

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

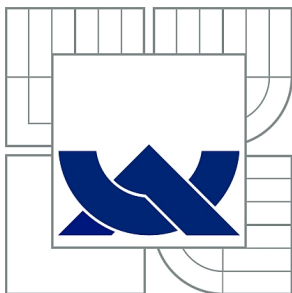
STUDIUM REAKTIVITY A MOBILITY CU(II) IONTŮ V HUMINOVÝCH
HYDROGELECH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

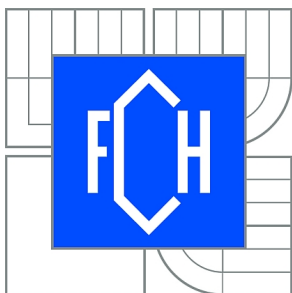
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTIN HEGR

BRNO 2015



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

STUDIUM REAKTIVITY A MOBILITY Cu(II) IONTŮ V HUMINOVÝCH HYDROGELECH

STUDY OF REACTIVITY AND MOBILITY OF Cu(II) IONS IN HUMIC HYDROGELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTIN HEGR

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,
Ph.D.

BRNO 2015



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0811/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Martin Hegr	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Michal Kalina	

Název bakalářské práce:

Studium reaktivity a mobility Cu(II) iontů v huminových hydrogelech

Zadání bakalářské práce:

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

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

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

Martin Hegr
Student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium difúze měďnatých iontů v gelu huminových kyselin. Náplní práce bylo prozkoumání vlivu koncentrace zásobního zdroje měďnatých iontů a doby trvání difúze na transport gelem.

Jako difúzní medium byly použity měďnaté ionty. Ty jsou díky své vysoké afinitě k huminovým kyselinám ideální pro difúzi skrz huminový gel. Byly porovnávány tři různé koncentrace roztoku CuCl_2 , konkrétně 0,05M, 0,1M a 1M, a také tři různé časy – 10 hodin, 1 den a 3 dny. K jejich porovnání byla použita metoda difúzního páru. Data potřebná pro výpočty byla získána pomocí UV–VIS spektrofotometru.

ABSTRACT

This bachelor's thesis is focused on the study of diffusion of cupric ions in gel of humic acid. The objective of this thesis was to investigate the effect of the concentration of cupric ions supply source duration of diffusion on transport through the gel.

Cupric ions was used like the diffusion medium. Cupric ions are thanks their high affinity for the humic acids ideal on the diffusion through the humic gel. Three different concentration of CuCl_2 were compared, specifically 0,05M, 0,1M and 1M, and also three different times, specifically 10 hours, 1 day and 3 days. To compare them was used method of diffusion couple. The data necessary for calculation were obtained by UV–VIS spectrophotometry.

KLÍČOVÁ SLOVA

huminové látky, huminové kyseliny, difúze, gel, měďnaté ionty

KEYWORDS

humic substances, humic acids, diffusion, gel, cupric ions

HEGR, M. *Studium reaktivity a mobility Cu(II) iontů v huminových hydrogelech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 40 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Velmi rád bych na tomto místě poděkoval vedoucí mojí bakalářské práce doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za její poskytnuté odborné rady, připomínky a čas, který věnovala. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Michalu Kalinovi Ph.D. za pomoc a rady při experimentální části bakalářské práce.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Huminové látky.....	8
2.1.1	Úvod o huminových látkách.....	8
2.1.2	Vznik huminových látek	8
2.1.3	Dělení huminových látek.....	10
2.1.4	Struktura a vlastnosti huminových látek	11
2.1.5	Využití huminových látek	13
2.1.6	Huminové kyseliny.....	14
2.1.7	Vazebné možnosti huminových látek.....	15
2.2	Gely	16
2.2.1	Vznik a dělení gelů.....	16
2.2.2	Reverzibilní gely	16
2.2.3	Ireverzibilní gely	19
2.2.4	Mechanické vlastnosti gelů	19
2.2.5	Hydrogely	20
2.3	Difúze.....	21
2.3.1	Definice difúze	21
2.3.2	Fickovy zákony	21
2.3.3	Stanovení difúzního koeficientu.....	23
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	26
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
4.1	Použité chemikálie.....	28
4.2	Použité přístroje	28
4.3	Příprava huminových kyselin.....	28
4.4	Příprava gelu huminových kyselin.....	28

4.5	Difúzní experimenty	29
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	30
5.1	Charakterizace huminových kyselin.....	30
5.2	Charakterizace připraveného gelu huminových kyselin	31
5.3	Difúzní experimenty	32
6	ZÁVĚR.....	37
7	POUŽITÁ LITERATURA.....	38
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	41
8.1	Použité symboly	41
8.2	Použité zkratky	41

1 ÚVOD

Huminové láky (HL) jsou přírodní organické látky, které mají zásadní význam pro život na zemi. Nejčastěji jsou obsaženy v půdách, vodách a sedimentech. Vznikají při rozkladu zbytků rostlin a živočichů. HL mají spoustu frakcí, nejdůležitější z nich jsou huminové kyseliny (HK). Dalšími frakcemi jsou fulvokyseliny a huminy. V současnosti mají HL rozsáhlé využití, například v zemědělství, průmyslu nebo v oblasti ochrany životního prostředí.

HK na rozdíl od dalších frakcí huminových látek obsahují ve své struktuře převážně aromatické cykly. Hlavními funkčními skupinami jsou fenolické a karboxylové skupiny. Ty zapříčiňují sorpční vlastnosti HL a také se podílejí na schopnosti HL tvořit komplexy s těžkými kovy a jinými toxickými látkami. Toho se využívá v oblasti ochrany životního prostředí, jelikož spotřebou a produkcí těžkých kovů se zvyšuje jejich koncentrace v přírodě.

Proto by se HL měli nadále zkoumat a pracovat na jejich využití v ochraně životního prostředí, jelikož jejich účinnost je vysoká a dají se také snadno získat.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Huminové látky

2.1.1 Úvod o huminových látkách

Huminové látky (HL) jsou přírodní organické sloučeniny vzniklé chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty (např. zbytků rostlin, živočichů) a syntetickou činností mikroorganismů. [1] HL jsou velice významnou složkou přírodní organické hmoty. Nacházejí se ve vodě, půdě, sedimentech, v hnědém uhlí a lignitech. [2] Obsah HL v organických hmotách se někdy značně liší, např. v půdě je jejich množství mnohonásobně vyšší než ve vodě. [5] Procentuální zastoupení HL v různých zdrojích je znázorněno v Tabulce 2.1:

Tabulka 2.1 Obsah HL v přírodních zdrojích [12]

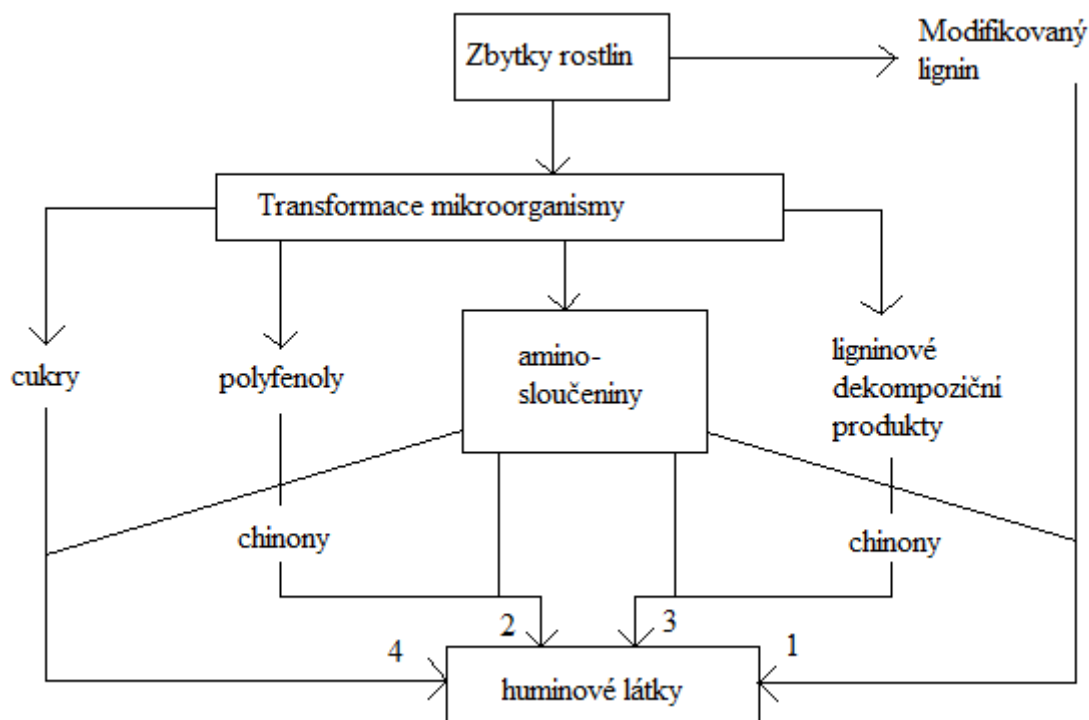
Zdroj	Obsah HL [hm. %]
leonardit	40 – 85
rašelina	10 – 40
hnědé uhlí	10 – 30
hnůj	5 – 15
půda	1 – 5
černé uhlí	0 – 1

HL jsou vysokomolekulární polycyklické sloučeniny, jejichž molekulová hmotnost je v řádech stovek až desítek tisíců. HL mají zásadní význam pro život na zemi. Bez nich by život nebyl možný, protože vytvářejí příznivé prostředí pro mikroorganismy v půdě. Jsou také důležité pro růst rostlin. Usnadňují totiž transport živin z půdy do rostlin, a také pomáhají půdě držet vodu a udržovat kompaktní konzistenci. [3,4]

2.1.2 Vznik huminových látek

Procesu vzniku HL se také říká humifikace. Vznik HL je doposud jednou z nejméně prostudovanou částí chemie huminových látek. Existuje mnoho cest vzniku HL při rozkladu rostlinných a živočišných organismů. Na Obrázku 2.1 jsou znázorněny nejdůležitější z nich.

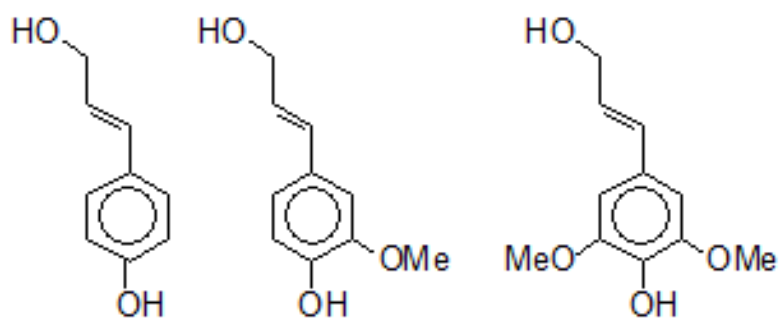
Studie a výzkumy na toto téma stále probíhají. Proto existuje mnoho teorií průběhu. Může se jednat například o degradační (ligninovou) teorii nebo také o syntetickou (polyfenolovou) teorii. [3] Obě tyto cesty zřejmě probíhají v půdě zároveň, ale v rozlišném rozsahu. Například ligninová cesta převažuje u špatně odvodněných půd, polyfenolová cesta zase v lesních půdách. [6]



Obrázek 2.1 Mechanismus vzniku HL v půdě podle Stevensona[6]

2.1.2.1 Ligninová teorie

Lidé si mnoho let mysleli, že HL jsou odvozeny z ligninu. Lignin je důležitou složkou buněčných stěn, která zajišťuje tuhost a pevnost. Je hlavně obsažen v dřevinách (20 – 30 % hmotnosti dřeva). Po celulóze se jedná o druhý nejrozšířenější polymer a skládá se ze tří různých fenyl-propanových monomerů. [6,7,8]



Obrázek 2.2 Tři fenyl-propanové monomery v ligninu

Tato teorie je založena na tom, že lignin není zcela využit mikroorganismem a zbytek se stane součástí humusu v půdě. Změny v ligninu zahrnují ztráty methoxylových skupin ($-\text{OCH}_3$) a zároveň vytvoření o-hydroxyfenolů. Dále oxidací postranních alifatických řetězců vznikají karboxylové skupiny ($-\text{COOH}$). Touto teorií se nejvíce zabýval S. A. Waksman a citoval následující důkazy:

- lignin a huminové kyseliny (HK) se špatně rozkládají a jsou rozložitelné houbami a bakteriemi,

- lignin a HK jsou částečně rozpustné v alkoholu a pyridinu,
- lignin a HK jsou rozpustné v zásadách a srážejí se kyselinami,
- lignin a HK obsahují methoxylové skupiny ($-\text{OCH}_3$),
- lignin a HK jsou kyselé povahy,
- když se lignin zahřeje ve vodném zásaditém roztoku, je přeměněn na HK s methoxylovými skupinami
- HK mají vlastnosti podobné oxidovaným ligninům. [6]

2.1.2.2 Polyfenolová teorie

Ligninová teorie je podle mnoha vyšetřovatelů považována za zastaralou. Na rozdíl od předchozí teorie, má polyfenolová teorie dvě cesty. V první z nich hraje ještě důležitou roli lignin. Průběh je ale jiný než v ligninové teorii. V tomto případě jsou fenolické aldehydy a kyseliny, uvolněné z ligninu při mikrobiologickém rozpadu, enzymaticky přeměněny na chinony. Ty jsou polymerovány na huminové makromolekuly. [6]

Druhá cesta je podobná, liší se jen syntézou polyfenolů. Zde jsou syntetizovány mikroorganismy z neligninových zdrojů uhlíku (např. celulóza). Fleigova představa tvorby humusu je:

- v průběhu rozkladu rostlinných zbytků se lignin a celulóza rozpojí, lignin pak podléhá oxidačnímu štěpení za vzniku primárních strukturních jednotek,
- postranní řetězce stavebních jednotek ligninu jsou oxidovány a výsledné polyfenoly jsou přeměněny na chinony,
- chinony, vzniklé z ligninu (a i z jiných zdrojů), reagují se sloučeninami obsahující dusík za vzniku tmavě zbarvených polymerů (hnědé zbarvení způsobuje melanin). [6]

2.1.2.3 Kondenzace cukrů s aminy

Podle této teorie redukující cukry a aminokyseliny, vzniklé jako vedlejší produkty mikrobiálního metabolismu, podléhají neenzymatické polymeraci za vzniku hnědých dusíkatých polymerů.

Největším problémem této teorie je, že reakce probíhá poměrně pomalu při teplotách, které se vyskytují v půdách. Časté změny v půdách (mrznutí, zvlhčování,...), společně s promícháváním reakčních složek s minerály, mají na vznik katalytický účinek, reakci tedy urychlují. Pozitivní na této teorii je, že reaktanty (cukry, aminokyseliny, atd.) vznikají ve velkém množství díky činnosti mikroorganismů.

Počáteční reakcí této teorie je přidání aminu na aldehydickou skupinu cukru za vzniku N-substituovaného glykosilaminu, který je následně přeměněn na aldehydy a ketony, ty jsou dále dehydrovány na reduktony a hydroxymethylfurfuraly.

2.1.3 Dělení huminových látek

HL můžeme rozdělit podle několika faktorů, např. podle fyzikálně-chemických vlastností. Nejuzívanější je ale rozdělení podle jejich rozpustnosti v kyselinách a zásadách, a to na 3 skupiny: [3]

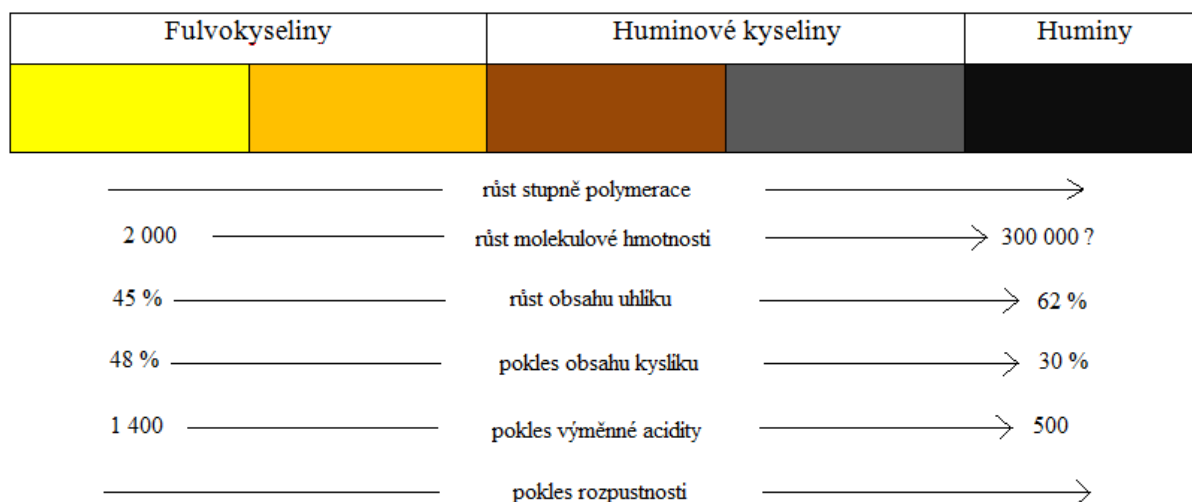
- *huminové kyseliny* (HK) – skupina HL, která není rozpustná v kyselých vodných roztocích ($\text{pH} < 2$), ale je rozpustná v roztocích s vyšší hodnotou pH,
 - *fulvokyseliny* (FK) – skupina HL rozpustná ve vodných roztocích o jakékoliv hodnotě pH,
 - *huminy* – skupina HL nerozpustná v žádných vodných roztocích (ani kyselé, ani zásadité pH).
- [6]

HK se při hodnotě pH 1 srážejí, zatímco FK zůstávají rozpuštěné. Díky své rozpustnosti jsou FK v přírodních vodách obsaženy v převaze. [3]

2.1.4 Struktura a vlastnosti huminových látek

Všechny tyto skupiny HL si jsou strukturně podobné, liší se však molekulovou hmotností a obsahem funkčních skupin. Přesné vlastnosti (např. rozpustnost ve vodě, schopnost disociace, atd.) a struktura HL závisí na jejich zdroji (voda, půda, ...), a také na způsobu získávání. [3]

Vlastnosti HL se mění od FK přes HK až po huminy. Nejnížší molekulovou hmotnost mají FK, vyšší mají HK a nejvyšší huminy. Tak to se mění i další vlastnosti, například obsah základních prvků nebo intenzita zbarvení. FK jsou nejsvětlejší, jsou žluté až žluto-hnědé, HK jsou hnědé až šedočerné a huminy jsou černé. Tyto vlastnosti a některé další jsou znázorněny na obrázku. [6]



Obrázek 2.3 Vlastnosti frakcí HL [6]

Významnou vlastností HL je také schopnost tvořit různé komplexy hlavně s vícemocnými ionty. Tato schopnost umožňuje HL přítomnost fenolových a karboxylových skupin a také aromaticitu struktury. S rostoucí hodnotou pH se tato schopnost zvyšuje. [3]

Huminové látky mají převážně aromatický charakter. Aromatická jádra jsou pak spojována alifatickými řetězci, které jsou často cyklické. Svou povahou se proto zařazují mezi polyfenoly a polykarboxylové kyseliny. [3] Hlavními prvky, které jsou obsaženy v HL, jsou C, H, O, N a také S. Tyto hlavní prvky jsou v HL obsaženy vždycky nezávisle na jejich původu. [10] Procentuální zastoupení těchto prvků v HL se v různých literaturách liší. To je nejspíše způsobeno různorodostí HL v jednotlivých zdrojích půdy či vody. [3]

Obsah základních prvků obsažených v HK a FK je ukázáno v tabulce:

Tabulka 2.2 Elementární složení huminových kyselin a fulvokyselin (podle Kononova)

	Obsahy základních prvků v HL [hm. %]			
	C	O	H	N
HK	52 – 62	30 – 33	3 – 5,5	3,5 – 5
FK	44 – 49	44 – 49	3,5 – 5	2 – 4

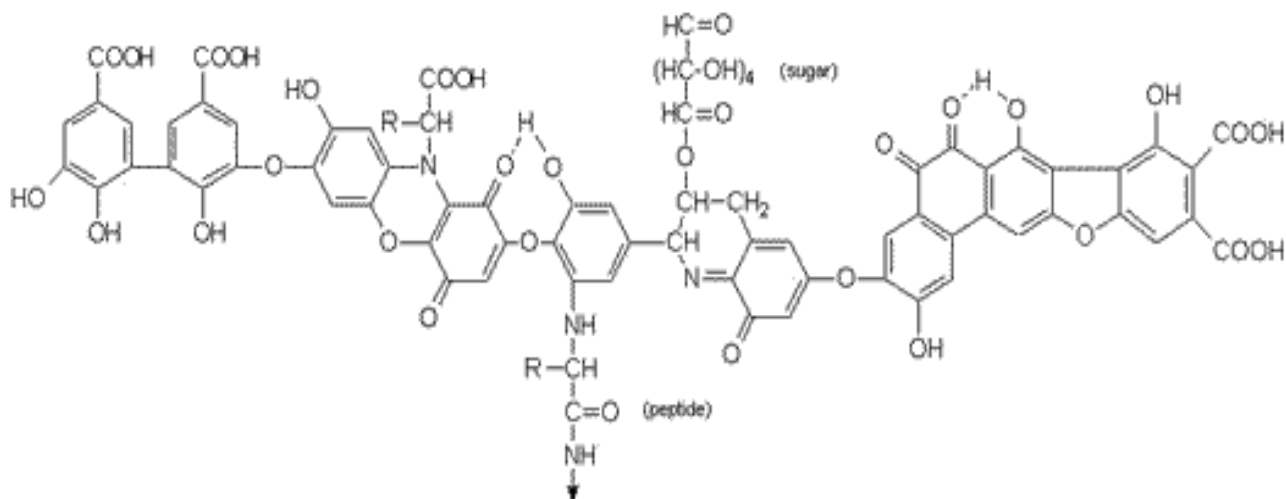
Ve většině literaturách se autoři shodují, že FK mají v porovnání s HK vyšší procentuální obsah kyslíku, ale nižší procentuální obsah uhlíku. [3]

Prvkové složení se v praxi nejčastěji udává v poměrech H/C a O/C. Tyto poměry také umožňují odhadnout zastoupení funkčních skupin v molekule. Nízké hodnoty těchto poměrů znamenají vyšší zastoupení kyslíkatých funkčních skupin, např. karboxylové skupiny, a cukerných složek. Dále taky udává vyšší obsah alifatických složek v molekule. [11]

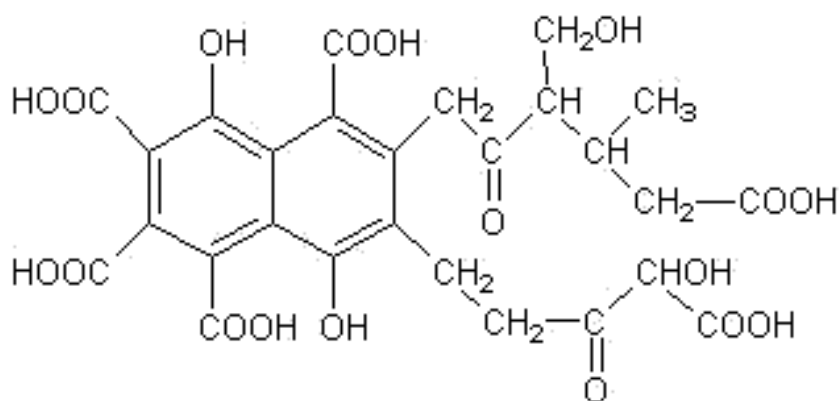
Hlavními funkčními skupinami ve struktuře HL jsou hlavně karboxylové ($-\text{COOH}$) a hydroxylové ($-\text{OH}$) skupiny. Dalšími skupinami jsou methoxylové ($-\text{OCH}_3$) a karbonylové ($-\text{C}=\text{O}$) skupiny. [3] Obsah těchto skupin je závislý na původu suroviny a způsobu zpracování HL. [1] Přítomnost karboxylových a hydroxylových skupin mají za příčinu, že při běžných hodnotách pH jsou HL záporně nabité. Dále způsobují kyselost vod s vysokou koncentrací HL. [3]

Fulvokyseliny obsahují více karboxylových skupin než HK, proto jsou výrazně kyslejší. Celkový obsah karboxylových skupin v FK je 900 – 1400 mmol/100 g a v HK je 400 – 870 mmol/100 g. Rozdíl mezi HK a FK spočívá v tom, že kyslík je v FK obsažen převážně ve funkčních skupinách s vysokým obsahem kyslíku ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$), na rozdíl u HK se kyslík vyskytuje jako strukturní součást jádra. [10] Dalším rozdílem je to, že v FK je obsah $-\text{C}=\text{O}$ skupin vyšší, zatímco v HK se nacházejí převážně chinonové $-\text{C}=\text{O}$ skupiny. [13]

HK jsou převážně aromatické makromolekuly. Spojení mezi aromatickými skupinami zajišťují aminokyseliny, peptidy a alifatické řetězce. HK také ve své struktuře obsahují i chinonové struktury. Přesnou strukturu HL je těžké vyjádřit, jelikož je velice složitá a heterogenní, a tak je téměř nemožné. Tato problematika se stále řeší a názory autorů se tedy mnohdy liší. Na obrázcích níže jsou znázorněny hypotetické struktury HK a FK. [1]



Obrázek 2.4 Hypotetická struktura HK podle Stevensona [6]



Obrázek 2.5 Hypotetická struktura FK podle Buffla [6]

2.1.5 Využití huminových látek

HL obsažené v půdě kladně ovlivňuje většinu půdních vlastností působících na obsah živin a úrodnost půdy. [12] V současné době lze využití HL rozdělit do 4 hlavních kategorií:

- využití v zemědělství,
- průmyslové využití,
- aplikace v oblasti životního prostředí,
- využití v biomedicině. [10]

2.1.5.1 Využití v zemědělství

HL hrají v zemědělství důležitou roli. Významně ovlivňují kvalitu (zlepšení fyzikálních a vlhkostních vlastností) a produktivitu půdy. [10] Důležité jsou hlavně HK, které asistují při přenosu živin z půdy do rostlin, pomáhají zadržovat vodu v půdě a zvyšují pravděpodobnost klíčení semen. Vyšší obsah karboxylových funkčních skupin v HK zase zvyšuje schopnost půdy vyměňovat kationty. [14]

V současné době se HL používají jako aditivní hnojiva. Využívá se různých solí HL. Například humát vápenatý se používá pro zvýšení úrody půdy, nebo humát amonný, který má stimulační účinek na růst. HL mohou být užívány také jako krmivo hospodářských zvířat díky jejich růst podporujícím účinkům. [10]

2.1.5.2 Průmyslové využití

HL jsou využívány v různých oblastech průmyslu. Využívá se například ve stavebním průmyslu, kde jsou HL používána jako aditiva pro řízení rychlosti tuhnutí betonu. Další oblastí využití HL je dřevozpracující oblast. Zde jsou HL používány pro výrobu přírodního indiga k barvení dřevěných dýh. Jako barviva se používají i pro barvení PVC plastů nebo nylonu 6. Při výrobě plastických hmot se také mohou používat jako přísady pro změkčování PVC. Jako další oblasti můžeme zmínit keramický průmysl, kde se používají jako aditiva ke zvýšení mechanické síly keramiky nebo papírenský průmysl. [10,14]

2.1.5.3 Aplikace v oblasti životního prostředí

Hlavním úkolem HL v oblasti životního prostředí je odstranit toxické kovy, antropogenní organické chemikálie a další škodlivé látky (herbicidy, insekticidy,...) z vody. Jsou vhodné k odstranění těžkých kovů z vody, jako např. železa, mědi, kadmia, niklu a rtuti, protože ve vodě s nimi tvoří rozpustné komplexy. Také byly vyvinuty filtry na bázi humusu pro čištění odpadních vod. Tyto filtry jsou vhodné k odstranění pesticidů nebo fenolů z odpadních vod. [10,14]

2.1.5.4 Využití v biomedicině

HL vyráběné v komerčním měřítku se používají ve veterinární a humánní medicíně. Bylo zjištěno, že HK podávané potkanům snižují dobu poškození žaludku vyvolané etanolem a také urychlují hojení žaludečních a jícnových vředů. HK jsou také schopny interagovat s bakteriemi *Micrococcus luteus*. V tomto případě HL chrání organismus před narušením buněčné stěny způsobené enzymem lysozymem. Antibakteriální a antivirové vlastnosti HL tak představují stále nové možnosti použití v lékařství. HL lze také využít v kosmetice.

2.1.6 Huminové kyseliny

HK jsou jednou z nejdůležitějších skupin HL. Velký obsah HK je v hnědém uhlí a rašelině, kde jsou jednou z hlavních složek. Mohou se vyskytovat buď volné, nebo vázané na různé kovy (např. Ca, Al nebo Fe). [14,15]

HK se mohou charakterizovat jako látky, které se skládají z různých aromatických látek s alifatickými, kyslíkovými, dusíkovými a sirnými můstky, a mající různé alifatické, peptidické i lipidické povrchové řetězce a chemicky aktivní funkční skupiny. Bez ohledu na jejich původ je jejich společným znakem velká stabilita vůči degradaci a koloidní charakter. [15]

HK obsahují ve své molekulární struktuře převážně hydrofobní sloučeniny, které jsou stabilizovány při neutrálním pH hydrofobními disperzními silami (van der Waalsovy síly, π - π a CH- π vazby).[16] Obsahují ale i hydrofilní sloučeniny, a proto mohou být absorbovány na povrchu mnohých částic. To

má za důsledek, že mají vliv na různé procesy, jako je rozpustnost, koagulační vlastnosti nebo růst krystalů. [15]

2.1.7 Vazebné možnosti huminových látek

Z hlediska využitelnosti HL je důležitá znalost možných vazebných interakcí těchto látek s jinými látkami přítomnými v prostředí. Představy o možných vazebných interakcích si lze odvodit především ze struktury HL, např. tvoření komplexů s kovy díky fenolickým a karboxylovým skupinám.

Na základě dostupných informací o struktuře a dalších vlastnostech HL lze předpokládat několik typů vazebných interakcí mezi HL a cizorodými látkami. [1]

2.1.7.1 Iontová vazba

Tato vazba je založena na působení elektrostatických sil mezi náboji funkčních skupin HL a ionty obsažených v roztoku. Vznik této vazby lze předpokládat při interakci s alkalickými kovy či amoniakem. [1]

2.1.7.2 Koordinační vazba

Vytváření těchto vazeb je důležité především při odstraňování toxických kovů obsažených v podzemí nebo odpadních vodách. Na vzniku koordinačních vazeb se hlavně podílejí fenolické a karboxylové funkční skupiny obsažené ve struktuře HL. Vznik je také ovlivněn hodnotou pH, a tím i mírou disociace funkčních skupin. Ve slabě kyselé oblasti se na vzniku podílejí především karboxylové skupiny. Při vzrůstu pH nad 7 začínají tvořit koordinační vazby fenolické skupiny. Stabilita vznikajících komplexů je se zvyšujícím se pH větší. To se projevuje především u iontů, které tvoří karboxylát–fenolické skupiny (např. Cu^{2+}). [1]

2.1.7.3 Kovalentní vazba

Interakce vedoucí ke vzniku kovalentních vazeb můžeme rozdělit do dvou skupin, a to na reakce probíhající bez využití enzymů a reakce s využitím biokatalýzy. Příkladem může být kovalentní vazba anthracenu na HK izolovaných ze zeminy znečištěné směsí polyaromatických uhlovodíků. Jedná se o stabilní vazbu na polymerní strukturu. [1]

2.1.7.4 Vodíkové můstky

Navzdory tomu, že přesná struktura HL je stále nedořešena, lze na základě prokázané přítomnosti některých funkčních skupin ve struktuře HL (amidové, laktamové, nitrilové) předpokládat vznik vodíkových můstků. Tyto vazby mají nízkou energetickou hodnotu, ale i přes to se mohou podílet na vazebných schopnostech mezi HL a kontaminanty.

2.1.7.5 Hydrofobní interakce

Tyto interakce vznikají při kontaktu nepolárních (např. alkylových) skupin, které nesou molekuly nacházející se ve vodném roztoku. Tam mohou tyto interakce vycházet např. z van der Waalsových sil nebo přesunu π elektronů. Díky těmto interakcím ztrácí insekticid parathion za přítomnosti HL část své toxicity.

2.2 Gely

Gely patří mezi disperzní systémy, konkrétně to jsou koloidní disperze tuhých látek v kapalinách. Může se jednat o roztoky makromolekul či lyofobní soly, které mají schopnost vytvářet gely, tedy gelovat. Disperzní systémy jsou soustavy, které obsahují alespoň dvě fáze, přičemž jedna je rozptýlena v té druhé. Rozptýlená fáze se nazývá disperzní podíl a fáze, která má zachovanou spojitost, je disperzní prostředí. Podle velikosti částic dělíme disperzní systémy na:

- *Analytické disperze* – částice o velikosti $d < 10^{-9}$ m (pravé roztoky nízkomolekulárních látek).
- *Koloidní disperze* – částice o velikosti $10^{-9} < d < 10^{-6}$ m (lyofobní soly, roztoky makromolekulárních sloučenin).
- *Hrubé disperze* – částice o velikosti $d > 10^{-6}$ m (suspenze, emulze, prach, dým). [17,19]

Z hlediska struktury můžeme gely definovat jako systémy tvořené trojrozměrnou sítí, která vytváří souvislou strukturu a prostupuje celým disperzním prostředím. I když je disperzní prostředí kapalné, mají gely v důsledku tohoto uspořádání mechanické vlastnosti charakteristické pro tuhý stav (do určitého napětí). Síly, které působí spojení disperzních částic, mohou být jak chemického, tak i fyzikálního charakteru. [18]

Gely a proces gelace mají velký význam v mnoha různých odvětvích lidské činnosti. Například v lékařství a v biologii, neboť organizmy živočichů a rostlin jsou tvořeny především gely. Gelace vysokomolekulárních látek se využívá například při výrobě vláken, lepidel nebo zpracování kůží. Také několik procesů v potravinářském průmyslu je založeno na tvorbě gelu. [17]

2.2.1 Vznik a dělení gelů

Gely mohou vznikat změnou fyzikálního stavu roztoku, nebo v důsledku chemické reakce. Reverzibilní gely mohou vznikat i z pevného stavu, a to botnáním xerogelu po přidání rozpouštědla.

Gely můžeme dělit podle chování ve vysušeném stavu: [17]

- *gely reverzibilní* – vratné
- *gely ireverzibilní* – nevratné

Dále je také můžeme dělit podle toho, zda obsahují či neobsahují rozpouštědlo: [19]

- *lyogely* – obsahují rozpouštědlo, vzniká nabotnáním xerogelu
- *xerogely* – neobsahují rozpouštědlo, vzniká vysoušením lyogelu

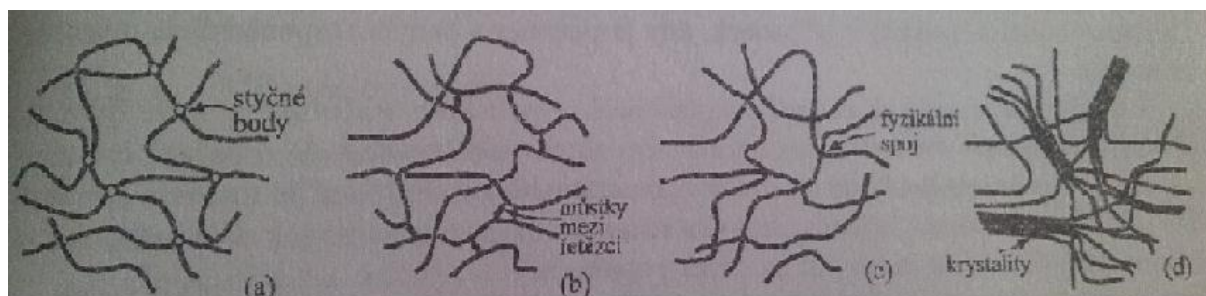
2.2.2 Reverzibilní gely

Reverzibilní gely při vysoušení zmenšují svůj objem, a tím dávají kompaktní xerogely. Ty jsou pak schopny přecházet opět do původního stavu, a to přijímáním disperzního prostředí nebo-li botnáním. Mezi tento typ gelů patří makromolekulární gely. Reverzibilní gely mohou vznikat jak botnáním, tak i gelací roztoků vysokomolekulárních látek.

2.2.2.1 Gelace

Gelace je proces, při němž se vytváří prostorová síť, která se postupně zpevňuje. [17] Čím je větvená struktura rozsáhlejší, tím pravděpodobnější je její spojení s jinou velkou makromolekulou.

Bodem gelace nazýváme okamžik, v němž se v systému objeví nekonečná trojrozměrná síť. Slovo „nekonečná“ je nutno chápat tak, že rozměry vzniklé sítě jsou totožné s rozměry makroskopické gelové fáze. [19] Místa, na kterých se při styku řetězců vytvářejí vazby, se nazývají styčné body (uzly) a mohou být vytvořeny působením sil chemické či fyzikální povahy. Tyto body jsou znázorněny na Obrázku 2.6. [17]



Obrázek 2.6 Struktura gelu : (a), (b) chemické spoje, (c) fyzikální amorfní styčné body, (d) krystality

Na gelaci mohou mít vliv tyto faktory:

- *Vliv teploty* – Zvýšení teploty brání tvorbě gelu, neboť roste intenzita tepelného pohybu jednotlivých segmentů. To má za následek klesající počet vazeb mezi makromolekulami i jejich doba života. Snížení teploty naopak gelaci podporuje. Gely, které lze ohřátím převést na roztok a ochlazením zpět na gel, se nazývají termoreverzibilní. Teplota, při níž roztok tuhne v gel, se nazývá teplota tuhnutí nebo bod gelace.
- *Vliv koncentrace* – Zvýšení koncentrace napomáhá gelaci, protože roste četnost srážek makromolekul a zvyšuje se počet vazeb, které se vytvářejí v gelu. Při protáhlém tvaru makromolekul může docházet ke gelaci i ve zředěných roztocích.
- *Vliv pH* – Galace probíhá nejlépe při pH odpovídající isoelektrickému bodu. pH roztoku má výrazný vliv na gelaci vodných roztoků amfoterních vysokomolekulárních elektrolytů (např. bílkoviny). [18]

2.2.2.2 *Spoje chemické povahy*

Strukturu gelu s chemickými uzly lze připravit mnoha způsoby, např. síťováním lineárního polymeru nebo síťovací polymerací. Spojením lineární makromolekuly chemickými uzly vzniká vysokomolekulární sloučenina nikoliv již lineární, ale síťově struktury. Nejznámějším příkladem síťování lineárního polymeru je vulkanizace kaučuků. Vulkanizací lineárního polymeru nejprve vzniknou větvené makromolekuly, jejichž hmotnost a stupeň rozvětvení postupně rostou. Nejrychleji rostou velké větvené makromolekuly, jelikož mají větší pravděpodobnost spojení se s jinou makromolekulou. [19] Příkladem síťovací polymerace je kondenzační nebo adiční polymerace, kdy součástí gelace je řetězová reakce, při níž volný radikál reaguje s dvojnou vazbou.

Spoje mohou vznikat už i mezi hotovými polymery, a to zesíťováním roztoku polymeru aktivací reaktivních míst v řetězci. To může být způsobeno příznivými vlivy, například změnou pH či teploty. [18]

Struktura gelů s chemickými uzly je velice pevná. Zpět na původní roztok lze převést jedinečně odbouráním chemických vazeb. Výsledný produkt by se tedy lišil od výchozího polymeru, jelikož nelze očekávat, že by se vyrušily pouze vazby vzniklé gelací.

2.2.2.3 Spoje fyzikální povahy

Gely s fyzikálním síťováním vznikají z roztoků polymerů sdružováním úseků makromolekulárních řetězců působením fyzikálních sil. Tyto řetězce se sdružují do útvarů, které plní funkci uzlů. Vzhledem ke své délce se makromolekuly mohou začlenit do více než jedné uzlové oblasti. Díky tomu se po délce řetězce střídají zapojené části s volnými úseky, které si zachovávají ohebnost i tepelný pohyb. [19]

Počátek vzniku těchto spojů může být vyvolán snížením afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědлу, např. snížením teploty nebo přidáním špatného rozpouštědla. Při vzniku gelu jsou často pozorovány vzájemné interakce mezi rovnoběžným uspořádáním jednotlivých částí molekuly. Tyto interakce vedou ke vzniku krystalitů, což jsou struktury spojené styčnými body, ve kterých jsou řetězce rovnoběžně orientovány. Přechod amorfní struktury na krystalitu je spojitý, tj. ve struktuře gelu se objevují jak amorfní styčné body, tak i krystalické styčné body. [17]

Vzniklé uzly ve fyzikálně síťovaných gelech se liší strukturou, velikostí a především pevností a životností. To má hlavní vliv na vlastnosti vzniklých gelů. Gely s fyzikálními spoji můžeme dělit na:

- *Gely s pevnými spoji* – Chovají se podobně jako gely s chemickými spoji (jsou obdobně elastické).
- *Gely se slabými uzly* – Jsou málo trvanlivé, vlivem vyšších napětí uzly zanikají a soustava se začne chovat jako velmi viskózní kapalina. Když je systém ponechán v klidu, přechází samovolně zpět na gel. [17,19]

Mezi fyzikální uzly mohou patřit také zapleteniny. Ty nejsou způsobeny žádnou fyzikální silou, ale jsou důsledkem toho, že řetězce si navzájem brání v nezávislém pohybu vlivem svých poloh. Systém se chová elasticky jen krátce, jelikož se po delší době řetězce rozpletou. [19]

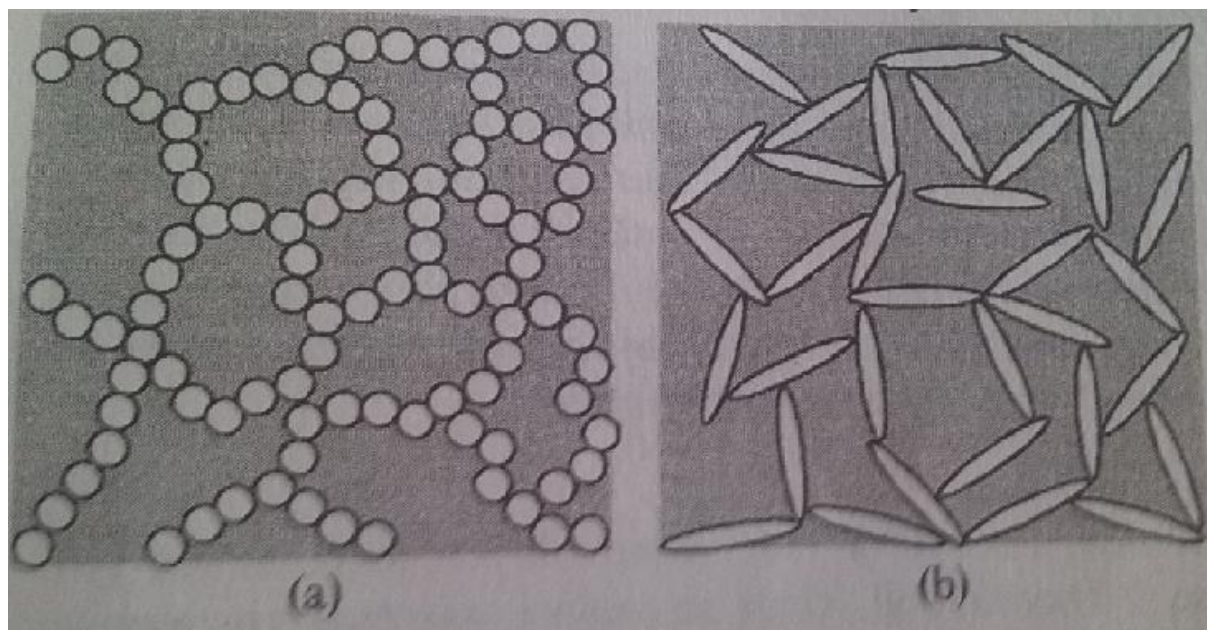
2.2.2.4 Botnání

Botnání je děj samovolný a může k němu docházet jen u gelů reverzibilních. Jedná se o pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla vysokomolekulární látkou (xerogel). Ta při botnání zvětšuje svou hmotnost a objem. Z xerogelu tak vzniká lyogel, kde pohlcovaná kapalina tvoří disperzní prostředí.

Botnání může být omezené nebo neomezené. Omezené botnání nastává v případě, je-li polymer s daným rozpouštědlem omezeně mísitelný, botnání xerogelu se tak v přebytku kapaliny zastaví ve stádiu lyogelu, tj. v rovnovážném stavu už již není pohlcována další kapalina. Jestliže se botnání nezastavuje ve stavu lyogelu, ale po dalším přidání rozpouštědla je stále pohlcováno až do doby, kdy zanikají styčné body, jedná se o botnání neomezené. Rychlost botnání roste s rostoucí teplotou. [18]

2.2.3 Ireverzibilní gely

Ireverzibilní gely vznikají gelací lyofobních solů, ke které dochází snížením agregátní stálosti soustavy. Aby gelace proběhla, je třeba zbavit micely částečně stabilizačního faktoru (jímž je u lyofobních koloidů elektronová dvojvrstva), např. přidávkem elektrolytu. Tento zásah je nutno provádět tak, aby částice vytvářely síťovou strukturu, a aby částice nekoagulovaly. Ke koagulaci dochází tehdy, je-li odstraněna elektronová dvojvrstva. Pokud ale není odstraněna u všech částic, spojí se jen místa bez dvojvrstvy a současně tak vzniká síť. Velký význam na tvorbu gelu má tvar částic. Pro gelaci jsou nejvhodnější anizometrické částice. Spojování částic dochází na hranách a na hrotech, jelikož jsou zde elektronové dvojvrstvy nejslabší. Gelaci ovlivňuje i teplota. Při zvyšování teploty gelace probíhá rychleji. Naopak mechanické působení (např. míchání) gelaci brání. [17,18]



Obrázek 2.7 (a) izometrické částice, (b) anizometrické částice

2.2.4 Mechanické vlastnosti gelů

Jak již bylo zmíněno, i když disperzním prostředím gelu je kapalina, mají do určité hodnoty tečného napětí (kritické napětí) vlastnosti charakteristické pro tuhý stav. Do překročení kritického napětí se gel chová jako elastické tuhé těleso. Hodnota kritického napětí je závislá na koncentraci a pevnosti uzlů. Gely s menším počtem uzlů jsou elastičtější než gely s větším počtem uzlů. Čím více uzlů je obsaženo ve struktuře gelu, tím hůře mění makromolekuly svůj tvar.

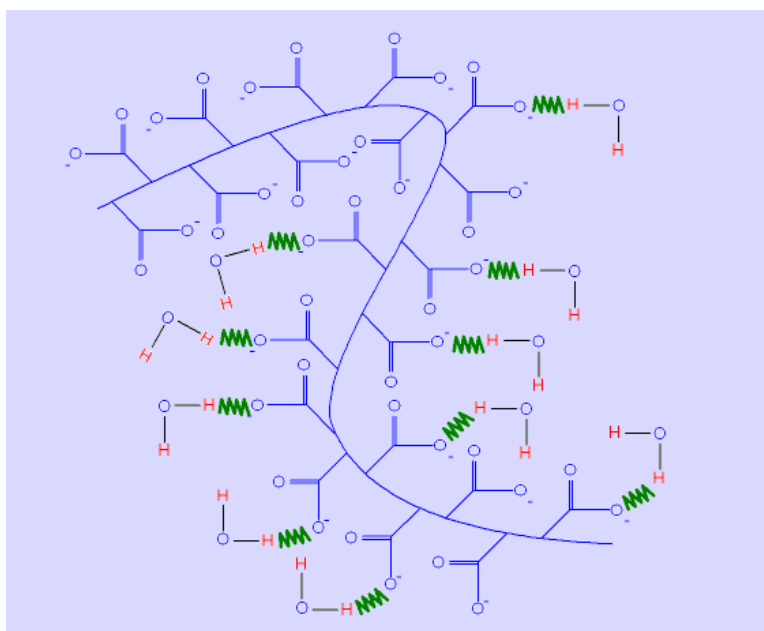
Některé gely s fyzikálními spoji mají tixotropní vlastnosti. Protřepáním gelu se vyruší slabé vazby mezi částicemi a gel lze převést zpět na sol. Zůstane-li tekutý sol v klidu, vazby se pomalu obnovují a tím opět vzniká gel. Tomu jevu se říká tixotropie.

U čerstvých gelů můžeme pozorovat jev zvaný synerge, tj. vytékání kapaliny z gelu. Je to způsobeno stárnutím, při kterém roste počet styčných bodů, a tím se síťová struktura smršťuje a následně celý gel. Pro část přítomné kapaliny už zde není místo, a tak je vytlačována na povrch.

2.2.5 Hydrogely

Hydrogely jsou skupina gelů, ve kterých je disperzním prostředím voda. Hydrogely jsou definovány mnoha různými způsoby. Jednou z nich může být, že hydrogel je polymerní materiál, který je schopný bobtnat a zadržovat velkou část vody, aniž by byl v ní rozpustný. V poslední době jsou však nejčastěji definovány jako dvou- nebo vícesložkové systémy, které se skládají z trojrozměrné sítě polymerních řetězců a z vody, která vyplňuje prostor mezi makromolekulami. [20]

Struktura hydrogelů je založena na polymerech obsahující hydrofilní skupiny, nejčastěji karboxylovou skupinu. Na záporném náboji karboxylové skupiny se pak mohou molekuly vody vázat pomocí vodíkových můstků, jak je znázorněno na Obrázku 2.8. [21]



Obrázek 2.8 Struktura hydrogelu

Hydrogely je možné dělit podle mnoha faktorů:

Podle původu:

- *Syntetické* – polymery jsou připraveny chemickými metodami.
- *Přírodní* – polymery obsahují proteiny (kolagen, želatina) a polysacharidy (škrob, agarozy).

Podle složení:

- *Homopolymerní hydrogely* – v polymerních sítích je obsažen jen jeden druh monomeru.
- *Kopolymerní hydrogely* – skládají se ze dvou či více různých monomerů s alespoň jednou hydrofilní složkou.

Podle přítomnosti či nepřítomnosti elektrického náboje na řetězci:

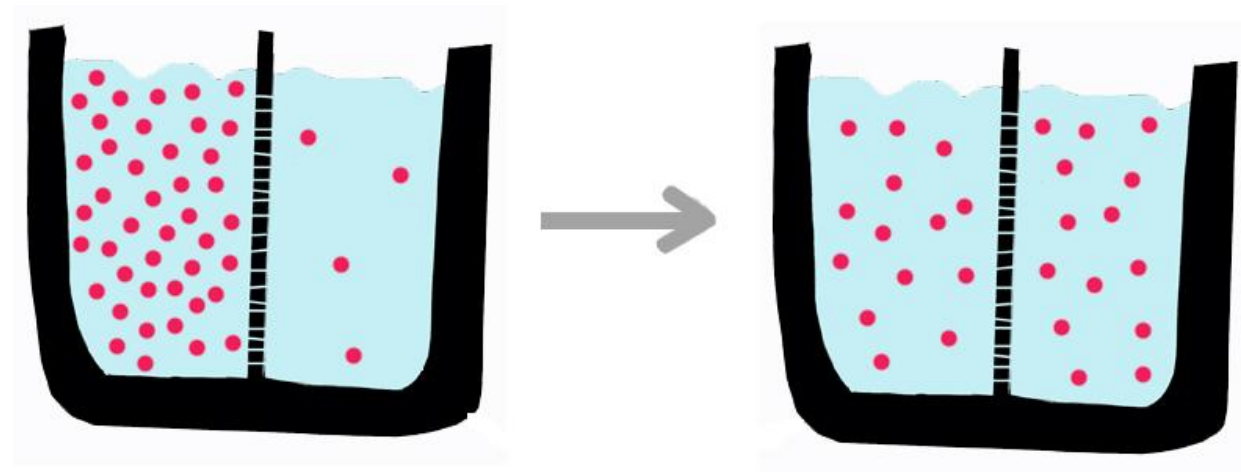
- *neutrální*
- *iontové* – kationtové nebo aniontové skupiny
- *amfoterní* – obsahují jak kyselé, tak i bazické skupiny
- *dvojiontové* – obsahují kationtové i aniontové skupiny v každé strukturní jednotce. [20,21]

Využití hydrogelů je velice široké. Hojně se využívá ve zdravotnictví, např. k výplachu žaludku před operací nebo k výrobě kontaktních čoček. Také se používají v obvazech na rány, kde zastavuje vysychání a infekci. Velké využití mají hydrogely v zemědělském průmyslu, kde využívají schopnost zadržovat vodu a rostlinné živiny. Dále se používají jako hnojiva. [20]

2.3 Difúze

2.3.1 Definice difúze

Difúze je proces, při kterém jsou částice transportovány z jednoho systému do druhého v důsledku neuspořádaného molekulárního pohybu. [22] K difúzím dochází v soustavách s koncentračním gradientem, kde dochází k samovolnému vyrovnávání koncentrací. Částice putují z míst s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací. [18]



Obrázek 2.9 Difúze částic v kapalině

Rychlost difúze závisí přímo úměrně na velikosti hnací síly a nepřímo úměrně na odporu prostředí. [23] Difúze v plynech je nejrychlejší, jelikož částice plynu mají největší kinetickou energii, a závisí na čase a teplotě. Rychlost difúze v plynech je v řádech centimetrů za sekundu. V kapalinách je rychlost difúze pomalejší, částice se zde po sobě posouvají a závisí nejen na čase a teplotě, ale také na viskozitě a vzájemné rozpustnosti. Rychlost je v řádech zlomků milimetrů za sekundu. Difúze také probíhá i v pevných látkách. Jedná se o pomalý proces a rychlost difúze silně klesá s klesající teplotou. V blízkosti teploty tání kovu je rychlost difúze asi 1 mikrometr za sekundu. [24, 25]

Rychlost difúze může být vyjádřena difúzním tokem definovaným jako látkové množství látky dn_i prošlé plochou A za jednotku času $d\tau$. [17]

$$J_i = \frac{1}{A} \frac{\partial n_i}{\partial \tau} \quad (1)$$

2.3.2 Fickovy zákony

Jak bylo zmíněno již dříve, proces difúze je založen na neuspořádaném pohybu molekul. Na tomto pohybu je také založeno i vedení tepla. Mezi těmito jevy je určitá analogie, kterou jako první popsal

Alfred Fick. Vytvořil matematický popis pro difúzní procesy na základě analogie mezi Fourierovým zákonem pro vedení tepla a Ohmovým zákonem pro vedení elektřiny. [25,26]

2.3.2.1 1. Fickův zákon

První Fickův zákon je odvozen pro stacionární difúze. V celém systému uvažujeme, že teplota a tlak jsou konstantní, zatímco koncentrace je funkcí polohy (y) a času (τ). Čím větší je tok jedné látky v systému, tím větší je i koncentrační gradient. Difúzní tok je tedy úměrný koncentračnímu gradientu: [17, 18]

$$J_i = -D \cdot \text{grad } c_i \quad (2)$$

Záporné znaménko na pravé straně je proto, že difúze probíhá z více koncentrovaného místa do méně koncentrovaného. V difúzních soustavách se dvěma látkami platí, že existuje-li koncentrační gradient jedné složky, který způsobuje její difúzní tok, musí existovat koncentrační gradient druhé složky o stejné velikosti. Ten způsobuje difúzní tok o stejné velikosti jako u první složky, ovšem v opačném směru. [26, 27]

D v rovnici představuje veličinu nazývanou difúzní koeficient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]. Difúzní koeficient je číselně roven látkovému množství difundující složky i , které projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním gradientu. Difúzní koeficient závisí na vlastnostech difundujících částic a prostředí, např. tlaku a teploty (s rostoucí teplotou difúzní koeficient mírně roste). [17, 18]

Probíhá-li stacionární difúze ve směru jedné osy, je možné rovnici zjednodušit na tvar: [18]

$$J_i = -D \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3)$$

2.3.2.2 2. Fickův zákon

Paralelně k Fourierovu zákonu vedení tepla odvodil Fick vztah zvaný Druhý Fickův zákon. [28] Ten vyjadřuje změnu koncentrace difundujících látek v čase při nestacionární difúzi. Obecně se dá tento zákon vyjádřit ve tvaru:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \text{div}(D \cdot \text{grad } c_i) = D \cdot \text{div grad } c_i \quad (4)$$

pokud $D \neq D(c)$. [26]

Tato rovnice je nezávislá na souřadnicovém systému a může být vyjádřena pro karteziánský, sférický nebo cylindrický systém, popřípadě i pro jiné speciální systémy souřadnic. [23] Při nestacionární difúzi ve směru jedné osy a zanedbání nucené konvekce lze vztah zjednodušit na tvar:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (5)$$

Je-li plocha A konstantní, výsledný výraz bude mít podobu: [26]

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (6)$$

2.3.3 Stanovení difúzního koeficientu

Metody používané ke zjištění difúzního koeficientu mohou být obecně rozděleny do dvou skupin: na metody za ustáleného nebo přechodového stavu. Metody za přechodového stavu se experimentálně provádějí snadněji, jelikož nevyžadují tolik času jako metody za ustáleného stavu. [29]

2.3.3.1 Metoda konstantního zdroje

Tato metoda se často objevuje při technických úlohách, např. rozpouštění pevných látek ve viskózních kapalinách. Při této metodě je difúzní medium v kontaktu se zdrojem difundující látky o neměnné koncentraci c_0 . [27] Neměnná koncentrace je v praxi udržována tak, že se jako zásobní zdroj používá nasycený roztok, ve kterém je obsažena nerozpuštěná forma. Ta se časem rozpouští a nahrazuje tak oddifundované množství a udržuje tak konstantní koncentraci roztoku. [26, 29]

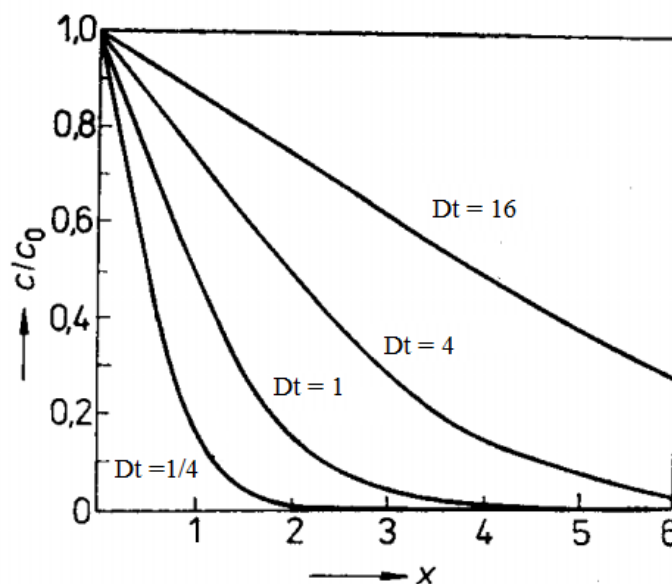
Okrajové podmínky jsou:

$$\begin{aligned} c &= 0, & x &> 0, & t &= 0 \\ c &= c_0, & x &= 0, & t &\geq 0 \end{aligned}$$

pro které má druhý Fickův zákon tvar:

$$\frac{c}{c_0} = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (7)$$

kde erfc je chybová funkce (tabelovaná hodnota). [26, 27]



Obrázek 2.10 Rozdělení koncentrace pro difúzi z konstantního zdroje do nekonečného prostředí [27]

Celkové množství látky, které prošlo rozhraním o jednotkové ploše za čas t , je pak: [27]

$$m = 2c_0 \cdot \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (8)$$

2.3.3.2 Metoda okamžitého plošného zdroje

Při této metodě je malé množství difundující látky naneseno na rovinný povrch difúzního média jako tenký film. [27] V praxi může být použit filtrační papír namočený do roztoku difundující látky o určité koncentraci. [26]

Okrajové podmínky pro tuto metodu jsou: [29]

$$c = \frac{m}{\delta(x)A}, \quad x = 0, \quad t = 0$$

$$c = c_0, \quad -\infty < x < \infty, \quad t = 0$$

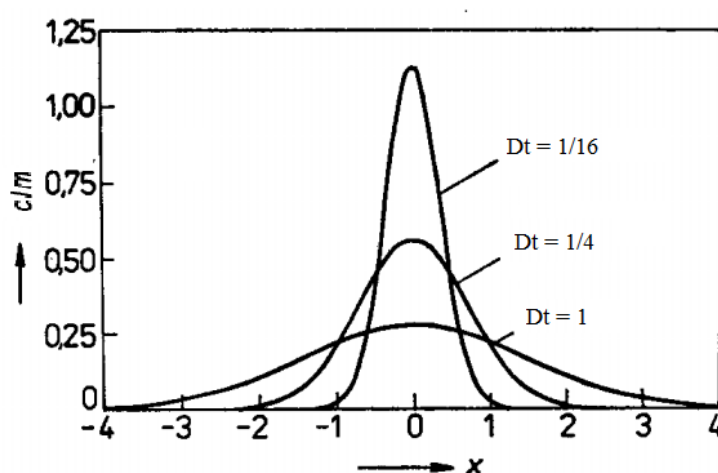
Po určité době t bude při jednosměrné difúzi koncentrační profil dán vztahem:

$$c = \frac{m}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (9)$$

nebo při obousměrné difúzi:

$$c = \frac{m}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (10)$$

Zde n vyjadřuje množství difundující látky ve zdroji na počátku experimentu. [26, 27]



Obrázek 2.11 Rozdělení koncentrace pro difúzi z okamžitého plošného zdroje do nekonečného prostředí [27]

Při experimentálně stanoveném rozdělení koncentrace v čase t můžeme vyhodnotit difúzní koeficient, a to zlogaritmováním předchozí rovnice:

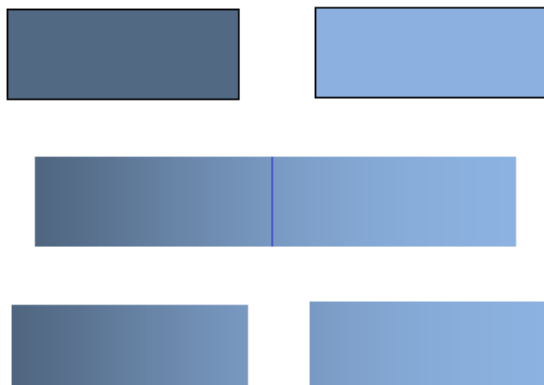
$$\ln c = \ln \frac{m}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (11)$$

Vynesení $\ln c$ v závislosti na x^2 získáme přímku o směrnici $\text{tg } \alpha = 1/4Dt$ a pro difúzní koeficient získáme vztah:

$$D = \frac{1}{4t \text{ tg } \alpha} \quad (12)$$

2.3.3.3 Metoda nekonečného difúzního páru

Při této metodě se vzorek skládá ze dvou částí o různé koncentraci difundující látky. Na počátku jsou tyto dvě části spojeny, a látka tak může difundovat. Po určité době jsou obě části od sebe odděleny a v různých polohách je změřena koncentrace látky. [26]



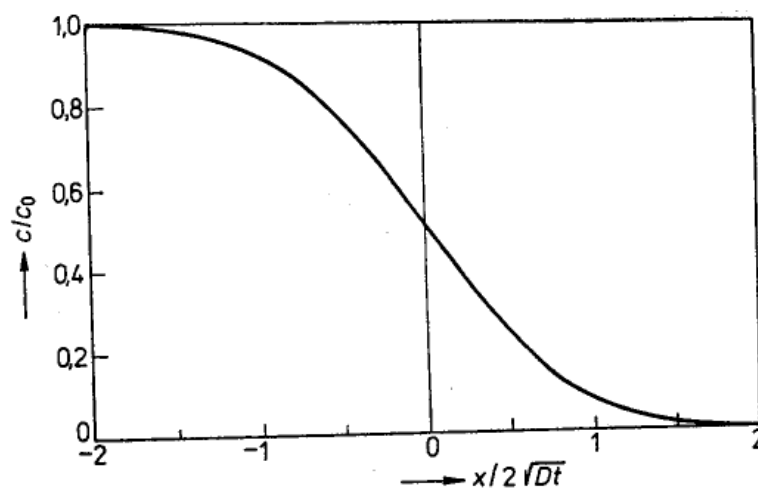
Obrázek 2.12 Metoda difúzního páru

Počáteční podmínky pro tuto metodu jsou: [27]

$$\begin{aligned} c &= 0, & x &> 0, & t &= 0 \\ c &= c_0, & x &< 0, & t &= 0 \end{aligned}$$

pro které je řešením vztah:

$$c = \frac{1}{2} c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (13)$$



Obrázek 2.13 Rozdělení koncentrace pro difúzní pár, vyjádřeno bezrozměrnými parametry [27]

Celkové množství prošlé látky pak je:

$$m = c_0 \cdot \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (14)$$

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Huminové kyseliny jsou díky svým dobrým sorpčním vlastnostem využívány pro různé aplikace. Velké uplatnění najdou zejména v zemědělství a environmentálních aplikacích. Schopností HK sorbovat těžké kovy a různé toxické látky se zabývá spousta prací.

Autoři se ve studii [30] zabývali schopností pevných a gelových forem HK sorbovat různé kovové ionty. Z výsledků je patrné, že gelová forma HK má mírně lepší sorpční vlastnosti než jejich pevná forma. Na základě různých sorpčních experimentů autoři sestavili řadu kovů podle jejich klesající afinity vůči HK: $\text{Pb} > \text{Ag} \sim \text{Hg} > \text{Cd} \sim \text{Ba} \sim \text{Cu} > \text{Ni} \sim \text{Co} \sim \text{Mn} \sim \text{Zn} \sim \text{Ca} > \text{Mg} \sim \text{V} \sim \text{Al} \sim \text{Cr}$. Dále také zkoumali schopnost sorbovat těžké kovy ve vícesložkových roztocích, které mají simulovat průmyslový odpad. Obě formy HK mají největší selektivní afinitu k iontům olova. Na druhou stranu gel HK vykazoval největší selektivní afinitu hlavně k trojmocným iontům Cr^{3+} a Al^{3+} . Práce se dále zabývala vlivem pH. Čím vyšší je pH roztoku, tím je vyšší schopnost sorpce. Pomocí IČ spekter bylo zjištěno, že kovové ionty reagují především s karboxylovými skupinami. Při $\text{pH} < 5$ se do interakcí zapojuje jen část přítomných karboxylových skupin, ale při $\text{pH} > 5$ se účastní karboxylové i fenolické skupiny. Výjimkou jsou ionty Pb, Ag, Hg a Cu ionty, které interagují s fenolickými skupinami i při nižších hodnotách pH.

V práci [31] se autoři zaměřovali na transport a fixaci Cu^{2+} iontů v huminovém gelu. V experimentální části autoři stanovovali difúzní koeficient a zkoumali účinky hlavních parametrů měření (počáteční koncentrace Cu^{2+} v roztoku a čas difúze) na celkovém difúzním toku přes rozhraní roztoku a gelu. Byly zde použity 2 metody nestálé difúze: difúze z konstantního zdroje a difúze z časově proměnného zdroje. Z naměřených dat bylo zjištěno, že časová závislost na difúzním toku není zcela lineární, jak by tomu teoreticky mělo být. V oblasti krátkých časů celkový tok stoupá s druhou odmocninou času, ale po 6 hodinách se lineární závislost mírně vychyluje k nižším hodnotám. Následující závislost je ale opět lineární. To je nejpravděpodobněji způsobeno chemickou reakcí mezi HK a Cu^{2+} ionty.

Difúzi Cu^{2+} iontů v huminových gelech se autoři zabývali v práci [32], kde použili metodu difúzního páru, který byl realizován spojením dvou silikonových trubiček naplněných huminovým gelem. V první trubičce byl základní huminový gel bez obsahu Cu^{2+} , v druhé již gel ionty obsahoval. Autoři gel s počátečním obsahem Cu^{2+} iontů připravili dvěma způsoby. V prvním případě byly Cu^{2+} ionty nadifundovány do gelu ze zásobního roztoku CuCl_2 , v druhém případě byly Cu^{2+} ionty do gelu zakomponovány již při přípravě gelu, a to vysrážením humátu sodného koncentrovaným roztokem CuCl_2 . Z výsledků bylo zjištěno, že hodnota difúzního koeficientu je výrazně vyšší pro gel připravený prvním způsobem, tedy nadifundováním Cu^{2+} iontů do gelu. Difúze Cu^{2+} iontů v huminovém gelu tedy závisí na přípravě gelu. Avšak hodnoty difúzních koeficientů stanovených pro difúzi mezi gely je podstatně nižší, než hodnoty pro difúzi iontů do vody. Podle autorů je to způsobeno uspořádáním Cu ve struktuře huminového gelu a interakcemi Cu s HK.

V jiné práci [33] autoři zkoumali nestacionární difúzi dvou vybraných barviv (methylenová modř a rhodamin 6G) v agarázových hydrogelech s různým obsahem HK. Hydrogely byly naplněny do kyvet a ponořeny do vodných roztoků barviv. Po určitých časových intervalech byly kyvety vyndávány a proměřovány na UV – VIS spektrofotometru. Z naměřených dat bylo patrné, že přítomnost HK výrazně ovlivňuje difúzi. Čím vyšší je obsah HK v gelu, tím je vyšší rovnovážná konstanta.

Stejní autoři se zabývali stejnou problematikou i ve své další práci [34], ale s využitím jiné metody, a to metodou difúzních cel. I v tomto případě měli HK výrazný vliv na difúzi a difúzní charakteristiky.

Komplexy HK s Cu^{2+} ionty se zabývá studie [34], kde autoři zkoumali chemickou a tepelnou stabilitu těchto komplexů. HK byly použity ve dvou formách: jako pevný prášek a ve formě hydrogelu. Pro komplexaci autoři použili několik různých koncentrací Cu^{2+} iontů. Chemická stabilita komplexů byla stanovena extrakcí Cu^{2+} iontů do dvou různých extrakčních činidel (roztoky MgCl_2 a HCl). Z výsledků práce bylo zjištěno, že více Cu^{2+} iontů bylo vyextrahováno z pevného prášku než z hydrogelu. Autoři se domnívají, že je to způsobeno lepší přístupností funkčních skupin v hydrogelu. To umožňuje vytvoření silnějších vazeb mezi Cu^{2+} ionty a HK. Také bylo zjištěno, že hydrogely mají vyšší komplexační kapacitu než pevný prášek, tvoří tedy více komplexů.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

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

4.2 Použité přístroje

- třepačka (Heidolph Vibramax 100)
- centrifuga (Hettich Rotina 46R)
- pH metr a konduktometr (Mettler Toledo)
- vpichová elektroda pro měření vnitřního pH gelů (Mettler Toledo)
- UV–VIS spektrofotometr (Hitachi U 3900H)
- sušárna (Ecocell)
- titrátor (Titronic Universal, Schott Instruments)
- exsikátor

4.3 Příprava huminých kyselin

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl prvně extrahován extrakčním roztokem (0,5M NaOH s 0,1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) v poměru 30 g lignitu na 1 dm³. Extrakce probíhala 12 hodin a následně byla zfiltrována. Tuhá část byla opět extrahována extrakčním činidlem, tentokrát jen 1 hodinu, a směs byla opět zfiltrována. Roztok byl slit s roztokem z předchozí filtrace do další nádoby, ve které byl okyselen 20 % HCl na pH = 1. Okyselený roztok byl ponechán přes noc v lednici. Druhý den byly vysrážené HK odděleny od roztoku odstředěním v centrifuze (4 000 RPM), následně několikrát promyty vodou a znova odstředěny až do odstranění chloridových iontů. HK pak byly vysušeny při 50°C. Před přípravou gelu byly HK ještě jednou promyty vodou, odstředěny a usušeny.

4.4 Příprava gelu huminových kyselin

Připravené huminové kyseliny byly rozpuštěny v 0,5 M NaOH (v poměru 8 g HK na 1 dm³ 0,5 NaOH). Následně byl vzniklý humát okyselen 35% HCl na pH blízké 1. Nádoba se vzniklým gelem byla ponechána dvě noci v lednici. Třetí den byl čirý roztok nad gelem odsát a zbytek v nádobě byl promíchán a odstředěn (4 000 RPM, 15°C, 10 minut). Supernatant nad gelem byl slit a zbylý gel byl promyt destilovanou vodou a opět odstředěn. Toto se opakovalo ještě jednou. Po posledním promíchání bylo odstřeďování za stejných podmínek, ale po dobu 30 minut. Připravený gel byl uložen

do exsikátoru s vodou, aby nevyschnul. Také byl proveden test sušiny, kdy bylo odebráno $3 \times 0,5$ g gelu na Petriho miskou a vysušeno při 110°C.

4.5 Difúzní experimenty

Připravený gel byl plněn do trubiček o délce 1 cm a 0,5 cm a o průměru 1 cm, které byly zváženy. Prvně byly naplněny zdrojové trubičky a jedna blanková trubička. Po naplnění gelu byly tyto trubičky zváženy a ponořeny do připraveného roztoku CuCl_2 o koncentracích 0,05 M, 0,1 M a 1 M, kde byly ponechány 2 dny. Po uplynutí této doby byly naplněny gelem přijímací trubičky, které se poté spojily se zdrojovými trubičkami. Následně byly tyto spojené trubičky zabaleny do parafilmu a dány do exsikátoru s vodou. Difúze v trubičkách probíhala ve třech časech, a to 10 hodin, 1 den a 3 dny. Po uplynutí těchto dob byly trubičky od sebe odděleny a ponořeny do 10 ml 1 M HCl, kde probíhala extrakce měďnatých iontů po dobu 2 dnů. Následně byla změřena UV–VIS spektra výluhu a pomocí zjištěné absorpce při 810 nm bylo vypočteno množství měďnatých iontů ve výluhu. Pro každou koncentraci a každý čas byl pokus proveden 2×.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Charakterizace huminových kyselin

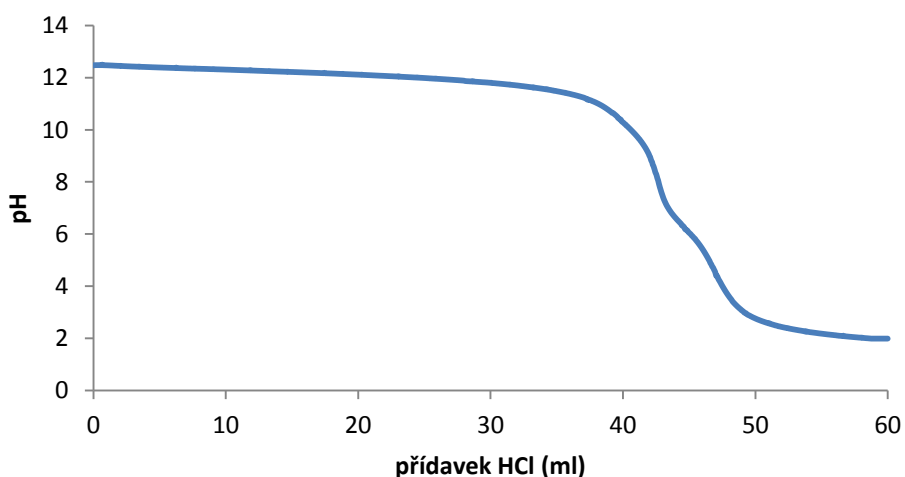
Připravené HK byly podrobeny elementární analýze na přístroji Euro EA CHNO Elemental Analyser od firmy Eurovector. Výsledky analýzy jsou uvedeny v Tabulce 5.1.

Tabulka 5.1 Elementární složení připravených HK

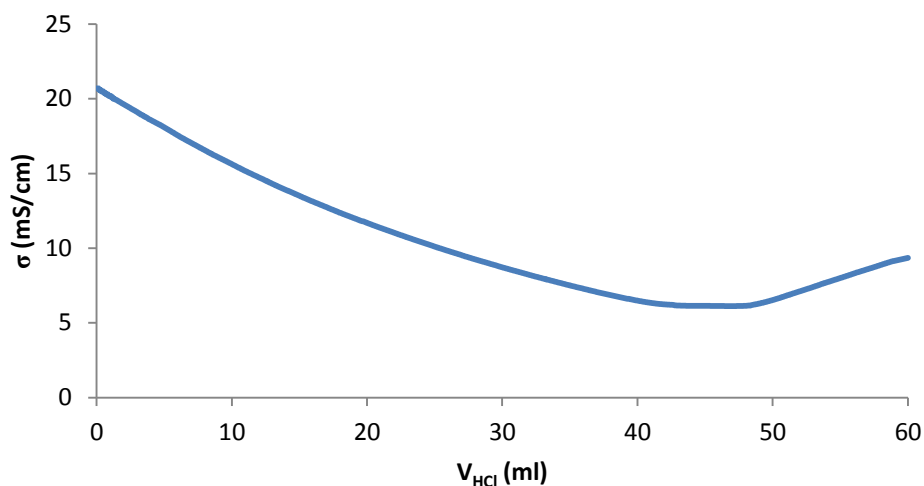
Prvek	Procentuální zastoupení [hm. %]	Procentuální zastoupení [atom. %]
C	$45,17 \pm 1,45$	$39,07 \pm 0,47$
O	$32,97 \pm 1,03$	$21,41 \pm 0,43$
H	$3,73 \pm 0,11$	$38,44 \pm 0,41$
N	$1,46 \pm 0,61$	$1,08 \pm 0,47$

Také bylo stanoveno zastoupení popela v HK a jejich vlhkost. Pomocí přístroje TGA Q5000 od firmy TA Instruments bylo zjištěno, že připravené HK obsahovali 10,99% popela a 5,69 % vlhkosti.

Dále byla zjištěna celková kyselost HK pomocí zpětných titrací. 100 mg HK bylo rozpuštěno v 50 ml 0,1 M NaOH a po dobu 24 hodin byl roztok míchán. Po uplynutí této doby byl roztok titrován 0,1 M HCl s přidavkem 0,05 ml v 30 vteřinových intervalech až do celkového přidaného množství 60 ml. Při titraci bylo v závislosti na přidaném HCl měřeno pH a konduktivita.



Obrázek 5.1 Závislost pH na přídavku HCl při zpětné titraci



Obrázek 5.2 Závislost konduktivity na přidavku HCl při zpětné titraci

Celková kyselost vztažená na 1 g HK (včetně popelu) byla stanovena na $9,0 \pm 0,4$ mmol/g.

5.2 Charakterizace připraveného gelu huminových kyselin

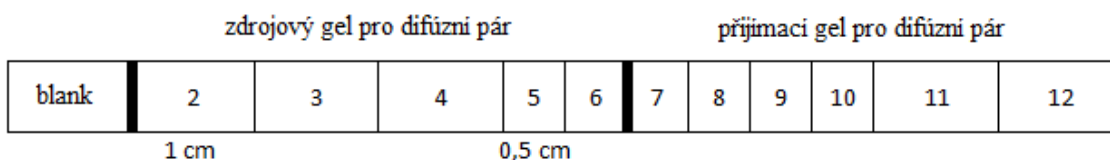
Vzorek připraveného gelu HK byl podroben testu na množství sušiny. Vzorek gelu byl vysušen v sušárně při 105 °C ve třech vzorcích. Množství sušiny bylo zjištěno rozdílem hmotností gelu před a po vysušení a zprůměrováním tří získaných výsledků. Množství sušiny v gelu bylo tedy stanoveno na 10,13 hm. %.

Vpichovou elektrodou bylo také změřeno vnitřní pH gelu. Zjištěná hodnota pH byla 1,26.

5.3 Difúzní experimenty

Hlavním úkolem v této bakalářské práci bylo prozkoumání vlivu různých koncentrací zásobního roztoku na difúzním toku a difúzním koeficientu.

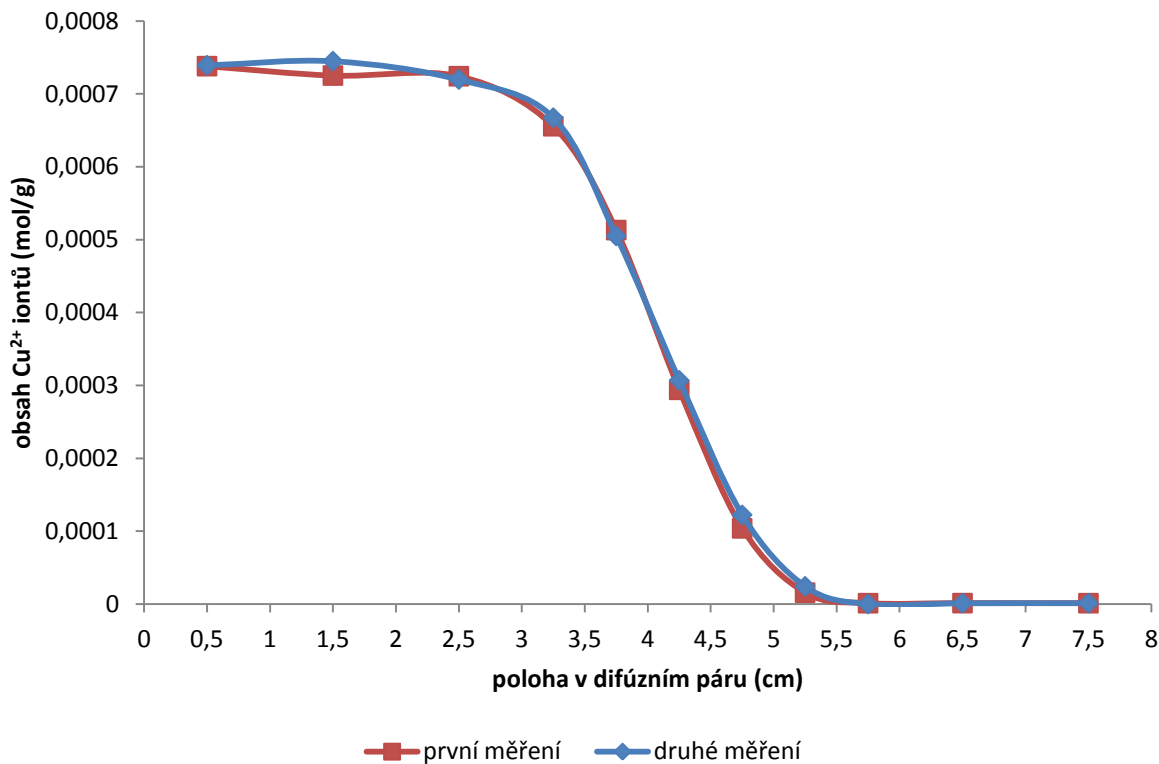
Difúzní pár byl připraven spojením několika skleněných trubiček naplněných huminovým gelem obsahující Cu^{2+} ionty (zdrojový gel) a čistým gelem bez iontů (přijímací gel), jejichž uspořádání je zobrazeno na Obrázku 5.3.



Obrázek 5.3 Schéma difúzního páru

Gel v trubičce popsané jako blank obsahoval Cu^{2+} ionty, ale nezapojil se do difúze za účelem zjištění počáteční koncentrace Cu^{2+} iontů v gelu.

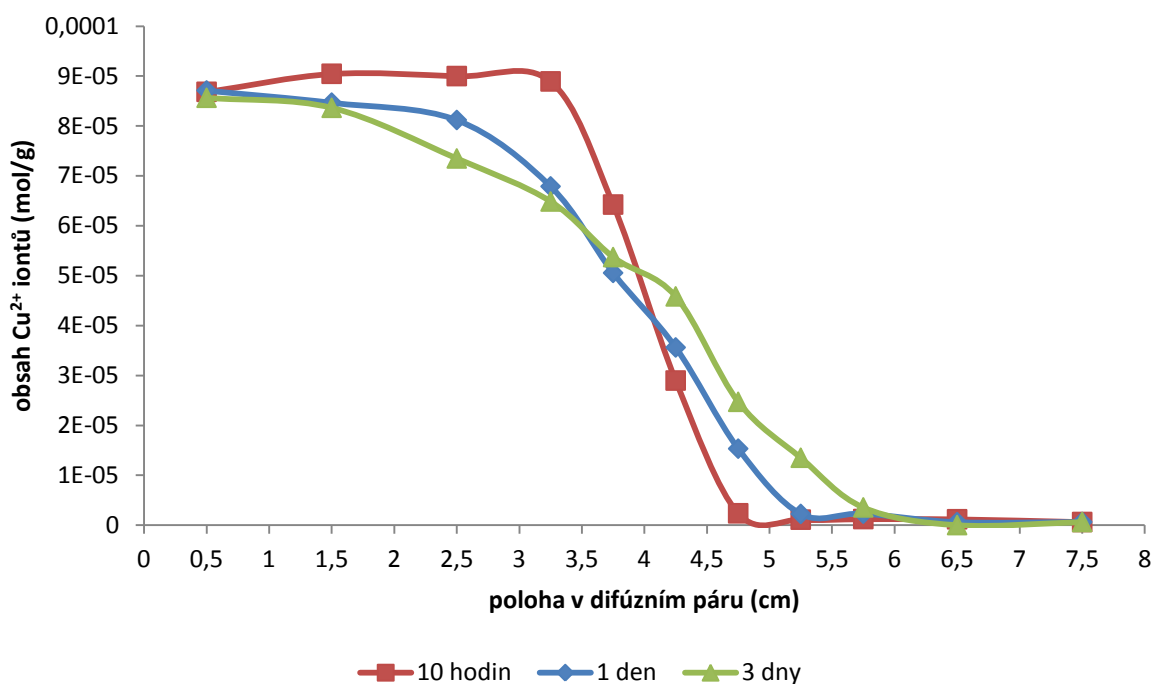
Získané koncentrace Cu^{2+} iontů obsažených v gelu byly v závislosti na poloze gelu v difúzním páru vyneseny do grafu. Na Obrázku 5.4 je znázorněn příklad takové závislosti, pro kterou byly použity data získaná při použití 1 M zásobního roztoku CuCl_2 a doby difúze 10 hodin.



Obrázek 5.4 Závislost množství Cu^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro 1 M zásobní roztok CuCl_2 a dobu trvání difúze 10 hodin

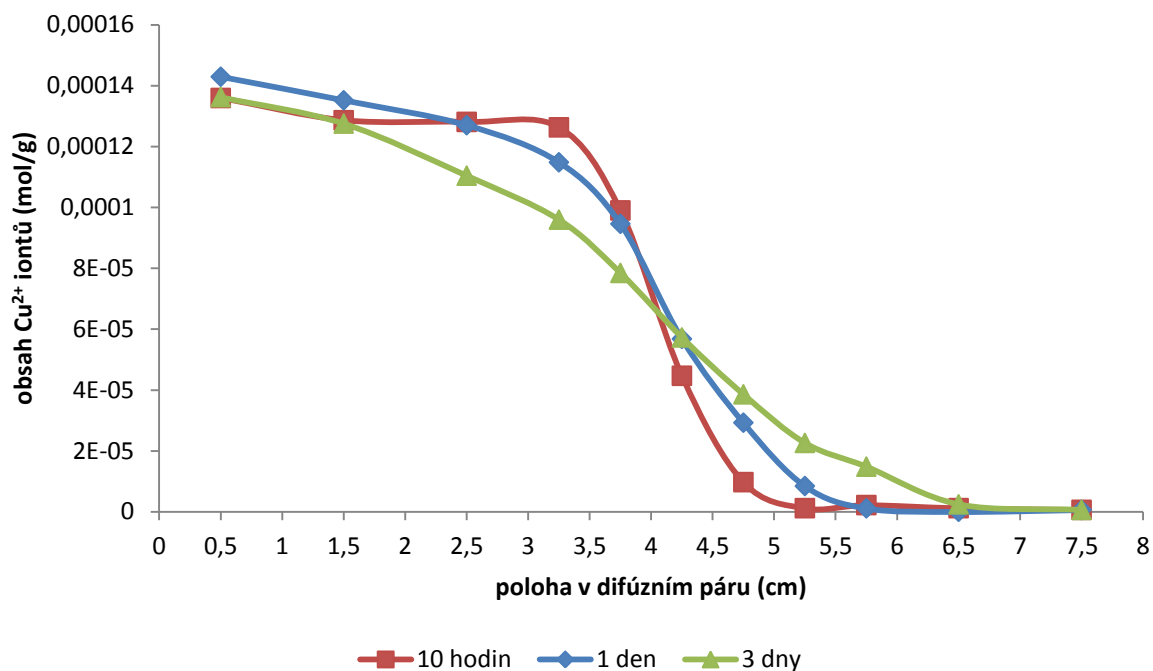
Měření pro každou koncentraci a každá čas probíhalo celkem dvakrát za účelem zpřesnění výsledku a ověření správnosti měření. Z Obrázku 5.4 je patrné, že výsledky z obou měření vycházeli velice podobně. Pouze dvakrát bylo měřeno z důvodu velké časové náročnosti při přípravě HK a jejich použitého množství při přípravě gelu.

Difúze také probíhala ve třech různých časech. Porovnání závislosti množství Cu^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru pro různé časy je znázorněno na Obrázku 5.5.

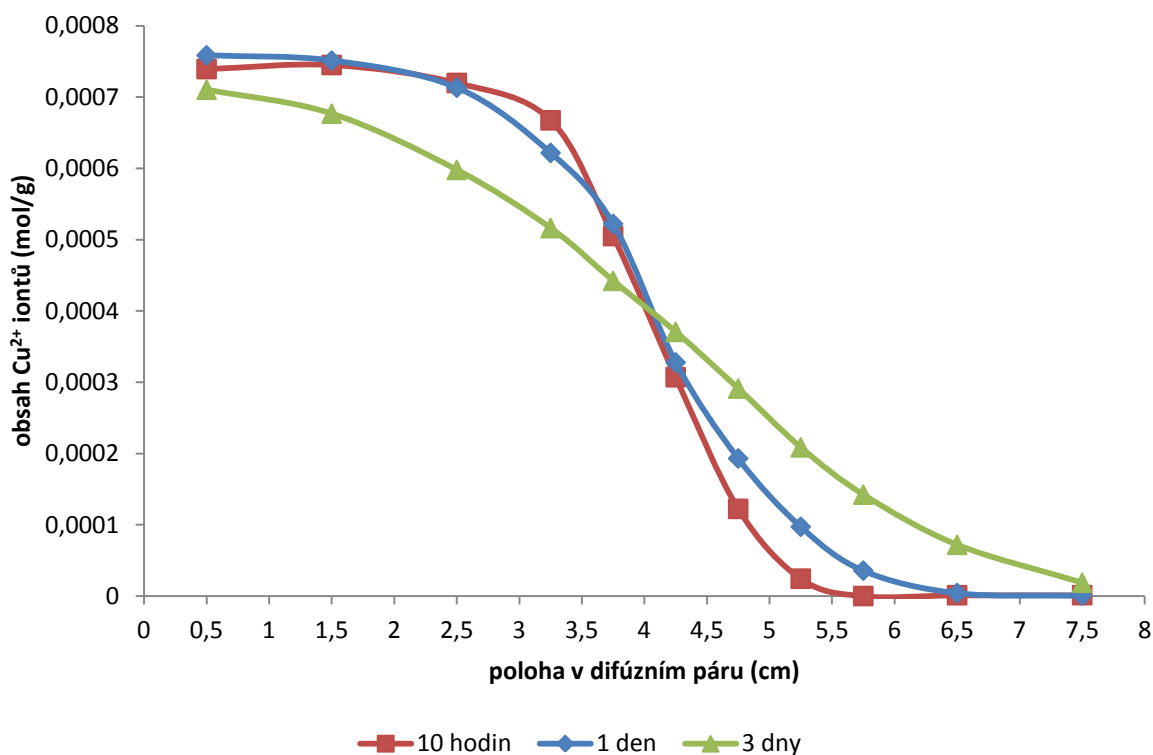


Obrázek 5.5 Závislost množství Cu^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro 0,05 M zásobní roztok CuCl_2 a různé doby trvání difúze

Z Obrázku 5.5 je patrné, že čím vyšší je doba trvání difúze, tím více se nadifunduje Cu^{2+} iontů. Z výsledků lze vyčíst, že koncentrace Cu^{2+} iontů obsažených v difúzním páru v poloze 0,5 cm je pro všechna měření téměř stejná jako na počátku difúze. Funguje tedy jako nekonečný zdroj. Na Obrázku 5.6 a Obrázku 5.7 jsou pro porovnání znázorněny stejné závislosti, ale pro jiné koncentrace zásobních roztoků CuCl_2 .

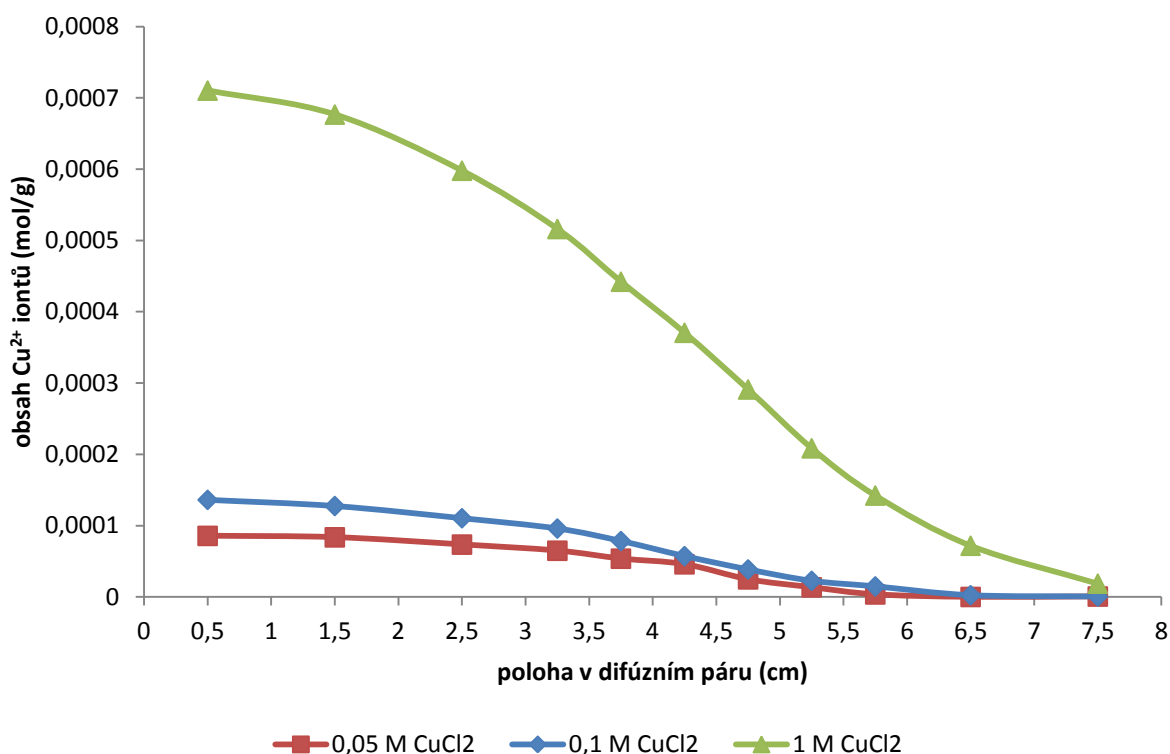


Obrázek 5.6 Závislost množství Cu^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro 0,1 M zásobní roztok CuCl_2 a různé doby trvání difúze



Obrázek 5.7 Závislost množství Cu^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro 1 M zásobní roztok CuCl_2 a různé doby trvání difúze

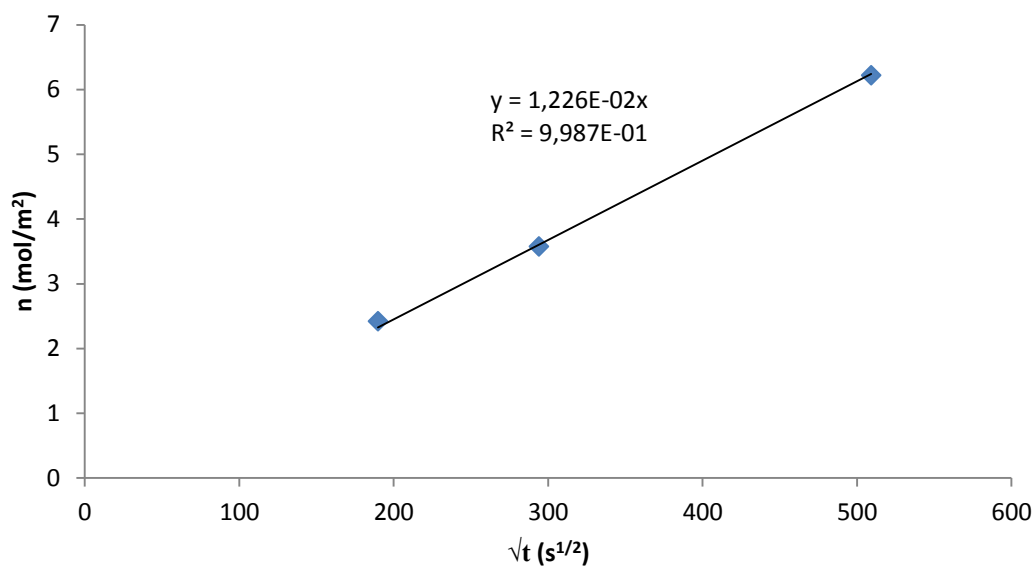
Z Obrázku 5.8, na kterém jsou porovnány všechny koncentrace zásobního roztoku CuCl_2 pro 3 dny trvající difúzi, lze vyčíst, že čím je koncentrace zásobního roztoku CuCl_2 vyšší, tím Cu^{2+} ionty difundují lépe. To je způsobeno větším koncentračním gradientem, difúze je tedy efektivnější.



Obrázek 5.8 Závislost množství Cu^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro různé koncentrace zásobních roztoků CuCl_2 a doby trvání difúze 3 dny

Z naměřených dat byl zjištěn difúzní tok, který byl následně pro jednotlivé koncentrace vyneseno do grafu v závislosti na odmocnině času. Touto závislostí se potvrdilo, že celkové prošlé množství Cu^{2+} iontů je lineárně závislé na době trvání difúze. Na Obrázku 5.9 je znázorněna tato závislost pro 1 M zásobní roztok CuCl_2 . Pro další koncentrace byla závislost podobně lineární.

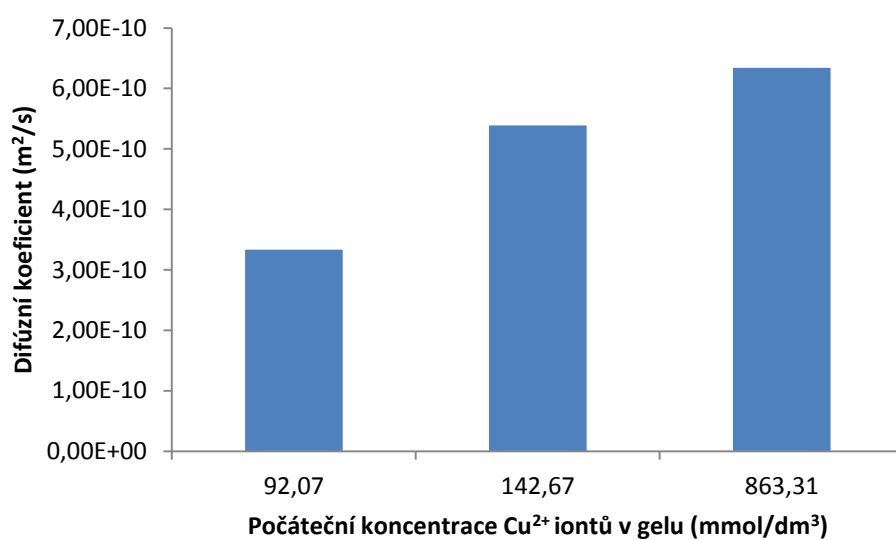
Pomocí směrnice získané z této závislosti a z rovnice (15) byl vypočítán difúzní koeficient. Hodnoty difúzních koeficientů jsou uvedeny v Tabulce 5.2. Následně byla vynesena závislost difúzního koeficientu na počáteční koncentraci Cu^{2+} iontů v gelu, která je znázorněna na Obrázku 5.10. Tím se potvrdilo, že difúzní koeficient je závislý na počáteční koncentraci Cu^{2+} iontů. S rostoucí počáteční koncentrací Cu^{2+} iontů v gelu roste i difúzní koeficient.



Obrázek 5.9 Celkový difúzní tok – pro 1 M zásobní roztok CuCl₂

Tabulka 5.2 Difúzní koeficienty

Koncentrace zásobního roztoku CuCl ₂ [mol/l]	Difúzní koeficient [m ² /s]
0,05	$(3,34 \pm 0,20) \cdot 10^{-10}$
0,1	$(5,38 \pm 0,22) \cdot 10^{-10}$
1	$(6,34 \pm 0,23) \cdot 10^{-10}$



Obrázek 5.10 Závislost difúzního koeficientu na počáteční koncentraci Cu²⁺ iontů

6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo prozkoumání vlivu různých koncentrací zásobních roztoků na difúzních procesech v gelu huminových kyselin. Díky vysoké afinitě k HK byly jako difundující medium zvoleny měďnaté ionty. Pro zjištění výsledků byla použita metoda difúzního páru.

Byly zvoleny 3 různé koncentrace zásobních roztoků CuCl_2 , konkrétně 0,05 M, 0,1 M a 1 M, a 3 různé doby trvání difúze, a to 10 hodin, 1 den a 3 dny. HK byly získány alkalickou extrakcí z lignitu. Huminový gel byl připraven z HK jejich rozpuštěním v NaOH a následným vysrážením HCl. Charakterizace HK byla provedena elementární analýzou a zpětnou titrací za účelem zjištění jejich celkové kyselosti. Charakterizace huminového gelu byla provedena testem na obsah sušiny a vnitřním pH gelu.

Získané výsledky potvrdili závislost difúzního koeficientu na počáteční koncentraci Cu^{2+} iontů v gelu. S rostoucí počáteční koncentrací Cu^{2+} iontů v gelu roste i difúzní koeficient. Získaná závislost není lineární, zvýšení počtu měření by ale upřesnilo získanou závislost. Z naměřených hodnot se také ověřila závislost celkového prošlého množství Cu^{2+} iontů na druhé odmocnině času. Podle rovnice (16) by tato závislost měla být lineární. Získaná závislost tomu odpovídá. Dále se potvrdilo, že s rostoucím koncentračním gradientem roste i množství prošlých Cu^{2+} iontů.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] VESELÁ, L., KUBAL, M., KOZLER, J., INNEMANOVÁ, P.: Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy* 99, 2005, p. 711–717.
- [2] HAVELCOVÁ, M., MIZERA, J., MACHOVIČ, V., PŘIBYL, O., BORECKÁ, L., KRAUSOVÁ, I.: Sorbenty na bázi huminových látek a chitosanu. *Chemické listy* 104, 2011, p. 913-917.
- [3] PIVOKONSKÝ, M., PIVOKONSKÁ, L., BUBÁKOVÁ, P., JANDA, V.: Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy* 104, 2010, p. 1015 – 1022.
- [4] *Chempoint: Huminové látky – budoucnost "zelené" chemie* [online]. poslední úprava 2. 2. 2011, [cit. 2014 – 12 – 31]. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/huminove-latky>>.
- [5] PICCOLO, A.: The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, 2001, vol. 166, no. 11, p. 810 – 832.
- [6] WEBER, J.: *Definition of soil organic matter*, Humintech [online]. 2008, [cit. 2014 – 12 – 31]. Dostupné z <<http://www.humintech.com/001/>>.
- [7] *Lignoworks: What is lignin* [online]. 2014, [cit. 2014 – 12 – 31]. Dostupné z: <<http://www.lignoworks.ca/content/what-lignin>>.
- [8] *Wikipedie CZ: Lignin* [online]. poslední revize 10. 9. 2014, [cit. 2014 – 12 – 31]. Dostupné z: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Lignin>>.
- [9] *International Humic Substances Society: What are humic substances* [online]. 2007, [cit. 2014 – 12 – 31]. Dostupné z: <<http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html>>
- [10] PEÑA-MÉNDEZ, E. M., HAVEL, J., PATOČKA, J.: Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*, 2005, vol. 3, p. 13 – 24, ISSN 1214–0287.
- [11] POTOČKOVÁ, J.: *Síla vazby kovových iontů v huminových gelech*. bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2011.
- [12] SKOKANOVÁ, M., DERCOVÁ, K.: Humínové kyseliny. Interakce humínových kyselin s kontaminantami. *Chemické listy* 102, 2008, p. 338 – 345.
- [13] SKOKANOVÁ, M., DERCOVÁ, K.: Humínové kyseliny. Pověd a štruktúra. *Chemické listy* 102, 2008, p. 262 – 268.
- [14] RUPIASIH, N. N., VIDYASAGAR, P. B.: Humic substances: structure, fiction, effects and applications. Department of Physics, University of Pune, India.
- [15] MIKULÁŠOVÁ, B., LAPČÍK JR., L., MAŠEK, I.: Lignit – struktura, vlastnosti a použití. *Chemické listy* 91, 1997, p. 160 – 168.
- [16] DRASTÍK, M., ČTVRTNÍČKOVÁ, A., KUČERÍK, J.: Self-aggregation of humic and fulvic acids studied on IHSS standards. *Chemické listy* 102, 2008, p. 1072 – 1074.

- [17] NOVÁK, J. P.: *Fyzikální chemie II*. VŠCHT v Praze, 2001. ISBN 80–7080–436–x.
- [18] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, 2002. ISBN 80–7080–475–0.
- [19] POUCHLÝ, J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, 2001. ISBN 80–7080–422–x.
- [20] ENAS, M. A.: Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 2015, vol. 6, no. 2, p. 105 – 121.
- [21] Gcsescience: Product from Oils [online]. 2014, [cit. 2015 – 4 – 13]. Dostupné z: <<http://www.gcsescience.com/o70.htm>>
- [22] CRANK, J.: *The mathematics of diffusion*. 2nd ed. Oxford: Claredon Press 1975. ISBN 0–19–853344–6.
- [23] DOJČANSKÝ, J., LONGAUER, J.: *Chemické inžinierstvo II*, 1. vydání. Bratislava 2000, PPA Bratislava. ISBN 80–967064–8–9.
- [24] KALINA, M.: *Difúze měďnatých iontů v huminovém gelu*. Bakalářské práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. Vedoucí práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [25] MEHRER, H., STOLWIJK, N.A.: *Heroes and Highlights in History of Diffusion*. Institut für Materialphysik, Universität Münster, Germany 2009.
- [26] SEDLÁČEK, P.: *Hydrogely huminových kyselin - experimentální i aplikační forma*. Dizertační práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. Vedoucí práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [27] Hlaváč, J.: *Základy technologie silikátů*. Druhé upravené vydání. Praha 1988. SNTL – Nakladatelství technické literatury.
- [28] CUSSLER, E.: *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 3rd ed. New York: Cambridge University Press, 2009. ISBN 978–0–521–87121–2.
- [29] GARCIA-GUTIÉRREZ, M. a kol.: Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology*, 2006, vol. 32, no. 1, p. 37 – 53. ISSN: 1698–6180.
- [30] MARTYNIUK, H., WIECKOVSKA, J.: Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing. Technology*, 2003, no. 1 – 3, vol. 84, p. 23 – 36.
- [31] SEDLÁČEK, P.; KLUČÁKOVÁ, M.: Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices. *Geoderma*, 2009, no. 1 – 2, vol. 153 p. 286 – 292.
- [32] KLUČÁKOVÁ, M., PEKAŘ, M.: Transport of copper(II) ions in humic gel – New results from diffusion couple. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, no. 1 – 3, vol. 349, s. 96 – 101.

- [33] SEDLÁČEK, P., SMILEK, J., KLUČÁKOVÁ, M.: 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, p. 41 – 50
- [34] SEDLÁČEK, P., SMILEK, J., KLUČÁKOVÁ, M.: How the interactions with humic acids affect the mobility of ionic dyes in hydrogels – Results from diffusion cells. *Reactive and Functional Polymers*, 2013, no. 11, vol. 73, s. 1500 – 1509.
- [35] KLUČÁKOVÁ, M., NOVÁČKOVÁ, K.: Comparison of thermal and chemical stability of Cu–humic complexes. *Journal of Soil and Sediments*, 2013, no. 2, vol. 14, p. 360 – 367.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8.1 Použité symboly

Symbol	Význam symbolu	Jednotka
J_i	difúzní tok	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
A	plocha	m^2
n_i	látkové množství	mol
τ	čas	s
D	difúzní koeficient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
c_i	koncentrace látky	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_0	počáteční koncentrace látky	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
x	prostorová souřadnice, vzdálenost	m
π	ludolfovo číslo	
m	celkový difúzní tok	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$

8.2 Použité zkratky

Zkratka	Význam zkratky
HL	humínové látky
HK	humínové kyseliny
FK	fulvinové kyseliny
UV	ultrafialová oblast spektra elektromagnetického záření
VIS	viditelná oblast spektra elektromagnetického záření