncentrace a doba pobytu. Jejich konformace může být narušena i slabými organickými kyselinami [27]. Výsledky naznačily, že velkou roli ve formaci agregátů a v jejich stabilitě hrají kovové ionty. Piccolo [32] předpokládá supramolekulární asociaci malých molekul na základě několika chromatografických a spektroskopických technik. Výsledky získané ze SEC (size exclusion chromatography) naznačují alternativní modely, kde se relativně malé a heterogenní molekuly HL samospořádávají do supramolekulárních konformací stabilizovaných pouze slabými interakcemi na bázi vodíkových vazeb, van der Waalsových sil a interakcí  $\pi$ - $\pi$  a CH- $\pi$ .

Důsledkem supramolekulární povahy HK je i rozdílné chování FK a HK. FK mohou být považovány za asociáty malých hydrofilních molekul, kde je dost kyselých funkčních skupin na udržení FK clusterů rozpuštěných v roztoku za jakéhokoliv pH. HK jsou složeny z asociátů převážně hydrofóbních složek (polymethylenové řetězce, mastné kyseliny, steroidy), které jsou stabilizovány při neutrálním pH hydrofóbními dispersivními silami. Při snižování pH se množí intermolekulární vodíkové vazby a velikost celku roste až do flokulace [25].

Manning a kol. [4] zkoumali huminové kyseliny pomocí MALLS (multiangle laser light scattering), aby získali gyrační poloměr a průměrnou molekulární hmotnost. Výsledkem byla hmotnost  $1,164 \cdot 10^8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  a průměrný RMS rádius byl  $436,0 \pm 36 \text{ nm}$  při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **2.1.7 Vazebné možnosti huminových látek**

Z předchozí kapitoly vyplývá, že 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 [33]:

#### ***Iontová vazba***

Iontová vazba je důsledkem elektrostatických interakcí ionizovaných resp. snadno ionizovatelných karboxylových a fenolových skupin huminových látek s ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemí [34].

#### ***Kovalentní vazba***

Možnost vzniku této vazby mezi huminovými látkami a kontaminanty je z praktického hlediska předpokladem k imobilizaci kontaminantu. Interakci můžeme dělit na reverzibilní s regenerací HL a ireverzibilní, kdy je ale možné polutant odstranit biologickým postupem [15].

#### ***Koordinační vazba***

Tyto interakce jsou zásadní pro utvoření vazby mezi HL a kovy. Největší podíl na vzniku koordinační vazby mají karboxylové a fenolické funkční skupiny a míra jejich disociace. Ta je ovlivněna hodnotou pH prostředí, kdy se při nízkých hodnotách pH bude na vzniku vazby podílet především karboxylová skupina a při pH nad 7 také fenolová. Obecně stabilita vznikajících komplexů roste s rostoucím pH a to především u iontů, jako jsou např.  $\text{Cu}^{2+}$ , které tvoří silné karboxylát-fenolické komplexy [33].

### ***Slabé vazebné interakce***

Mezi slabé vazebné interakce se řadí van der Waalsovy síly, vodíkové můstky  $\pi$ - $\pi$  interakce a také interakce CH- $\pi$  a jsou mimo jiné také důvodem vázání HL na jíly. HL jsou s nespočtem kyslíkatými a hydroxyl obsahujícími funkčními skupinami velmi aktivní v oblasti vodíkových vazeb. Vodíkové vazby jsou významné pro interakce HL s kontaminanty a lze je očekávat především u amidové, laktamové a nitrilové funkční skupiny.

### ***Hydrofobní interakce***

Hydrofobní interakce se projevují při kontaktu alkylových a jiných nepolárních skupin nesených molekulami ve vodném roztoku. Principem je tendence hydrofobních skupin se ve vodě spojovat působením van der Waalsových sil či přesunu  $\pi$ -elektronů a tím zmenšit kontaktní plochu se sousedními molekulami vody.

## **2.1.8 Interakce huminových látek s kovy**

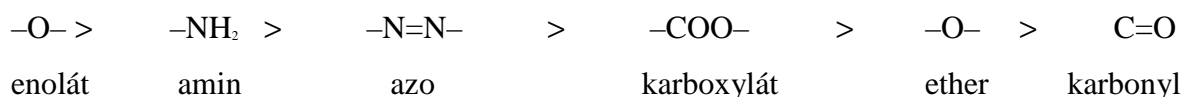
Schopnost vázat kovy je zapříčiněna heterogenní povahou HL, resp. jejich agregátů. Takové uspořádání nabízí vysoký počet různých vazebných míst. HL mohou vázat všechny přechodné kovy, lanthanoidy, aktinoidy, alkalické kovy a kovy alkalických zemin [36]. Proto se také ve volné přírodě jen velmi zřídka nacházejí ve volné formě a většinou se vážou následovně [4]:

### ***Soli***

Tvoří je nejen kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin, ale také reakce mezi organickými kyselinami a minerály. Soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin vznikají především s kationty  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ , které se na karboxylové skupiny HK resp. FK váží jednoduchou iontovou vazbou za vzniku solí  $\text{RCOONa}$ ,  $\text{RCOOK}$  atd. Ty se pak označují jako humáty, resp. fulváty [4].

### ***Komplexy***

HK vytvářejí s těžkými kovy relativně stabilní komplexy, 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:

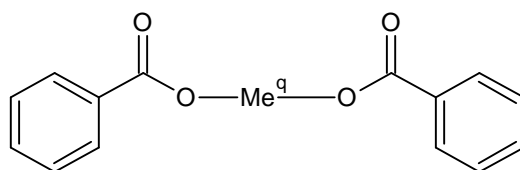


K méně významným donorovým skupinám patří dále sulfonové kyseliny ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), hydroxyly ( $-\text{OH}$ ) a thioly ( $-\text{SH}$ ). Klesající schopnost kovových iontů k chelataci je podle [4] v pořadí:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .

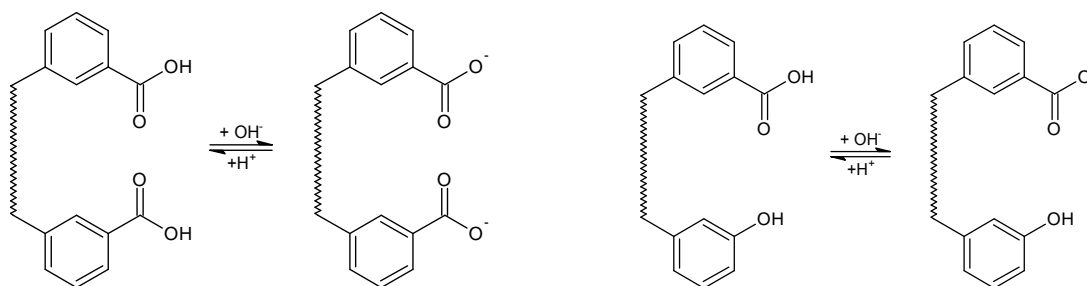
Schopnost HL tvořit komplexy s kovy je závislá především na složení, a proto hlavními skupinami nezbytnými k donor-akceptorním vazbám jsou karboxylová, fenolová a dále v menší míře také karbonylové či aminoskupiny [4]. Sílu vazby ovlivňuje navíc struktura

funkčních skupin a sterické efekty, a proto se vazebná místa postupně zaplňují podle síly vazby komplexu. Dále jsou výsledné vazby ovlivněny hodnotou pH, iontovou silou a stupněm disociace.

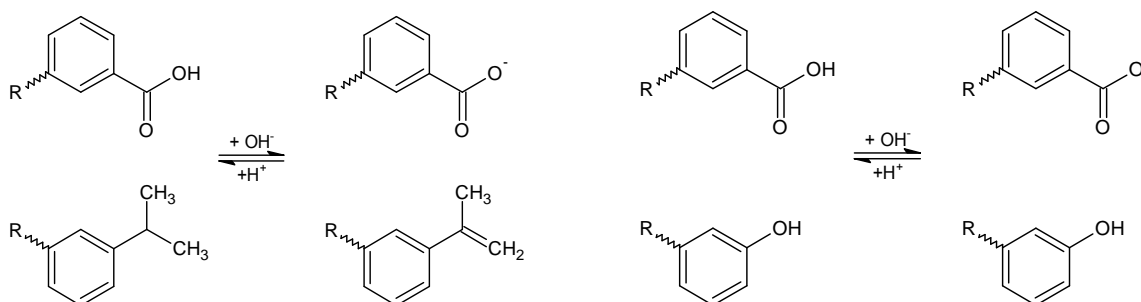
K HK jsou vícemocné kovy vázány za využití různých funkčních skupin, které mohou být součástí jedné i více molekul HK. Různou kombinací funkčních skupin vznikají vazebná místa o rozdílné afinitě k sorbované látce [36]. Nejlepší funkční skupinou pro interakci iontů s molekulou HK je karboxylová kyselina. Afinita karboxylové skupiny ke kovovým iontům je vyšší s ortho- polohou obsazenou další kyslíkatou funkční skupinou. Vznikají tak bifunkční koordinační místa [15]. Získáme tím ještě rigidnější komplexy s vysokými konstantami stability. V případě huminových kyselin HK to jsou především salicylové nebo dikarboxylové typy:



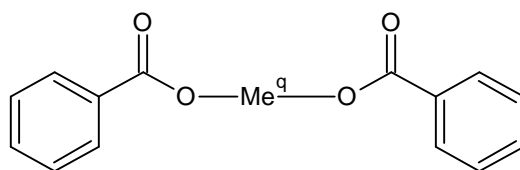
Dalšími vazebnými možnostmi jsou dvě karboxylové skupiny nebo fenolová a karboxylová skupina na různých jádrech jedné molekuly:



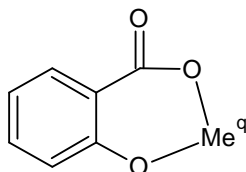
Dále také dvě karboxylové či fenolová a karboxylová skupina na různých molekulách.



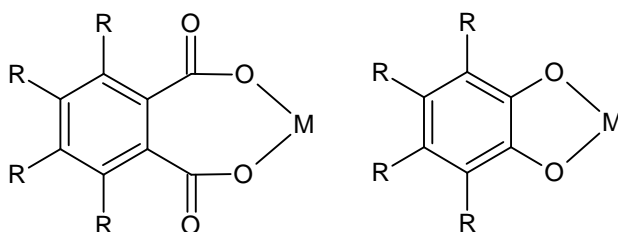
Při interakci dvou karboxylových skupin ze dvou různých molekul vznikne poměrně silná a snadno disociovatelná vazba kovu s HK:



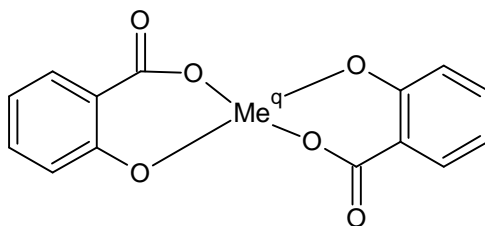
Pokud se fenolická skupina nachází v poloze meta- či para ke karboxylové skupině, k vytvoření komplexu kvůli prostorového omezení nedojde [36]:



V případě vzájemné ortho polohy dvou karboxylových skupin je chelátový efekt slabší a vzniká sedmičlenný poměrně napnutý cyklus. Nejslabší možnou vazbou je vazba na dvou fenolických skupinách ve vzájemných ortho polohách a to opět z důvodu napnutého pětičlenného chelátového kruhu.



Ionty přechodných kovů se také mohou vázat na jednu reaktivní skupinu a vytvářet tak slabší komplexní sloučeniny. Komplexy s přechodným kovem vázaným současně ke dvěma bifunkčním ligandům jsou málo pravděpodobné.



Klesající stabilitu komplexů podle vázaného kovu vyjadřuje Irving-Williamsova řada:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$  [8].

Fuentes a kol. [37] se zaměřili na vypátrání pravděpodobných funkčních skupin zapojených do komplexace huminových kyselin s  $Fe^{3+}$  a  $Cu^{2+}$ . Došli k závěru, že komplexace  $Fe^{3+}$  zahrnuje karboxylové skupiny obsažené v alifatických strukturách,  $Cu^{2+}$  fenoly a O-alkylové skupiny na bočních řetězcích aromatických domén. Závěry tak mohou pomoci zvýšit účinnost hnojiv používajících komplexy s huminovými kyselinami.

Ve studii [38] zkoumal Yan a kol. absorbanční a fluorescenční spektra při komplexaci  $Fe^{3+}$  a  $Al^{3+}$  s fulvinovými kyselinami ze řeky Suwannee. Pro vazby s hliníkem a železem byly zjištěny jako hlavní funkční skupiny karboxylová a fenolová.

Nuzzo a kol. [39] zjišťovali vlivy komplexace  $Fe^{3+}$  s huminovými, resp. fulvinovými, kyselinami na jejich konformaci. Distribuce molekulových velikostí byla snižena pro HK a zvýšená pro FK. Protože jsou interakce HK s  $Fe^{3+}$  elektrostatické, je pravděpodobné, že železitý iont bude tvořit silnější interakce s kyselějšími a hydrofilnějšími FK. Velký obsah ionizovaných karboxylových skupin ve FK vedl ke kompaktnější a větší síti než v případě HK. Komplexace  $Fe^{3+}$  s HK narušuje huminovou konformaci stabilizovanou pouze slabými hydrofobními silami na malé agregáty s vyšší stabilitou. Bylo tedy potvrzeno, že molekuly

huminových sloučenin se v roztoku nacházejí ve formě supramolekulárních asociátů a že specificky reagovaly na chemické změny způsobené adicí kovových iontů.

Ve studii [40] zabývající se termodynamickou stránkou bivalentních interakcí HK s kovy, popsali adsorpční procesy HK jako spontánní, přestože byla pro interakci prokázána endotermní entalpie. Toto může být vysvětleno osvobozením více než jednoho protonu pro každý absorbovaný kationt, což má za následek klasický chelatační efekt, který je entropicky upřednostňován. Vzrůst entropie připisují uvolnění protonů při interakci a tomu, že molekuly rozpouštědla, které byly dříve vázané rozpuštěné látky, se odpoutají a podílejí se na výměně iontů.

V práci [41] porovnávali afinity kovů k HK získané pomocí potenciometrického měření. Poté sestavili řadu kovů podle klesající afinity a také zjistili, že stabilita vzniklých komplexů stejných kovů klesá ve stejném pořadí:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .

Nejvíce se v přírodě vyskytují kovy s bivalentním a trivalentním charakterem jako Ca, Mg, Al a Fe. Možný efekt těchto iontů na konformaci HL si zaslouží pozornost, protože může přispět k pochopení strukturní komplexnosti molekul HL [22].

### 2.1.9 Modifikace huminových látek

Tato práce se zabývá modifikací hydrogelů huminových kyselin, lze však modifikovat i samotné huminové kyseliny. Tím se rozumí modifikace struktury a funkčních skupin a tím i jejich vlastností.

Již Bartle [42] použil ke studiu struktury HK metylaci diazometanem v přítomnosti dioxanu a metanolu. Touto modifikací došlo v porovnání s nemodifikovanými HK ke vzrůstu obsahu vodíku a uhlíku a ke vzrůstu poměru H/C.

Opeida [43] studoval oxidaci huminového uhlí molekulárním kyslíkem při teplotě 75 °C. Reakce byla alkalicky katalyzovaná směsí hydroxidu sodného a dimetyl sulfoxidu. Dospěl k závěru, že rychlost oxidace organických materiálů závisí na kvalitě a stupni zuhelnatění, kdy hlavními produkty této oxidace byly huminové kyseliny.

V práci [44] se snažili potlačit koagulaci způsobenou komplexací kovů karboxylovými kyselinami. Dokázali to navázáním hydrofilních aminů jako je glucosamin a taurin přes amidovou vazbu na HK. Snížila se schopnost tvořit vazbu s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty, kdy u modifikace taurinem byl zaznamenán větší efekt. Příčinou je elektrostatické odpuzování sulfanovými skupinami taurinu. Jiná změna struktury HK byla použita ve studii [45], která spočívala v esterifikaci HK methyl-thionylem, který vysoce selektivně, specificky a efektivně blokuje karboxylové skupiny.

Redukcí HK chloridem cínatým a tetraboritanem sodným v atmosféře  $\text{CO}_2$  bylo dosaženo vzrůstu počtu fenolových a karboxylových skupin na úkor keto a chinoidních skupin. Navíc došlo také ke vzrůstu bioaktivity [46].

Ve článku [47] se Piccolo zaměřil na O-alkylaci kyselých skupin ligninových huminových kyselin při katalýze tetrabutylamoniumhydroxidem. Alkylace spočívala v nukleofilní substituci menšími metylovými, etylovými, propylovými i objemnějšími butylovými a benzylovými halogenidy v přítomnosti tetrahydrofuranu. Alkylované huminové kyseliny měly vyšší obsah uhlíku, vodíku a poměr C/H. Byly mírně rozpustné v acetonu

a dimetylsulfoxidu. Tento postup se ukázal být mírným, univerzálním a vysoce výnosným způsobem zavedení různých alkylových skupin do struktury HK.

Modifikované HK připravili v práci [48] azokopulační reakcí diazotovaného diaminu s humátem draselným. Výsledné HK byly využívány jako sorbent pro odstranění methylenové modři z vodného prostředí.

Ve studii [49] optimalizovali podmínky kondenzace HK s formaldehydem v alkalickém prostředí. Zjistili, že tato modifikace má v ideálních poměrech a době trvání reakce za výsledek zvýšení sorpční kapacity pro  $\text{Cu}^{2+}$  ionty.

V práci [50] se soustředili na modifikaci HK acylací chloridem indol-3-octové kyseliny v diethyetheru s triethylaminem. Oproti původně strukturovaným HK, které růst bakterií velmi mírně podporují, u modifikovaných došlo k výrazné inhibici a v případě bakterií *Candida* a *St. aureus* dokonce k úplné inhibici jejich růstu.

V práci [51] se mimo jiné zaměřili na vliv huminových kyselin na mobilitu a schopnost vázat polutanty u fulerenových nanočástic. Zjistili, že při tvorbě koloidních fulerenových nanočástic v roztoku huminových kyselin místo v deionizované vodě ovlivnilo mobilitu  $n\text{C}_{60}$  pouze mírně, ale mělo velmi výrazný vliv vázání kontaminantů.

#### 2.1.10 Využití huminových látek

Huminové kyseliny hrají významnou roli v životním prostředí. Coby součást půdního humusu jsou schopny aktivně vázat a transportovat ionty, organické molekuly a pevné částice. Mimo to regulují pH půdy a zlepšují její provzdušnění, čímž podporují strukturu půdy a zabraňují vzniku půdní eroze a desertifikaci. Dále kontrolují pohyblivost organických kontaminantů a jejich biologickou dostupnost. Také 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 [52]. HL usnadňují klíčení a stimulují růst rostlin urychlením buněčného dělení. Dále podporují rozvoj kořenového systému a zvyšují kořenovou respiraci. Vyznačují se také protistresovým efektem, čímž snižují potřebné dávky hnojiv. Zabraňují také úniku živin do podzemních vod. V širším měřítku jsou využitelné pro dekontaminace půd, parkové úpravy, plošné regenerace zeleně a také by mohly mít vliv na zasolené půdy během zimních měsíců [53].

Huminové látky jsou svým účinkem na transport a dostupnost těžkých kovů dobře známé. Hlavní příčinou takového chování je jejich vysoká komplexační schopnost získaná díky velkému obsahu kyslíkatých bočních skupin a v menší míře funkčním skupinám obsahujícím dusík nebo síru. Tvorba a stabilita těchto komplexů HL s kovy má významný vliv na pohyblivost kovových iontů coby přírodních kontaminantů skrz půdy [22]. Ve výsledku mají HL značný dopad na minerální výživu plodin pěstovaných v půdě, kde kovy tvoří ve vodě nerozpustné soli a nejsou tak snadno dostupné rostlinám.

Huminové látky nacházejí využití také v průmyslu ať už ve stavebním, kde jsou využívány jako hydrofobní plnivo cementů, v keramickém průmyslu ke zvýšení mechanické odolnosti, jako aditiva v brusných kapalinách, a pro své tmavé zbarvení také v kožedělném, textilním a papírenském průmyslu. Dále také při výrobě plastických hmot v případech barvení Nylonu 6 či PVC a tvrzení polyuretanových pěn [1].

Pro pozitivní ovlivňování chronických revmatických chorob, artrózy bolestí svalů, kloubů a mnohých kožních onemocnění, včetně ekzémů, lupénky nebo akné jsou známy bahenní koupele v rámci balneoterapie. Využití HK se však neomezuje pouze na vnější aplikaci. Při onemocněních gastrointestinálního traktu jsou rašelinové extrakty užívány také ve formě pitné kúry, zejména a k detoxikaci organismu [54].

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 % [55].

Bylo zjištěno, že HK i FK mají dostatečný potenciál pro to být zkoumány jako pomocné farmaceutické látky. Při komplexaci s carbamazepinem došlo ke zvýšení permeability mozkové tkáně a tím i ke snížení nutného příjmu carbamazepinu a v důsledku toho k eliminování vedlejších účinků. Preklinické testy těchto komplexů na hlodavcích již získaly slibné výsledky ohledně jejich antikonvulzivních a antioxidačních vlastností. HK a FK prokázaly také dobrou antioxidační aktivitu [56].

## 2.2 Gely

Gel je trojrozměrný koloidní systém strukturní koloidní sítě prostupující disperzním prostředím. Spojité je tak nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl [57]. Ve výsledku jsou vlastnosti gelu podobné tuhému stavu, i když je disperzní prostředí kapalné. Obecně mají polotuhou, viskoelastickou povahu s hustotou bližší kapalinám. Vznikají gelací z roztoků makromolekul nebo lyofobních solů při dostatečném počtu vytvořených spojů, což je bod gelace. Gelaci lze spustit změnou fyzikálního stavu, chemickou reakcí nebo botnáním xerogelu. V průběhu gelace dochází k růstu hmotnosti sítě a úbytku objemu rozpouštědla [58]. Gelace je ovlivněna zejména teplotou, koncentrací, pH či mechanickým působením. Zvýšení teploty obvykle zabraňuje vzniku gelu, protože 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. Růst koncentrace tvorbu podporuje, neboť dojde ke zvýšení četnosti srážek makromolekul a tím přispívá ke zvýšení počtu vazeb v gelu. Na hodnotě pH závisí průběh gelace amfoterních polyelektrolytů. Nejúčinnější je gelace při hodnotě pH odpovídající izoelektrolytickému bodu. Uzly vytvořené strukturní sítě mohou vznikat dvěma hlavními způsoby – chemickou reakcí nebo působením fyzikálních sil.

### 2.2.1 Dělení gelů

Gely můžeme dělit podle obsahu rozpouštědla ve své struktuře [59]:

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

a také podle chování ve vysušeném stavu na [58]:

- reverzibilní – při vysoušení zmenšují svůj objem a po přidání disperzního prostředí se opět obnovují do původního stavu
- ireverzibilní – vysoušením se jejich hmotnost podstatně nemění, poté jsou sice schopny menší množství disperzního prostředí opět sorbovat, ale už se nikdy nepřiblíží původní struktuře

### 2.2.2 Reverzibilní gely

Podstatou vzniku reverzibilních gelů je nejen gelace roztoků vysokomolekulárních látek, ale také botnání xerogelů. Principem gelace je spojování makromolekulárních řetězců do souvislé struktury v místech zvaných styčné body nebo uzly, které mohou mít fyzikální i chemickou povahu [57]. Při sušení se tyto gely smršťují za vzniku xerogelů, které mohou zpět pohlcovat rozpouštědlo a vrátit se tak do původního stavu před vysušením.

*Chemicky síťované gely* jsou tvořeny nekonečnou trojrozměrnou síťovou strukturou stabilizovanou chemickými vazbami. Vzniká pevná struktura, která v rozpouštědle botná. Převedení zpět na roztok je sice možné odbouráním chemických vazeb, tím ale může dojít i k porušení jiných vazeb, což má za následek strukturní odlišnosti ve srovnání s výchozím polymerem. Chemické vazby síťující gely mohou vzniknout vhodně uspořádanou polymerací monomerů či zesíťováním lineárních polymerů za použití vhodného činidla [57].

Síťování lineárního polymeru je proces, při kterém jako první vznikají rozvětvené makromolekuly s rostoucí hmotností. Roste i stupeň rozvětvení, se kterým roste taktéž pravdě-



podobnost spojení dvou makromolekul. Po dosažení určitého stupně reakční přeměny nazývaného jako bod gelace, získáme nekonečnou trojrozměrnou síť [59].

Síťovací polymerace sestává z kondenzační a adiční polymerizace. Spojí vznikají současně s tvorbou polymeru. Základem je řetězová reakce, při níž volný radikál reaguje s dvojnou vazbou [57].

Podstatou *fyzikálně síťovaných gelů* jsou uzly tvořené spojenými úseky vysokomolekulárních řetězců. K jejich sdružování dochází působením slabých fyzikálních interakcí v roztocích. Těmito fyzikálními silami rozumíme van der Waalsovy síly, vodíkové vazby a polární síly. Snížením afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědлу vlivem snížení teploty, zvýšením koncentrace či přidavkem méně kvalitního rozpouštědla dochází k asociaci mezi jednotlivými řetězci. Na řetězci se střídají místa zapojená v uzlech s volnými částmi, které mají zachovanou ohebnost i tepelný pohyb [59]. Stabilita gelů síťovaných fyzikálně je ovlivněna strukturou, velikostí a pevností. 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 [59]. Při nepravidelné asociaci makromolekul vznikají amorfní gely. Pokud se ale krátké úseky makromolekul ukládají rovnoběžně, vytváří se v těchto oblastech krystalická mřížka. Ve výsledných krystalitech se střídají amorfní oblasti s krystalickou strukturou.

Ne vždy jsou makromolekulární řetězce spojeny pouze fyzikálními silami. V systému totiž může docházet 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. Jako pseudogely jsou označovány struktury se střídavým vznikem a zánikem geometrického síťování. Za optimální kombinace geometrických uzlů s jinými fyzikálními nebo chemickými uzly má gel při následné deformaci vyšší elasticitu [57].

### **Botnání**

Samovolné pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla xerogelem se nazývá botnání. Rozpouštědlo poté tvoří disperzní prostředí v útvaru zvaném lyogel. Jestliže se botnání nezastavuje ve stádiu lyogelu, ale je naopak za dalších přidavků stále pohlcováno až do stavu, kdy zanikají styčné body, nazýváme tento pochod neomezeným botnáním. Pokud se ale botnání zastaví ve stádiu lyogelu a další kapalina již není pohlcována, mluvíme o omezeném botnání. Botnání je příznivě ovlivňováno zvýšenou teplotou a koncentrací elektrolytu. Čím vyšší teplota, tím vyšší rychlost botnání a čím vyšší koncentrace, tím vyšší je afinita krystalitů gelu k rozpouštění a tím je vyšší i jeho botnavost [59].

### **2.2.3 Ireverzibilní gely**

Gelací lyofobních solů v důsledku snížení jejich agregační stálosti vznikají ireverzibilní gely. Odstraněním stabilizujícího faktoru lyofobních koloidů - elektrické dvojvrstvy se částice asociují a dochází ke koagulaci. Částice se vzájemně spojují místy, na kterých byla odstraněna ochranná vrstva. Pokud není odstranění elektrické dvojvrstvy u všech částic kompletní, dojde ke spojení míst bez dvojvrstvy s uzavřeným disperzním prostředím. Pro účely gelace je tedy třeba zbavit micely ochranného stabilizačního faktoru a to přidavkem elektrolytu. Je ale

nutné, aby částice nekoagulovaly a tvořila se prostorová síť skrz disperzní prostředí. Koncentrace disperzního podílu musí proto dosáhnout určité minimální hodnoty, pod kterou je možná pouze koagulace. Na rychlost tvorby i vlastnosti gelu má značný vliv teplota, kdy 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 [57].

#### 2.2.4 Vlastnosti gelů

Gel se chová jako elastické tuhé těleso dokud tečné napětí nepřekročí kritické napětí. Jeho hodnota závisí na koncentraci uzlů a jejich pevnosti. 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.

U některých gelů můžeme pozorovat klesající viskozitu při smykovém namáhání. Získáme tak původní tekutý sol, který, je-li ponechán v klidu, obnoví fyzikální vazby a opět zvýší svou viskozitu. Tento jev se nazývá tixotropie. Tixotropního chování se ale nedočkáme u gelů obsahujících 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 gel ztuhne.

U gelů dochází časem ke zdokonalování struktury přeskupováním řetězců. Tato reorganizace je spojena se snižováním Gibbsovy energie a nazýváme ji zrání gelu. Vede ke zvýšení počtu uzlů, houstnutí síťovité struktury a ke smrštění. Pro disperzní prostředí již není v gelu dostatečný prostor a tak je kapalina vytlačována z gelu do prostředí. Proces je označován jako synerese [59].

Difuzivita nízkomolekulárních látek v gelu je jen o něco málo nižší než v roztoku, z něhož gel vznikl. Elektrická vodivost hydrogelů obsahujících soli se příliš nemění vzhledem k původnímu roztoku. Příčinou je fakt, že malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se stále pohybují v disperzním prostředí, které je jen navíc síťováno disperzním podílem. Výhodou je, že difúze nízkomolekulárních látek není ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekciemi. Naopak u molekul s rozměry blízkými vzdálenosti uzlů je difuzní i elektroforetická pohyblivost snížena [59].

## 2.3 Difúze

Difúze je samovolný pohyb koloidních částic uskutečňován mikroskopickým transportem na základě Brownova pohybu v navenek nepohybující se fázi. Podstatou Brownova pohybu je sice náhodný pohyb molekuly bez preferované trajektorie, nicméně makroskopicky je pohyb pozorován vždy z oblasti vyšší koncentrace daných molekul do oblasti nižší koncentrace. Důvodem je právě náhodný pohyb molekul, kdy je vzhledem k jejich počtu a srážkám pravděpodobnější rozptýlení částic po celém objemu než jejich shlukování, což v konečném důsledku vede k vyrovnání koncentrace.

Rychlost difúze závisí na velikosti částic, teplotě i vlastnostech prostředí [60]. Difúze může probíhat v kapalinách, plynech a pevných látkách. V plynech, kde přesouvání částic nic nebrání, se částice pohybují s rychlostí řádově  $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . V kapalinách se rychlost pohybuje řádově kolem  $0,05 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  a nejvyšší je u analytických disperzí. Zcela minimální je v hrubých disperzích a pevných látkách, kde částice mohou pouze „přeskakovat“ na vedlejší volné místo v krystalové mřížce, je rychlost  $10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  [61,62].

Hnací silou přestupu látky v nehybné fázi je rozdíl koncentrací dané látky mezi dvěma místy [63]. 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 [64]:

$$dw = \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} dx \quad (1)$$

a po porovnání s obecným teoretickým vyjádřením práce

$$dw = -F dx \quad (2)$$

kde  $F$  je síla působící v opačném směru, získáváme vztah popisující směrnicí klesajícího chemického potenciálu podél prostorové souřadnice jako sílu působící na 1 mol částic:

$$F = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (3)$$

Síla  $F$  nezastupuje sílu, která by posunovala částice ve směru gradientu chemického potenciálu, ale pouze popisuje spontánní tendenci částic k rozptýlení [15]. Její podstatou podle druhého termodynamického zákona [58] je navyšování entropie chemického systému tak, aby dospěl ke stavu s nejnižší vnitřní energií.

Proces difúze je vzájemný pro dvojici rozpouštěná látka – rozpouštědlo. Tento stav se nazývá binární difúze. Například v systému pevná látka – rozpouštědlo difunduje pevná látka do rozpouštědla a zároveň se molekuly rozpouštědla rozptylují mezi molekuly pevné látky [36]. Vlivem tepelného pohybu nastává difúze i v čistých látkách a rovnovážných směsích o nulovém koncentračním gradientu. Definuje se jako tzv. samodifúze a její rychlost je závislá především na teplotě, tlaku, velikosti molekul a viskozitě prostředí.

### 2.3.1 Fickovy zákony

Podstatou transportu tepla kondukcí je stejně jako pro difúzi neuspořádaný pohyb molekul. Této analogie využil Adolf Fick pro vytvoření matematického aparátu k popisu difúzních procesů. Definoval dva zákony. První Fickův zákon definuje, že rychlost přenosu látky difúzí je úměrná gradientu koncentrace v určitém místě. Podstatou druhého Fickova zákona je úměra mezi rychlostí koncentrační změny v určitém místě a změnou gradientu koncentrace v tomto místě. Konstantou úměrnosti je difúzní koeficient  $D$  [15,65].

#### *I Fickův zákon*

Adolf Fick definoval jednorozměrný difúzní tok  $J_1$  (v  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) jako [65]:

$$J_1 = Aj_1 = -AD \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (4)$$

$A$  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 dostaneme dvě rovnice, z nichž každá vyjadřuje difúzní tok jedné z látek. Platí však, 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 vyjadřující 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 [15].

První Fickův zákon, definující difúzi v jednom směru, je možné aplikovat na trojrozměrný systém:

$$j_1 = -D \cdot \text{grad } c_1 = -D \nabla c_1 \quad (5)$$

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 mínus, z něhož je zřejmé, že difúze probíhá v opačném směru ke koncentračnímu gradientu. Rovnice (3) popisuje difúzi ve zředěných roztocích. K difúzi látky totiž vždy přispívá také tok konvekce, což není zohledněno žádným členem v rovnicích (4) a (5). V koncentrovaných roztocích konvekce celkový tok látky ovlivňuje výrazně a rovnice pro matematický popis transportních procesů jsou komplikovanější. Ve zředěných roztocích je však vůči difúznímu toku tento příspěvek zanedbatelný.

Pokud probíhá stacionární difúze ve směru jedné osy, lze rovnici zjednodušit na tvar uvažující koncentrační gradient pouze ve směru osy  $x$  [57]:

$$J_1 = -D \cdot \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (6)$$

## II Fickův zákon

Druhý Fickův zákon vyjadřuje časovou změnu koncentrace difundující látky při nestacionární difúzi. Obecná forma zákona je:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \operatorname{div}(D \cdot \operatorname{grad} c_1) = D \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} c_1 \quad (7)$$

a pokud  $D \neq D(c)$  [21]:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} c_1 \quad (8)$$

Rovnice (8) je nezávislá na souřadnicovém systému. Může být vyjádřena pro karteziánský, sférický nebo cylindrický souřadnicový systém i pro další speciální systémy souřadnic [63]. Uvažováním nestacionární difúze pouze ve směru osy  $x$  a při zanedbání nucené konvekce může být vztah druhého Fickova zákona zjednodušen na [64]:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) \quad (9)$$

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

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (10)$$

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 [58, 60].

### 2.3.2 Jednoduché modely difúze

Řešení rovnic pro konkrétní podmínky by bylo velmi komplikované. Crank v [61] nabízí mnoho modelů a okrajových podmínek využitelných pro analytické řešení transportu látek. Tato dvě okrajová řešení problematiky difúzních experimentů jsou využívána nejčastěji:

- difúze skrz tenký film
- volná difúze

#### *Difúze skrz tenký film*

Toto řešení uvažuje ustálenou, 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

$$0 = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (11)$$

Integrací tohoto výrazu pro film o tloušťce  $l$  a pro okrajové podmínky kde pro  $x = 0$  je koncentrace  $c_1 = c_{10}$  a pro  $x = l$   $c_1 = c_{1l}$  získáme jednoduchý vztah [65]:

$$\frac{c_1 - c_{10}}{c_{1l} - c_{10}} = \frac{x}{l} \quad (12)$$

$$j_1 = -D \frac{\partial c_1}{\partial x} = \frac{D}{l} (c_{10} - c_{1l}) \quad (13)$$

Z rovnic (11) a (12) vyplývá, že koncentrační profil ve filmu je lineární a závisí pouze na okrajových koncentracích a tloušťce rozhraní. Protože difúzní tok není časově závislý, celkové množství látky, transportované skrz tenkou vrstvu, roste s časem lineárně.

### **Volná difúze**

Difúze je v modelu volné difúze neustálená. Difúzní médium je na jedné straně opatřeno rozhraním a na druhé je „nekonečně“ dlouhé, tzn. je dlouhé dostatečně na to, aby se látka v daném čase nedostala na jeho konec. Na počátku v čase  $t = 0$  je koncentrace látky 1 ve zdrojovém roztoku konstantní  $c_1 = c_{10}$ . Zároveň 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  $x = \infty$   $c_1 = c_{1\infty} = 0$ . Po zvýšení koncentrace na rozhraní dojde ke vzniku časově proměnného koncentračního profilu látky 1 v mediu.

Řešením [61, 65] získáme vztahy:

$$\frac{c_1 - c_{10}}{c_{1\infty} - c_{10}} = \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (14)$$

$$j_1 = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} e^{-(x^2/4Dt)} (c_{10} - c_{1\infty}) \quad (15)$$

Z výsledných vztahů 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.

Oba modely nabízí řešení pro dvě odlišné krajní situace. Jeden je využitelný pro krátké časy a druhý pro dlouhé. Pro využití v praxi v daném systému a čase poskytuje následující vztah (16) dobrý odhad pro výběr správného modelu.

$$\frac{(\text{vzdálenost})^2}{\left( \frac{\text{difúzní}}{\text{koeficient}} \right) (\text{čas})} \quad (16)$$

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 [15,65].

### 2.3.3 Difúze s chemickou reakcí

Předchozí modely nepočítají s poměrně často se vyskytující možností, že okolní difúzní prostředí reaguje s difundující látkou rychle a reverzibilně. Předchozí vztahy (6) a (10) 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 [61]. Pak je časová změna koncentrace difundující látky dána vztahem:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\frac{\partial j_1}{\partial x} + \dot{r}_1 \quad (17)$$

a po dosazení difúzního toku - rovnice (6):

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \dot{r} \quad (18)$$

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

$$\dot{r} = \frac{dc_1}{dt} = k \cdot c \quad (19)$$

kde  $k$  představuje rychlostní konstantu reakce 1. řádu. Dosazením této konstanty do rovnice (17) získáme:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - kc_1 \quad (20)$$

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

$$c_2 = Kc_1 \quad (21)$$

dosazením do předchozí rovnice získáváme:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - K \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (22)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D}{K+1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (23)$$

což je obdoba druhého Fickova zákona. Substitucí dosáhneme vyjádření tzv. *efektivního difúzního koeficientu*:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{K+1} \quad (24)$$

Předchozí vztahy (14) a (15) se nemusí složitě přepočítávat, ale stačí pouze nahradit koeficient  $D$  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 a mění pouze velikost difúzního koeficientu [15].

### 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 [66].

#### *Metoda konstantního zdroje:*

Měření difúzního koeficientu metodou konstantního zdroje spočívá v umístění dostatečně velkého difúzního média v kontaktu se zdrojem difundující látky o neměnné koncentraci  $c_0$ . V praxi bývá jako zdroj difundující látky použit nasycený roztok s přísávkem dostatečné zásoby nerozpuštěné formy, což zajistí konstantní koncentraci i přes ztrátu látky způsobenou difúzí do difúzního média.

Pro počáteční a 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:

$$\frac{c_1}{c_{10}} = \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4D_A t}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4D_A t}} \quad (24)$$

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 definováno jako:

$$n_1 = 2c_{10} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (25)$$

Ze vztahu (25) je poté možné určit difúzní koeficient látky. Jestliže původní koncentrace v médiu není nulová, ale má hodnotu  $c_{11}$ , mění se řešení na tvar:

$$\frac{c_1 - c_{11}}{c_{10} - c_{11}} = \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (26)$$

#### *Metoda okamžitého plošného zdroje*

V případě metody okamžitého plošného zdroje je použito pouze velmi malé množství difundující látky nanesené na povrch difúzního média v podobě tenkého filmu. Běžně se používá filtrační papír namočený do roztoku látky o dané koncentraci. To zajistí jednorázový impulz určité koncentrace difundující látky iontů do gelu.



Pro počáteční podmínky:

$$t = 0 \quad x = 0 \quad c_1 = \frac{n_{total}}{\mathcal{D}(x)A}$$

$$t = 0 \quad -\infty < x < \infty \quad c_1 = c_{10}$$

kde  $n_{total}$  zastupuje celkové látkové množství difundující látky ve zdroji na počátku experimentu. Po určité době  $t$  bude platit vztah:

$$c_1 = \frac{n_{total}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (27)$$

vyjadřující koncentrační profil při jednosměrné difúzi. Při experimentálně stanoveném rozdělení koncentrace v čase  $t$  je možné vyhodnotit difúzní koeficient zlogaritmováním vztahu (27)

$$\ln c_1 = \ln \frac{n_{total}}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (28)$$

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

$$\text{tg } \alpha = \frac{1}{4} Dt \quad (29)$$

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].

Médiiem ke studiu difúzních parametrů bývá velmi často kompaktní bentonit. Wang a kol. [67], Wold a Eriksen v [68] a také García-Gutiérrez a kol. [66] zkoumali difúzi  $\text{Eu}^{3+}$  a dalších iontů. Wang a kol. zjistili, že vzniká komplex HK-Eu na povrchu bentonitu a důsledkem je tak potlačení difúze a migrace  $\text{Eu}^{3+}$ . V případě Wold a Eriksena došlo ke zvýšení difuzivity kovu, což bylo odůvodněno potlačením sorpce iontů. García-Gutiérrez a kol. si také jako difúzní médium zvolili kompaktní bentonit. Netestovali vliv HK, nicméně nabízejí vyčerpávající souhrn metod pro určení difúzních parametrů včetně matematických aparátů zde použitých. Ve studii jako difúzní médium použili jílovitý materiál Febex bentonit. Difundující látky byly neutrální i iontové. Autoři diskutují výhody a omezení jednotlivých metod pro sorbující i nesorbující se látky.

### 2.3.5 Difúze v hydrogelových systémech

Hydrogelům a hlavně těm biopolymerním je věnován stále větší zájem jako řízeným uvolňovací systémům pro jejich vlastnosti jako vysoká biokompatibilita, biodegradabilita, bioadhezivita, chemická a termální odolnost a velmi dobré mechanické vlastnosti [69].

V práci [70] zjišťovali difúzní koeficient metylxantinové léčivé látky theofylin v prostředí polymerního hydrogelu. Tím byl scleroglucan v koncentraci 2 hm. %. Scleroglucan je ve vodě rozpustný polysacharid vylučován houbami rodu *Sclerotium*. Theofylin byl zvolen jako typické modelové léčivo, protože je netoxické, ochotně se rozpouští ve vodě na stabilní roztoky a navíc je snadno detekovatelný UV absorpcí. Důvodem k výzkumu byl popis a řízení procesu uvolňování léčiva. Výsledným difúzním koeficientem byla hodnota  $5,32 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

oproti difúznímu koeficientu theofylinu ve vodě ( $6,15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) v jejich předchozím výzkumu.

Studie autora Westrina a kol. [71] se zabývala metodami měření difúzních koeficientů v gelech a stručně diskutuje jejich požadavky a omezení. Byly zkoumány čtyři metody: difúzní cely, příjem/uvolňování z kuliček, holografická laserová interferometrie a nukleární magnetická resonance. První a poslední jmenované techniky byly nejpřesnější. Difuzivita neiontových povrchově aktivních látek v agarózovém gelu byla v práci [72] taktéž měřena holografickou interferometrií.

Difúzní cela byla použita pro měření difúzních koeficientů paracetamolu v makroporézním chitosanovém hydrogelu [73]. Pórovitost hydrogelu byla měněna různým přidavkem chitosanu do vodného roztoku. Difúzní koeficienty velice závisely na pórovitosti a pohybovaly se od  $0,1$  do  $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Ve studii [74] zkoumali chemicky síťované polyethylenglykolové hydrogely s cílem prozkoumat difúzní vlastnosti vody, iontů a rhodaminu v gelu na molekulární úrovni. Byly vyzkoušeny různé hustoty zesíťování s molekulárními hmotnostmi od 572 do 3400. Difúzní koeficienty vody malých rozpuštěných látek klesaly s rostoucí hustotou síťování. Pokles difuzivity vody je spojen s rostoucím relaxačním časem vodíkových vazeb.

Van Stroe-Biezen [75] získal efektivní difúzní koeficienty kyslíku, peroxidu vodíku a hydrochinonu v hydrogelu používaném jako senzor glukózy. Skládal se z polyvinyl alkoholu síťovaného glutaraldehydem. Zjistil, že glukóza byla prostředím hydrogelu zpomalena mnohem více než hydrochinon, přičemž vyloučil vliv objemu.

Autorka Krajewska [76] zkoumala difúzi 15 kovových iontů - alkalických kovů, kovů alkalických zemin i přechodných kovů. Difúzním médiem byly chitosanové hydrogelové membrány s glutaraldehydem jako síťovacím činidlem a s různým obsahem vody. Chitosanové membrány byly porovnávány s komerčními membránami Cuprophan. Zatímco u membrán Cuprophan je difuzivita závislá na velikosti iontů, u chitosanových hydrogelových membrán platí následující pořadí:  $\text{K} > \text{NH} > \text{Ag} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Mn}$  s hodnotami  $D_{\text{solí}}$  od  $1,99 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro KCl do  $1,24 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro  $\text{MnCl}_2$ . Difúzní koeficient měďnatých iontů v chitosanovém hydrogelu síťovaném glutaraldehydem měl hodnotu  $1,26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Zjistili také, že ionty alkalických kovů neinteragují chemicky s chitosanem, ale kovy alkalických zemin a přechodné kovy ano. Nejlepší separační účinky projevil chitosanový hydrogel síťovaný 0,1% glutaraldehydem.

V práci [77] připravili hydrogel polymerizačním naroubováním akrylamidu na guarovou gumu za použití bromičnanu draselného a kyseliny formamidinsulfínové (dioxid thiomocoviny) jako redoxní systém pro iniciaci polymerizační reakce. Tento kopolymer byl poté zesíťován glutaraldehydem pro získání sorbentu ve formě hydrogelu. Gel byl použit ke studiu odstraňování hexavalentního chromového iontu z vodného roztoku. Zkoumali vlivy sorpce kovových iontů, jako pH, koncentraci sorbentu, doba trvání ponoření a koncentrace chromu v roztoku. Sorpce se řídila Langmuirovou a Freundlichovou sorpční izotermou a ideální hodnota pH byla 3.

Kontrolovaným uvolňováním léčiv a hlavně jeho matematickým modelováním se zabývala studie [78]. Nabízí také nové postupy modelování a souhrn nedávných pokroků v navrhování hydrogelových sítí. Hydrogely hrají velmi významnou roli v biomedicínských aplikacích

a s rostoucími nároky věnovaných kontrolovanému uvolňování léčiv jejich význam v budoucnosti ještě poroste.

Autoři článků [79,80] zvolili dvě barviva (rhodamin 6G a metylenovou modř) k difúzním experimentům *in situ* v agarovém a alginátovém gelu s cílem modelovat přenos hmoty v potravinách. Byly zvoleny tři teploty a čtyři různé gradienty napětí, čímž testovali vliv koncentrace koloidu a elektrické vodivosti na difúzi. Výsledky ukázaly, že elektrické pole nijak neovlivňovalo difúzní procesy v hydrogelu. Podobné téma bylo zpracováno v práci [81] s cílem zjistit vliv elektrostatických interakcí na difúzi tří proteinů v agarozovém gelu. Difúzní koeficient vždy znatelně klesl.

Zaměřením studie Golmohamadiho [82] byla difúze rhodaminu 6G v alginátovém hydrogelu připraveném z alginátu sodného a uhličitanu vápenatého. Difúzní koeficienty byly získány pomocí fluorescenční korelační spektroskopie jako funkce náboje, velikosti, iontové síly a pH roztoku a hustoty hydrogelu. Role iontové síly byla zjištěna různými koncentracemi a poměrem iontů  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$ . Při použití sodíku nedošlo k velkému ovlivnění difuzivity. Přídavek  $\text{Ca}^{2+}$  však měl velký dopad na kompaktnost gelu a tak značně omezil difúzi rozpuštěné látky spíše strukturními změnami než elektrostatickým efektem.

V práci [83] byl připraven hydrogel pro účely odstranění těžkých kovů z odpadních vod. Poly(vinylpyrrolidone-co-methylakrylát)ový hydrogel byl připraven kopolymerací methylakrylátu a methylenbisakrylátu. Interakční schopnosti gelu byly testovány jeho ponořením do roztoku kovového iontu o koncentraci 5 ppm při pH 2–8. Tendence hydrogelu vázat  $\text{Cu}^{2+}$  byla mnohem větší než u ostatních kovů, což potvrzuje předchozí tvrzení, že  $\text{Cu}^{2+}$  je iont nejnárodněji komplexován ligandy, které obsahují kyslík a dusík. Výsledné pořadí vazebné kapacity bylo:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+}$ .

### 2.3.6 Difúze v hydrogelových systémech s huminovými kyselinami

V [84] zkoumali Scally a kol. difúzní koeficienty kovů a kovových komplexů v hydrogelech v difúzních celách metodou difúzních gradientů v tenkých filmech. Byly zvoleny tři různé typy hydrogelů na základě polyakrylamidů. Různé gely s různými velikostmi pórů byly připraveny různými koncentracemi a typy síťovacího média. Tím byly agarosové deriváty. Difúzní koeficienty byly zjišťovány při iontové síle 0,0001 až 0,1 M. Testovanými difundujícími látkami byly kovy Pb, Ni, Cd a Cu a komplexy olova s fulvinovými a huminovými kyselinami, nitrilotrioctovou kyselinou (NTA) a diglykolovou kyselinou (DGA). Komplexace s NTA a DGA snížila difúzní koeficient olova v gelu o 20-30 %. Komplexací HK a FK byl difúzní koeficient snížen mnohem výrazněji na 5 %, resp. 2% původní hodnoty difúzního koeficientu nekomplexovaného kovu.

V práci [85] se zaměřili na neustálenou difúzi Rhodaminu 6G a metylenové modři v hydrogelu s různým obsahem agarózy a huminových kyselin. V nestacionárních difúzních experimentech byla koncentrace difundující látky měřena ve studovaném materiálu a různých časech a různých vzdálenostech od zdroje rozpuštěné látky. Experimentálně stanovené koncentrační profily rozpuštěných látek byly podrobeny regresi metodou nejmenších čtverců s vhodným matematickým modelem tak, aby byly vypočteny difúzní koeficienty rozpuštěných látek v hydrogelu. Byl také zkoumán vliv teploty, pH a iontové síly. Výsledky ukázaly zásadní vliv přítomnosti HK v systému na molekulární transport barviv v modelu vodného prostředí hydrogelu.

Cílem práce [86] bylo prozkoumat interakce mezi HK a  $\text{Cu}^{2+}$  iontů během difúze. Výzkum kombinoval difúzní experimenty se selektivní extrakcí difundujících iontů. Běžný záměr difúzních experimentů sledovat mobilitu kovů v dané matici byl rozšířen o studium síly vazby. K extrakci byla použita voda,  $\text{MgCl}_2$  a  $\text{HCl}$ . Distribuce  $\text{Cu}^{2+}$  zůstala po určité době konstantní, což indikuje existenci rovnováhy.

Spolu se studiem difúzního transportu představuje práce [15] také výzkum různých metod extrakce. V práci byla použita extrakční činidla jako  $\text{H}_2\text{O}$ , 1M  $\text{MgCl}_2$ , 1M  $\text{HCl}$  a 0,025M  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ . Jako nejsilnější činidlo pro extrakci iontů mědi hydrogelu byla shledána 1M  $\text{HCl}$ . Při vyšších koncentracích je nutné pro celkovou extrakci použít 0,025M  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ . V tomto extrakčním činidlu jsou ale HK rozpustné a je tak nutné výluh dále složitě modifikovat.

Martyniuková a kol. [87] srovnali ve výzkumu vhodnost pevné a gelové fáze pro výzkum adsorpce HK. Prokázali, že gelová fáze je pro výzkum sorpcí huminových kyselin vhodnější než pevná, jelikož sorbuje větší množství kovových iontů.

Studie [88] zkoumala difúzi kovových iontů v gelu HK experimentální metodou difúzního páru. Principem této metody bylo stanovení difúzního koeficientu difúzí mezi huminovým gelem obsahujícím kovové ionty a čistým huminovým gelem. 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.

Ve studii [89] byl gel huminových kyselin opět podroben difúzi měďnatých iontů. 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 pak byla potvrzena účast karboxylových a fenolických skupin na vytváření komplexů s  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 2.3.7 Transport v huminových systémech

Práce [90] se věnovala difúzi kovových iontů komplexovaných huminovými kyselinami ve vodě. Komplexace měla zřejmý vliv na difúzní chování všech iontů a to kvůli jejich velké molekulové hmotnosti a také tím, že difúze je poté řízena především huminovými kyselinami. Rozdílnosti v afinitách jednotlivých kovových iontů k různým objemovým frakcím huminových kyselin jsou stěžejní pro odhad difúzního chování kovů vázaných k HK v přírodních systémech.

Autoři Li, Chang a Seaman [91] zkoumali vliv HK a heterogenity porézního média na migraci minerálních koloidů přes hrubý sediment řeky Savanna a písku z Ottawy. Přítomnost HK v povrchových sedimentech může zvýšit disperzitu a mobilitu minerálních koloidů, což potenciálně zvyšuje riziko transportu kovových kontaminantů a radionuklidů skrz tyto systémy.

V další práci Martyniukové [92] sledovali adsorpci iontů kovů na HK. Výsledkem bylo zjištění, že těžké kovy jsou adsorbovány ve velkém množství, kdežto ionty jako  $\text{Ni}^{2+}$  nebo  $\text{Zn}^{2+}$  vykazovaly nižší afinitu. Seřadili ionty kovů podle jejich ochoty k adsorpci:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ \sim \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+} \sim \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \sim \text{Co}^{2+} \sim \text{Mn}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \sim \text{V}^{4+} \sim \text{Al}^{3+} \sim \text{Cr}^{3+}$ .

Jak uvádí práce [93], přídavek HK do kyselých půd dokáže úspěšně imobilizovat Zn a Pb ionty, kdežto dostupnost Cu a Fe stoupne z důvodu komplexace s HK. Při testování ve vápenaté půdě pouze mírně stoupla dostupnost Zn, Pb a Cu.

Ve studii [94] zkoumali vliv přítomnosti, resp. nepřítomnosti huminových kyselin na sorpci  $\text{Cu}^{2+}$  na minerální látky v půdě. Zároveň studovali také vlivy iontové síly, pH apod. Poměr a celkové množství adsorbovaného  $\text{Cu}^{2+}$  stoupalo s klesající iontovou silou a stoupajícím pH. Důsledek přítomnosti huminových kyseliny bylo zvýšení množství nasorbovaných iontů.

## 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 vápenatého, p.a., Fluka chemie
- dihydrát chloridu měďnatého, p.a., Fluka chemie
- chlorid hořečnatý, p.a., Fluka chemie
- trifosforečnan sodný, Penta Chrudim
- chlorid železitý, p.a., Sigma-Aldrich
- 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 iS5, Thermo Scientific)

### 3.3 Příprava huminových kyselin

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl extrahován směsí 0,5M NaOH a 0,1M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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 odstředovány 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 hydrogelů huminových kyselin

Je známo, že HK jsou rozpustné v zásaditých roztocích a s klesajícím pH pod 7 jejich rozpustnost klesá. Izelektrický bod huminových kyselin se nachází přibližně v hodnotě pH 2. Podstatou přípravy fyzikálně síťovaných gelů je okyselení roztoku s rozpuštěnými huminovými kyselinami pod jeho hodnotu. Dojde tak k vysrážení huminových kyselin z roztoku v pevné hydrogelové formě. Dalším způsobem tvorby huminového hydrogelu je přidání vícemocných iontů. Interakcí kovového kationtu s reaktivními kyslíkatými skupinami huminových látek dojde k síťování gelu. Takto připravené gely jsou v práci označeny jako chemicky síťované gely. Připravené hydrogely budou disponovat odlišnými vlastnostmi oproti hydrogelům sráženým.

### 3.4.1 Příprava huminového gelu Z/K

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 Z/Mg

Rozpuštění práškové HK bylo provedeno obdobně jako v případě klasického hydrogelu HK. 3 dm<sup>3</sup> humátu bylo smícháno s objemově stejným množstvím 1M 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.

### 3.4.3 Příprava huminového gelu Z/Ca

V tomto případě se opět postupovalo podobně jako v předchozích případech. 4 dm<sup>3</sup> humátu bylo smícháno s objemově stejným množstvím 1M chloridu vápenatého. Po jednodenním odstátí v lednici byl roztok usazeným podílem odsát vývěvou a opět odstředován totožně s předchozími případy.

### 3.4.4 Příprava huminového gelu Z/Fe

Příprava gelu spočívala ve smíchání 3 dm<sup>3</sup> sodného humátu s 3 dm<sup>3</sup> chloridu železitého o koncentraci 1 M. Po jednodenním odstátí v lednici byl roztok usazeným podílem odsát vývěvou a opět odstředován totožně s předchozími případy.

### 3.4.5 Příprava huminového gelu P/K

Pro přípravu prvního modifikovaného HK gelu byla prášková HK rozpuštěna v 0,1M 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 předchozími.

### 3.4.6 Příprava huminového gelu P/Mg

V tomto případě se opět postupovalo podobně jako v předchozích případech. Rozpuštění práškové HK probíhalo v 0,1M 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 1M chloridu hořečnatého a po jednodenním odstátí v lednici byl roztok usazeným podílem odsát vývěvou a opět odstředován totožně s předchozími případy.

### 3.4.7 Příprava huminového gelu P/Ca

Gel s označením P/Ca byl připraven rozpuštěním práškové HK v 0,1M  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  v poměru 8 g HK na 1 dm<sup>3</sup>  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Výsledné 4 dm<sup>3</sup> humátu bylo smícháno s 4 dm<sup>3</sup> chloridu vápenatého o koncentraci 1 M. Po jednodenním odstátí v lednici byl postup stejný jako u předchozích gelů.

### 3.4.8 Příprava huminového gelu P/Fe

Poslední gel byl připraven rozpouštěním práškové HK v 0,1M  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  v poměru 8 g HK na 1 dm<sup>3</sup>  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Humát o objemu 3 dm<sup>3</sup> byl smíchán s objemově stejným množstvím 1M chloridu železitého. 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.

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*.

Vzorky HK, huminového gelu, gelu s nadifundovanou mědí 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 cm<sup>-1</sup>. Získaná spektra jsou zobrazena v kapitole 4.1, 4.2 a 4.3.

## 3.6 Difúzní experimenty

Gely připravené čtyřmi různými způsoby (postup přípravy viz kapitola 3.4) byly podrobeny dvěma metodám difúzních experimentů:

### 3.6.1 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  $\text{CuCl}_2$  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, a 72 hodin. Po ukončení difúze byl gel naplátkován na přibližně 8 plátek, ze strany filtračního papíru byly dělány plátky tenčí a postupně byla jejich tloušťka zvětšována. Zvážené plátky byly následně jednotlivě extrahovány v 10 cm<sup>3</sup> 1M roztoku HCl nejdříve 24 hodin na třepačce a poté 24 hodin volně. Výluhy byly odstředěny při 4000 RPM, 15 °C po dobu 15 minut. Roztok nad usazeninou byl odlit do zkumavky. U připravených vzorků byla změřena absorbance při 810 nm z nichž byla pomocí Lambert-Beerova zákona vypočítána koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  iontů vyextrahovaných z plátku gelu.



### 3.6.2 Difúze z konstantního zdroje

Trubičky délky 5 cm a vnitřního průměru 1 cm byly naplněny gelem a ponořeny do 150 cm<sup>3</sup> nasyceného roztoku CuCl<sub>2</sub>. Do roztoku byla přidána lžička pevného CuCl<sub>2</sub>, čímž byla zajištěna konstantní koncentrace zdrojového roztoku. Doba trvání difúze byla 5 hodin, 24 hodin, 48 hodin, a 72 hodin. Po ukončení difúze byly trubičky s gelem naplátkovány. Extrakce a měření UV-VIS spektra byla prováděna stejným způsobem jako v případě metody okamžitého plošného zdroje.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Charakterizace huminových kyselin

Elementární rozbor použitých HK probíhal na přístroji CHNSO Mikroanalyzátor Flash 1112, Carlo Erba. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

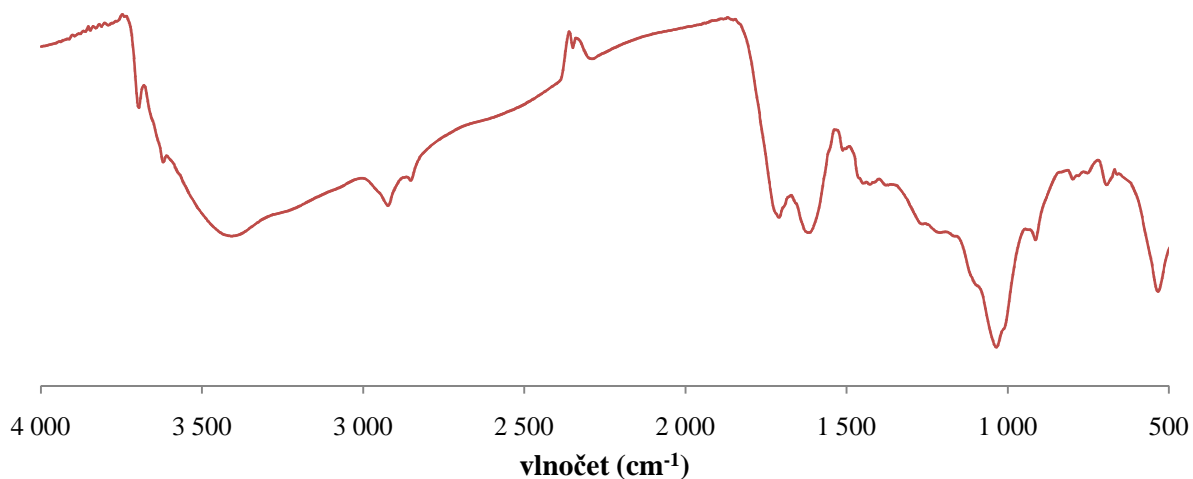
Tab. 3: Elementární složení zkoumaných huminových kyselin v atomových % vztaženo na suchý vzorek HK bez popela

prvek	zastoupení v atom. %
C	32,33
H	39,01
O	27,03
N	1,36
S	0,27

Dále bylo zjištěno, že HK obsahovaly 31,60 hm. % popela a jejich vlhkost byla 6,67 hm. %

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 4000 až 400  $\text{cm}^{-1}$ .

transmittance (%)



Obr. 7: IČ spektrum čistých HK

Absorpční pásy v oblasti 3600 až 3000  $\text{cm}^{-1}$  náležejí valenčním vibracím –OH skupin spojených vodíkovými vazbami. V oblasti 2800 až 2300  $\text{cm}^{-1}$  se nachází absorpční pásy příslušící symetrickým a antisymetrickým valenčním vibracím skupin –CH<sub>2</sub>– a –CH<sub>3</sub>. Jsou však částečně překryty pásem –OH vibrací a z tohoto důvodu je jejich intenzita nízká. V rozmezí vlnočtů 1800 až 1600  $\text{cm}^{-1}$  se vyskytují absorpční pásy valenčních vibrací karboxylové skupiny karboxylů a esterů a deformačních vibrací –NH<sub>2</sub> skupin ve struktuře

aminokyselin. Valenční vibrace  $-\text{NH}_2$  skupin v oblasti  $3250$  až  $3450\text{ cm}^{-1}$  jsou překryty širokým pásem hydroxylových skupin. 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 C–O vazeb s deformačními vibracemi O–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 C–O–C v anhydridech a esterech. V rozmezí vlnočtů  $350\text{ cm}^{-1}$  až  $1200\text{ cm}^{-1}$  se objevují absorpce ukazující na přítomnost ketonických a esterových skupin. Výrazný pás s maximem při  $1030\text{ cm}^{-1}$  zastupuje deformační vibrace C–CO–C a valenční vibrace C–O–C vazeb. V rozmezí absorpcí  $1050\text{ cm}^{-1}$  až  $1150\text{ cm}^{-1}$  se nacházejí vibrace Si–O skupiny přítomné z důvodu poměrně velkého množství popela v HK.

## 4.2 Charakterizace gelů huminových kyselin

Postupy uvedenými v kapitole 3.4 bylo připraveno 8 hydrogelů huminových kyselin. Přehled jejich přípravy a vlastností viz *Tab. 4* a *Tab. 5*.

*Tab. 4: Přehled připravených hydrogelů HK a jejich výtěžků*

vzorek	zdroj HK	sít'ovací čínidlo	výtěžek (g gelu na 1g HK)
Z/K	humát	-	7,3
Z/Mg	humát	1M $\text{MgCl}_2$	15,5
Z/Ca	humát	1M $\text{CaCl}_2$	8,2
Z/Fe	humát	1M $\text{FeCl}_3$	4,2
P/K	polyfosfát	-	6,4
P/Mg	polyfosfát	1M $\text{MgCl}_2$	4,2
P/Ca	polyfosfát	1M $\text{CaCl}_2$	26,3
P/Fe	polyfosfát	1M $\text{FeCl}_3$	4,9

Nejvyšších výtěžků bylo dosaženo u hydrogelu P/Ca, naopak k velmi nízkým výtěžkům docházelo u obou gelů síťovaných chloridem železitým. Tento fakt je nejspíš způsoben tím, že železité ionty jsou trojmocné a je tedy potřeba více reaktivních skupin huminových kyselin než v případě použití vápenatých či hořečnatých iontů. Příčinou je také velmi nízké pH roztoku chloridu železitého. Jelikož se jedná o roztok slabého hydroxidu železitého a silné kyseliny chlorovodíkové, zabraňuje velké množství vodíkových iontů síťování HK železitými ionty. Zajímavé chování projevily gely síťované chloridem vápenatým a chloridem hořečnatým. Síťováním roztoku polyfosfátu vápenatými ionty (P/Ca) byl výtěžek nejvyšší, ale z humátu sodného (Z/Ca) byl velmi nízký. Opačná situace nastala při síťování chloridem hořečnatým, kdy výtěžnost z polyfosfátu (P/Mg) byla nejnižší ze všech připravených gelů a z humátu sodného (Z/Mg) byla druhá nejvyšší a to i přes poměrně vysoké pH (*Tab. 5*). Tento fakt naznačuje vyšší počet interakcí  $\text{MgCl}_2$  s  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Může mezi nimi docházet k iontové výměně, což má za následek úbytek síťovacích center s HK. V roztoku humátu sodného k tomuto jevu nedojde, proto mohou s HK interagovat všechny hořečnaté ionty a výtěžek je tak vyšší [95].

Hydrogely připravené síťováním z roztoku humátu se projevovaly vyššími hodnotami pH než v případě roztoku polyfosfátu. Důvodem je značně vyšší pH roztoku HK v NaOH než roztoku HK v  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Huminové kyseliny jsou lépe síťovány při nižším pH [96,97]. Protože je roztok humátu sodného velmi zásaditý, musí síťovací činidlo dostatečně snížit pH. Rozdíl ve výtěžnostech gelů Z/Ca a Z/Mg tak závisí na pH síťovacího roztoku. Chlorid hořečnatý, což je sůl silné kyseliny chlorovodíkové a slabé zásady hydroxidu hořečnatého disponuje nižším pH než chlorid vápenatý představující sůl silnějšího hydroxidu vápenatého. Proto bude výtěžnost vyšší v případě síťování HK v humátu pomocí chloridu hořečnatého [95].

Zbarvení hydrogelů síťovaných chloridem vápenatým a chloridem železitým se značně odlišovalo od ostatních. Oproti klasickému černému zbarvení byly tyto gely tmavě hnědé. Navíc měl gel P/Ca velmi tixotropní povahu. Tato specifická vlastnost značně narušovala experimentální použitelnosti, obzvláště v koncentrovaných roztocích při metodě difúze z konstantního zdroje. Zde je totiž trubička naplněná gelem zcela ponořená v roztoku a může docházet k vytékání nedostatečně pevného gelu.

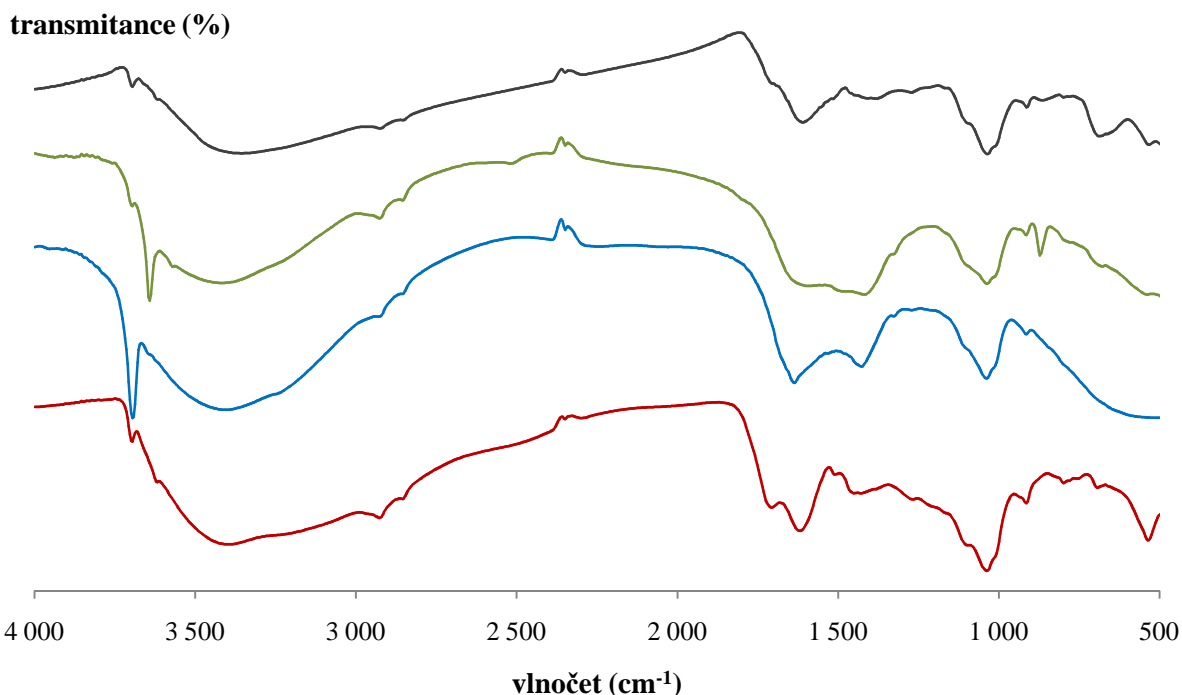
U všech připravených huminových gelů bylo provedeno stanovení sušiny. Vzorky HK gelů byly vysušeny 1 den v sušárně při 105 °C. Z rozdílů hmotností vzorků gelu před a po vysušení v sušárně byl získán průměrný podíl sušiny. Dále bylo měřeno také vnitřní pH připravených gelů. Výsledky ze stanovení sušiny a vnitřní pH viz *Tab. 5*.

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

vzorek	sušina (hm. %)	vnitřní pH
Z/K	12,2	1,35
Z/Mg	20,2	9,44
Z/Ca	33,2	12,0
Z/Fe	20,8	1,95
P/K	24,1	1,75
P/Mg	33,4	4,80
P/Ca	22,6	3,18
P/Fe	20,4	1,21

Vzorky huminového gelu byly pomocí infračervené spektroskopie charakterizovány stejným způsobem jako práškové HK v předchozí kapitole. Sušení vzorku při vysokých teplotách sice může způsobovat nevratné strukturní změny, nicméně ze srovnání spekter zdrojové HK a základního gelu Z/K vyplývá, že se struktura vysoušením nijak zvláště nemění.

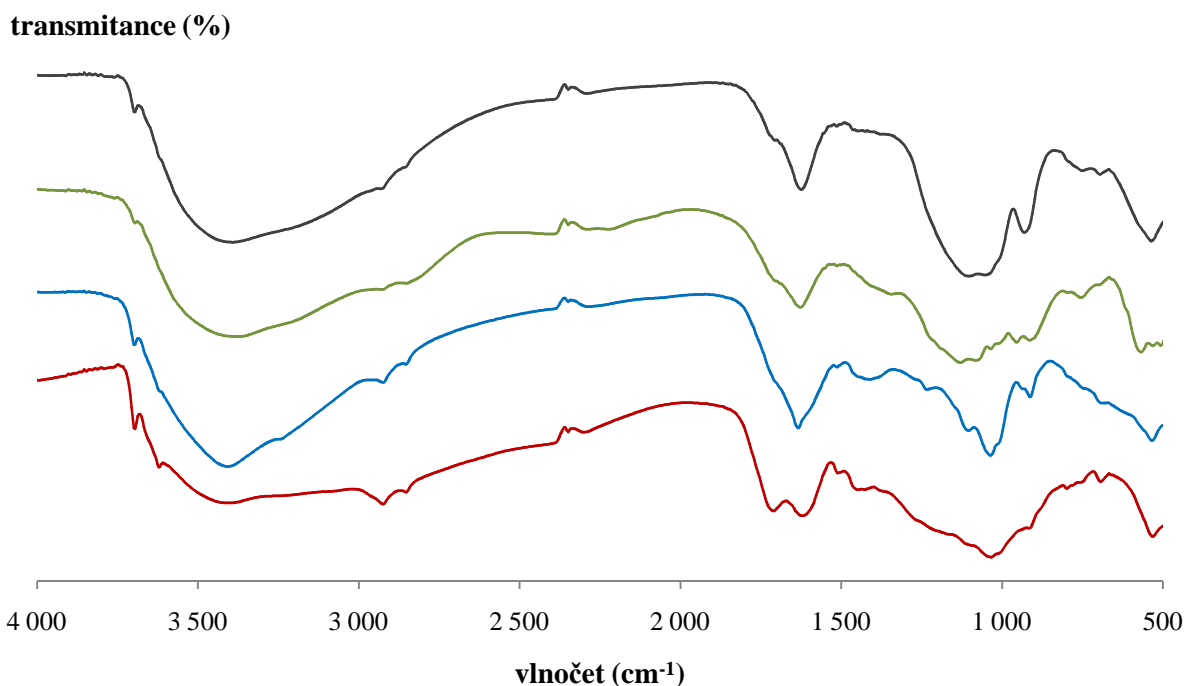
Následující graf obsahuje infračervená spektra gelů připravených rozpouštěním HK v NaOH.



Obr. 8: IČ spektrum gelu Z/K (červená), Z/Mg (modrá), Z/Ca (zelená) a Z/Fe (černá)

Gel z humátu síťovaný vápenatými kationy vykazoval výraznou absorpci s maximem v  $3630\text{ cm}^{-1}$  příslušející začlenění hydroxidu vápenatého do minerální složky. Jelikož se v gelu P/Ca tento absorpční pás nevyskytuje, může být příčinou takového chování vyšší pH gelu (pH 12,0 oproti 3,2). Podobný výrazný pás se vyskytuje ve spektru gelu Z/Mg. Pík v  $3690\text{ cm}^{-1}$  je charakteristický pro  $\text{MgOHCl}$ . V práci [98] a [99] je  $\text{MgOHCl}$  charakterizován absorpčním pásem  $3550\text{ cm}^{-1}$ . Změny ve stavbě krystalické struktury vlivem adsorpce vody mohou způsobit posun pásu z  $3550\text{ cm}^{-1}$  až na  $3720\text{ cm}^{-1}$ . Vzorek gelu Z/K jako jediný vykazoval pík v  $1710\text{ cm}^{-1}$  charakteristický pro vazbu  $\text{C=O}$  nedisociovaných karboxylů poutanou vodíkovými můstky. Tato absorpce u zbytku gelů z roztoku Z/Fe, Z/Ca a Z/Mg zcela chybí. Naopak v oblasti vlnočtů  $1625\text{ cm}^{-1}$  došlo u všech gelů k nárůstu absorpce, která odpovídá valenčním asymetrickým vibracím  $\text{COO}^-$ . Další absorpční pás značící přítomnost karboxylátu je pro symetrické vibrace v oblasti  $1420\text{ cm}^{-1}$ . Je nejvýraznější u gelů síťovaných hořečnatými a vápenatými kationty. Tyto dva gely měly také nejvyšší pH. Komplexaci kovových iontů pomocí karboxylových skupin je možné odvodit také z vymizení širokého absorpčního pásu v oblasti  $2550\text{ cm}^{-1}$ , který zastupuje vodíkově vázané  $-\text{OH}$  skupiny v  $-\text{COOH}$ . Menší pík v oblasti  $910\text{ cm}^{-1}$  je charakteristický pro karboxylové skupiny a také pro minerální  $-\text{OH}$  skupiny. Soudě dle zbytku spektra ukazující na disociaci karboxylů je pravděpodobnější příčinou vznik anorganických  $\text{Ca-OH}$ ,  $\text{Mg-OH}$  a podobných struktur. Gel Z/Ca vykazuje také menší pík v oblasti  $875\text{ cm}^{-1}$  pro ohyb vazby  $\text{C-O}$  mimo rovinu odhalující obsah nedisociovaných  $-\text{COOH}$  a  $-\text{OH}$  minerálních složek.

Spektra gelů připravených z roztoku trifosforečnanu pentasodného jsou velmi podobná výše diskutovaným spektrům. Vysoké absorpční pásy gelů síťovaných  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  se při rozpouštění HK v  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  ve spektru nenachází. Gel P/K je obdobně jako gel Z/K jediný ze skupiny gelů tvořených z roztoku  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  s absorpčním pásem nedisociovaných karboxylů v oblasti  $1710\text{ cm}^{-1}$ . V oblasti  $1625\text{ cm}^{-1}$  nedošlo změnou rozpouštědla HK ke změnám.



Obr. 9: IČ spektrum gelu P/K (červená), P/Mg (modrá), P/Ca (zelená) a P/Fe (černá)

Společným znakem gelů z roztoku tripolyfosfátu síťovaných kovy je zaznamenání značného úbytku absorpčního pásu v  $1420\text{ cm}^{-1}$  charakteristického pro přítomnost karboxylátu. U gelů z humátů sodného zcela chybí pás  $1200\text{ cm}^{-1}$  pro C–O vazbu fenolů. Oproti tomu gely P/Ca, P/K a P/Fe vykazují určitou absorpci. Intenzivní absorpční pás s maximem v  $1125\text{ cm}^{-1}$  odpovídá sekundárním alkoholům a u gelů P/Ca a P/Fe potvrzuje přítomnost karboxylátů.

Obecně je rozdíl v intenzitě absorpce disociovaných kyslíkatých skupin způsoben nejspíš rozdílem v povaze komplexů těchto skupin s kationty resp. v poměru charakteru interakce kovalentní-iontové. Nižší intenzita karboxylátových píků by mohla být známkou více kovalentního charakteru interakce.

### 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  $\text{Cu}^{2+}$ , kterou poskytují gelu. Metoda okamžitého zdroje je založena na jednorázovém pulzu dané koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$ . Dodané množství je tak velmi malé a koncentrace na rozhraní s časem klesá. Metoda konstantního zdroje naopak zaručuje stálý přísun  $\text{Cu}^{2+}$  iontů z nasyceného roztoku  $\text{CuCl}_2$ . Koncentrace je mnohem vyšší než u okamžitého zdroje a její hodnota na rozhraní mezi gelem a roztokem se v průběhu experimentu nemění.

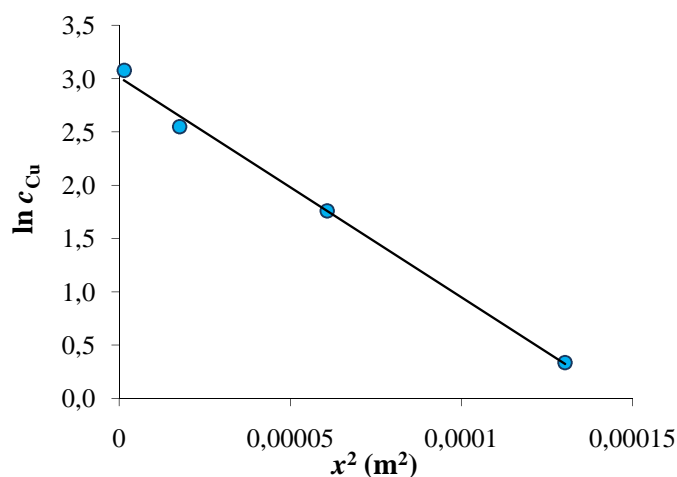
#### 4.3.1 Gely z roztoku huminových kyselin v hydroxidu sodném

##### *Okamžitý plošný zdroj*

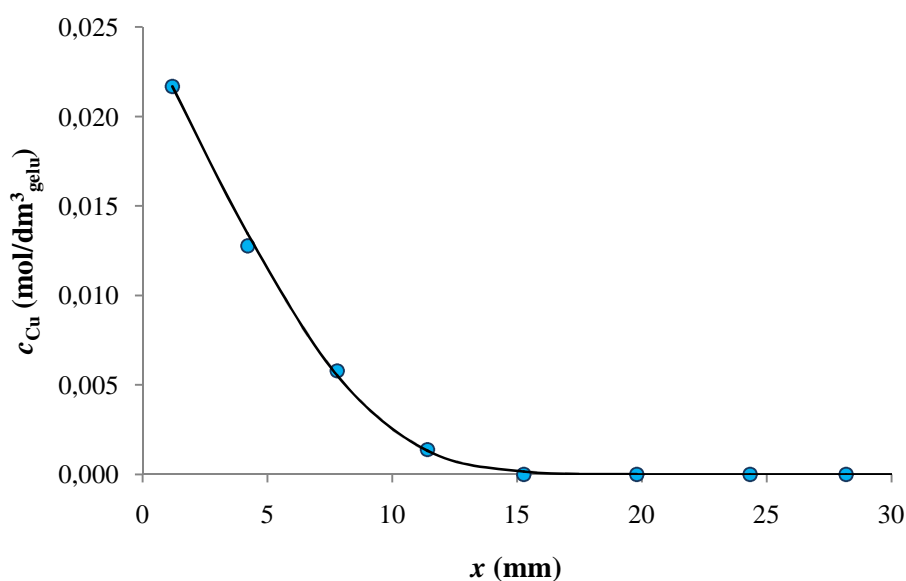
Experimentální metodou okamžitého plošného zdroje diskutovanou v kapitole 2.3.4 byly získány difúzní koeficienty  $\text{Cu}^{2+}$  v připravených gelech HK. Postup experimentu je uveden

v kapitole 3.6.1. Ze získaných koncentrací  $\text{Cu}^{2+}$  jednotlivých plátků každého hydrogelu huminových kyselin byly sestrojeny závislosti koncentrace mědi v gelu na vzdálenosti od zdroje. S rostoucí vzdáleností od rozhraní koncentrace nadifundovaných měďnatých iontů exponenciálně klesá. Koncentrační profily se s rostoucí dobou trvání difúze posouvají směrem k nižším hodnotám a měďnaté ionty difundují do větší vzdálenosti od zdroje.

Vyhodnocení bylo provedeno matematickým aparátem uvedeným v kapitole 2.3.4. Protože byla difúze jednosměrná, mohl být použit vzorec (27). Po zlogaritmování vztahu získáme lineární vyjádření (28). Pro uplatnění tohoto matematického řešení je však třeba nekonečného systému, tzn. že trubička gelu musí být dostatečně dlouhá. Nakonec byl vynesena  $\ln c_1$  v závislosti na  $x^2$ . Závislost byla proložena přímkou s určitou směrnici. Ze vztahu (28) a znalosti směrnice byly vypočítány difúzní koeficienty. Jejich výsledné hodnoty pro všechny časy byly zprůměrovány a pro jednotlivé připravené gely jsou uvedeny v *Tab. 6*. Tento postup byl aplikován i na ostatní měření v rámci metody okamžitého plošného zdroje. *Obr. 10* ukazuje příklad linearizace koncentračního profilu  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu Z/Mg a *Obr. 11* proložení koncentračního profilu teoretickou závislostí získanou z vypočítaného difúzního koeficientu.

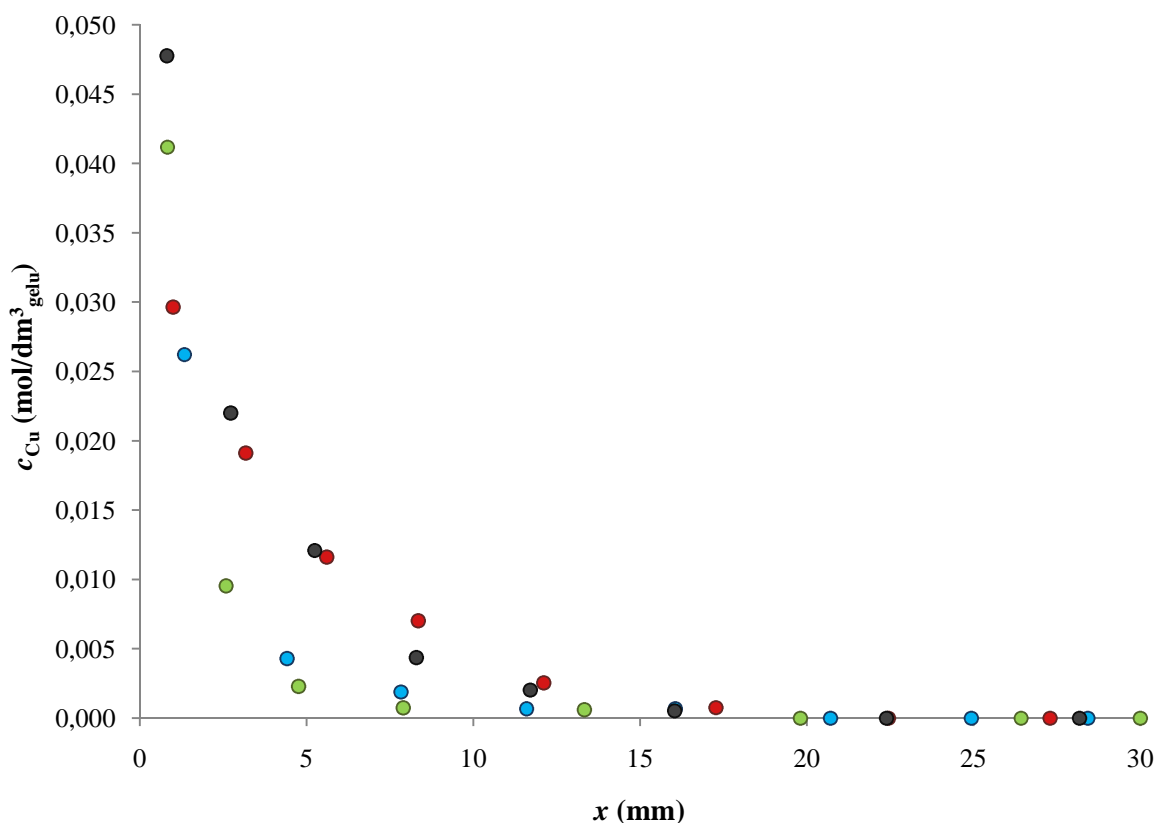


*Obr. 10: Linearizace koncentračního profilu pro Z/Mg v čase 72 hodin*



*Obr. 11: Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu Z/Mg v čase 72 hodin*

Následující graf souhrnně zobrazuje koncentrační profily měďnatých kationtů ve všech čtyřech gelech z humátu sodného po difúzi trvající 5 hodin.



Obr. 12: Koncentrační profily  $Cu^{2+}$  iontů v gelu Z/K (červeně), Z/Mg (modře), Z/Ca (zeleně) a Z/Fe (černě) v čase 5 hodin

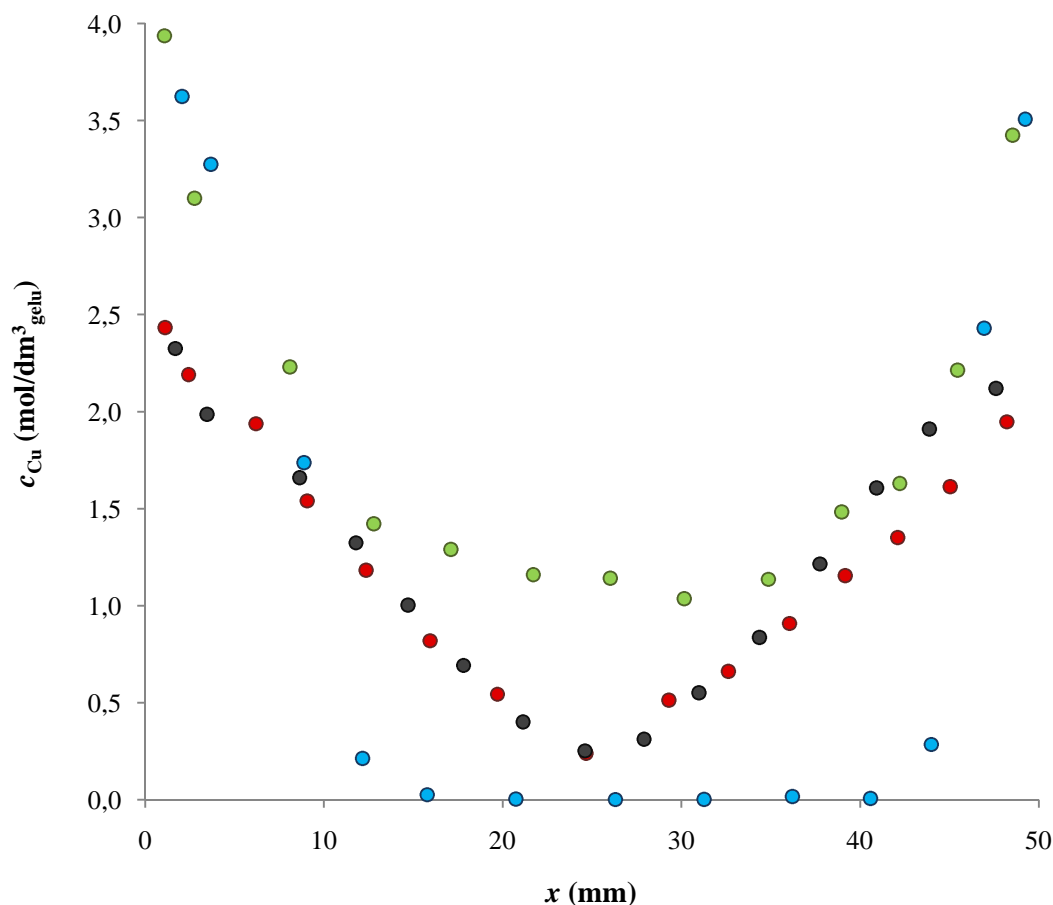
Z tvaru koncentračních profilů je patrná vyšší difuzivita měďnatých iontů v klasickém gelu Z/K a gelu síťovaného železitémi ionty. Oproti gelům Z/Mg a Z/Ca je koncentrace mědi u rozhraní nižší a postupuje do větší vzdálenosti. Oba tyto gely mají také ze skupiny gelů z humátu sodného nejnižší pH. Příčinou vyšší difúzní aktivity gelů Z/K a Z/Fe v závislosti na nižším vnitřním pH gelu je nižší obsah disociovaných karboxylových skupin. Tento fakt je patrný z IČ spekter (Obr. 8). Rychlejší distribuce měďnatých iontů v gelu je způsobena jejich interakcí s karboxylovými a hydroxylovými skupinami, což usnadňuje a urychluje difúzi. Měďnaté ionty se při difuzi imobilizují do struktury gelu, a proto už nejsou započítávány do koncentračního gradientu. Tím dochází ke zvětšení difúzního toku  $Cu^{2+}$  do gelu a rovněž i k navýšení koncentračního gradientu. Hydrogely síťované hořečnatými a vápenatými ionty se navzájem chovají velmi podobně a také jejich difúzní koeficienty se příliš neliší. Po komplexaci mědi dojde v jejich IČ spektrech k mírnému úbytku vodíkových můstků hydroxylových skupin. S tím je spojena větší míra komplexace a tím i nižší difuzivita.

Všechny gely síťované chemicky měly tedy nakonec nižší difúzní koeficienty než gel síťovaný fyzikálně, který se od zdrojových HK liší jen minimálně. Zatímco gely síťované fyzikálně nemají nijak zvlášť pozmeněnou strukturu (kapitola 4.2), gely síťované chemicky přidavkem  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  a  $FeCl_3$  mají kovovými kationty obsazeny  $-COOH$  skupiny. Pravděpodobnost takto modifikovaného gelu HK, že bude interagovat s měďnatými kationty, je nižší.



### Konstantní zdroj

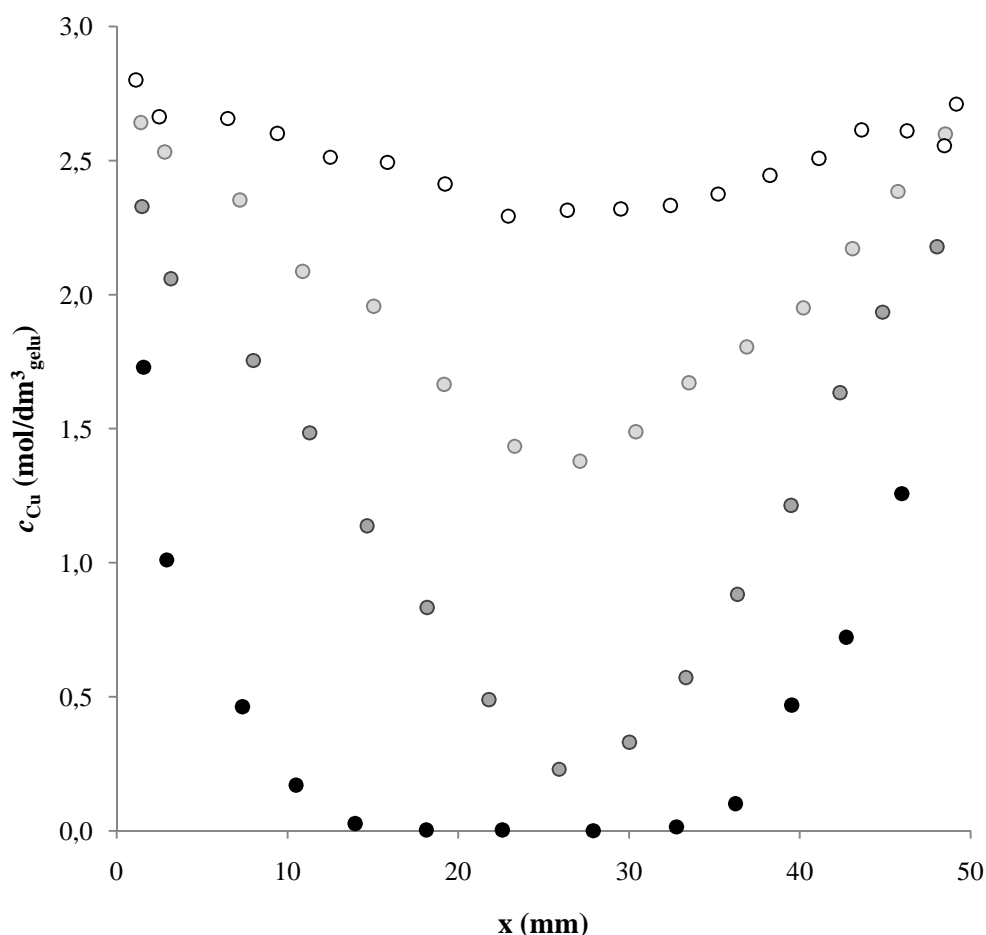
Postup experimentálního stanovení difúzního koeficientu metodou konstantního zdroje je uveden v kapitole 3.6.2. Gel byl po uplynutí stanovené doby difúzních experimentů naplátkován a plátky byly proměřeny pro zjištění koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$ . Získané hodnoty byly v závislosti na vzdálenosti od zdroje vyneseny do grafů. Na počátku experimentu je koncentrace difundujících iontů v gelu nulová a na rozhraní roztoku a gelu není závislá na čase. S delším trváním difúze se střed koncentračního profilu posouvá k vyšším hodnotám a dochází k vyrovnávání celého profilu. Difúzní koeficient byl stanovován matematickým aparátem přibližným v kapitole 2.3.4. Z upraveného vztahu pro druhý Fickův zákon (24) lze definovat procházející látkové množství (25). Vynesením závislosti celkového difúzního toku na odmocnině času a její lineární regresí lze dle vztahu (25) vypočítat výsledný difúzní koeficient. Tento matematický postup předpokládá nekonečně dlouhé médium. V případě prováděného experimentu by tedy difundující složka neměla po dobu difúze proniknout až do středu média. Z následujícího *Obr. 13* je ale patrné, že ne vždy bylo splněno kritérium nulové koncentrace uvnitř gelu. Nicméně při zanedbání předpokladu nekonečného média u delších difúzních experimentů je výše popsané řešení stále použitelné. 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. 13:* Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu Z/K (červeně), Z/Mg (modře), Z/Ca (zeleně) a Z/Fe (černě) v čase 24 hodin

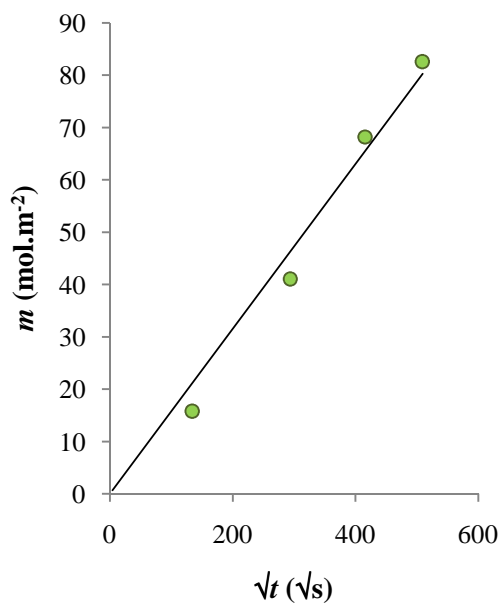
Stejně jako u okamžitého plošného zdroje, se při metodě konstantního zdroje projevila vyšší difuzivita gelů Z/K a Z/Fe. Důvodem je vysoký obsah nedisociovaných karboxylových skupin, s kterými mohou interagovat měďnaté kationty. Koncentrační profil gelu Z/Ca byl ze všech gelů nejvyšší, přestože v předchozí experimentální metodě byl jedním z gelů s nejnižším difúzním koeficientem. Příčinou takové změny může být nekonzistentní povaha gelu a jeho pozvolné rozpouštění v koncentrovaném roztoku chloridu měďnatého. Gel v trubičce neměl tak rigidní strukturu jako ostatní gely a tak mohly měďnaté ionty putovat médiem snáze a rychleji.

Názornou ukázkou vývoje koncentračního profilu  $\text{Cu}^{2+}$  v jednom gelu pro čtyři různé časy difúze je *Obr. 14*. Hydrogel připravený rozpuštěním HK v NaOH a následným síťováním  $\text{FeCl}_3$  vykazoval patrný posun koncentračního profilu směrem k vyšším hodnotám koncentrací v závislosti na čase. V čase 5 hodin se uprostřed gelu stále nachází nulová koncentrace měďnatých kationtů. Již za 24 hodin difúze se minimum ostrého profilu pohybuje těsně nad nulovou koncentrací a při delším čase difúze se koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu vyrovnává. Tomu se již blíží 72 hodinová difúze. Po 72 hodinách difúze byly téměř u všech gelů koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  vyrovnané. Takové výsledky nebyly zahrnuty do konečného výpočtu difúzních koeficientů.



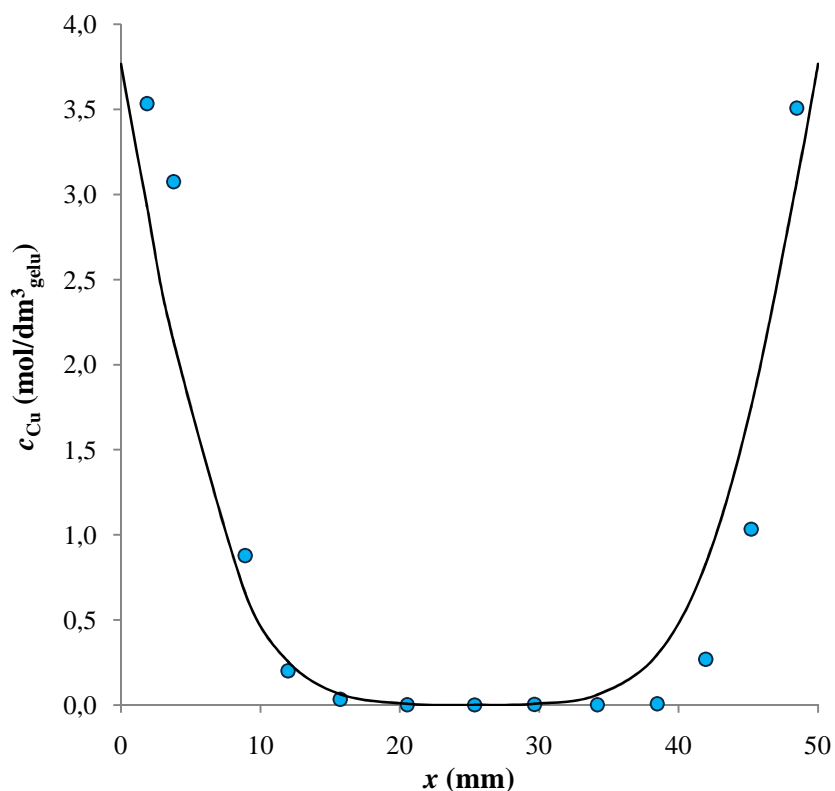
*Obr. 14: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu K/Fe v čase 5 hodin (černá), 24 hodin (tmavě šedá), 48 hodin (světle šedá) a 72 hodin (bílá)*

Příklad závislosti celkového difúzního toku na odmocnině času je znázorněn na Obr. 15.



Obr. 15: Závislost difúzního toku na odmocnině času pro gel Z/Ca

Následné proložení koncentračního profilu teoretickou závislostí, která byla vyvozena z vypočítaného difúzního koeficientu ukazuje Obr. 16.



Obr. 16: Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu Z/Mg

Menší rozdíly mezi teoretickou a naměřenou závislostí jsou způsobeny rozlišnými podstatami obou závislostí. Zatímco teoretická závislost je vypočítána pouze pro mobilní ionty  $\text{Cu}^{2+}$ , experimentálně získaná koncentrace, dosažena extrakcí kyselinou

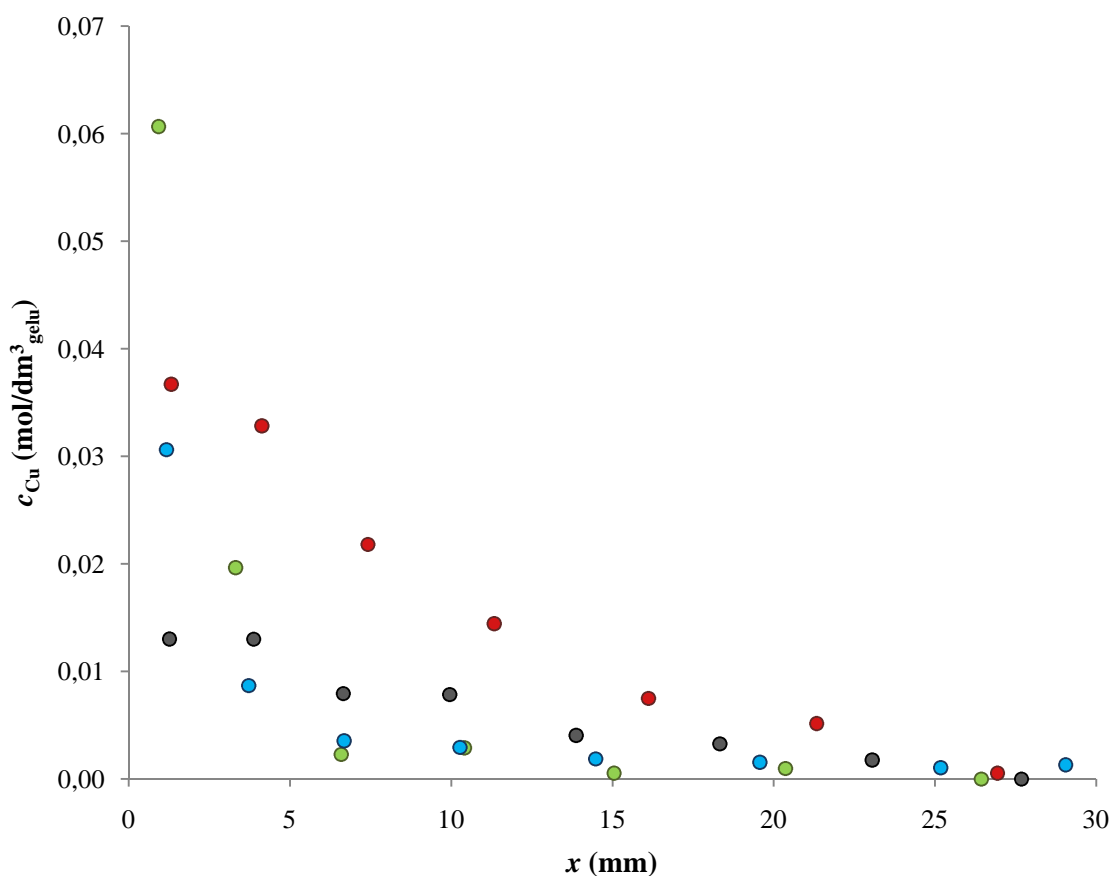
chlorovodíkovou, v sobě obsahuje také určité množství měďnatých iontů navázaných ve struktuře HK, které se sice na difúzi nepodílejí, ale jsou extrahovány kyselinou chlorovodíkovou spolu s ostatními měďnatými ionty.

Metoda konstantního zdroje vykazovala vyšší získané difúzní koeficienty  $\text{Cu}^{2+}$  v gelech. Jejich hodnoty pro gely Z/K a Z/Fe byly až trojnásobné oproti jejich difúzním koeficientům při metodě okamžitého zdroje. Největší rozdíl nastal u gelů Z/Ca a Z/Mg. V případě prvního jmenovaného je na vině především struktura gelu. Druhý Z/Mg měl tentokrát poloviční hodnotu difúzního koeficientu oproti klasickému gelu Z/K. Při metodě okamžitého plošného zdroje byla jeho hodnota oproti gelu Z/K pouze šestinová. Příčinou vyšších difúzních koeficientů  $\text{Cu}^{2+}$  při použití metody konstantního zdroje je vyšší koncentrace zdrojového roztoku, čímž dojde k vysycení a odstínění zbylých karboxylových skupin. V důsledku toho pak mohou měďnaté kationty putovat médiem bez reakcí s funkčními skupinami, které by je zpomalovaly.

#### 4.3.2 Gely z roztoku huminových kyselin v trifosforečnanu pentasodném

Hydrogely označené jako P/K, P/Mg, P/Ca a P/Fe byly stejně jako gely v předchozí kapitole podrobeny totožným difúzním experimentům se stejným postupem a matematickým aparátem pro vyhodnocení difúzních koeficientů.

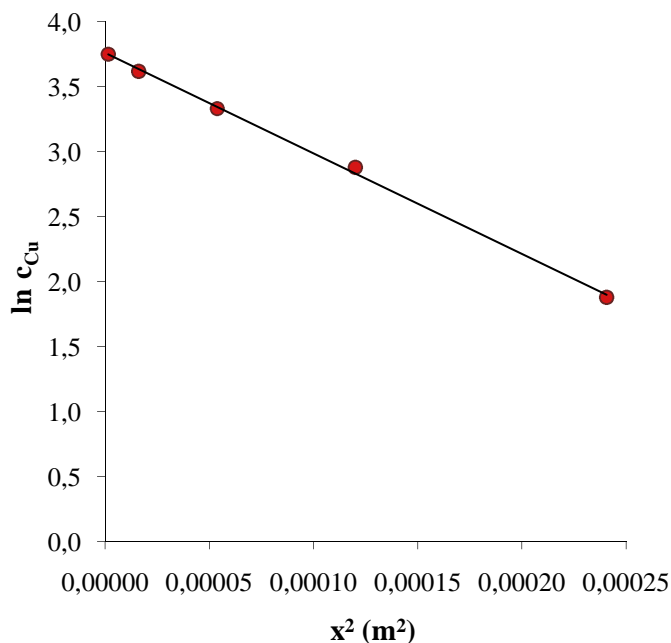
##### Okamžitý plošný zdroj



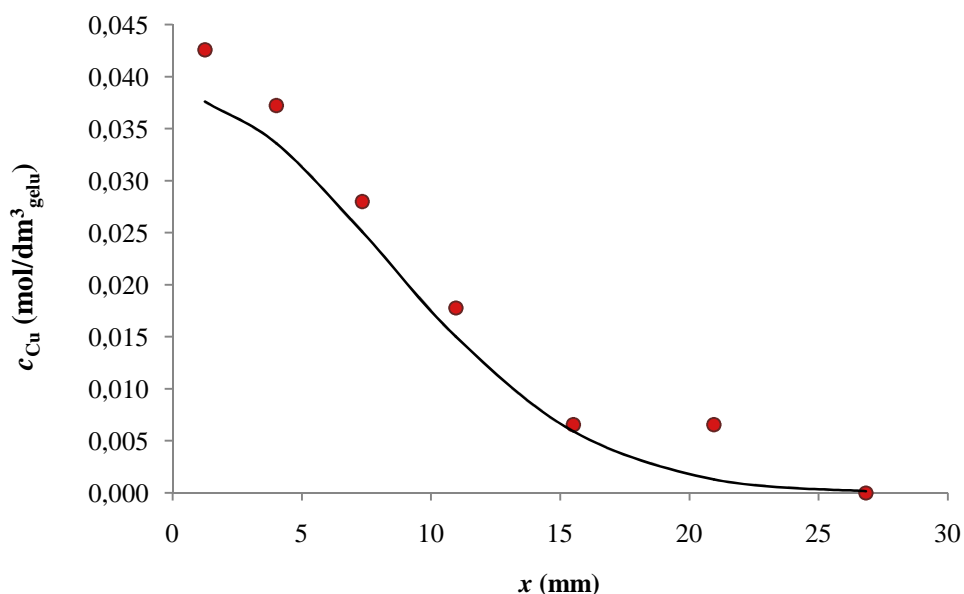
Obr. 17: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu Z/K (červeně), Z/Mg (modře), Z/Ca (zeleně) a Z/Fe (černě) v čase 48 hodin

Z grafu je zřejmé, že největší postup koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  trubičkou gelu byl zaznamenán pro vzorky P/K a P/Fe. Je tomu stejně jako v případě hydroxidu sodného coby rozpouštědla. I v tomto případě mají gely síťované hořčíkem a vápníkem vyšší pH. Tvar koncentračních profilů gelů P/Mg a P/Ca se příliš neliší, což je očekávatelné z podobných hodnot difúzních koeficientů.

Obr. 18 a Obr. 19 ilustrují vytvoření teoretické závislosti koncentrace mědi na vzdálenosti od rozhraní gelu P/K. Nejdříve byla proložena závislost  $\ln c_{\text{Cu}}$  na  $x^2$  přímkou. Z její směrnice byl vypočten difúzní koeficient a pomocí něj sestrojena teoretická křivka.



Obr. 18: Linearizace koncentračního profilu pro P/K v čase 24 hodin

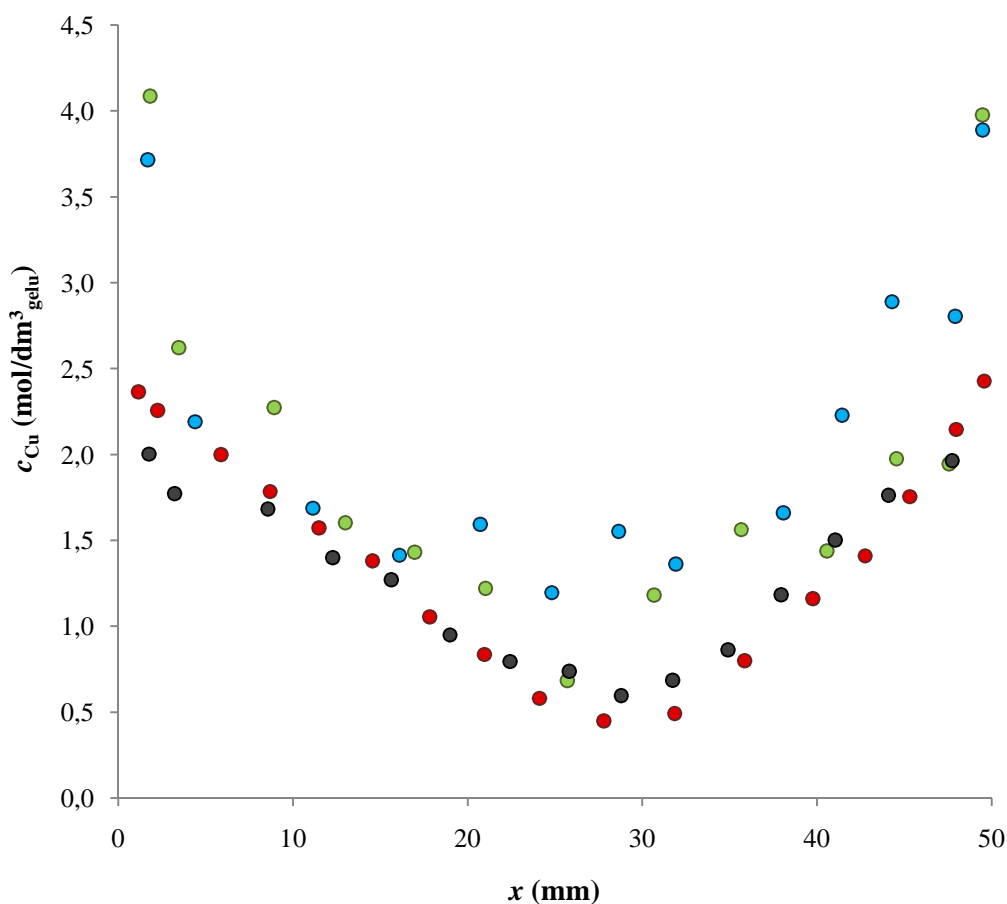


Obr. 19: Koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu P/K v čase 24 hodin

Teoretická závislost koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  na vzdálenosti přesně nekopíruje experimentální data. Je to opět způsobeno rozdílem v koncentraci volných iontů a celkové koncentraci zahrnující také vázané ionty. Stanovené hodnoty difúzních koeficientů pro všechny typy gelů, které byly diskutovány v této kapitole jsou uvedeny v *Tab 6*.

### **Konstantní zdroj**

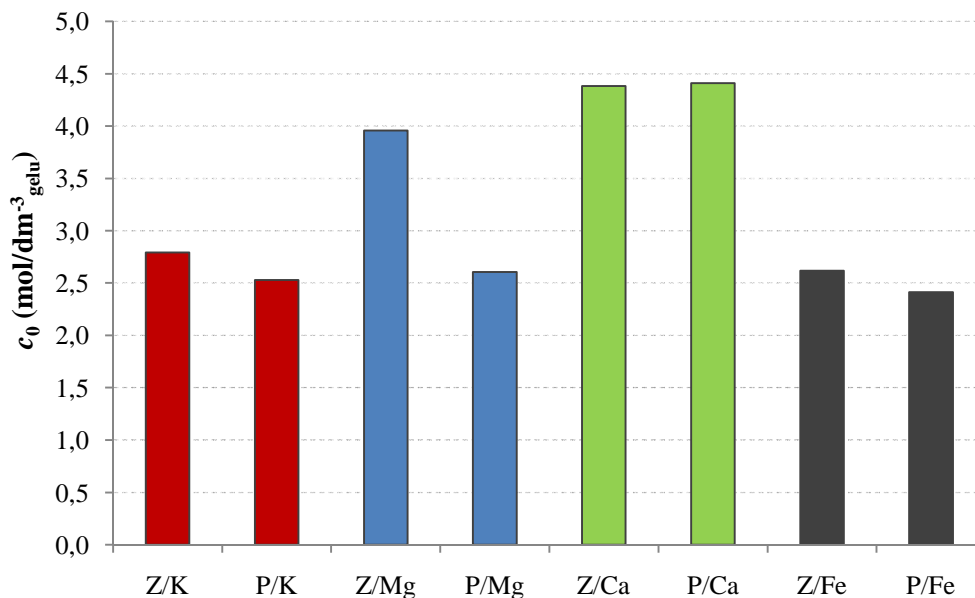
V této části práce byly čtyři gely P/K, P/Mg, P/Ca a P/Fe podrobeny difúzi dle metodiky konstantního zdroje popsaném v kapitole 4.3.1. Příklad získaných koncentračních profilů měďnatých iontů v gelech P/K, P/Mg, P/Ca a P/Fe je znázorněn pro 24 hodinovou difúzi v *Obr. 20*.



*Obr. 20: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu P/K (červeně), P/Mg (modře), P/Ca (zeleně) a P/Fe (černě) v čase 24 hodin*

Také u gelů z  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  bylo dosaženo vyšších difúzních koeficientů metodou konstantního zdroje než metodou okamžitého zdroje. Důvodem mnohem vyšší difuzivity  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu síťovaném  $\text{CaCl}_2$  byla nestálost gelu. Metodou konstantního zdroje byl ale získaný difúzní koeficient ještě vyšší. Struktura gelu P/Ca byla totiž mnohem více nestálá a docházelo k poměrně významnému rozpouštění vzorku gelu v roztoku  $\text{CuCl}_2$ , což patrně souvisí s vyšší hodnotou vnitřního pH tohoto gelu.

Zajímavým faktorem je také počáteční koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  na rozhraní gel/roztok  $c_0$ . Jejich srovnání nabízí *Obr. 21*. Hodnoty koncentrací  $\text{Cu}^{2+}$  na rozhraní gelu a koncentrovaného roztoku souvisí s hodnotami difúzních koeficientů tak, že čím vyšší je difúzní koeficient, tím nižší je koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  na počátku gelu. Při vysoké difuzivitě totiž putují  $\text{Cu}^{2+}$  ionty gelem rychleji a nehromadí se na rozhraní jako je tomu u gelů s nižšími difúzními koeficienty.



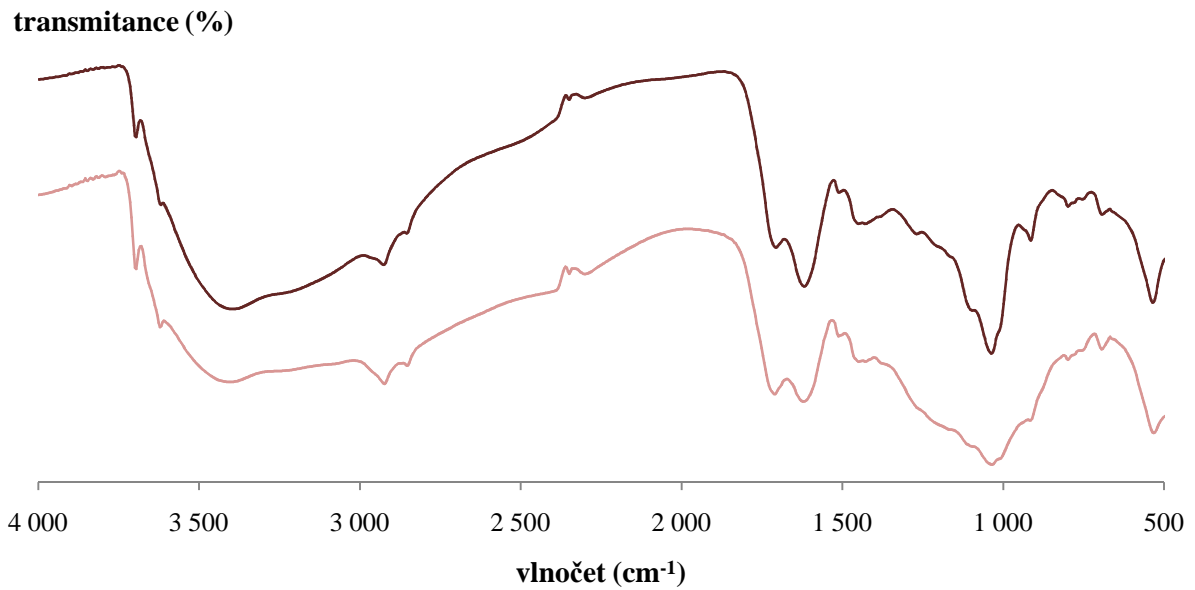
*Obr. 21: Koncentrace  $c_0$  v trubičkách naplněných huminovými gely*

Nejvyšší koncentrace měďnatých kationtů na obou koncích gelu lze najít v gelech síťovaných  $\text{Ca}^{2+}$  a také v gelu Z/Mg. Za vysokou propustností roztoku do gelů Z/Ca a P/Ca stojí také již zmiňovaná specifická struktura. Gel se na krajích rozpouštěl, což umožňovalo nebráněný postup roztoku na kraji trubičky. Většinou se počáteční koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu pohybovala kolem hodnoty koncentrace 2,5 M. Pro gely Z/Ca, P/Ca a Z/Mg byla tato koncentrace na úrovni vnějšího koncentrovaného roztoku  $\text{CuCl}_2$ .

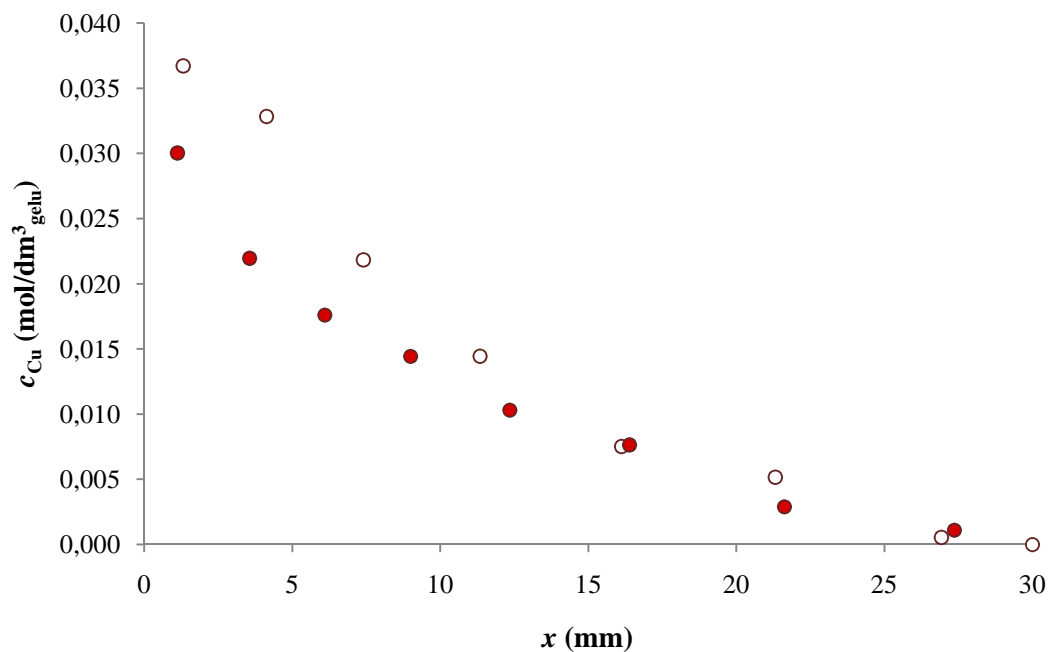
### 4.3.3 Porovnání gelů podle rozpouštědla HK

Difuzivita byla v této práci zkoumána u gelů připravených rozpouštěním zdrojové HK jednak v hydroxidu sodném a rovněž v trifosforečnanu pentasodném. Druhé jmenované rozpouštědlo je testováno jako méně agresivní postup rozpouštění HK při nižším pH roztoku a bez alkalické hydrolyzy funkčních skupin.

Základní hydrogely srážené kyselinou chlorovodíkovou nemají v IČ spektrech patrnější odlišnosti. Jejich difúzní koeficienty jsou si velmi podobné. Mírně vyšší je hodnota difúzního koeficientu v případě gelu P/K. Je to patrné i z *Obr.23* znázorňujícího koncentrační profily obou těchto gelů při metodě okamžitého zdroje za čas 24 hodin.



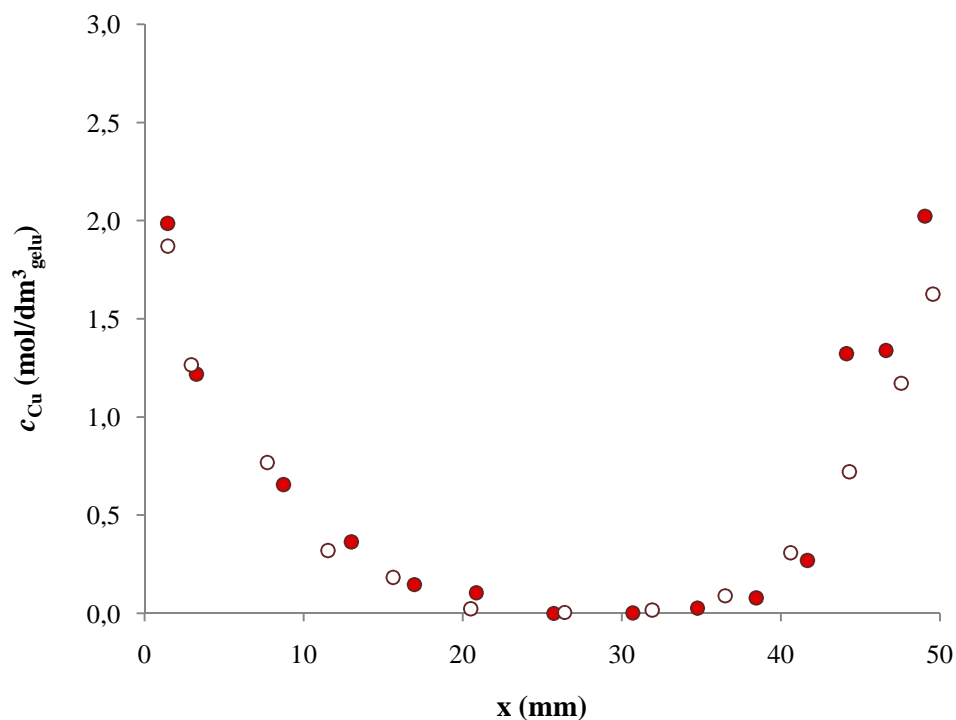
Obr. 22: IČ spektrum gelu Z/K (tmavě červená) a P/K (světle červená)



Obr. 23: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu Z/K (červená) a P/K (bílá) v čase 24 hodin

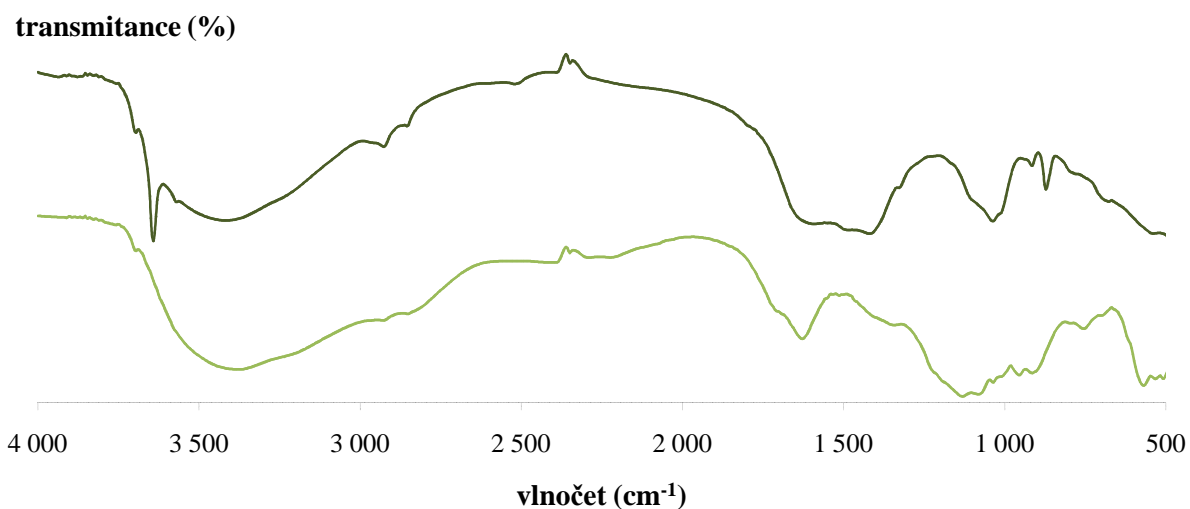
Následující Obr. 24 ukazuje koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  získané metodou konstantního zdroje. Vyšší difúzní koeficient je na straně gelu P/K. Tento jednotkový rozdíl se však v porovnání koncentračních profilů výrazně neprojeví. Také v delších časech difúze měly oba gely podobný průběh.





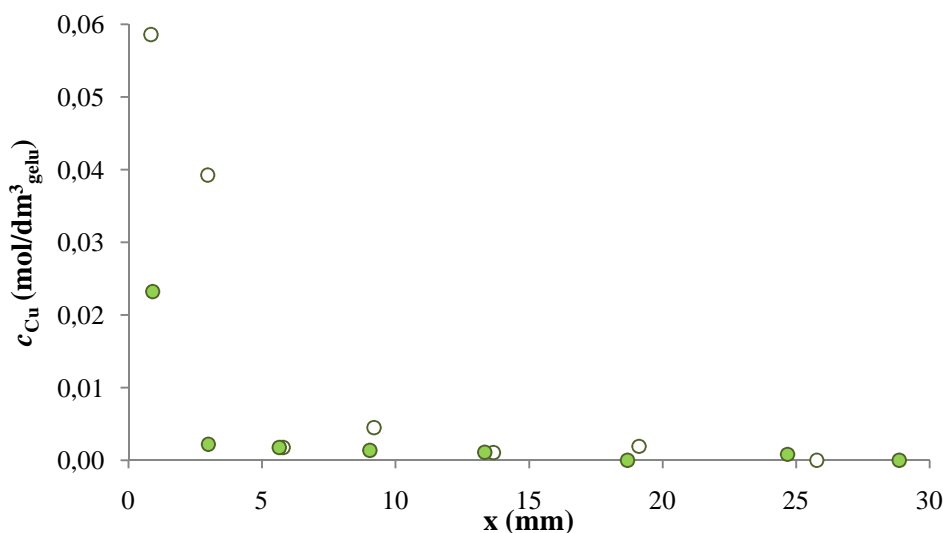
Obr. 24: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu Z/K (červená) a P/K (bílá) v čase 5 hodin

Gely s označením Z/Ca a P/Ca se od sebe liší již více. Vnitřní pH gelu Z/Ca je 12 a gelu P/Ca 3,2. Jak je patrné z následujících IČ spekter (Obr. 25), ostrý absorpční pás v oblasti  $3630\text{ cm}^{-1}$  se vyskytuje pouze u gelu Z/Ca z humátu sodného. Při rozpouštění v  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  se tato absorpce neprojevuje. Ze spekter lze vyčíst úbytek disociovaných karboxylů v gelu P/Ca. Tyto  $\text{COO}^-$  skupiny se projevují vibracemi v oblasti  $1420\text{ cm}^{-1}$ . Absorpční pás ligninových esterů a etherů s maximem v  $1040\text{ cm}^{-1}$  se u vzorku P/Ca posunul až na hodnotu  $1120\text{ cm}^{-1}$  a u gelu Z/Ca došlo ke snížení jeho intenzity. Možnou příčinou je destrukce těchto skupin alkalickou hydrolyzou při rozpouštění HK v NaOH.



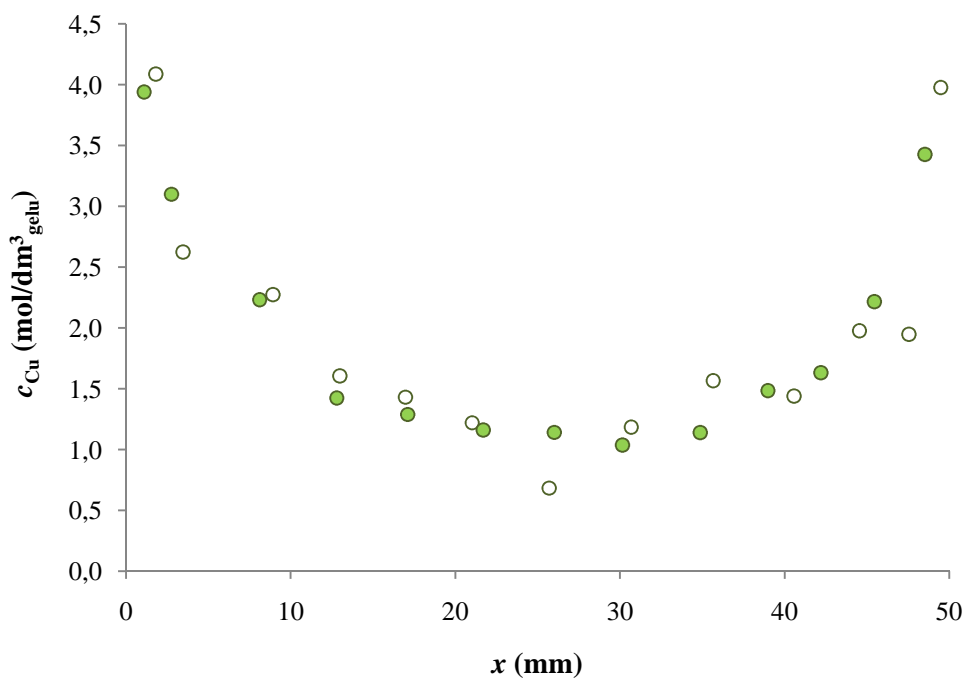
Obr. 25: IČ spektrum gelu Z/Ca (tmavě zelená) a P/Ca (světle zelená)

Distribuce  $\text{Cu}^{2+}$  gelem P/Ca je rychlejší. Z koncentračních profilů (Obr. 26 a 27) je patrná vyšší rychlost difúze  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu P/Ca, což značí jeho vyšší koncentrační gradient. Tyto profily se však liší jinak, než by se dalo očekávat z hodnot efektivních difúzních koeficientů (Tab. 6). Zobrazené koncentrační profily jsou totiž stanoveny po extrakci měďnatých iontů kyselinou chlorovodíkovou. Tímto postupem získáme koncentraci všech  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu, včetně těch imobilizovaných nezapojujících se do difúze. Gely Z/Ca a P/Ca se velmi liší právě v hodnotě vnitřního pH (viz Tab. 5), která je zásadní pro rovnováhu mezi volnými a vázanými ionty v gelech, jelikož souvisí s mírou disociace funkčních skupin HK.



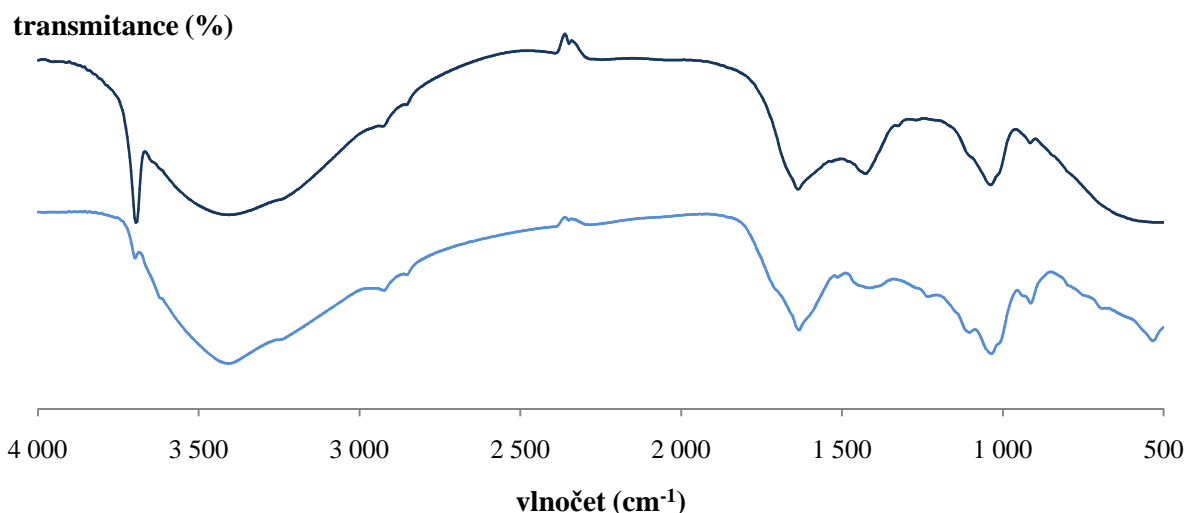
Obr. 26: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu K/Ca (zelená) a P/Ca (bílá) v čase 24hodin

Oba gely zaznamenaly metodou konstantního zdroje významný vzrůst difuzivity. V čase 24 hodin se gely s ohledem na transportu  $\text{Cu}^{2+}$  chovaly velice podobně. Ve vyšších časech již ale u gelu P/Ca došlo k vyrovnání koncentrace mědi napříč gelem.



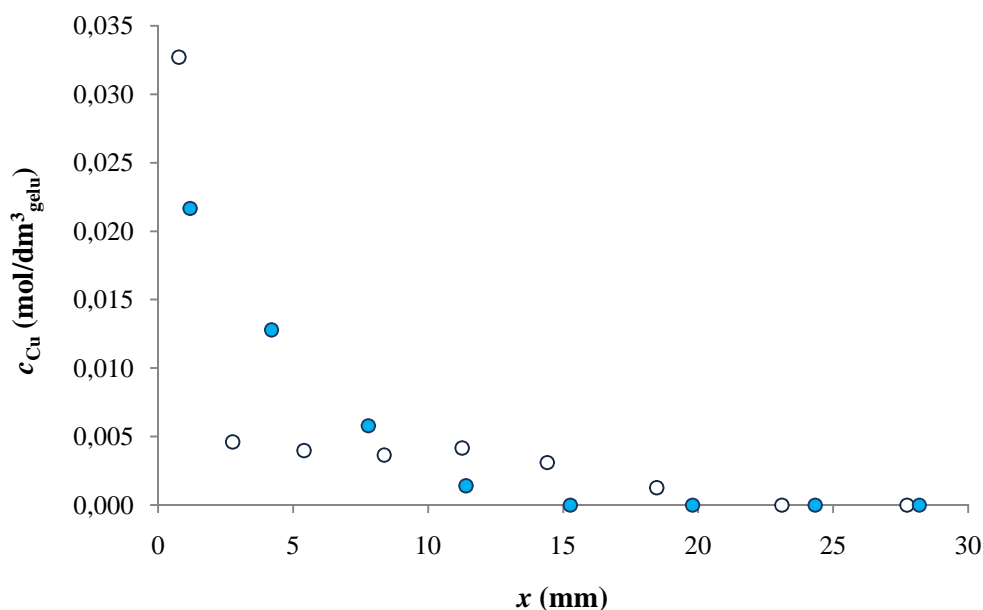
Obr. 27: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu K/Ca (zelená), P/Ca (bílá), v čase 24 hodin

Podobně jako u gelů srážených vápníkem mají i ty srážené hořčíkem obdobné difúzní vlastnosti. Vyšší vnitřní pH je opět na straně gelu z humátu sodného. Vysoký pík v  $3690\text{ cm}^{-1}$ , který byl popisován v kapitole 4.2, se projevil pouze u gelu připraveného rozpuštěním HK v NaOH a sráženém chloridem hořečnatým. Rozpuštěním v  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  tato absorpce nevznikla. Značný rozdíl je také v absorpci v oblasti  $1420\text{ cm}^{-1}$ . Pro gel Z/Mg výrazný absorpční pás v  $1420\text{ cm}^{-1}$  charakterizující disociované  $-\text{COOH}$  se v případě gelu P/Mg téměř vytratil.



Obr. 28: IČ spektrum gelu Z/Mg (tmavě modrá) a P/Mg (světle modrá)

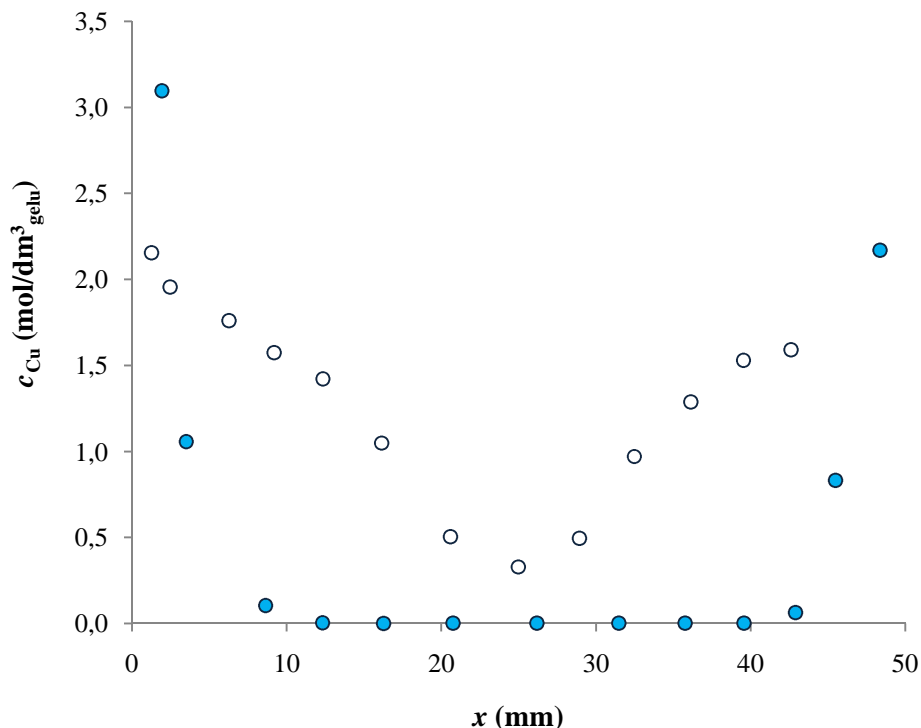
Mírně vyšší difúzní koeficient měďnatých kationtů má gel P/Mg (viz Tab. 6). Rozdíl se nejlépe projevil až po 72 hodinové difúzi viz Obr. 29. V grafu lze pozorovat prostup  $\text{Cu}^{2+}$  do větší vzdálenosti v případě gelu P/Mg.



Obr. 29: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu Z/Mg (modrá) a P/Mg (bílá) v čase 72 hodin

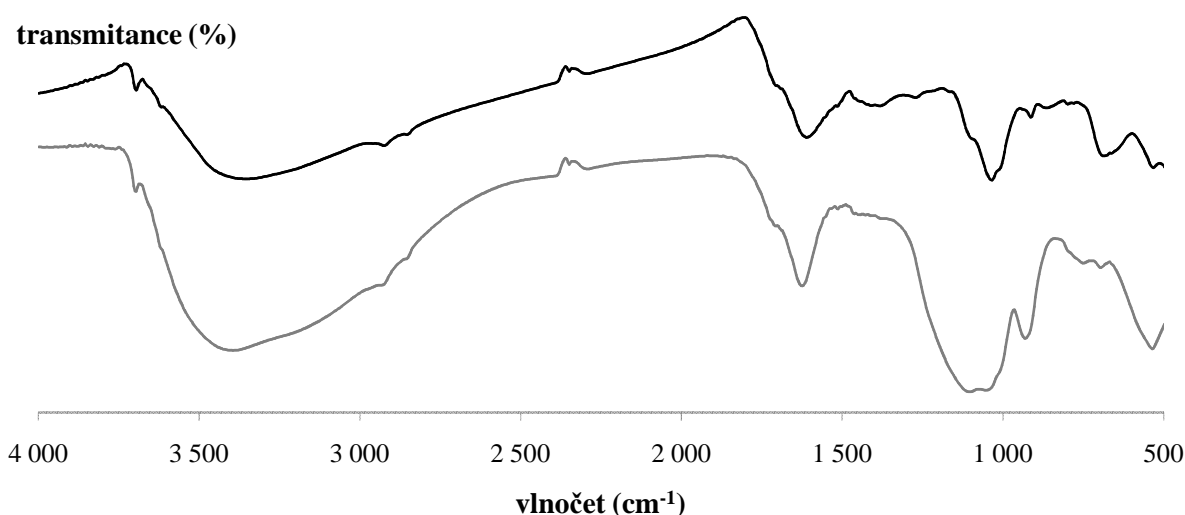
Značný rozdíl v difuzivitě měďnatých kationtů v gelech síťovaných chloridem hořečnatým je patrný z experimentálních měření v konstantním zdroji. Přestože mají gely Z/Mg a P/Mg

velmi podobné hodnoty efektivních difúzních koeficientů (*Tab. 6*), v *Obr. 30* je zřejmé ostré minimum koncentračního profilu  $\text{Cu}^{2+}$  pouze v případě gelu P/Mg. Naopak u gelu Z/Mg došlo k difúzi  $\text{Cu}^{2+}$  iontů do kratší vzdálenosti od obou rozhraní. Příčinou rozdílného chování obou gelů je různá struktura a pH gelu. S tím je spojená odlišná reaktivita a míra vázaných  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu. To má za následek také různý gradient koncentrace a tím i jinou rychlost difúze.



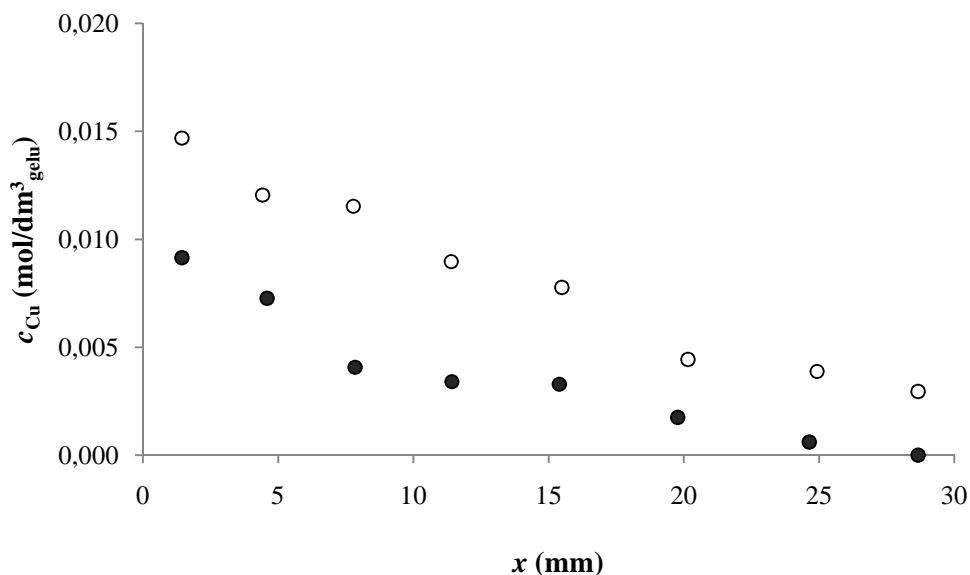
*Obr. 30: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu Z/Mg (modrá) a P/Mg (bílá) v čase 5 hodin*

Posledním síťovací činidlem studovaným v této práci byl chlorid železitý. Gely Z/Fe a P/Fe jsou charakteristické svým velmi nízkým pH. V IČ spektrech gelů srážených železitými ionty je patrný rozdíl v oblasti  $1100\text{ cm}^{-1}$  pro ligninové estery a ethery, a také v oblasti  $920\text{ cm}^{-1}$  charakteristické pro O–H vazbu karboxylových skupin.



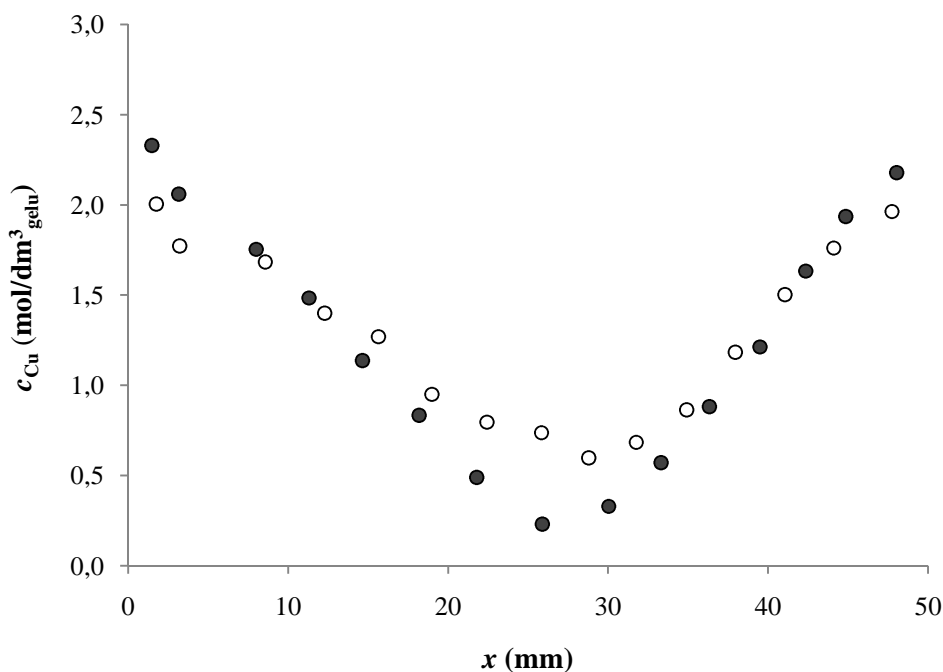
*Obr. 31: IČ spektrum gelu Z/Fe (černá) a P/Fe (šedá)*

Gel připravený rozpuštěním HK v  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  projevilo vůbec nejnižší pH ze všech připravených gelů a zároveň nejvyšší difúzní koeficient  $\text{Cu}^{2+}$  iontů. Vysokou difuzivitu dokládá také koncentrační profil na Obr. 32, kde je již po 48 hodinách patrné kompletní prostoupení měďnatých kationtů gelem pro P/Fe.



Obr. 32: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu Z/Fe (černá) a P/Fe (bílá) v čase 24 hodin

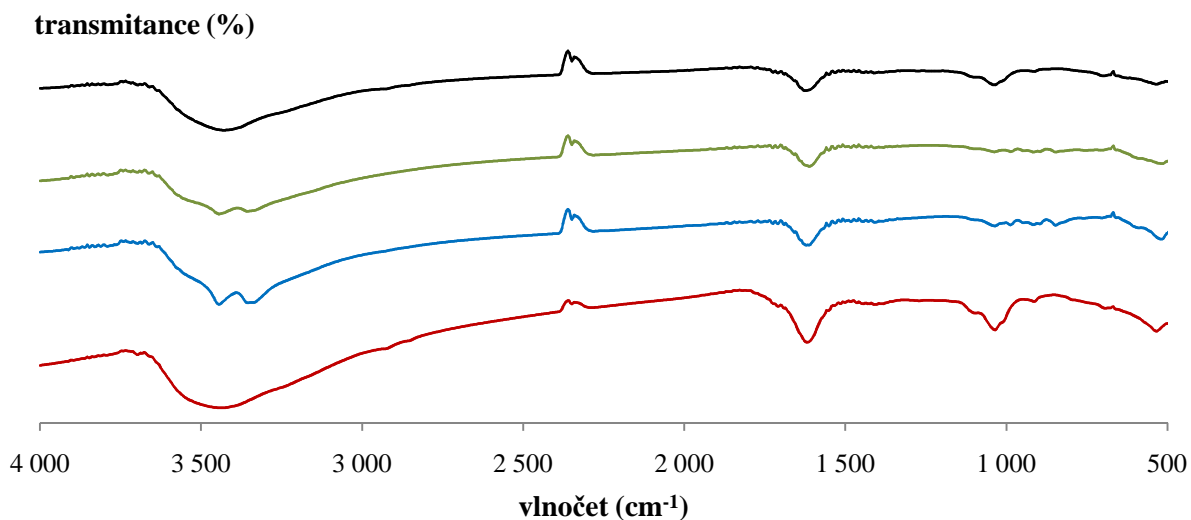
Mírně vyšší difuzivita gelu P/Fe je patrná také u metody konstantního zdroje. Zde se minimum koncentračního profilu  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu P/Fe pohybuje v mírně vyšších koncentracích, což koresponduje s hodnotami difúzních koeficientů.



Obr. 33: Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu Z/Fe (černá) a P/Fe (bílá) v čase 24 hodin

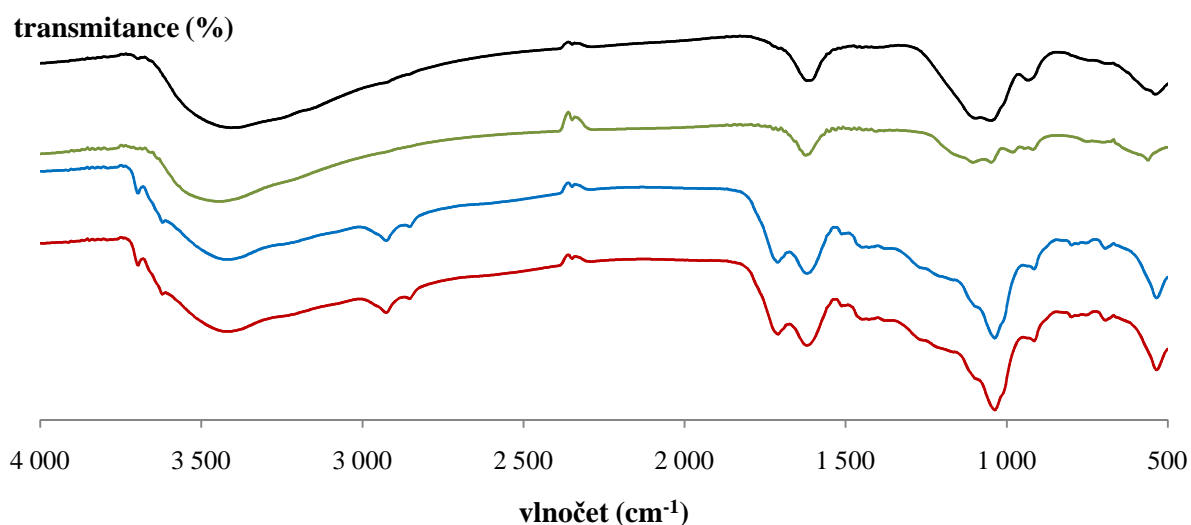
#### 4.3.4 Charakterizace komplexů huminových hydrogelů s $\text{Cu}^{2+}$

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



Obr. 34: IČ spektra po navázání  $\text{Cu}^{2+}$  na gel Z/K (červená), Z/Mg (modrá), Z/Ca (zelená) a Z/Fe (černá)

V případě gelu Z/Ca s navázanými měďnatými kationty došlo ke ztrátě výrazného absorpčního pásu  $3630\text{ cm}^{-1}$ . Podobně i ve spektru gelu Z/Mg zmizel pík  $3690\text{ cm}^{-1}$ . Typický široký pás  $\text{OH}$  skupin má po difúzi  $\text{Ca}^{2+}$  zcela jiný tvar. Štěpení je způsobeno narušením vodíkových vazeb těchto skupin v důsledku komplexace  $\text{Cu}^{2+}$  iontů. Další příčinou může být také přítomnost silně hydratovaných volných iontů. Navázáním mědi se v gelech Z/Ca a Z/Mg projevilo ztrátou absorpčního pásu v oblasti  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Zde se vyskytují vibrace vazby  $\text{C-O}$  primárních alkoholů a je charakteristický také pro vazbu  $\text{C-O-C}$  esterů a etherů. Tyto dva vzorky prokázaly v experimentech okamžitého plošného zdroje nejnižší difuzivitu.



Obr. 35: IČ spektra po navázání  $\text{Cu}^{2+}$  na gel P/K (červená), P/Mg (modrá), P/Ca (zelená) a P/Fe (černá)

Na rozdíl od gelů z humátu sodného se struktura gelů z roztoku trifosforečnanu pentasodného po komplexaci mědi výrazně nemění. Komplexace  $\text{Cu}^{2+}$  se projevila pouze na spektru gelu P/Mg (viz Obr. 35) a sice novým píkem v oblasti  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Tento pík zastupuje vazbu C=O nedisociovaných karboxylů.

#### 4.3.5 Shrnutí difúzních koeficientů

Všechny gely připravené rozpuštěním HK v trifosforečnanu sodném se v důsledku nižšího pH projevily vyššími hodnotami difúzních koeficientů. Příčinou pomalejší difúze v gelech z humátu sodného je alkalická hydrolyza kyslíkatých funkčních skupin. Nejvyšších difúzních koeficientů bylo dosaženo u gelů srážených okyselením HCl a gelů síťovaných  $\text{MgCl}_2$ . Metodou konstantního zdroje oproti metodě okamžitého plošného bylo dosaženo vyšších hodnot difúzních koeficientů viz Tab. 6. Největší rozdíl v použitých metodách difúze byl u gelu P/Ca, kde se projevila jeho nevhodná vysoká tekutost. Důvodem rozdílných hodnot by mohlo být vysycení funkčních skupin HK obrovským nadbytkem měďnatých iontů. Následně dochází k transportu dalších iontů a vzniká tak vyšší gradient mezi nasyceným zdrojovým roztokem a gelem.

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

	okamžitý zdroj		konstantní zdroj	
	průměr $D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\pm$	průměr $D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\pm$
NaOH / HCl	$3,36 \cdot 10^{-10}$	$1,96 \cdot 10^{-11}$	$8,82 \cdot 10^{-10}$	$1,91 \cdot 10^{-12}$
NaOH / $\text{MgCl}_2$	$4,87 \cdot 10^{-11}$	$6,45 \cdot 10^{-12}$	$3,98 \cdot 10^{-10}$	$7,71 \cdot 10^{-12}$
NaOH / $\text{CaCl}_2$	$4,94 \cdot 10^{-11}$	$5,05 \cdot 10^{-12}$	$7,24 \cdot 10^{-10}$	$1,49 \cdot 10^{-11}$
NaOH / $\text{FeCl}_3$	$2,51 \cdot 10^{-10}$	$2,10 \cdot 10^{-11}$	$8,20 \cdot 10^{-10}$	$4,13 \cdot 10^{-13}$
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ / HCl	$3,64 \cdot 10^{-10}$	$7,89 \cdot 10^{-11}$	$9,39 \cdot 10^{-10}$	$3,54 \cdot 10^{-13}$
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ / $\text{MgCl}_2$	$5,76 \cdot 10^{-11}$	$8,35 \cdot 10^{-12}$	$4,03 \cdot 10^{-10}$	$3,03 \cdot 10^{-11}$
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ / $\text{CaCl}_2$	$1,95 \cdot 10^{-11}$	$5,02 \cdot 10^{-12}$	$3,98 \cdot 10^{-10}$	$5,41 \cdot 10^{-11}$
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ / $\text{FeCl}_3$	$4,83 \cdot 10^{-10}$	$1,72 \cdot 10^{-11}$	$8,32 \cdot 10^{-10}$	$2,63 \cdot 10^{-11}$

## 5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo studovat difuzivitu měďnatých kationtů v hydrogelovém systému huminových kyselin. Bylo připraveno osm gelů huminových kyselin. Klasickým postupem, tedy rozpouštěním HK v NaOH a vysrážením kyselinou chlorovodíkovou, byl připraven gel Z/K. Příprava humátů gelů Z/Ca, Z/Mg a Z/Fe byla shodná, avšak poté byly síťovány chloridy vápníku, hořčíku a železa. Další čtyři gely měly rozdílnou pouze první část své přípravy. Ta spočívala v rozpouštění práškových HK v 0,1M roztoku trifosforečnanu pentasodného. Jako alternativní rozpouštědlo byl trifosforečnan zvolen pro zajištění nižšího pH rozpouštěných HK a tím i nižšího pH konečného gelu. Tímto postupem se zamezí alkalické hydrolyze funkčních skupin a dochází tak k menšímu poškození struktury huminových kyselin. Navíc hodnota vnitřního pH zásadně ovlivňuje reaktivitu gelu a tím i míru imobilizace  $\text{Cu}^{2+}$  iontů na funkční skupiny huminových kyselin. Nejvíce se tento efekt projevil u gelů síťovaných kationty vápenatými a hořečnatými.

Jak zdrojové huminové kyseliny, tak i připravené hydrogely byly charakterizovány infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací a UV-VIS spektrometrií. Gely byly navíc charakterizovány stanovením sušiny a vnitřního pH.

Difuzivita modifikovaných gelů huminových kyselin byla charakterizována pomocí hodnot difúzních koeficientů a koncentračních profilů měďnatých iontů v gelech pro čtyři časové intervaly. První experimentální metodou byla difúze z okamžitého plošného zdroje, ve které dochází k přiložení nekonečně malého jednorázového impulsu difundujících iontů. V systému tak dochází k transportu sledované látky při velmi malých koncentracích. Druhou byla difúze z konstantního zdroje s nasyceným roztokem  $\text{Cu}^{2+}$ . Metody byly zvoleny z důvodu jednoduchých matematických aparátů. Jsou také vhodné pro porovnání vlivu koncentrace na výsledné difúzní koeficienty.

Nejvyššími difúzními koeficienty se vyznačovaly gely srážené okyselením kyselinou chlorovodíkovou a gely síťované chloridem železitým. Ty měly také ze všech připravených hydrogelů nejnižší pH. Ze stanovených difúzních koeficientů  $\text{Cu}^{2+}$  měl nejvyšší hodnotu ( $4,83 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) gel P/Fe pro metodu okamžitého plošného zdroje a gel P/K pro metodu konstantního zdroje ( $9,39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Všechny stanovené difúzní koeficienty jsou uvedeny v Tab. 6. Obecně je vyšších difúzních koeficientů dosaženo vždy difúzí z konstantního zdroje, což samozřejmě souvisí s vyšším koncentračním gradientem v těchto systémech. Difúzní koeficienty gelů z roztoku trifosforečnanu pentasodného byly většinou mírně vyšší, než tomu bylo u gelů z humátu sodného. Výjimkou je gel síťovaný vápenatými ionty. Rozdílné chování je nejspíše způsobeno vysokým pH a jeho specifickou strukturou. Gel byl značně tekutý a není tak příliš vhodný pro zmíněné metody stanovování difúzních koeficientů. Ostatní připravené gely se prokázaly jako vhodné pro další studium transportních charakteristik huminových hydrogelových systémů.



## 6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] PEÑA-MÉNDEZ, Eladia M., Josef HAVEL a Jiří PATOČKA. Humic substances - compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*. České Budějovice: University of South Bohemia in České Budějovice, 2005, č. 3, s. 13-24. Dostupné z: [http://jab.zsf.jcu.cz//3\\_1/pena.pdf](http://jab.zsf.jcu.cz//3_1/pena.pdf)
- [2] DROZD, Jerzy, Jerzy WEBER, Elzbieta JAMROZ a Jakub BEKIER. *Humic substances in ecosystems HSE9: Polish Chapter of the IHSS*. Wrocław: Polish Humic Substances Society©, 2012. Dostupné z: [http://www.org.up.wroc.pl/ptsh/HSE9\\_Monograph.pdf](http://www.org.up.wroc.pl/ptsh/HSE9_Monograph.pdf)
- [3] TAN, Kim H. *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. New York: Marcel Dekker, 2003, 386 s. ISBN 08-247-4272-9.
- [4] WEBER, Jerzy. *Definition of soil organic matter* [online]. 2004 [cit. 2012-04-26]. Dostupné z: <http://www.humintech.com/001/>
- [5] MANNING, Thomas J., Tony BENNET a Dan MILTON. Aggregation studies of humic acid using multiangle laser light scattering. *The Science of the Total Environment*. 2000, č. 257, s. 171-176.
- [6] 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.
- [7] HUBÁČEK, Josef, et al. *Chemie uhlí*, Praha: SNTL, 1962.
- [8] SCHNITZER, M a Shahamat U KHAN. *Humic substances in the environment*. New York: M. Dekker, 1972, 327 s. ISBN 08-247-1614-0.
- [9] STEVENSON, F. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1994, 496 s. ISBN 04-715-9474-1.
- [10] GRENTHE, Ingmar, Ignasi PUIGDOMENECH a B ALLARD. *Modelling in aquatic chemistry*. Washington, D.C.: Distributor, OECD Washington Center, 1997, s. 153-206. ISBN 9264155694.
- [11] WAISER, Marley J. a Richard D. ROBARTS. Changes in composition and reactivity of allochthonous DOM in a prairie saline lake. *Limnology and Oceanography*. 2000, vol. 45, issue 4, s. 763-774. DOI: 10.4319/lo.2000.45.4.0763. Dostupné z: [http://www.aslo.org/lo/toc/vol\\_45/issue\\_4/0763.html](http://www.aslo.org/lo/toc/vol_45/issue_4/0763.html)
- [12] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. Praha: VŇCHT, 2009. 579 s. ISBN 978-807-0807-019.
- [13] ZÁVODSKÁ, L., LESNÝ, J. Recent development in Lignite Investigation.[online]. 2006 [cit. 2009-02-15], s. 1–15. ISSN 1418–7108.
- [14] DATTA, S. P. a S. D. YOUNG. Predicting Metal Uptake and Risk to the Human Food Chain from Leaf Vegetables Grown on Soils Amended by Long-Term Application of Sewage Sludge. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2005, vol. 163, 1-4, s. 119-136. DOI: 10.1007/s11270-005-0006-6. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-005-0006-6>
- [15] 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.

- [16] HAVERS, N., P. BURBA, D. KLOCKOW a A. KLOCKOW-BECK. Characterization of humic-like substances in airborne particulate matter by capillary electrophoresis. *Chromatographia*. 1998, vol. 47, 11-12, s. 619-624. DOI: 10.1007/BF02467443. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02467443>
- [17] ŠIROKÝ, D. *Interakce huminových kyselin s ionty kovů a jejich analytické využití*. Brno, 1995. Diplomová práce. Masarykova Univerzita fakulta přírodovědecká.
- [18] HOFRICHTER, M. a A. STEINBÜCHEL. *Biopolymers*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. ISBN 978-352-7302-901.
- [19] WAKSMAN, Selman A. *Humus: Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature*. Baltimore: The Williams & Wilkins company, 1936, 526 s.
- [20] TIMOFEEVNA SHIRSHOVA, Ludmila, Elham A. GHABBOUR a Geoffrey DAVIES. Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma*. 2006, vol. 133, 3-4, s. 204-216. DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.07.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706105002193>
- [21] SWIFT, R., S.: Organic matter characterization. *Methods of soil analysis*, part 3, 1996, s. 1018 – 1020.
- [22] Baruah, M. K., Upreti, M. C. Preferential uptake of Fe(III) by humic-acid extracted from lignite. *Fuel*, 1994, vol. 73, pp. 273 – 275.
- [23] 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)
- [24] ŽÁČEK, Ladislav. *Hydrochemie*. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, 1998, 80 s. ISBN 80-214-1167-8.
- [25] BAALOUSHA, Mohammed, Mikael MOTELICA-HEINO a Philippe Le COUSTOMER. Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006, vol. 272, 1-2, s. 48-55. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.07.010. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775705005303>
- [26] Clapp C. E., Hayes M. H. B., Simpson A. J., Kingery W. L. In: Chemical processes in soils. (MA Tabatabai and DL Sparks Eds.); *Soil Science Society of America 2005*, SSSA Book Series, Madison, Wisconsin, USA, 8, 1-150.
- [27] COZZOLINO, A., P. CONTE a A. PICCOLO. Conformational changes of humic substances induced by some hydroxy-, keto-, and sulfonic acids. *Soil Biology and Biochemistry*. 2001, vol. 33, 4-5, s. 563-571. DOI: 10.1016/S0038-0717(00)00196-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071700001966>
- [28] KLOSTER, Nanci, Maximiliano BRIGANTE, Graciela ZANINI a Marcelo AVENA. Aggregation kinetics of humic acids in the presence of calcium ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2013, vol. 427, s. 76-82 [cit. 2014-01-02]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.03.030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775713002197>

- [29] GUETZLOFF, Thomas F. a James A. RICE. Does humic acid form a micelle?. *Science of The Total Environment*. 1994, vol. 152, issue 1, s. 31-35. DOI: 10.1016/0048-9697(94)90548-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0048969794905487>
- [30] WERSHAW, R. L. Molecular aggregation of humic substances. *Soil science*. Baltimore: Williams, 1999, Volume 164, Issue 11, s. 803-813. ISSN 0038075X.
- [31] TERASHIMA, Motoki, Masami FUKUSHIMA a Shunitz TANAKA. Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004, vol. 247, 1-3, s. 77-83. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.08.028. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775704005667>
- [32] PICCOLO, Alessandro. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*. 2002, roč. 113, č. 75, s. 57. DOI: 10.1016/S0065-2113(02)75003-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065211302750037>
- [33] 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)
- [34] GEVAO, B. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*. 2000, vol. 108, issue 1, s. 3-14. DOI: 10.1016/S0269-7491(99)00197-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749199001979>
- [35] JONES, M., N., BRYAN N., D.: Colloidal properties of humic substances. *Advances in colloid and interface science* 78, 1998, s. 1 – 48.
- [36] 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.
- [37] FUENTES, Marta, Maite OLAETXEA, Roberto BAIGORRI, Angel M. ZAMARREÑO, Philippe ETIENNE, Philippe LAÏNÉ, Alain OURRY, Jean-Claude YVIN a Jose M. GARCIA-MINA. Main binding sites involved in Fe(III) and Cu(II) complexation in humic-based structures. *Journal of Geochemical Exploration* [online]. 2013, vol. 129, s. 14-17 [cit. 2014-01-02]. DOI: 10.1016/j.gexplo.2012.12.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0375674213000022>
- [38] YAN, Mingquan, Marc F. BENEDETTI a Gregory V. KORSHIN. Study of iron and aluminum binding to Suwannee River fulvic acid using absorbance and fluorescence spectroscopy: Comparison of data interpretation based on NICA-Donnan and Stockholm humic models. *Water Research* [online]. 2013, vol. 47, issue 14, s. 5439-5446 [cit. 2014-01-02]. DOI: 10.1016/j.watres.2013.06.022. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135413005137>
- [39] NUZZO, Assunta, Antonio SÁNCHEZ, Barbara FONTAINE a Alessandro PICCOLO. Conformational changes of dissolved humic and fulvic superstructures with progressive iron complexation. *Journal of Geochemical Exploration*. 2013, vol. 129, s. 1-5. DOI:

- 10.1016/j.gexplo.2013.01.010. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0375674213000241>
- [40] PRADO, A. Humic acid-divalent cation interactions. *Thermochimica Acta*. 2003-11-06, vol. 405, issue 2, s. 287-292. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00196-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603103001965>
- [41] TIPPING, Edward. *Cation binding by humic substances*. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. ISBN 05-216-2146-1.
- [42] BARTLE, Keith D., Alan POMFRET, Amanda J. PAPPIN, Derek G. MILLS a Hunay EVLIYA. Analysis of methylated humic acids from fossil fuels by size exclusion chromatography and NMR. *Organic Geochemistry*. 1987, vol. 11, issue 3, s. 139-149. DOI: 10.1016/0146-6380(87)90017-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0146638087900179>
- [43] OPEIDA, L. I. The kinetics of oxidation of humic coals in dimethyl sulfoxide. *Solid Fuel Chemistry*. 2010, vol. 44, issue 2, s. 103-108. DOI: 10.3103/S0361521910020059. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.3103/S0361521910020059>
- [44] TERASHIMA, Motoki, Shunitz TANAKA a Masami FUKUSHIMA. Coagulation characteristics of humic acid modified with glucosamine or taurine. *Chemosphere*. 2007, vol. 69, issue 2, s. 240-246. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653507004778>
- [45] ANDJELKOVIC, T., J. PETROVIC, M. PURENOVIC, S. BLAGOJEVIC, R. NIKOLIC, D. ANDJELKOVIC a A. BOJIC. Spectroscopic and potentiometric studies on derivatized natural humic acid. *Analytical sciences*. 2006, 22(12), s. 1553-1558.
- [46] ANDJELKOVIC, T., J. PETROVIC, M. PURENOVIC, S. BLAGOJEVIC, R. NIKOLIC, D. ANDJELKOVIC a A. BOJIC. Spectroscopic and potentiometric studies on derivatized natural humic acid. *Analytical sciences*. 2006, 22(12), s. 1553-1558.
- [47] PICCOLO, A., P. CONTE a A. F. PATTI. O-Alkylation of a lignite humic acid by phase-transfer catalysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006-2-13, vol. 384, issue 4, s. 994-1001. DOI: 10.1007/s00216-005-0254-8. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-005-0254-8>
- [48] MUSILOVÁ, Iveta a Tomáš WEIDLICH. Modifikovaná huminová kyselina. In: *Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi V*. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, 2012, s. 146-150. ISBN 978-80-86832-68-5 ISSN 1804-9966.
- [49] RYABOVA, I. N. a G. A. MUSTAFINA. Modification of Coal Humic Acids with Formaldehyde. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003, vol. 76, issue 2, s. 261-263. DOI: 10.1023/A:1024606830064. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1024606830064>
- [50] YARKOVA, T. A. Chemical modification of humic acids by the introduction of indole-containing fragments. *Solid Fuel Chemistry*. 2011, vol. 45, issue 4, s. 261-266. DOI: 10.3103/s0361521911040136. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.3103/S0361521911040136>
- [51] WANG, Lilin, Lei HOU, Ximeng WANG a Wei CHEN. Effects of the preparation method and humic-acid modification on the mobility and contaminant-mobilizing capability of fullerene

- nanoparticles (nC60). *Environmental Science: Processes*. 2014. DOI: 10.1039/C3EM00577A. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3em00577a>
- [52] 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>
- [53] RÁKOS, L. *Technologie lignosulfonanů a jejich využití*. Přednáška. Brno: FCH VUT, 15.2.2013
- [54] JUKL, Bohumil. *Jukl* [online]. 2010 [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: <http://www.jukl.cz>
- [55] 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.
- [56] MIRZA, Mohd. Aamir, Niyaz AHMAD, Suraj Prakash AGARWAL, Danish MAHMOOD, M. KHALID ANWER a Z. IQBAL. Comparative evaluation of humic substances in oral drug delivery. *Results in Pharma Sciences*. 2011, vol. 1, issue 1, s. 16-26. DOI: 10.1016/j.rinphs.2011.06.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211286311000054>
- [57] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [58] NOVÁK, J. P. *Fyzikální chemie II*. 1.vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001. ISBN 80-7080436-X.
- [59] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2001, 198 s. ISBN 80-708-0422-X.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] 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>
- [63] DOJČANSKÝ, J. *Chemické inženýrstvo II*. Bratislava: Malé centrum, 1999, 392 s. ISBN 80-967-0648-9.
- [64] ATKINS, P. a Julio DE PAULA. *Atkins' Physical chemistry*. 8th ed. Oxford: Oxford University Press, 2006, 1064 s. ISBN 01-987-0072-5.
- [65] CUSSLER, E. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 3rd ed. New York: Cambridge University Press, 2009, 631 s. ISBN 05-218-7121-2.
- [66] 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. ISSN 1698-6180.

- [67] 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.
- [68] WOLD, S. a T. ERIKSEN. Diffusion of humic colloids in compacted bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*. 2007, č. 32, s. 477-484.
- [69] GRASSI, Marion, Romano LAPASIN, Sabrina PRICL a Italo COLOMBO. Apparent non-fickian release from a scleroglucan gel matrix. *Chemical Engineering Communications*. 1996, vol. 155, issue 1, s. 89-112. DOI: 10.1080/00986449608936658. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00986449608936658>.
- [70] COLOMBO, Italo, Mario GRASSI, Romano LAPASIN a Sabrina PRICL. Determination of the drug diffusion coefficient in swollen hydrogel polymeric matrices by means of the inverse sectioning method. *Journal of Controlled Release*. 1997, vol. 47, issue 3, s. 305-314. DOI: 10.1016/S0168-3659(97)01657-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016836599701657X>
- [71] WESTRIN, Bengt A., Anders AXELSSON a Guido ZACCHI. Diffusion measurement in gels. *Journal of Controlled Release*. 1994, vol. 30, issue 3, s. 189-199. DOI: 10.1016/0168-3659(94)90025-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0168365994900256>
- [72] KONG, Donna D., T. Fettah KOSAR, Stephanie R. DUNGAN a Ronald J. PHILLIPS. Diffusion of proteins and nonionic micelles in agarose gels by holographic interferometry. *AIChE Journal*. 1997, vol. 43, issue 1, s. 25-32. DOI: 10.1002/aic.690430105. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690430105>
- [73] FALK, B., S. GARRAMONE a S. SHIVKUMAR. Diffusion coefficient of paracetamol in a chitosan hydrogel. *Materials Letters*. 2004, vol. 58, issue 26, s. 3261-3265. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.05.072. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X04004161>
- [74] WU, Yanbin, Sony JOSEPH a N. R. ALURU. Effect of Cross-Linking on the Diffusion of Water, Ions, and Small Molecules in Hydrogels. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009-03-19, vol. 113, issue 11, s. 3512-3520. DOI: 10.1021/jp808145x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp808145x>
- [75] VAN STROE-BIEZEN, S.A.M., F.M. EVERAERTS, L.J.J. JANSSEN a R.A. TACKEN. Diffusion coefficients of oxygen, hydrogen peroxide and glucose in a hydrogel. *Analytica Chimica Acta*. 1993, vol. 273, 1-2, s. 553-560. DOI: 10.1016/0003-2670(93)80202-V. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000326709380202V>
- [76] KRAJEWSKA, Barbara. Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes. *Reactive and Functional Polymers*. 2001, vol. 47, issue 1, s. 37-47. DOI: 10.1016/S1381-5148(00)00068-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514800000687>
- [77] ABDEL-HALIM, E.S. a Salem S. AL-DEYAB. Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion. *Carbohydrate Polymers*. 2011, vol. 86, issue 3, s. 1306-1312. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.033. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861711005017>
- [78] LIN, Chien-Chi a Andrew T. METTERS. Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2006, vol. 58,

- 12-13, s. 1379-1408. DOI: 10.1016/j.addr.2006.09.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169409X06001694>
- [79] SAMPROVALAKI, K., P.T. ROBBINS a P.J. FRYER. A study of diffusion of dyes in model foods using a visual method. *Journal of Food Engineering*. 2012, vol. 110, issue 3, s. 441-447. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.12.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877411006790>
- [80] SAMPROVALAKI, K., P.T. ROBBINS a P.J. FRYER. Investigation of the diffusion of dyes in agar gels. *Journal of Food Engineering*. 2012, vol. 111, issue 4, s. 537-545. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.03.024. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877412001665>
- [81] JOHNSON, E.M., D.A. BERK, R.K. JAIN a W.M. DEEN. Diffusion and partitioning of proteins in charged agarose gels. *Biophysical Journal*. 1995, vol. 68, issue 4, s. 1561-1568. DOI: 10.1016/S0006-3495(95)80328-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0006349595803280>
- [82] GOLMOHAMADI, Mahmood a Kevin J. WILKINSON. Diffusion of ions in a calcium alginate hydrogel-structure is the primary factor controlling diffusion. *Carbohydrate Polymers*. 2013, vol. 94, issue 1, s. 82-87. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.01.046. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861713000635>
- [83] ESSAWY, H.A. a H.S. IBRAHIM. Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery of heavy metal ions from wastewater. *Reactive and Functional Polymers*. 2004, vol. 61, issue 3, s. 421-432. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2004.08.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514804001683>
- [84] SCALLY, Shaun, William DAVISON a Hao ZHANG. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta*. 2006, vol. 558, 1-2, s. 222-229. DOI: 10.1016/j.aca.2005.11.020. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267005018817>
- [85] SEDLÁČEK, Petr, Jiří SMILEK a Martina KLUČÁKOVÁ. How the interactions with humic acids affect the mobility of ionic dyes in hydrogels – 2. Non-stationary diffusion experiments. *Reactive and Functional Polymers*. 2014, vol. 75, s. 41-50. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2013.12.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514813002629>
- [86] KALINA, Michal, Martina KLUČÁKOVÁ a Petr SEDLÁČEK. Utilization of fractional extraction for characterization of the interactions between humic acids and metals. *Geoderma*. 2013, 207-208, s. 92-98. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.04.031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706113001493>
- [87] MARTYNIUK, H., WIECKOVSKA, J.: Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *FuelProcess. Technol.*, 2003, č. 84.
- [88] 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.

- [89] SEDLÁČEK, P. a M. KLUČÁKOVÁ. Modelling of metal pollutant transport in natural humic environments. *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering*. 2007, č. 6.
- [90] FURUKAWA, Kenji a Yoshio TAKAHASHI. Effect of complexation with humic substances on diffusion of metal ions in water. *Chemosphere*. 2008, vol. 73, issue 8, s. 1272-1278. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.07.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653508009016>
- [91] LI, Dien, Hyun-Shik CHANG, John C. SEAMAN a Daniel I. KAPLAN. Effects of matrix heterogeneity and aqueous humic acid on transport and deposition of mineral colloids in sandy sediments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013, vol. 1, issue 4, s. 875-883. DOI: 10.1016/j.jece.2013.07.032.
- [92] MARTYNIUK, H., WIECKOVSKA, J.: Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Process. Technol.*, 2003, vol. 84, pp. 23 – 36.
- [93] CLEMENTE, Rafael a M. Pilar BERNAL. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids. *Chemosphere*. 2006, vol. 64, issue 8, s. 1264-1273. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.12.058. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653506000464>
- [94] KOMY, Zanaty R., Ali M. SHAKER, Said E.M. HEGGY a Mohamed E.A. EL-SAYED. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid. *Chemosphere* [online]. 2013, [cit. 2014-01-02]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.048. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653513014823>
- [95] SMILEK, Jiří. *Reologie huminového gelu*. Brno, 2010. 52 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [96] STEINBERG, CHRISTIAN E. W., SHEKU KAMARA, VALERIA YU. PROKHOTSKAYA, LEVONAS MANUSADZIANAS, TATYANA A. KARASYOVA, MAXIM A. TIMOFEYEV, ZHANG JIE, ANDREA PAUL, THOMAS MEINELT, VINICIUS F. FARJALLA, ALINE Y. O. MATSUO, B. KENT BURNISON a RALPH MENZEL. Dissolved humic substances - ecological driving forces from the individual to the ecosystem level?. *Freshwater Biology*. 2006, vol. 51, issue 7, s. 1189-1210. DOI: 10.1111/j.1365-2427.2006.01571.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2427.2006.01571.x>
- [97] WANG, Yingge, Corine COMBE a Mark M CLARK. The effects of pH and calcium on the diffusion coefficient of humic acid. *Journal of Membrane Science*. 2001, vol. 183, issue 1, s. 49-60. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00555-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673880000555X>
- [98] KASHANI-NEJAD, S., K.W, NG a R. HARRIS. Properties of MgOHCl. *Metallurgical and materials transactions B*. 2004, roč. 35, s. 406-408.
- [99] 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
$M$	molární hmotnost	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
$D$	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	
$C_{I0}, C_{I1}$	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	
$n_1$	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
DOC	rozpuštěný organický uhlík
EDTA	etylendiamintetraoctová kyselina
NMR	nukleární magnetická rezonance

SEC	size exclusion chromatografie
MALLS	multiangle laser light scattering
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)