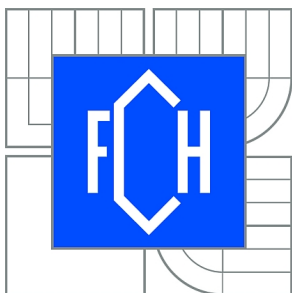




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

LABORATORNÍ A POČÍTAČOVÉ MODELOVÁNÍ DIFÚZE NÍZKOMOLEKULOVÝCH LÁTEK V GELOVÝCH NOSIČÍCH.

EXPERIMENTAL AND COMPUTER MODELING DIFFUSION OF LOW-MOLECULAR SOLUTES IN
GEL – BASED CARRIERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. LUKÁŠ MASÁR

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETR SEDLÁČEK, Ph.D.

BRNO 2011



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0501/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Lukáš Masár	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Sedláček, Ph.D.	
Konzultanti:	doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	

Název diplomové práce:

Laboratorní a počítačové modelování difúze nízkomolekulových látek v gelových nosičích.

Zadání diplomové práce:

1. Zpracovat literární rešerši se zaměřením na metody experimentálního studia a počítačové simulace difúzních procesů v gelových prostředích.
2. Navrhnout, otestovat a optimalizovat vhodnou laboratorní metodu pro stanovení difúzních charakteristik zvoleného modelového hydrogelu.
3. Pomocí počítačové simulace s využitím softwaru COMSOL Multiphysics ověřit vliv vybraných parametrů gelového prostředí (porozita, kinetika reakce ad.) na jeho difúzní charakteristiky.
4. Diskutovat aplikovatelnost uvedených postupů při optimalizaci přípravy reálných hydrogelových nosičů.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

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

Bc. Lukáš Masár
Student(ka)

Ing. Petr Sedláček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Táto diplomová práca sa zameriava na kombináciu experimentálneho štúdia a počítačového modelovania difúzných procesov v gélovej fáze. Cieľom experimentálnej časti práce bolo metódou horizontálnych difúzných ciel, bežne používanou pre štúdium difúzie cez membrány, otestovať a optimalizovať pre potreby stanovenia difúzneho koeficientu v gélovom médiu. Konkrétnou náplňou experimentov bolo určenie vplyvu prítomnosti reaktívnej zložky v inertnom nosnom hydrogéle na výslednú hodnotu difúzneho koeficientu modelovej nízkomolekulárnej difúznej sondy. Stanovené závislosti boli následne kombinované s počítačovou simuláciou difúzneho procesu vo vhodne konštruovanom modeli, za účelom stanovenia experimentálne nedostupných systémových parametrov. Uvedená kombinácia oboch prístupov sa ukázala ako vhodný prostriedok pre štúdium hydrogél so širokým potenciálom predovšetkým v oblasti prípravy hydrogélových nosičov s riadeným uvoľňovaním aktívnych látok.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on combination of experimental study and computer modelling of diffusion processes in gel phases. The aim of experimental part of the diploma thesis was to test and optimize the setting of the diffusion coefficient in gel medium by using the method of horizontal diffusion cells, commonly used for study of diffusion processes through membranes. Specific description of experiments was to determinate the impact of presence of reactive component in inert hydro-gel carrier on final value of diffusion coefficient of low-molecular model diffusion probe. The defined dependencies were subsequently combined with computer simulation of diffusion process in a properly designed model in order to determinate the experimentally unavailable system parameters. The stated combination of both approaches was proved to be an appropriate instrument for studying of hydro-gels with a wide potential especially in the field of preparation of hydro-gel carriers with controlled release of active substances.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Difúzia; difúzny koeficient; metóda konečných prvkov; COMSOL

KEYWORDS

Diffusion; diffusion coefficient; finite element method, COMSOL

Masár, L. *Laboratorní a počítačové modelování difúze nízkomolekulových látek v gelových nosičích.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 71 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Sedláček, 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 práce a děkana FCH VUT.

.....

Pod'akovanie:

Veľmi pekne Ďakujem svojmu vedúcemu Ing. Petrovi Sedláčkovi, Ph.D. za super vedenie a nikdy nekončiaci optimizmus a taktiež silným nervom pri vytváraní tejto diplomovej práce. Ďalej by som sa rád poďakoval Bc. Jiřímu Smilkovi za spríjemňovanie chvíľ pri práci v laboratóriu. Obom posielam veľké Ďakujem.

Obsah

1 ÚVOD.....	7
2 CIEĽ PRÁCE	8
3 TEORETICKÝ ÚVOD	9
3.1 PRINCÍP DIFÚZIE	9
3.1.1 Fickove zákony.....	10
3.2 STANOVENIE DIFÚZNEHO KOEFICIENTU	12
3.2.1 Metóda Stokesovej diafragmovej cely.....	12
3.2.2 Metóda nekonečného páru.....	13
3.2.3 Metóda konštantného zdroja.....	13
3.2.4 Metóda okamžitého plošného zdroja	14
3.2.5 Difúzia v rovinnej doske.....	15
3.3 ZLOŽITEJŠIE PRÍPADY DIFÚZNYCH SÚSTAV	16
3.3.1 Difúzia s reakciou	16
3.3.2 Difúzia v kompozitnom médiu.....	18
3.3.3 Difúzia v pórovitom médiu.....	19
4 SÚČASNÝ STAV RIEŠENÉHO PROBLÉMU	23
4.1 EXPERIMENTÁLNE STANOVENIE DIFÚZNEHO KOEFICIENTU V KVAPALINÁCH A GÉLOCH. 23	
4.2 POČÍTAČOVÉ MODELOVANIE DIFÚZNYCH PROCESOV	24
4.2.1 Metóda konečných prvkov.....	26
4.2.2 COMSOL Multiphysics	31
4.2.3 Rozširujúce moduly.....	32
5 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	34
5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PRÍSTROJE.....	34
5.2 LABORATÓRNE ŠTÚDIUM DIFÚZIE	36
5.2.1 Kalibrácia cely.....	36
5.2.2 Stanovenie difúzných koeficientov organických farbív vo vode.....	36
5.2.3 Štúdium difúzie vybraného organického farbiva v agarózovom géle	39
5.2.4 Štúdium difúzie farbiva v agarózovom géle s obsahom huminových kyselín.....	39
5.2.5 Štúdium difúzie farbiva v agarózovom géle s obsahom chitosanu	39
5.3 POČÍTAČOVÉ ŠTÚDIUM	40
5.3.1 Optimalizácia počítačového modelu.....	40
5.3.2 Počítačová modelácia s chemickou reakciou	41
6 VÝSLEDKY A DISKUSIA	43
6.1 LABORATÓRNA ČASŤ.....	43
6.1.1 Kalibrácia cely.....	43
6.1.2 Stanovenie difúzných koeficientov organických farbív vo vode.....	44
6.1.3 Difúzia vybraného organického farbiva v agarózovom géle	47
6.1.4 Difúzie farbiva v agarózovom géle s obsahom huminových kyselín.....	49
6.1.5 Difúzie farbiva v agarózovom géle s obsahom chitosanu.....	51

6.2	POČÍTAČOVÉ MODELOVANIE	53
6.2.1	<i>Optimalizovaný model v programe COMSOL Multiphysics</i>	53
6.2.2	<i>Počítačová modelácia so zahrnutím chemickej reakcie</i>	56
7	ZÁVER	60
8	LITERÁRNE ZDROJE A REŠERŠE	62
9	ZOZNAM SKRATIEK	66
10	ZOZNAM SYMBOLOV	67
11	PRÍLOHY	69

1 ÚVOD

Gély majú tradične veľké využitie v potravinárstve, priemysle a kozmetickom priemysle k výrobe želatinizačných činidiel, zahusťovadiel, lepidiel a náterových hmôt. K tomuto tradičnému využitiu gélov v nedávnej dobe pribudli aj aplikácie tzv. inteligentných gélov (ang. *Smart gels*). Tieto inteligentné gély sa vyznačujú špecifickou reakciou na podnet, ktorá môže byť teplota, pH, koncentrácia rozpúšťadla. Prítomnosť chemických zlúčenín, iónová sila, tlak, napätie a mnoho ďalších. Chovanie týchto inteligentných gélov vedie k vývoju materiálov založených na princípu gélu a môžu to byť rôzne senzory, čidlá, robotické svaly, chemické pamäti, optické clony a systémy kontrolovaného uvoľňovania liečiva.

Systémy s riadeným uvoľňovaním aktívnej látky nachádzajú široké využití v rôznych aplikačných oblastiach. V poľnohospodárstve sa s veľkou obľubou využívajú „inteligentné“ hnojivá, umožňujúce postupné uvoľňovanie nutričtov v čase, alebo v reakcii na zmenené vonkajšie podmienky. Ešte markantnejší je potenciál týchto systému v oblasti medicíny a farmácie. V súčasnej dobe, keď svet ohrozujú najrozdielnejšie civilizačné choroby a rôzne mutácie vírusov, voči ktorým ľudstvo nenašlo žiadny účinný liek, sa v rôznych odvetviach priemyslu ako aj v chémii skupiny vedcov začali zaoberať vyriešením daného globálneho problému. Podobné také hydrogélkové formy huminových zlúčenín ponúka nové možnosti ich uplatnenie v agrochemickej a environmentálnej sfére.

Farmaceutické spoločnosti vynakladajú miliardy EUR na nájdenie účinných liekov voči najrozdielnejším smrteľným ochoreniam. Okrem výberu správnej látky však podstatnú úlohu hrá taktiež príprava vhodnej liekovej formy. Aplikácie hydrogélkov sa javia ako nádejný spôsob, ktorým je možné zaistiť ciele a riadené uvoľňovanie liečiva. Už v súčasnej dobe existujú lieky s riadeným uvoľňovaním liečiv, ktoré majú veľkú budúcnosť. Aplikáciou takýchto systémov je možné dosiahnuť napríklad toho, že po užití lieku, liek sa vstrebáva po častiach a udržiava stálu koncentráciu liečiva v tele počas 12 hodín. Existujú systémy, u nich je toto uvoľňovanie riadené zmenou botnania gélu v rôznom prostredí, iné hydrogélkové nosiče riadia vyplavovanie aktívnej látky postupným rozpúšťaním (spôsobené napr. hydrolyzou) hydrogélkovej matrice. Celá rada systémov je riadená difúziou. Aktívna látka je rovnomerne rozptýlená v disperznom prostredí gélu a jej uvoľňovanie je regulované dvomi efektmi: difúziou cez porézne gélkové prostredie a prípadnou interakciou s pevným disperzným podielom gélu. Má to veľkú výhodu, pretože liek účinkuje takmer nepretržite. Na základe týchto predpokladov je veľmi dôležité poznať, ako sa reakcia o rôznej kinetike prejaví na transporte difundujúcej látky

Predložená diplomová práca pre lepšiu prehľadnosť je koncipovaná do siedmych hlavných skupín. Teoretická časť je rozdelená do dvoch hlavných celkov, kde v prvý celok sa zaoberá základnému preniknutiu do problematiky a fyzikálnych procesov konaných pri difúziách. Druhá časť pozostáva s priblížením porozumeniu počítačovému modelovaniu difúzií pomocou diskretizácií telesa sa na konečný počet prvkov a to za použitia softwaru COMSOL Multiphysics. Experimentálna časť diplomovej práce pozostáva s laboratórneho a počítačového modelovania difúzie huminových látok a chitosanu cez agarózový gél.

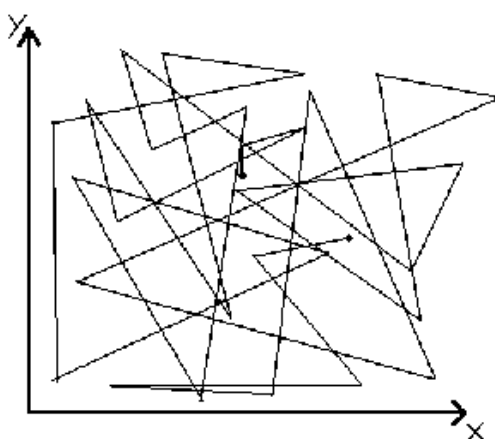
2 CIEĽ PRÁCE

Cieľom tejto diplomovej práce je navrhnúť, otestovať a optimalizovať vhodnú laboratórnu metódu pre stanovenie difúzných charakteristík agarózového hydrogélu a pomocou počítačovej simulácie s využitím softwaru COMSOL Multiphysics overiť vplyv vybraných parametrov gélového prostredia (pórozita, kinetika reakcie atď.) na jeho difúzne charakteristiky a za účelom stanovenia experimentálne nedostupných systémových parametrov. Následne diskutovať aplikovateľnosť uvedených postupov pri optimalizácii prípravy reálnych hydrogélových nosičov.

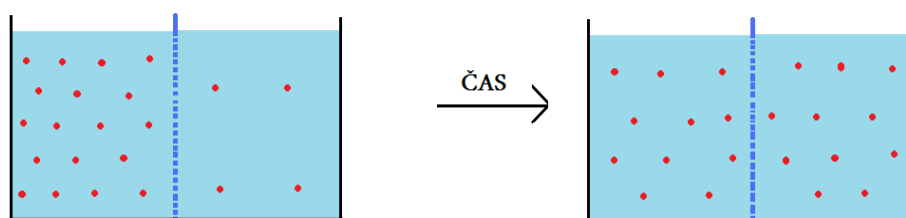
3 TEORETICKÝ ÚVOD

3.1 Princíp difúzie

Pod pojmom *difúzia* rozumieme prestup látky, ktorý sa uskutočňuje ako relatívny mikroskopický transport častíc niektorej zložky zmesi určitým smerom v navonok nehybnej fáze (fáza, ktorá sa ako celok nepohybuje) je dôsledkom prirodzeného pohybového stavu častíc [1]. Tá je spôsobená neusporiadaným pohybom molekúl; molekuly v nehybnom roztoku menia svoju pozíciu na základe *Brownového pohybu* (viď Obr. 1). Základnou črtou tohto pohybu je fakt, že molekula nepohybuje po žiadnej preferovanej trajektórii.



Obr. 1 Brownov pohyb- pohyb častice po neusporiadanej trajektórii



SEMIPERMEABILNÁ MEMBRÁNA

Obr. 2 Membránová difúzia – prechod látky cez semipermeabilnú membránu

Z makroskopického hľadiska je vždy tento jav pozorovaný z miesta vyššej koncentrácie do miesta s nižšou koncentráciou (viď Obr. 2). Pre vysvetlenie uvažujeme o horizontálnom rozhraní medzi dvoma rovnako veľkými objemovými elementmi o rôznej koncentrácii danej látky v rozpúšťadle (koncentrácia v dolnom elemente je vyššia) [2]. Nie je možné popísať presný pohyb jednej molekuly v danom časovom intervale. Z tohto môžeme predpokladať, že určitá frakcia molekúl prejde z dolného elementu do elementu horného. Rovnako veľká frakcia molekúl musí prejsť v opačnom smere z horného do dolného objemového elementu. Vidíme, že jednoducho preto, že v dolnom elemente je viacej molekúl sledovanej látky, musí preto prejsť viacej týchto molekúl do elementu horného ako v opačnom smere.

Makroskopicky preto sledujeme pohyb látky v smere jej klesajúcej koncentrácie. Prirodzená vlastnosť látok je teda, ak majú možnosť sa pohybovať, rozptyľovať sa do celého priestoru, postupom času v jeho priestoroch vyrovnajú svoju koncentráciu.

Hnacou silou prestupu látky v nehybnej fáze je rozdiel koncentrácie transportovanej zložky v dvoch miestach, medzi ktorými sa transport uskutočňuje. Obecne platí; pri konštantnej teplote a tlaku maximálna práca (nie objemová), ktorú môže vykonať jeden mol látky pri transporte z miesta s chemickým potenciálom μ do miesta s potenciálom $\mu + d\mu$ je $dw = d\mu$ (1). V systéme, kde je chemický potenciál funkciou priestorovej súradnice x , dostávame

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

a po porovnaní s obecným teoretickým vyjadrením práce,

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

kde F je hnacia sila pôsobiaca v opačnom smere (2). Z porovnania oboch vzťahov vyplýva, že smernica poklesu chemického potenciálu pozdĺž priestorovej súradnice môže byť reprodukovaná ako sila, pôsobiaca na 1 mol častíc (3).

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

Táto sila F vyjadruje tendenciu častíc k rozptýleniu. Ich podstata podľa druhého termodynamického zákona je v tom, že chemický systém vždy zvyšuje svoju entropiu (miera neusporiadanosti), čím dospeje do stavu s najnižšou vnútornou energiou

V prakticky často vyskytujúcom prípade rozpúšťadla a rozpustenej látky nedifunduje iba jedna látka do druhej. Proces je pre oboje aj látku a rozpúšťadlo vzájomný. Tomuto prípadu hovoríme, že sa jedná o *binárnu difúziu*. Okrem toho, pretože tepelný pohyb prebieha i v čistých látkach a rovnovážnych zmesiach, definujeme tiež *samodifúziu*, ktorou je definovaný pohyb molekuly v prostredí o nulovom koncentračnom gradiente.

Rýchlosť difúzie nie je vždy rovnaká. V plynch difúzia prebieha rýchlosťou rádovo $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, v kvapalinách je to približne $0,05 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ a v pevných látkach je rýchlosť difúzie najpomalšia a to len okolo $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ [3].

3.1.1 Fickove zákony

Ako vieme podstatu difúzie tvorí neusporiadaný molekulový pohyb, ktorý je analogický ako pri vedení tepla. Túto podobnosť ako prvý dokázal a objasnil Adolf Fick [3]. Adolf Fick na základe jeho hypotézy vytvoril matematický aparát, v ktorom objasňuje difúzne procesy prepisom známych rovníc pre analogické javy – Fourierovým zákonom vedenia tepla a Ohmovým zákonom pre vedenie elektriny. Definoval jednorozmerný difúzny tok $J_1 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$,

$$J_1 = A j_1 = AD \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (4)$$

kde A je považovaná veľkosť plochy, cez ktorú látka difunduje, j_1 je tok cez jednotkovú plochu, c_1 je koncentrácia a x je vzdialenosť (4). Koeficient D udáva mieru mobility molekúl v danej látke, ktorý označujeme ako *difúzny koeficient* a jeho jednotka je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Jak už bolo povedané v sústave nikdy nedifunduje len jedna látka, ale difúzia sa týka všetkých látok, ktoré sú v systéme. Pretože v systéme sú látky navzájom prepojené, čo si môžeme predstaviť tak, že ak koncentračný gradient jednej látky, ktorý spôsobuje jej difúzny tok, tak musí existovať aj rovnako veľký difúzny gradient druhej látky, ktorý pôsobí opačným smerom tak aby v sústave nastala rovnováha [4]

Difúzny koeficient najčastejšie závisí na zložení zmesi. U dvojzložkových sústav je v ideálnom prípade (plyn za nízkeho tlaku) možno vypočítať ako vážený priemer *difúzných koeficientov* označených molekúl a to podľa vzťahu (5),

$$D = \frac{c_2 D_1^* + c_1 D_2^*}{c_1 + c_2} = y_2 D_1^* + y_1 D_2^* \quad (5)$$

kde y_1 a y_2 sú molárne zlomky látok 1 a 2 v zmesi [4]. Vzťahy pre vzájomné prepočty difúzných koeficientov u zložitejších prípadov uvádza *prvý Fickov zákon*, ktorý Fick odvodil v tvare (6) a je možné ho zapísať ako

$$j_1 = -D \cdot \text{grad } c_1 = -D \nabla c_1 \quad (6)$$

kde difúzny tok má charakter vektorovej veličiny a odpovedá množstvu látky prenesenej cez jednotkový objem za jednotku času (rozmer veličiny je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Okrem tohto jedného zákona Fick odvodil aj paralelu k Fourierovmu zákonu konverzie tepla, ktorou nazývame *Druhý Fickov zákon*. Ten nám vyjadruje časovú zmenu koncentrácie difundujúcej látky pri nestacionárnej difúzii. Tento zákon si môžeme jednoducho odvodiť. Keď si predstavíme, že máme objemový element trubice, v ktorej prebieha difúzia; $V = S \cdot \Delta x$ (viď Obr. 3). V tomto objeme za čas dt narastie koncentrácia – pribudne dn látky (7) [5].

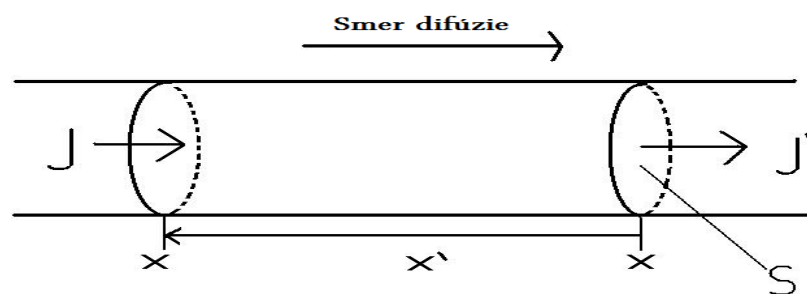
$$dn = (J - J') \cdot S \cdot dt \quad (7)$$

a platí, že

$$dc = \frac{dn}{V} = \frac{dn}{S \cdot \Delta x} \quad (8)$$

$$dc = \frac{dn}{S \cdot \Delta x} \Rightarrow \frac{dc}{dt} = \frac{(J - J') \cdot S}{S \cdot \Delta x} \Rightarrow \frac{(J - J')}{\Delta x} \Rightarrow -\frac{\Delta J}{\Delta x} \quad (9)$$

$$-\frac{\Delta J}{\Delta x} \cong -\frac{dJ}{dx} = -\frac{d\left(-D \cdot \frac{dc}{dx}\right)}{dx} \quad (10)$$



Obr. 3 Objemový element trubice, kde prebieha difúzia

Získavame Druhý Fickov zákon v tvare. Obecná forma zákona (12) je:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad } c_1) = D \cdot \text{div grad } c_1 \quad (12)$$

Pokiaľ platí $D \neq D(c)$. Rovnica (11) je nezávislá na súradnicovom systéme, môže byť vyjadrená pre karteziánsky, sférický alebo cylindrický súradnicový systém i pre ďalšie špeciálne systémy súradníc [6] [7].

3.2 Stanovenie difúzneho koeficientu

Bežné hodnoty difúzných koeficientov sa pohybujú okolo $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pre difúziu v plynach, cez $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ kvapalínach až do veľmi malých hodnôt pre difúziu v pevných látkach, kde hodnota difúzneho koeficientu závisí výrazne na teplote a priemerne sa pohybuje v rádoch $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. V roztokoch polymérov sa difúzny koeficient pohybuje okolo $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a vykazuje silnú závislosť na koncentrácií roztoku [3].

V súčasnosti je presné stanovenie difúzneho koeficientu síce pomerne náročné, ale stanovenie hodnoty s chybou 5 – 10 % je dosiahnuteľné pomerne jednoduchými a nenákladnými metódami. V tejto časti by som sa rád venoval metódam stanovenia, ktoré bližšie rozoberiem sú typické tým, že sú jednoduché, presné alebo majú nejakú špecifickú výhodu [8].

3.2.1 Metóda Stokesovej diafragmovej cely

Táto metóda sa vyznačuje svojou pomernou presnosťou (je možné dosiahnuť zníženie chyby až na 0,2 %) a svojou nízkou cenou, preto sa bežne volí za štartovaciu metódu pri výskume difúzneho chovania kvapalín alebo plynov a pri štúdiu difúzných vlastností membrán. Medzi hlavnú nevýhodu patrí potreba veľkého objemu študovaných látok.

Diafragmová cela obsahuje dve väčšinou vertikálne usporiadané cely oddelené sklenenou fritou alebo poréznu membránou, naplnené roztoky o rôznej koncentrácií difundujúcej látky ($c_{\text{horná}} < c_{\text{dolná}}$). Vhodnou analytickou metódou sa meria koncentrácia v oboch celách v jednom alebo vo viacerých časoch a difúzny koeficient sa vypočíta zo vzťahu (13)

$$D = \frac{1}{\beta t} \ln \left[\frac{(c_{1,\text{dolná}} - c_{1,\text{horná}})_0}{(c_{1,\text{dolná}} - c_{1,\text{horná}})_t} \right] \quad (13)$$

kde β (v cm^{-2}) je konštanta aparatury,

$$\beta = \frac{A}{l} \ln \left(\frac{1}{V_{\text{horná}}} + \frac{1}{V_{\text{dolná}}} \right) \quad (14)$$

A je plocha, cez ktorú látka difunduje, l je efektívna hrúbka membrány a V je objem cely. Túto konštantu je treba nájsť experimentálne pretože výrazne závisí na vlastnostiach membrány, ako je veľkosť pórov apod. Vhodné je použitie menších pórov, ktoré znižujú nebezpečenstvo konvečného miešania. Pri tejto metóde sú hlavné nároky kladené na presnosť chemickej analýzy a na správnu dĺžku experimentu. Pre presný experiment je lepšie zvoliť sklenenú fritu alebo špeciálnu membránu a dĺžku experimentu niekoľko dní, pri laboratórnych skúškach však môže byť postačujúci filtračný papier a experiment o dĺžke niekoľko hodín. V prípade štúdia plynu stačí namiesto membrány úzka dlhá kapilára. Pre presnosť experimentu je dôležité vertikálne usporiadanie experimentu, ktorý znižuje príspevok spontánnej konvekcie k celkovému toku [3].

3.2.2 Metóda nekonečného páru

Použitelnosť tejto metódy je obmedzená na pevné látky. Vzorka sa skladá z dvoch častí o rôznej koncentrácii difundujúcej látky (viď [3], [9], [10]). Na začiatku experimentu sú oboje časti spojené a rýchlo zahriate na teplotu experimentu. Po zvolenom čase sú časti rozpojené a v obidvoch je zmeraná koncentrácia látky v rôznych polohách. Z tvaru takto zisteného koncentračného profilu numericky a z celkového množstva transportovaného skrz rozohriate vzorku analyticky je zistená hodnota difúzneho koeficientu [8]. Vzťahy (15) a (16) pomocou, ktorých sa difúzny koeficient určí

$$\frac{c_1 - \bar{c}_1}{c_{1\infty} - c_1} = \text{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (15)$$

$$n_1 = \sqrt{\frac{4Dt_0}{\pi}} (\bar{c}_1 - c_{1\infty}) \quad (16)$$

kde $c_{1\infty}$ je pôvodná koncentrácia v prijímacej časti, $\bar{c}_1$ je konečná koncentrácia na rozhraní (určená aritmetickým priemerom c_1 a $c_{1\infty}$) n_1 je celkové množstvo transportované cez rozhranie za čas t_0 .

3.2.3 Metóda konštantného zdroja

Patrí medzi metódu často vyskytujúcu sa pri riešení praktických technických úloh (ako príklad rozpustenie pevnej látky vo viskóznej kvapaline pri korózii žiaru-odolného materiálu), kde sa nachádza dostatočne veľké difúzne médium v kontakte so zdrojom difundujúcej látky o nemennej koncentrácii c_0 . V praxi je nemenná koncentrácia zaistená pridaním dostatočnej zásoby látky do jej nasýteného roztoku, rozpúšťanie v priebehu

experimentu vynahradzuje oddifundované množstvo a udržiava koncentráciu na konštantnej hodnote nasýteného roztoku (príklady [9] a [10]).

Okrajové podmienky sú určené takto

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

Riešenie druhého Fickovho zákona má v tomto prípade tvar

$$\frac{c_1}{c_{10}} = \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (17)$$

a celkové množstvo látky, transportovanej cez rozhranie o jednotkovej ploche za čas t , je potom

$$n_1 = 2c_{10} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (18)$$

Difúzny koeficient je možné určiť zo vzťahu (18). V prípade že pôvodná koncentrácia v médiu nie je nulová, ale má hodnotu c_{11} , mení sa riešenie a nadobúda tvar (19).

$$\frac{c_1 - c_{11}}{c_{10} - c_{11}} = \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (19)$$

Využitie tejto metódy sa snažili autori referencií [11], kde metódu konštantného zdroja použili pri vyhodnotení koncentrácie mazadla na formy.

3.2.4 Metóda okamžitého plošného zdroja

U tejto metódy spomenutej ([9] a [10]) je malé množstvo látky naniesenej v podobe tenkého filmu na rovinný povrch difúzneho prostredia alebo medzi dve rovnaké difúzne prostredia. S týmto postupom sa stretávame v prípade, že namočený filtračný papier v zriedenom roztoku difundujúcej látky vložíme medzi dve trubky naplnené difúznym prostredím, alebo pokiaľ sklíčko s tenkým filmom silne rozpusteného zriedeného roztoku položíme na rovinnú plochu difúzneho prostredia [8].

Šírka počiatočného koncentračného pulzu nekonečne malá, takže má charakter Diracovej funkcie, kde počiatočné hodnoty sú

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

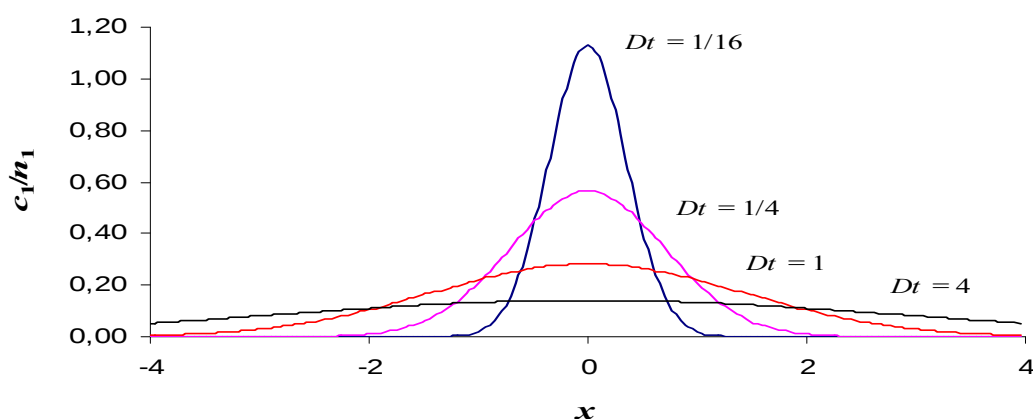
Po určitej dobe t bude koncentračný profil daný pri difúzií iba v jedno smere vzťahom

$$c_1 = \frac{n_1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (20)$$

alebo pri symetrickej difúzií do dvoch rovnakých médií vzťahom

$$c_1 = \frac{n_1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (21)$$

kde n_1 je množstvo látky 1 nanesenej v čase $t = 0$ na rozhranie ($x = 0$)



Obr. 4 Rozdelenie koncentrácií pre difúziu z okamžitého plošného zdroja [8]

Pri experimentálnom stanovení rozdelenia koncentrácie v čase t je možno vyhodnotiť difúzny koeficient zlogaritmovaním vzťahu

$$\ln c_1 = \ln \frac{n_1}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (22)$$

A vyriešením $\ln c_1$ v závislosti x^2 získame priamku o smernici $\alpha = 1/4 Dt$. Aby bolo možné použiť riešenie pre nekonečný systém, musí byť dĺžka vzorku dostatočná nato, aby bolo množstvo difundujúcej látky, ktoré by sa dostalo za konečný rozmer systému, zanedbateľné voči celkovému množstvu. Pokiaľ za zanedbateľné množstvo uvažujeme 0,1 % celkového množstva, potom volíme dĺžku vzorku

$$x' \approx 4\sqrt{Dt} \quad (23)$$

3.2.5 Difúzia v rovinnej doske

V tomto prípade je difundujúca látka pôvodne sústredená v oblasti tvaru dosky o určitej hrúbke $2l$ a jej počiatočná koncentrácia tam je c_{10} , zatiaľ čo v okolím prostredí je koncentrácia je nulová. Pre difúziu do nekonečného média potom platí vzťah (24).

$$c_1 = \frac{1}{2} c_{10} \operatorname{erf} \left[\frac{l-x}{\sqrt{4Dt}} + \operatorname{erf} \frac{l+x}{\sqrt{4Dt}} \right] \quad (24)$$

Zo vzťahu nám je jasné, že riešenie je symetrické, preto je možné tento výraz použiť taktiež pre polonekonečné riešenie. Ako príklad máme difúziu z vrstvy roztoku o konečnej hrúbke prevrstveného nekonečným prostredím.

Iným prípadom je difúzia pre dosky o hrúbke $2l$, v ktorej bola pôvodne rovnomerná koncentrácia a jej povrchy sú na rozdiel od predchádzajúceho prípadu udržiavané na konštantnej hodnote koncentrácie c_{11} . To pre prípad sorpcie alebo desorpcie v membráne, pri styku s prostredím o nemennej koncentrácii, alebo pri prípade dosky, do ktorej difunduje z veľkého množstva dobre miešaného roztoku rozpustená látka. Riešenie II. Fickova zákona ma potom tvar

$$\frac{c_1 - c_{10}}{c_{11} - c_{10}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2} \right] \cos \left[\frac{(2n+1)^2 \pi x}{2l} \right] \quad (25)$$

a pre množstvo látky n_t , ktoré vstúpilo do dosky v čase t , platí

$$\frac{n_t}{n_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2} \right] \quad (26)$$

kde n_{∞} je množstvo, ktoré by do dosky vstúpili za nekonečný časový interval. Pre lepšiu interpretáciu experimentálnych dát je publikovaná rada grafov a tabuliek, v ktorých sa často pomer n_t/n_{∞} ako funkcie bezrozmerných parametrov x/l alebo Dt/l^2 [8].

3.3 Zložitejšie prípady difúzných sústav

Difúzny transport látky v danom prostredí je ovplyvnený celou radou javov, ktoré v systéme prebiehajú na molekulárnej úrovni. Na výsledných difúzných charakteristikách sa prejaví ako rozličné efekty štruktúry prostredia (napr. v prípade poréznych systémov), taktiež všetky interakcie, ktoré medzi difúznym prostredím a difundujúcou látkou prebiehajú (napr. chemická reakcia, elektrostatická interakcia, solvátácia apod.). Difúzne experimenty v takýchto prípadoch predstavujú veľmi cenný nástroj, umožňujúci makroskopické štúdium spomenutých efektov prebiehajúcich na mikroskopickej úrovni. Všetky doteraz uvedené matematické vzťahy sa v týchto zložitejších prípadoch difúzných sústav samozrejme odpovedajúcim spôsobom komplikujú.

3.3.1 Difúzia s reakciou

U difúzií vychádzame zo základnej rovnice, ktorá nám popisuje prenos hmoty, takzvaná bilancia. Lokálna bilancia celkovej hmotnosti (27) má tvar

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0 \quad (27)$$

kde prvý člen nám vyjadruje zmenu hmotnosti v nehybnom jednotkovom objeme za čas a druhý člen nám vyjadruje prítok hmotnosti do objemu cez povrch za jednotku času

v dôsledku konvekcie [12]. Spriemerovaná *barycentrická rýchlosť* $\mathbf{v}$, na ktorú sa vzťahujú rýchlosti jednotlivých zložiek predstavuje rýchlosť zmesi ako celku a má význam rýchlosti ťažiska. Z tohto nám vychádza, že základom obecnej podoby rovnice pre bilanciú zložky je logická bilancia.

$$\begin{array}{ccccc} \text{množstvo látky 1} & & \text{tok látky 1 do} & & \text{množstvo látky 1} \\ \text{akumulovanej} & & \text{elementu mínus} & & \text{vyprodukovanej} \\ \text{v objemovom} & = & \text{tok látky z} & + & \text{v elemente} \\ \text{elemente} & & \text{elementu} & & \text{homogénnej} \\ & & & & \text{chemickou reakciou} \end{array}$$

Najčastejšou matematickou podobou rovnice (28) pre difúziu sa uvádza vo vektore označení [1].

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \nabla^2 c_1 - \nabla \cdot c_1 \mathbf{v}^0 + \dot{r}_1 \quad (28)$$

V prípade voľnej difúzie prítomnosť reakcie výrazne ovplyvňuje rýchlosť difúzie a to znížením hodnoty zdanlivého difúzneho koeficientu a zvýšením toku látky cez rozhranie. Pre reakciu 1. poriadku je rýchlosť premeny reaktantu 1 na produkt 2 definovaná vzťahom (29)

$$\dot{r}_1 = \frac{\partial c_2}{\partial t} = k c_1 \quad (29)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - k c_1 \quad (30)$$

k , je rýchlostná konštanta reakcie 1. poriadku. Keď predpokladáme, že reakcia, kde v jej dôsledku dochádza k imobilizácii difundujúcej látky, prebieha veľmi rýchlo v porovnaní s rýchlosťou difúzie. V tomto prípade môžeme uvažovať o vzniku lokálnej rovnováhy medzi voľnými a imobilizovanými frakciami difundujúcej látky

$$c_2 = K \cdot c_1 \quad (31)$$

a rovnica prechádza do tvaru

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - K \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (32)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D}{K+1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (33)$$

Čo je obdobná rovnica, vyjadrujúca druhý Fickov zákon. Substitúciou

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{K+1} \quad (34)$$

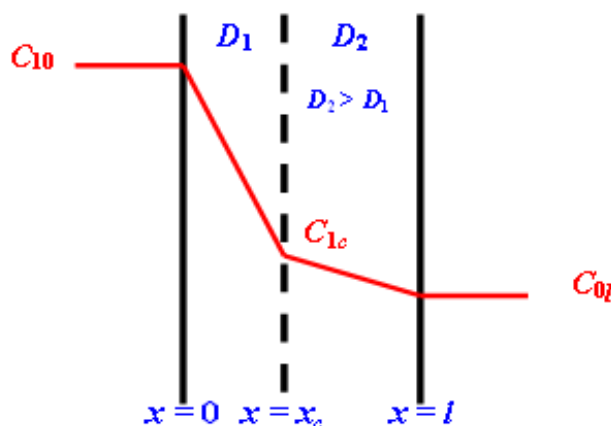
dostaneme vzťah (34) pre efektívny *difúzny koeficient*, čo je zdanlivý difúzny koeficient látky, ktorý zahŕňa vplyv chemickej reakcie [2]. Tento prístup sa veľmi často používa v prípadoch

jednoduchých interakcií, ako prvý nástroj pre interpretáciu experimentálnych dát. V iných prípadoch je nutné riešiť rovnice podstatne zložitejšie. Kde analytické riešenie takýchto rovníc je v niektorých prípadoch úplne nemožné, v iných dosť časovo náročné a v dnešnej „počítačovej“ dobe aj neefektívne, preto na riešenie používame počítačové modelovanie pomocou vhodného softvérového nástroja.

3.3.2 Difúzia v kompozitnom médiu

V tomto prípade sa uvažuje nad difúziou v systéme s obsahom dvoch rôznych médií. V jednoduchšom prípade ustálenej difúzie môžeme túto situáciu modelovať systémom, v ktorom difúzia prebieha cez membránu zloženú z dvoch vrstiev rôznej difuzivity [viď Obr. 5]. Okrajové podmienky riešenia sú naznačené na obrázku a riešením rovnice (35) pre každé médium zvlášť dostávame

$$j_1 = \frac{D_1}{x_c}(c_{10} - c_{1c}) = \frac{D_2}{l - x_c}(c_{1c} - c_{1l}) = \frac{D_1(c_{10} - c_{1c}) + D_2(c_{1c} - c_{1l})}{l} \quad (35)$$



Obr. 5 Difúzia cez kompozitný film [8]

Na obrázku (viď Obr. 5) je viditeľná vyššia strmosť koncentračného profilu v oblasti s nižším difúznym koeficientom (a teda vyšším odporom proti toku) a taktiež viditeľné vytvorenie lineárneho profilu v dvojvrstve; pokles koncentrácie bude strmší vo vrstve s nižším difúznym koeficientom.

V prípade voľnej difúzie je riešenie zložitejšie. Predpokladáme, že v oblasti $x > 0$ sa vyskytuje látka s difúznym koeficientom D_1 , zatiaľ čo v oblasti $x < 0$ s koeficientom D_2 . V najjednoduchšom prípade je na začiatku difúzia v oblasti $x > 0$ uniformná koncentrácia látky 1 o hodnote c_{10} , zatiaľ čo v oblasti $x < 0$ je koncentrácia tejto látky nulová. Keď označíme ako c_1 koncentráciu látky v oblasti $x > 0$ a c_2 koncentráciu v oblasti $x < 0$ v danom čase t , bude okrajová podmienka daná rovnováhou na rozhraní (pomer koncentrácií v oboch médiách bude na rozhraní konštantný):

$$\frac{c_2}{c_1} = \varepsilon \quad \text{pro } x = 0 \quad (36)$$

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad \text{pro } x = 0 \quad (37)$$

Druhá podmienka pripomína, že nedochádza k žiadnej akumulácii látky 1 na rozhraní medzi oboma oblasťami. Riešením rovnice (11) pre okrajové podmienky získavame rovnice (38) a (39).

$$c_1 = \frac{c_{10}}{1 + \varepsilon \sqrt{D_2 / D_1}} \left(1 + \varepsilon \sqrt{D_2 / D_1} \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4D_1 t}} \right) \quad (38)$$

$$c_2 = \frac{\varepsilon c_{10}}{1 + \varepsilon \sqrt{D_2 / D_1}} \operatorname{erfc} \frac{|x|}{\sqrt{4D_2 t}} \quad (39)$$

Z tohto riešenia nám vyplýva, že v priebehu difúzie zostáva na rozhraní konštantný pomer a taktiež aj koncentrácia.

$$c_1 = \frac{c_{10}}{1 + \varepsilon \sqrt{D_2 / D_1}} \quad c_2 = \frac{\varepsilon c_{10}}{1 + \varepsilon \sqrt{D_2 / D_1}} \quad \text{pre } x = 0 \quad (40)$$

Odvodením rovnice pre celkové látkové množstvo látky transportovanej cez rozhranie do oblasti $x < 0$ za čas t_0

$$n = \frac{\varepsilon c_{10}}{1 + \varepsilon \sqrt{D_2 / D_1}} \sqrt{\frac{4D_2 t_0}{\pi}} \quad (41)$$

V [3] je uvedené také riešenie pre prípad, kedy rozhranie javí odpor voči toku alebo kedy jedna z oboch oblastí konečná (*polo– nekonečné kompozitné médium*).

Štúdiom difúzie sa zaoberali aj autori článku [13] cez porézne médium rôznych tvarov, či už cez diskkrétne dosky, valcové telesá, guľové telesá a každé z iného materiálu. Riešenie každého tvaru dáva unikátne rozloženie koncentrácie v mieste x a čase t .

Difúziu v kompozitnom médiu, ktoré v tomto prípade bolo brané ako biela mozgová hmota. Autori zistili [14], že nepriepustná myelínová pošva, v rámci ktorej sa šírili molekuly z vnútorného jadra boli úplne obmedzené, zatiaľ kým molekuly vo vonkajšom jadre boli čiastočne blokované kvôli tortúozite, ktorú zapríčinili nepreniknuteľné rúrky vnútri vonkajšieho jadra.

Metódu založenú na pravdepodobnosti výpočtu koncentrácie chloridov v určených miestach náhodnej heterogénnej mikroštruktúry určili autori článku [15]. Využili tu metódy pre výpočet efektívneho difúzneho koeficientu materiálu; použili vzorky s deterministickou difuzivitou poľa a kalibrovanú vzorku malty.

3.3.3 Difúzia v pórovitom médiu

Ak máme látku, ktorá difunduje v pórovitom systéme, kde jeho pevná fáza je nepriepustná a póry sú naplnené tekutým prostredím, difúzia prebieha iba v póroch a po kľukatej trajektórii. Z toho vyplýva, že celkovú dráhu, ktorú vykonajú molekuly v poréznom médiu je

vyššia ako v homogénne priestupnom materiály. Pretože je pevná fáza neprístupná difúzii, tak ďalej klesá celková plocha, cez ktorú difúzia prebieha. Tieto deje sú spojené v definícii nového *efektívneho difúzneho koeficientu* D_{eff}

$$D_{\text{eff}} = \Phi \frac{D}{\tau} \quad (42)$$

kde D je difúzny koeficient v homogénnom prostredí, Φ je voľný objem prostredia a τ určuje *krivoľakosť prostredia* (tzv. *tortúozitu*). Tá nám vyjadruje vplyv predĺženia dráhy molekuly, hodnota sa väčšinou pohybuje medzi 2 a 6, priemerne 3. To vysvetlíme tým, že látka difunduje v troch smeroch, namiesto v jednom ako v homogénnom prostredí, musí väčšinou prekonať približne trikrát dlhšiu dráhu.

Tento vzťah (42) je veľmi dôležitý najmä pri riešení difúzie v géle, pretože difúzny experiment môže poskytnúť cenné informácie o jeho štruktúre. Znalosť štruktúrnych charakteristík nám umožnila predpovedať rýchlosť difúzie v homogénnom prostredí [16].

Existuje celá rada matematických modelov pre určenie vzťahu, medzi pórozitou systému a odpovedajúcou hodnotou tortúozity. Softvéry, ktoré umožňujú modelovanie difúzných procesov (napr. COMSOL Multiphysics) majú často implementovaný tzv. Millington a Quirk model, kde je preddefinované vyjadrenie tortúozity počítané podľa rovníc (43).

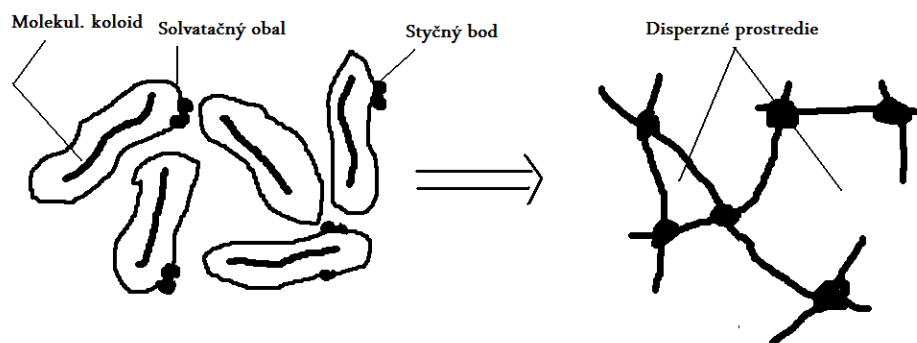
$$\tau_F = \theta^{7/3} \varepsilon^{-2}, \tau_G = a_v^{7/3} \varepsilon^{-2} \quad (43)$$

Rovnice sú riešene v prípade nenасыteného porézneho média, kde $\theta \neq \varepsilon$. V prípade nasýteného porézneho média, v ktorom $\theta = \varepsilon$ sa nám rovnice zjednodušia a výsledná rovnica je riešená podľa tvaru (44) [17].

$$\tau_F = \varepsilon^{1/3} \quad (44)$$

3.3.3.1 Difúzia v géloch

Príkladom takého porézneho média sú považované gély. Sústava gél vzniká buď chemickým sieťovaním (napr. vznik polymérnej siete) alebo fyzikálnym sieťovaním z lyofóbných alebo z lyofilných koloidov, ak je stabilizačný faktor (solvatačný obal, elektrická dvojvrstva) na niektorých miestach narušený. Miesto, v ktorom dochádza k narušeniu stabilizačného obalu hovoríme **styčné miesto**. V tomto mieste dochádza k prepojeniu micél a vytvoria priestorovú sieť, kde v ich medzerách je obsiahnuté disperzné prostredie pôvodného koloidu. Procesu vzniku gélovej štruktúry, či už k nemu došlo ľubovoľným chemickým alebo fyzikálnym mechanizmom, hovoríme **gelácia** (viď Obr. 6). Vzniknutý gél je charakterizovaný čiastočnou pevnosťou (vďaka zosieťovaniu štruktúry), ale i pohyblivosťou (tekutosť) [18].



Obr. 6 Vznik gélovej štruktúry

Gély môžeme z lyofóbných alebo z lyofilných koloidov pripraviť rôznymi spôsobmi, medzi najčastejšie patrí *riadené kolagulácia*. Gély delíme podľa rôznych kritérií a jedným z nich je aj delba podľa chovania sa útvaru, ktorý vznikne z vysušeného gélu po opätovnom pridaní rozpúšťadla.

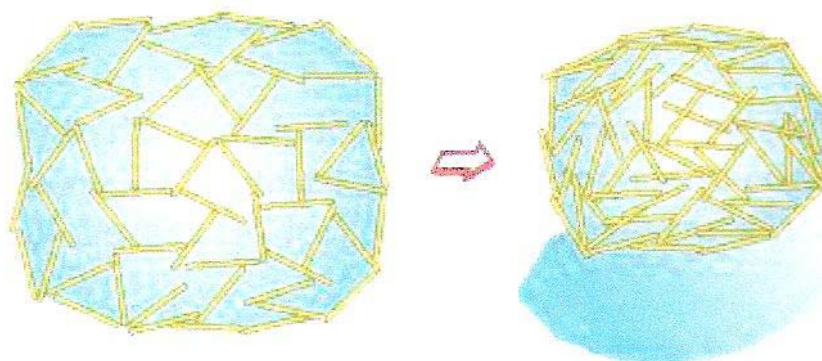
GÉL → (vysušenie) → XEROGEL → (botnanie) → GÉL

Gély, ktoré sa chovajú tak, že pri pridaní rozpúšťadla ku xerogélu vznikne gél nazývame *vratné (reverzibilné)*. Medzi takéto gély patria lyofilné koloidy. Gélom, u ktorých ani opätovným pridaním rozpúšťadla nedosiahneme gélový stav hovoríme *nevratné (ireverzibilné)* gély. Sú to napríklad gély z lyofóbných koloidov.

Botnanie gélov delíme na *obmedzené* a na *neobmedzené*. Keď xerogél prejde len do stavu gélu, hovoríme o obmedzenom botnaní. Pri situácií, kde pridaním ďalšieho rozpúšťadla dôjde k rozpusteniu gélu späť na lyofilný koloid hovoríme o neobmedzenom botnaní.

U gélov sa taktiež stretávame s rôznymi druhmi chovania a to podľa toho ako sa chovajú pri určitom mechanickom rozrušovaní. Môže nastať situácia, keď gél mechanicky rozrušujeme (miešame) prejde do stavu koloidu a po ukončení miešania sa vráti späť do stavu gélu, takýto tento dej nazývame *tixotropia*. O *reopexii* hovoríme, keď pri mechanickom rozrušovaní (miešaní), prejdú do stavu gélu a po prestaní miešania sa vrátia späť do stavu koloidu.

Synerezia je proces starnutia gélu (vid' Obr. 7), kde s postupom času narastá počet styčných bodov a priestorová sieť gélu hustne. To je sprevádzané vznikom napätia, ktoré spôsobí vytlačenie disperzného prostredia na povrch gélu. Tento dej je pozorovaný najčastejšie v mladých gélov, lebo tieto systémy nie sú v dynamickej rovnováhe. Proces starnutia je podporovaný buď zvyšovaním teploty alebo pridaním elektrolytu [6].



Obr. 7 *Synerezia alebo proces starnutia gélu [19]*

Elektrická vodivosť gélov, pričom ich disperzné prostredie obsahuje disociované nízkomolekulárne elektrolyty, zostáva skoro rovnako vysoká ako v odpovedajúcom sole. Taktiež difúzivita nízkomolekulárnych látok v géle je len o niečo menšia ako v pôvodnom sole (viď [20]), z ktorého gél vznikol, hoci pri gelatinizácii prudko vzrastá viskozita sústavy. Malé molekuly a ióny rozpustených látok sa pohybujú v disperznom prostredí v priestoroch medzi sieťovým disperzným podielom skoro rovnako rýchlo ako v sole. Vďaka sieťovej štruktúre nie je difúzivita nízkomolekulárnych iónov v géloch skoro vôbec ovplyvňovaná prúdením ani tepelnými konvenciami [21]. Gélové prostredie okrem toho poskytuje celú radu experimentálnych výhod – umožňuje napr. prípravu vzorkou o presne definovanom tvare a rozmeroch, čo je často nutné pre správny matematický popis systému a vyhodnotenie experimentálnych dát.

4 SÚČASNÝ STAV RIEŠENÉHO PROBLÉMU

Experimentálnemu štúdiu difúzných procesov v gélovej fáze sa venuje celá rada vedeckých prác. Autori I. Lakatos a J. Lakatos-Szabó sa venovali vo svojej práci difúzií chrómových iónov Cr (III) a Cr (VI) v polymér - silikátových géloch. Zistili, že difúzny koeficient, zastavený v čase a retenčná schopnosť boli určené ako funkcia geometrie a zloženia gélu. Taktiež bolo zistené, že efektívne difúzne koeficienty boli podobné ako vo vodných roztokoch a že sú úmerné polomeru hydrátovaných iónov [20].

Štúdiom difúzie meďnatých iónov v huminovom géle sa venujú aj na Fakulte chemickej Vysokého učení technického v Brne. Tým okolo prof. Pekařa a docentky Klučákovéj a doktora Sedláčka sa sledovali difúziu v troch rozličných géloch pomocou metódy difúzneho páru. Difúzny pár bol realizovaný spojením dvoch silikátových hadičiek, kde jeden bol plnený huminovým gélom s obsahom Cu (II) iónov a druhá bola naplnená gélom bez obsahu meďnatých iónov [22].

Obece platí, že použitie horizontálnej difúznej cely je jeden z najčastejších laboratórnych metód na určenie difúzneho koeficientu študovanej látky v danom géle. Okrem nižšie spomenutých referencií sa stretávame s týmto experimentálnym usporiadaním napríklad v referencií [25]. V súčasnej dobe sa do popredia dostáva aj počítačové modelovanie v géloch na molekulárnej úrovni. Ale bližšie informácie sa dozvieme v nasledujúcej kapitole.

4.1 Experimentálne stanovenie difúzneho koeficientu v kvapalinách a géloch

Gélová fáza je veľmi výhodná pre štúdium transportných javov, preto sa štúdiom difúzie v gélovom prostredí venuje celá rada autorov.

V praxi sa rada autorov zaoberala difúziou a difúznymi koeficientmi rozličných organických a anorganických iónov, ako funkciu iónovej sily μ . Zistili, že čiastkové koeficienty klesajú s rastúcou iónovou silou, ako predpokladala Boltzmann a Poisson – Boltzmann rovnica. Zmeny v gélu sa stávajú kompletne viditeľnými pri $\mu = 10^{-2}$. Ako predpokladali v Smoluchowski–Poisson–Boltzmann teórii, difúzny koeficient rôznych kationov je redukovaný slabou iónovou silou [26].

Autori [27] sa venujú difúzií iónov 15 prvkov (alkalických kovov, prvkov alkalických zemín a prechodných kovov) v prostredí chitosanu. Priepustnosť chitosanových membrán stúpa v poradí $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ag}^+$, čo kopíruje klesajúcu schopnosť daných prvkov tvoriť s chitosanom stabilné cheláty. Výsledky týchto meraní dávajú chitosanu potenciál využitia v oblasti ochrany životného prostredia pred škodlivými vplyvmi ťažkých kovov. NMR metódy využívajú ku štúdiu transportných javov autori [28]. Ling a kol. [29] využili jednoduché optické metódy ku sledovaniu kinetiky difúzie a komplexácií roztokov NH_4^+ v EDTA v transportnom iónomerači s imobilizovanými $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ióny; fotograficky zaznamenávali ostré farebné rozhranie, ktoré sa iónomeničom pohyboval a oddeľoval oblasti uvoľneného a imobilizovaného meďnatého iónu. Pri vyhodnotení výsledkov zistili, že difúzia mobilných iónov v iónomeniči je riadiacim krokom celého komplexného deja.

V referenciách [29] sa autori venujú štúdiu difúzných koeficientov kovových iónov a ich komplexu v hydrogélach na báze polyakrylamidu, a to za použitia horizontálnej difúznej cely. Študované boli gély, určené k aplikácii v analytickej metóde difúzných gradientov v tenkých filmoch (DGT) a sledovaný bol vplyv hrúbky gélu, iónovej sily roztoku a veľkosť ligandu na difúzne koeficienty iónov. Rovnako ako Lakatos a spol. tiež overili nezávislosť difúzných koeficientov na hrúbke gélu. Difúzne koeficienty Pb, Ni, Cu, a Cd v jednoduchých anorganických roztokoch neboli závislé na iónovej sile v oblasti 1-100 mmol.dm⁻³; výnimku tvorila oblasť veľmi malých iónových síl (0,1 mmol.dm⁻³), kde boli hodnoty difúzných koeficientov o 50 % nižšie. Tento jav je spôsobený ovplyvnením Donnanovej rovnováhy na rozhraní roztok/gél. Ďalej autori zistili, že difúzny koeficient olovnatých komplexov klesá s rastúcou veľkosťou ligandu. Medzi skúšanými komplexotvornými zlúčeninami boli taktiež huminové a fulvinové kyseliny.

Tiež difúziu v polymérnych roztokoch, géloch a pevných fázach poskytuje referencia [30]. Autori tu ponúkajú pár modelov popisujúcich transportné javy v jednotlivých fázach, ktoré sú založené na rôznych fyzikálnych konceptoch, medzi ktoré patria ako napríklad barierové javy, voľný objem a hydrodynamické interakcie. Javy pritom vychádzajú z merania difúzie rozličnými inštrumentálnymi metódami (florescenčné metódy, gravimetria). Ich výsledkom bolo zaujímavé zrovnanie rôznych modelov a teórie, ktorú demonštrovali na príkladoch, ktorými ukázali aplikovateľnosť jednotlivých prístupov v rozličných systémoch.

Autori v referenciách [31] sa zaoberali difúziou meďnatých iónov v alginátovom géle. Tento gél patrí do skupiny polysacharidových gélov, ktoré sa vyznačujú podobnou afinitou k iónom ťažkých kovov. K sledovaniu transportu využili NMR mikroskopu. Z NMR mohli vedci určiť difúzne koeficienty medi pre gély o rôznom obsahu pevného podielu a aktivačnú energiu.

V odbornej literatúre sa často stretávame s metódou difúzných ciel ako s vhodnou technikou na stanovenie difúzneho koeficientu. Autori Jan Gutenwik a Bernt Nilsson zostavili aparatúru, kde študovali prechod proteínov skrz agarózový gél [32].

Obecne sa dá povedať, že použitie metódy horizontálnej difúznej cely je zrejme najčastejšia laboratórna metóda na určenie difúzneho koeficientu študovanej látky v danom géle. Okrem už spomenutých referencií sa s týmto experimentálnym usporiadaním stretávame napr. v [25]. Okrem toho včas existuje celá rada iných jednoduchých metód na určenie difúzivít gélu či pevnej fázy.

4.2 Počítačové modelovanie difúzných procesov

Počítačové modelovanie difúzných procesov v géloch na molekulárnej úrovni sa v poslednej dobe stalo stredobodom pozornosti fyzikálnych chemikov po celom svete, čo je zapríčinené nielen obrovským rozvojom kvality a dostupnosti výpočtovej techniky, ale tiež špecifikácie vlastného difúzneho prostredia [33]. Medzi dôležité podmienky pri hľadaní výsledok difúzných experimentov je vždy dôležité dbať na vhodný výber matematického modelu pre interpretáciu experimentálnych dát. Zvolený model musí vhodne odpovedať geometrii systému v počiatočných i okrajových podmienkach. Numerické modelovanie sa ukazuje ako

veľmi dobrý nástroj ako na kontrolu správnosti použitého analyticko-matematického modelu. Pri priamej interpretácii experimentálnych dát všade tam, kde sú viditeľné anomálie voči Fickovému chovaniu a kde jednoduché analytické riešenie nemožno použiť. V súčasnosti existuje rada softvérov zameraných na numerické riešenie parciálnych diferenciálnych rovníc, ktoré umožňujú jednoduchý výpočet bilancie tepla, hmotnosti alebo hybnosti v systémoch s veľmi komplikovanou štruktúrou. Jedným z takýchto programov je COMSOL Multiphysics, ktorý použili autori pri simulácii jedno a dvojdimenzionálnej difúzie konvektívnych procesov [34].

Komplikovaná porézna štruktúra gélu býva často len veľmi ťažko experimentálne študovateľná; povaha spojitých oblastí gélu, tvar pórov a ďalšie neľahko stanoviteľné charakteristiky sa preto určujú na základe zrovnania experimentálne zistených difúzných parametrov s výsledkami softwarovej simulácie. Netz a Drofmüller [35] použili simuláciu metódou Monte Carlo pri objasnení experimentálne zisteného anomálneho charakteru difúzie nízkomolekulárneho traceru v polyakrylamidovom géle, ktorý na základe tejto štúdie vysvetľujúcej ako dôsledok čisto geometrických parametrov systému – veľkosti a koncentrácie pórov a veľkosti difundujúcej látky – pri zanedbateľnom vplyve mobility monomerných úsekov a uzlov géle. Z výsledkov ich simulácií vyplieva, že pre vysoké koncentrácie a veľkosti pórov je zanedbateľný taktiež vplyv veľkosti difundujúceho traceru; k tomuto zámeru dospeli taktiež autori [36]. Naopak, pokiaľ polomer traceru dosahuje približne 80% veľkosti stredného polomeru pórov, difúzia javí silne anomálny charakter. V následnej práci Betz s Dorfmuellerom študovali odlišnosti difúzneho chovania modelovaných homogénnych a heterogénnych poréznych štruktúr [37]. Výsledky svojej práce zhrnuli do tvrdenia, že znalosť charakteristík v širokom rozsahu veľkosti difundujúcej látky. Opačný smer – teda predpoveď charakteristík porézneho prostredia na základe znalosti jeho difúzneho chovania: je podľa nich vhodnou metódou nepriameho štúdia štruktúry takýchto materiálov.

Taktiež štúdiom difúzie a stanoveniu difúzneho koeficientu sulfánu v kvapalnej síre sa venovali autori [38]. Difúzny koeficient sulfánu v tekutej síre je považovaný za kľúčový kinetický parameter, ktorý bol nedostupný v žiadnej literatúre. Meraním poklesu tlaku bol zistený difúzny koeficient pri teplotách 403 a 423 K. Proces difúzie bol simulovaný vratnou chemickou reakciou medzi sulfánom a kvapalnou sírou, kde difúzny koeficient bol numericky stanovený ako teoretická krivka experimentálnych dát a následne dáta boli porovnané s počítačovým modelovaním pomocou MKP.

Program COMSOL Multiphysics má široké využitie ako nám aj ukazuje referencia [39], kde sa autori zaberali modeláciou lítium-iónovej batérie a štúdiom termálnych javov a následné tepelné chovanie počas galvanického vybíjania.

Ako ďalej za zmienku stojí použité programu pri simulácii a štúdiu šírenia polutantov v riekach použitím daného softvéru. Boli riešené modelácie pohybu v rôznych častiach rieky, či už pri prameni pozdĺž až k ústiu rieky [40].

Taktiež využitie pri štúdiu interakcií medzi filamentmi cytoskeletu (aktín) a mononukleárnymi motormi (myozín), čo je základ pre mnohé aspekty bunkovej orientácie.

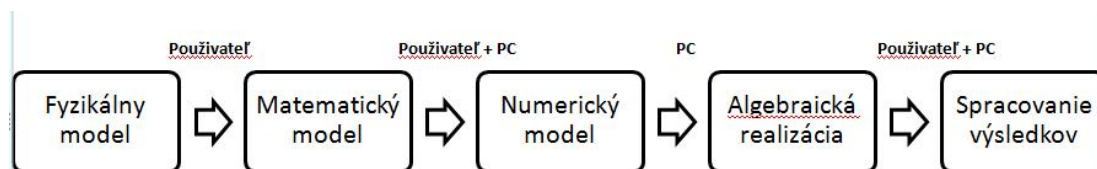
In vivo štúdiom a rozprašovaním filamentov na umelé povrchy a modeláciu na COMSOL-e sa zaoberá práca [41].

Nielen už spomenutý program COMSOL Multiphysics, ale i celá rada ďalších nástrojov pre počítačovú simuláciu transportných procesov, je založená na riešení parciálnych diferenciálnych rovníc, ktorými je difúzny dej riadený, metódou konečných prvkov (MKP). Stručnému predstaveniu tejto metódy sa venuje nasledujúca kapitola.

4.2.1 Metóda konečných prvkov

Táto metóda patrí dnes medzi jednu z najviac progresívnych numerických metód pre analýzu objektov v najrozličnejších inžinierskych a priemyselných odvetviach. Najčastejšie sa s ňou stretávame pod názvom Finite Element Method (FEM). Základný rozdiel od klasickej analytickej pružnosti, kde sa uvažuje o telesách tvorené nekonečným počtom infinitezimálnych prvkov, je FEM ako názov hovorí založená na riešení úloh o konečnom počte prvkov určitej veľkosti [42].

Pri matematickom modelovaní úloh vznikajú najrozličnejšie komplikované až neriešiteľné systémy parciálnych diferenciálnych rovníc. Numerické metódy, ktoré pracujú podľa schémy uvedenej na Obr. 8, jednoducho transformujú systém diferenciálnych rovníc popisujúce správania systému na algebraický systém rovníc (viď Obr. 8). Diferenciálne rovnice sú zostavené pre neznámu funkciu poľa (teplota, elektrický potenciál, koncentrácia atď.) na konečné ohraničenie súvislej oblasti [43].



Obr. 8 Numerické metódy [43]

4.2.1.1 História metódy konečných prvkov

Základná myšlienka riešenia problémov pomocou diskretizácie telies na množinu konečného počtu prvkov je priradovaná Alexandrovi Hrennikoffovi a Richardu Courantovi (1941 a 1942). Títo dvaja ako prví použili vo svojich prácach myšlienku diskretizácie celku do subdomén [44] a [45]. Rozvoj MPK výraznejšie začal v 50. rokoch, kedy sa táto metóda začala používať pri konštrukcii lietadiel na riešenie problematiky pružnosti a dynamiky a tiež v jadrovom a vojenskom priemysle. Po veľkom využívaní v praxi sa neskôr dostala i na akademickú pôdu. S postupne vzrastajúcim výkonom počítačov rastie taktiež množstvo dostupného softvéru, kde medzi najznámejšie dnes patrí Ansys, Simulink, Nasran, Patran, Cosmos, Comsol a ďalšie [46].

4.2.1.2 Základné zoznámenie s metódou konečných prvkov

Metóda je založená na rozdelení riešenia do konečného počtu prvkov (ang. *elements*), ktoré môžu mať tvar ako trojuholník, štvorec a podobne, na ktoré sú ďalej aplikované numerické riešenia. Tím, že máme definovaný konečný počet prvkov telesa, môžeme

v určitých bodoch stanoviť neznáme premenné (ang. *variables*) a medzi týmito jednotlivými bodmi (vnútri prvku) vytvoriť funkčné závislosti. Hodnoty týchto funkcií, sa nazývajú aj interpolačné a sú definované v rámci daného prvku v jeho špecifických bodoch, ktoré sa nazývajú uzly (ang. *node*). Vo väčšine prípadov sa tieto body nachádzajú na hraniciach prvkov a tvoria určitú spojnicu medzi ďalšími prvkami, kde jedinou výnimku tvoria okrajové prvky. Spojenie týchto bodov a vzniknutý obrazec nazývame sieť (ang. *mesh*). Zvolená sieť má vplyv na presnosť riešenia [42]. Neznáme funkcie predstavujú spojité riešenie problému a potom hľadáme vo forme lineárnych kombinácií predkom vhodne zvolených funkcií, ktoré sa nazývajú aj bazové funkcie a neznámeho parametru riešenie [47].

Medzi hlavné výhody MPK oproti klasickým analytickým metódam je predovšetkým možnosť riešenia reálnych súčastí, ktoré sa analyticky nedajú riešiť alebo je to veľmi náročné. Hlavným obmedzujúcim faktorom pri MPK je výpočtový čas a výkon.

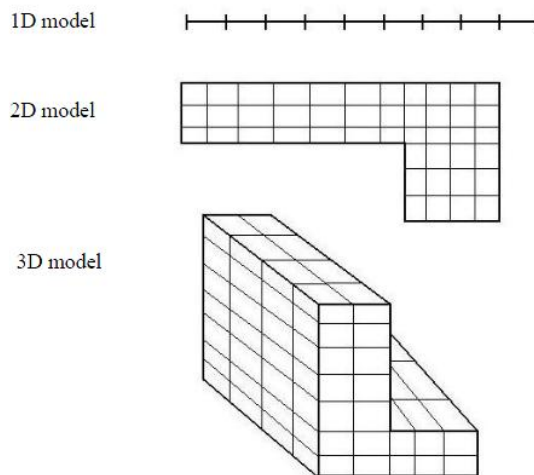
Metóda MKP sa skladá z niekoľkých hlavných krokov:

- rozdelenie celku do konečného počtu prvkov
- výberu interpolačných funkcií
- vytvorenie matic pre jednotlivé prvky
- zostavenie jednotlivých matic do tzv. globálnej matrice (zahrňuje všetky prvky)
- určenie okrajových podmienok
- vyriešenie sústavy rovníc

Väčšinu z týchto uvedených bodov robí softvér automaticky sám, zväčša výpočtové časti [42].

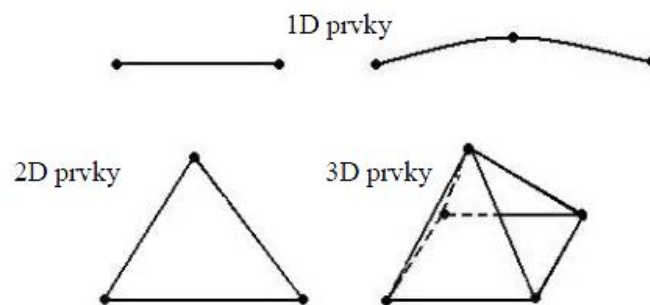
4.2.1.3 Typy sietí a prvkov

Pri riešení MKP sa rozlišujú samostatné skupiny úloh. Nastávajú prípady, keď pole závisí na jednej priestorovej súradnici a nie je závislé na čase. V tomto prípade sa nám sústava zjednoduší na obyčajnú sústavu diferenciálnych rovníc. Podľa počtu premenných môžeme rozlišovať úlohy na 1D, 2D, 3D (D – dimenzia, vid' Obr. 9) [48]. Pri jednorozmerných úlohách (1D) je maximálna idealizácia skutočného trojrozmerného problém prevedeného na jednorozmerný, kde výsledkom je diferenciálna rovnica. Dvojrozmerné úlohy (2D) sú komplexnejšie oproti (1D) a trojrozmerné úlohy (3D) patria medzi najkomplikovanejšie, kde výsledkom obidvoch úloh je parciálna diferenciálna rovnica. Dôležitým faktorom, keď chceme zjednodušiť výpočet, je časová závislosť riešenia, kde je možné problém zjednodušiť na statický, stacionárny, kvázistatický alebo kvazistacionárny problém [43].



Obr. 9 Modely pre rôzne dimenzie[43]

Diskretizácia inými slovami znamená aj rozdelenie riešenej oblasti na konečné prvky. Tieto prvky môžu mať rôzne tvary ako čiary, plochy popríklad objem konečných rozmerov. Každá takáto skupina môže obsahovať niekoľko desiatok rôznych typov prvkov, ktoré sa líšia počtom uzlových bodov a primárnych neznámych v uzlových bodoch daného elementu. Pri riešení úloh v 1D používame konečný čiarový prvok a v tomto prípade sa nám mení primárna neznáma veličina len v jednom smere. Geometrický tvar diskretizovaného telesa je charakterizovaný svojim dĺžkovým rozmerom, pričom veľkosť prierezovej plochy je malá. Prvky môžu byť priame a zakrivené (viď Obr. 10). Pri dvojrozmerných úlohách sa používajú konečné plošné prvky (2D prvky), ktoré sa využívajú pri diskretizácii s dvojrozmernou zmenou primárnej neznámej. Prvky sa delia podľa rovinnosti a tvaru prvkov. 3D prvky sa používajú na modelovanie systémov, kde nedochádza k redukcii rozmerov. 3D prvky nazývame objemové a môžu mať tvar štvorstenu alebo pyramídy [49].



Obr. 10 Rôzne druhy prvkov [43]

4.2.1.4 Princíp metódy konečných prvkov

Rozdelená oblasť je považovaná ako oblasť konečných prvkov, ktoré sa vzájomne ovplyvňujú. Najčastejším tvarom konečných prvkov sú trojuholníky. Dôležitým poznatkom

je, že sa jednotlivé konečné prvky nesmú prekrývať. V prípade, keď už je oblasť rozdelená, je možné ju popísať energickým integrálom, kde riešením je snaha dosiahnuť najmenšie hodnoty integrálu (45).

$$F(y) = \int_a^b g(x, y, y') dx \quad (45)$$

Aby sme určili približné riešenie, používa sa Rietzova metóda, kde hľadané riešenie má tvar (46) [50]

$$v(x) = \varphi(x) + \sum_{j=1}^n a_j \cdot b_j(x), \quad (46)$$

kde φ splňuje okrajové podmienky $\varphi(a) = \alpha, \varphi(b) = \beta, b_j$, sú lineárne nezávislé funkcie, ktoré sú nulové na danej hranici. Keď platí, že φ splňuje podmienky a b_j sú na danej hranici nulové funkcie a potom môžeme povedať, že v splňuje okrajové podmienky a po dosadení dostávame (47).

$$F(v) = \phi(\alpha_1 \dots, \alpha_n), \quad (47)$$

Máme funkciu n premenných a snažíme sa nájsť riešenie (teda minimum) pomocou matematickej analýzy. Na základne voľby bazových funkcií môžeme očakávať, že výsledok bude v tvare: $v(x) \approx y(x)$. Presnosť závisí na voľbe bazových funkcií. Metódou MKP získame voľbou špeciálnych bazových funkcií.

Princíp riešenia parciálnych diferenciálnych rovníc je podobný ako pre jednodimenziálny prípad. Hľadáme riešenie okrajovej úlohy metódou MKP pre rovnicu druhého stupňa

$$f(x, y) = \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + a(z, y)u \quad (48)$$

kde okrajová podmienka $u(x, y)|_{(x, y) \in \Gamma(\Omega)}$. V tomto momente rozdelíme oblasť na systém trojuholníkov (triangulácia), teda na systém konečných prvkov.

4.2.1.5 Triangulácia

Oblasť aproximujeme tak, že spojíme určitý počet trojuholníkov. Hranica je takto aproximovaná lomenou čiarou. Trojuholníky, ktoré majú spoločnú stranu, sa nazývajú susedné a zároveň predpokladáme, že iba jedna strana trojuholníku je súčasťou hranice. V prípade aproximácie dostatočne jemné delenie oblastí, je táto podmienka splnená automaticky. Pri triangulácii je potrebné dodržiavať určité podmienky

- Používanie trojuholníkov s veľkými alebo malými uhlami sa neodporúča
- Mesto veľkých zmien sa odporúča aproximovať jemnejšou trianguláciou

Pri riešení je možné využiť i iné body trojuholníku, napríklad ťažisko alebo stredy strán. Všetky body, ktoré sa pri riešení používajú sa nazývajú *uzly triangulácie*, ktoré slúžia k zadaniu koeficientov rovnice, okrajových podmienok, hodnôt pravých strán a najviac sa tu hľadá aproximácia riešenia. Všetky tieto hodnoty sa nazývajú *uzlové parametre*.

4.2.1.6 Bazové funkcie a ich konštrukcia

Najjednoduchšie je si zvoliť za uzly triangulácie iba vrcholy trojuholníkov, ktoré označujeme ako M_1^Z, M_2^Z, M_3^Z . Na každom trojuholníku sa definuje po častiach lineárna bazová funkcia v tvare: $v_n = v_n(x, y)$. Každý trojuholník s vrcholom M_n má bazovú funkciu v_n v tvare lineárneho polynómu $N^z(x, y) = a^z + b^z x + c^z y$, a podmienka $a^z, b^z, c^z \in R$.

Bazové funkcie v_n musia v okrajoch splňovať okrajovú podmienku: $v_n(M_n) = 1, v_n(M_m) = 0, \forall m \neq n$. Môžeme povedať, že funkcia v_n je nenulová iba na trojuholníkoch, kde ich spoločný vrchol je M_n , na všetkých iných trojuholníkoch je funkcia nulová [50].

Trojuholník T_s má súradnice vrcholov $M_1^z = (x_1^z, y_1^z), M_2^z = (x_2^z, y_2^z), M_3^z = (x_3^z, y_3^z)$.

Tri bazové funkcie prislúchajúce k vrcholom

$$N_1^z = a_1^z + b_1^z x + c_1^z y, N_2^z = a_2^z + b_2^z x + c_2^z y, N_3^z = a_3^z + b_3^z x + c_3^z y \quad (49)$$

Funkcie sú určené podmienkami

$$N_n^z : N_n^z(M_n^z) = 1, N_n^z(M_m^z) = 0, N_n^z(M_o^z) = 0, \quad (50)$$

Koeficienty funkcií sú určené takto:

$$a_1^z = \frac{1}{D_z}(x_2^z y_3^z - x_3^z y_2^z), b_1^z = \frac{1}{D_z}(y_2^z - y_3^z), c_1^z = \frac{1}{D_z}(x_3^z - x_2^z) \quad (51)$$

$$a_2^z = \frac{1}{D_z}(x_3^z y_1^z - x_1^z y_3^z), b_2^z = \frac{1}{D_z}(y_3^z - y_1^z), c_1^z = \frac{1}{D_z}(x_1^z - x_3^z) \quad (52)$$

$$a_3^z = \frac{1}{D_z}(x_1^z y_2^z - x_2^z y_1^z), b_3^z = \frac{1}{D_z}(y_1^z - y_2^z), c_1^z = \frac{1}{D_z}(x_2^z - x_1^z) \quad (53)$$

Platí

$$\mathbf{D}^Z = \begin{pmatrix} 1 & x_1^z & y_1^z \\ 1 & x_2^z & y_2^z \\ 1 & x_3^z & y_3^z \end{pmatrix} \quad (54)$$

D^Z . Predstavuje dvojnásobok obsahu trojuholníka T_z [50]

4.2.1.7 Diskretizácia

V tejto časti sa budem snažiť bližšie popísať matematické rozdelenie telesa. Máme oblasť Ω . Na tejto oblasti máme okrajovú úlohu.

$$- \operatorname{div}(p(x, y) \operatorname{grad}(u)) + q(x, y)u = f(x, y) \quad (55)$$

Uskutočnením triangulácie oblasti Ω a zostrojením priestoru v funkciu, ktoré sú spojité a lineárne na každom trojuholníku triangulácie, Týmto zostrojíme systém bazových funkcií $v_1 \dots v_n$. Približný výsledok v priestore je po častiach lineárnej funkcie u_n . Platí: $a(u_h, v_h) = F(v_h)$, funkciu u_h môžeme matematicky vyjadriť ako lineárnu kombináciu bazových funkcií.

$$u_n = \sum_{n=1}^N U_n v_n \quad (56)$$

Kde U_n dostaneme riešením sústavy algebraických rovníc.

$$A_h U_h = F_h \quad (57)$$

$$U_h = (U_1, U_2, \dots, U_N)^T, F_h = (F_1, F_2, \dots, F_N)^T \quad (58)$$

A_h predstavuje pozitívne definitívnu maticu, ktorá je zároveň symetrická. Prvky matice sú nasledujúce: $A_{nk} = a(v_n, v_k)$. Aproximácia hraníc vzniká zjednotením strán trojuholníku, ktoré patrí do hraníc oblasti. Potom vzorec pre výpočet prvkov matice A_h a prvkov vektoru F_h vyzerá nasledovne [50].

$$A_{nk} = \sum_{s=1}^S \int_{T_s} [p(x, y) \operatorname{grad} v_n(x, y) \cdot \operatorname{grad} v_k(x, y) + q(x, y) v_n(x, y) v_k(x, y)] dx dy + \quad (59)$$

$$A_h U_h = F_h \sum_{r=1}^R \int_{L_r} \varpi(x, y) v_n(x, y) v_k(x, y) ds, n, k = 1, 2, \dots, N, \quad (60)$$

$$\sum_{s=1}^S \int_{T_s} f(x, y) v_n(x, y) dx dy + \sum_{r=1}^R \int_{L_r} g(x, t) v_n(x, t) ds \quad (61)$$

4.2.2 COMSOL Multiphysics

COMSOL je program pre modelovanie a simuláciu chemických a fyzikálnych procesov založený na metóde konečných prvkov, ktoré sú opísateľné pomocou parciálnych diferenciálnych rovníc. Metóda je známa taktiež pod názvom EBM – Equation Based Modeling, kde základom riešenia je knižnica parciálnych diferenciálnych rovníc popisujúca vybrané úlohy [34].

COMSOL Multiphysics je určený všetkým vývojárom, výskumníkom a vedeckým pracovníkom vďaka širokej ponuke funkcií pre zobrazenie výpočtových výsledkov je taktiež určený taktiež špecializovaným stredným a vysokým školám a iným vedeckým inštitúciám. Tento softvér umožňuje hlbšie preniknúť do podstaty fyzikálnych procesov pričom, do riešení

je možné taktiež zahrnúť viacero fyzikálnych vplyvov a tak je naraz možné riešiť zložitejšie (multifyzikálne úlohy).

Definované aplikačné režimy v COMSOL Multiphysics sú určené k riešeniu úloh z najrozličnejších oblastí ako napríklad akustiky, pružnosti, prestupu tepla, difúzie, dynamike tekutín a mnoho ďalších.

Modelovanie v COMSOL sa skladá z niektorých základných krokov, ktoré treba dodržiavať, keď chceme dosiahnuť požadovaný výsledok [51]:

- **Definovanie geometrie**

Geometriu daného modelu je možné vytvoriť v grafickom editore. Je možné si vybrať z viacerých dimenzií a to buď 1D, 2D alebo 3D. Nevyhnutnou podmienkou pre riešenie úlohy je zadanie okrajových podmienok a vlastností oblasti. Rôznym častiam, ako sú oblasti, plochy (v 3D), hrany alebo body, môžu byť priradené premenné, výrazy alebo funkcie. Pri zadávaní vlastností subdomén je k dispozícii materiálová knižnica s chemickými prvkami.

- **Generovanie siete**

Proces generovania je veľmi dôležitý pre ďalšie vyhodnocovanie a spracovávanie údajom o modelácií. V uzlových bodoch FEM siete sa vypočítajú potrebné dáta. Sieť môže byť generovaná automaticky alebo je možné vlastnosti siete ovplyvňovať nastavovaním rôznych parametrov vo zvolených častiach modelu.

- **Riešenie modelu**

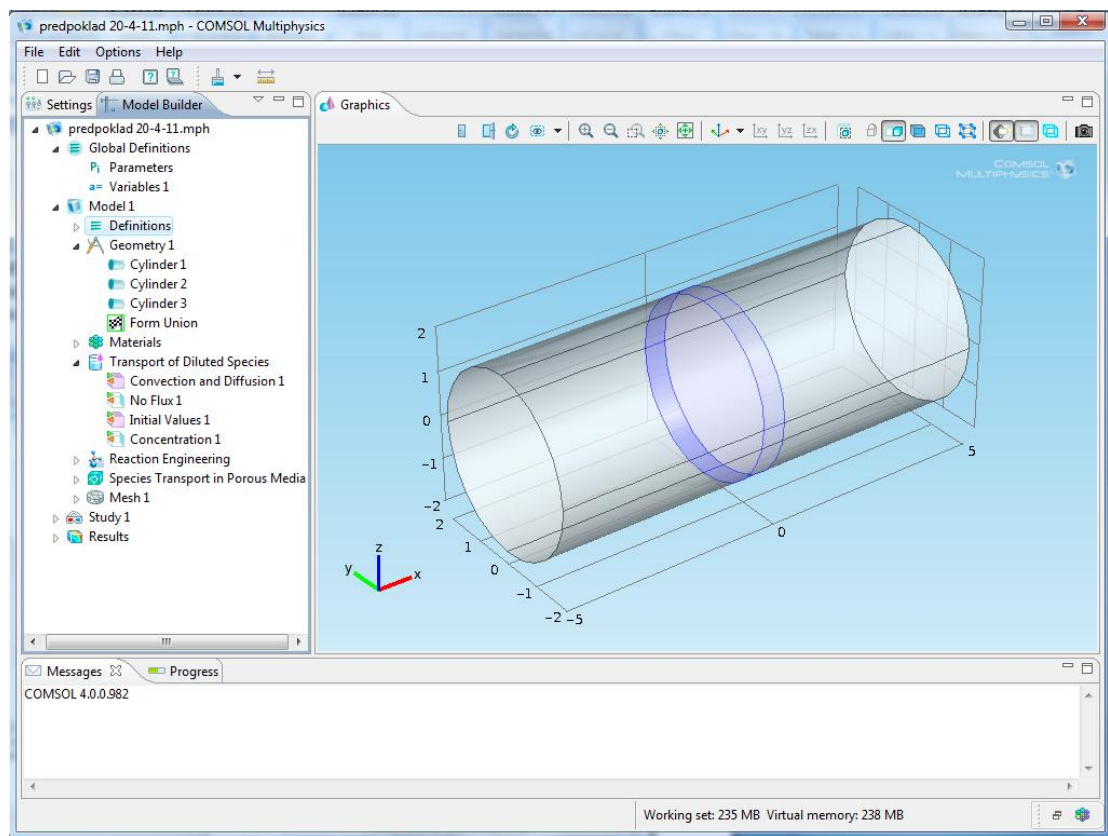
COMSOL Multiphysics obsahuje niekoľko typov základných riešičov, ktoré sa riešia lineárne a nelineárne úlohy, úlohy vo frekvenčnej a časovej oblasti, alebo úlohy so zvoleným parametrom. Celý postup modelovania je možné definovať pomocou funkcií COMSOL Multiphysics v textovom M-súbore a k riešeniu využiť program

- **Spracovanie výsledkov**

Konečné spracovanie výsledkov, môže byť prevedené rôznymi spôsobmi. Multifyzikálne úlohy obsahujúce rôzne typy vypočítaných premenných, ktoré je možné vo zvolených jednotkách zobrazovať súčasne pomocou farebných máp, izočiar, izotop, prúdnic, šípiek, častíc alebo rezov. Úlohy riešené v čase je možné jednoducho animovať a akékoľvek riešenie je možno pre ďalšie spracovanie exportovať do jednoduchých textových súborov [51].

4.2.3 Rozširujúce moduly

COMSOL Multiphysics pre rozšírenie možností využiteľnosti obsahuje mnoho prídavných modulov, ktoré svojimi špecifickými funkciami pomáhajú rôznym oblastiam vniknúť hlbšie do danej problematiky. V diplomovej práci sa budeme stretávať a najmä pracovať s chemickým inžinierstvo modulom (ang. **Chemical Reaction Engineering Module**), ktorý už má v sebe zabudované základné aj pokročilé riešenia najrozličnejších dejov z chémie a chemického priemyslu. Ako je viditeľné z pracovnej plochy (viď Obr. 11), ktorá je veľmi dobre prehľadná, kde ľavá strana (ang. Model Builder) je viditeľný základný strom riešenia difúzie.



Obr. 11 Ukážka pracovného prostredia v 3D [vlastná tvorba]

Najväčšiu časť nám zaberá obrázok modelu v 3D, kde sú viditeľné tri valce, ktoré predstavujú zdrojovú a prijímaciu celu a v strede (modré zvýraznenie) je naznačený gél, cez ktorý difundujúca látka prechádza.

V mojej diplomovej práci budem pracovať s verziou COMSOL Multiphysics 4.1 a s chemickým inžinierstvom modulom, ktorý nám umožní lepšie a hlavne rýchlejšie nastavenie parametrov pri riešení difúzie. Pri riešení difúzie COMSOL Multiphysics využíva znalosti z Fickových zákonov, ktoré popisujú difúzny tok pomocou vektoru. Základná rovnica má tvar (62).

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D \nabla c) + R \quad (62)$$

kde nám c vyjadruje koncentráciu častíc v mol.m^{-3} . Difúzny koeficient je D , ktorý bol zadávaný v $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. R je reakčná rýchlosť ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) a $\mathbf{u}$ je rýchlostný vektor v m.s^{-1} . V rovnici ľavá strana odpovedá akumulácii druhov i v systéme, prvý termín vyjadruje difúzny transport druhý termín na pravej strane nám popisuje interakciu medzi druhmi [17].

5 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť mojej diplomovej práce pozostáva z dvoch hlavných častí, kde v jednej časti sa budeme bližšie venovať experimentálnemu laboratórnemu štúdiu difúzie a druhá časť sa bude venovať počítačovému modelovaniu použitím softwaru COMSOL Multiphysics.

Samotná difúzia prebiehala v horizontálnej difúznej cele v plne klimatizovanej laboratóriu, kde objem zdrojovej a prijímacej cely bol 60 ml. Cella bola zostavená, tak že zo zdrojovej cely sa nechala voľne prebiehať difúzia cez študovanú vzorku (gél alebo membrána). Čas priebehu difúzie nebol vždy rovnaký, pretože nebol pre nás relevantný, v niektorých prípadoch transport prebiehal rýchlejšie v inom zas naopak pomalšie.



Obr. 12 Rozdelená difúzna cela

Samotná experimentálna časť pozostáva z piatich hlavných kapitol, kde v prvom prípade bolo potrebné kalibrovať celu (viď príloha VI), preto aby v nej následne možné stanoviť difúzny koeficient iných látok – farbív – vo vode. Druhá časť pozostávala z určenia difúzneho koeficientu rôznych organických farbív o rôznej molekulárnej hmotnosti a štruktúre a na základe vypočítaného difúzneho koeficientu bolo zvolené vhodné farbivo. Ďalšie tri body sa už venovali samotnému transportu látok cez agarózový gél. Agaróza bola zvolená ako vhodný materiál kvôli ľahkej príprave termoreverzibilného gélu, ktorý by nemal reagovať s iónovými difundujúcimi látkami na rozdiel od reaktívnych biopolymérov, ktoré sme do neho neskôr pridávali, aby sme určili vplyv ich reakcie s difundujúcou látkou. Po vhodnom zvolení gélu sme sledovali prechod cez gél s rôznou koncentráciou huminových kyselín a v ďalšom o rôznom obsahu chitosanu (viď príloha VII).

5.1 Použité chemikálie a prístroje

K experimentu boli použité nasledujúce chemikálie:

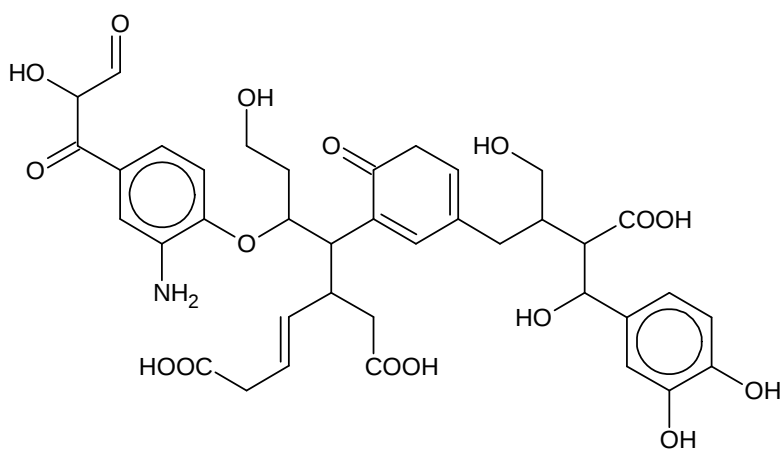
- hydroxid draselný, Lach-Ner, s.r.o.,

- hydroxid sodný, Lach-Ner, s.r.o.,
- kyselina chlorovodíková 35 %, Lach-Ner, s.r.o.,
- agaróza, Sigma-Aldrich,
- juhomoravský lignit, lokalita Hodonín, baňa Mír
- chitosan, Sigma-Aldrich
- destilovaná voda

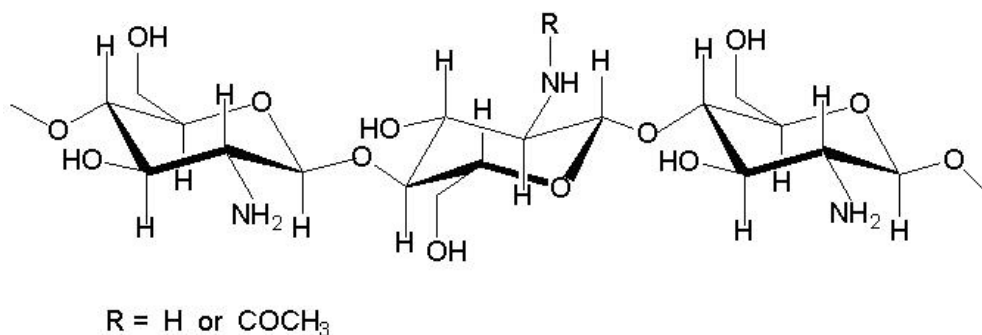
a prístroje

- spektrofotometer UV/VIS (Hitachi U 3300)
- mettlert toledo s vodivostnou sondou 731
- vláknový spektrometer OceanOptic USB2000+
- optická sonda TP300-UV-VIS

Huminové kyseliny boli pripravené alkalickou extrakciou z juhomoravského lignitu. Lignit bol miešaný s extrakčným roztokom (0,5 M NaOH + 0,1 M Na₄P₂O₇) v pomere 20 g na 1 dm³ po dobu 12 hod. Vzniknutá suspenzia bola ponechaná v pokoji cez noc a druhý deň bol zliaty roztok nad pevnou fázou do samostatnej nádoby, kde bol okyslený 20 % HCl na pH=1. Pevný podiel bol zliaty ďalším 1 dm³ extrakčného roztoku, ktorý bol opäť po 1 hod. miešania zliaty a okyslený rovnakým spôsobom. Okyslené roztoky boli ponechané cez noc v chladničke. Vyzrážané huminové kyseliny boli od roztoku oddelené odstred'ovaním (4000 min⁻¹), niekoľkokrát premyté vodou a centrifugované do vymytí Cl⁻ iónov a vysušené pri 50 °C. Pred prípravou gélu boli huminové kyseliny ešte raz premyté vodou, odstredené a opäť vysušené [21].



Obr. 13 Modelová štruktúra huminových kyselín [52]



Obr. 14 Štruktúra chitosanu

5.2 Laboratórne štúdium difúzie

5.2.1 Kalibrácia cely

Kalibrácia cely je veľmi dôležitá pre ďalšie riešenie difúzie a pri výpočte difúzných koeficientov pre jednotlivé druhy farbív. Kalibrácia pozostáva v prevedení difúzneho experimentu v systéme, kde difúzny koeficient je známy. Cela bola kalibrovaná 0,1 M roztokom KCl, ktorý sa nechal difundovať cez membránu SPI Pore z polykarbonátu o známej veľkosti pórov 2 μm, kde hodnoty difúzneho koeficientu KCl pre určité koncentrácie prejdeneho KCl sú známe ako štandardy [53]. Po ukončení difúzie bol zostavený graf závislosti zmeny koncentrácie na čase. Pre zostrojenie kalibračnej krivky koncentračnej závislosti špecifickej vodivosti (v μS/cm) roztoku KCl boli prichystané a na konduktometre premerané roztoky KCl o rôznej koncentracii menovite 0,5; 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001; 0,0005 a 0,0001 M roztok.

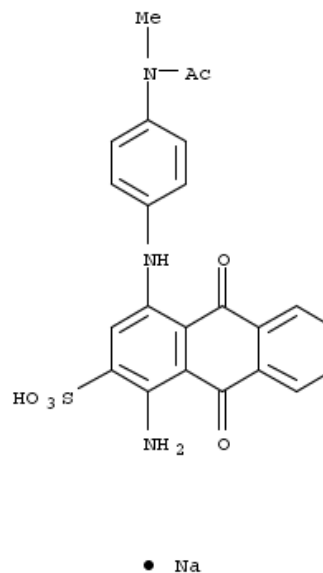
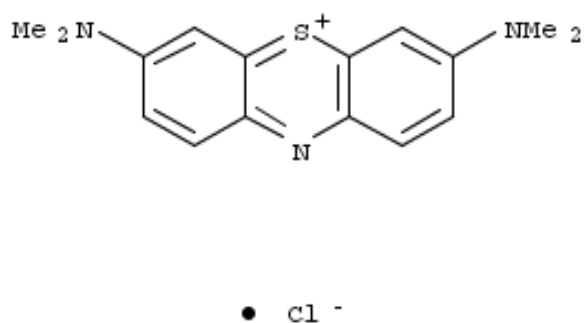
5.2.2 Stanovenie difúzných koeficientov organických farbív vo vode

V ďalšom kroku sme sa venovali študovaniu prechodu organických farbív cez SPI Pore membránu rovnakú ako pri kalibrácii cely. Ako prvé boli zostrojené zásobné roztoky, rôznych druhov organických farbív. Následne bol študovaný transport farbív zo zdrojovej cely do prijímacej cele cez SPI Pore membránu, pre ktorú bola napred prevedená kalibrácia cely (viď kapitola 5.2.1). Z grafov závislosti koncentrácie na čase pre každý roztok farbiva a následného vynesenia na graf závislosti neznámej Y na čase. Neznáma hodnota Y je určená

z rovnice $\beta Dt = -\ln\left(1 - 2 \frac{c_p}{c_{z0}}\right) = Y$ a výsledný difúzny koeficient pre jednotlivé organické

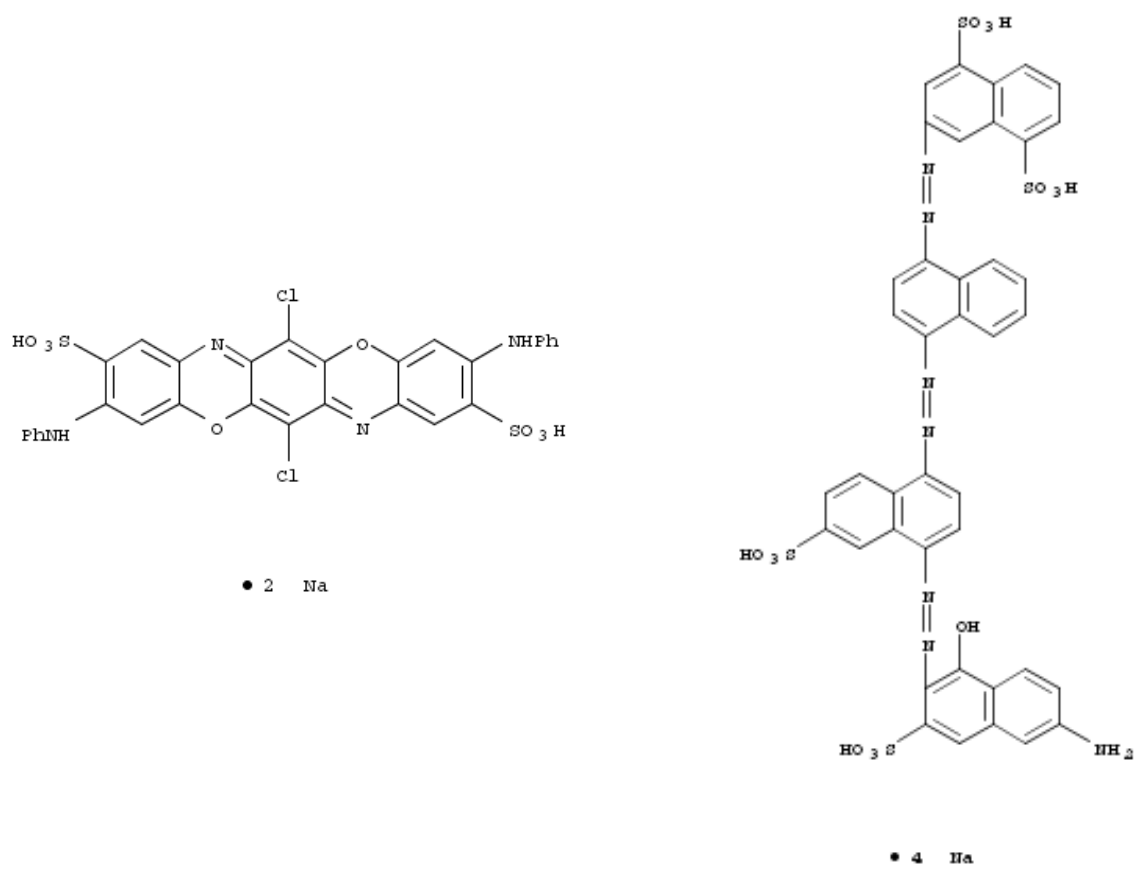
farbivá bol dopočítaný z rovnice, kde hodnota β cely je známa z predchádzajúceho merania.

n.	názov farbiva	molekulová hmotnosť (g/mol)	vzorec
F1	Metylénová modrá	319,86	$C_{16} H_{18} N_3 S \cdot Cl$
F2	Bemacidová modrá	488,00	$C_{23} H_{19} N_3 O_6 S \cdot Na$
F3	Saturnová modrá LB	743,50	$C_{30} H_{18} Cl_2 N_4 O_8 S_2 \cdot 2 Na$
F4	Saturnová modrá LBRR	1033,90	$C_{40} H_{27} N_7 O_{13} S_4 \cdot 4 Na$
F5	Saturnová zelená	1446,211	$C_{50} H_{38} N_{12} O_{18} S_4 \cdot 5 Na$



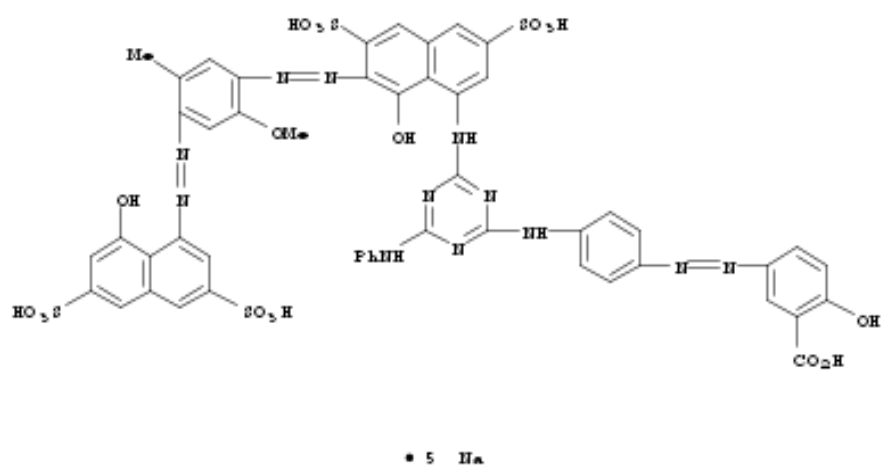
Farbivo F1: Metylénová modrá MB

Farbivo F2: Bemacidová modrá BB



Farbivo F3: Saturnová modrá LB

Farbivo F4: Saturnová modrá LBRR



Farbivo F5: Saturnová zelená SG

5.2.3 Štúdium difúzie vybraného organického farbiva v agarózovom géle

Táto časť pozostávala z prípravy agarózového gélu o rôznej koncentrácii 1 %, 2 % a 4 % w/w obsahu agarózy. Vypočítaná navážka práškovej agarózy bola rozpustená v odpovedajúcom množstve vody a zahrievaná na teplotu najviac 80°C. Pri vyššej teplote dochádzalo k zosilneniu odparovaniu vody a tým pádom k zvýšeniu relatívneho obsahu agaru. Ak roztok obsahoval väčšie množstvo bubliniek, tie boli odstránené použitím ultrazvuku. Následne roztok bol za tepla vyliaty do formy o rozmeroch 0,5 cm a priemerom 4 cm a voľne nechaný stuhnúť (zgelovať). Potom bola zostavená difúzna cela, kde sme nechali prebiehať difúziu a zo získaných dát bol zostrojený graf závislosti zmeny koncentrácie na čase. Z grafu vynesenej koncentrácie farbiva v prijímacej cele na čase a smernica jej lineárnej časti bol neskôr vypočítaný difúzny koeficient pre metylénovú modrú pre 1 %, 2 % a 4 % agarózu.

5.2.4 Štúdium difúzie farbiva v agarózovom géle s obsahom huminových kyselín

Pri štúdiu bol pripravený zásobný roztok huminových kyselín (HK) o koncentracii 1 g/l, kde bola navážka huminových kyselín rozpustená v 0,1 M hydroxide sodnom, po rozpustení všetkých HK bolo upravené pH v roztoku na 7 a to 0,5 M kyselinou chlorovodíkovou, následne bol roztok doplnený na objem 1 l. Bola sledovaná difúzia farbiva MB cez 1 % agar o rôznom obsahu huminových kyselín, ktoré sme získali extrakciou z moravského lignitu (viď hore spomenuté). Príprava gélu bola nasledovná, bolo navážené odpovedajúce množstvo agarózy, aby sme dosiahli gél o 1 %, ktorý sa rozpustil vo vode a do neho bol pridaný zriedený roztok HK na potrebnú koncentráciu, tak aby výsledný objem bol 15 ml. Roztok bol zahriaty na teplotu nie vyššiu ako 80°C, aby sme dosiahli dokonalé rozpustenie agaru, poprípade ak obsahoval väčší obsah bubliniek, ktoré boli odstránené ultrazvukom. Takto získaný roztok bol následne vyliaty do formy o rozmeroch 0,5 cm hrubej s 4 cm priemerom a voľne nechaný zgelovať. Takto pripravená membrána bola nasadená do cely, cez ktorú prebiehala difúzia. Z dát získaných boli zostrojené grafy a to graf zmeny koncentrácie farbiva v prijímacej cele na čase, kde dáta boli preložené lineárnou regresiou, na základe čoho bol určený difúzny koeficient pre každý gél s rôznym obsahom HK zvlášť. Gél bol pripravený vždy, aby obsahoval 1 % agaru a menili sme len koncentráciu huminových kyselín a to 0 %, 0,002 %, 0,005 % a 0,01 %.

5.2.5 Štúdium difúzie farbiva v agarózovom géle s obsahom chitosanu

Ako prvé musel byť namiešaný zásobný roztok chitosanu o koncentracii 1 g/l, kde bola navážka chitosanu rozpustená v 0,5 M kyseline chlorovodíkovej, po rozpustení všetkého chitosanu bolo upravené pH v roztoku na 7 a to 1 M hydroxidom sodným, následne bol roztok doplnený na objem 1 l. Postup prípravy gélov bol rovnaký ako v prechádzajúcom prípade s tým rozdielom, že potrebné množstvo agaru (pre dosiahnutie koncentrácie 1 %) bolo rozpustené v rôzne zriedenom zásobnom roztoku chitosanu a tak aby bolo dosiahnuté finálnej koncentrácie chitosanu 0 %, 0,005 %, 0,01 %, 0,02 % a 0,05 %. Následne gél bol použitý ako membrána medzi dvoma celami, cez ktorú difundoval roztok s rozpustených organickým farbivom (metylénová modrá). Lineárna časť grafu závislosti zmeny koncentrácie na čase bola preložená priamkou regresie, kde zo smernice vypočítaný difúzny koeficient pre gély o rôznom obsahu chitosanu.

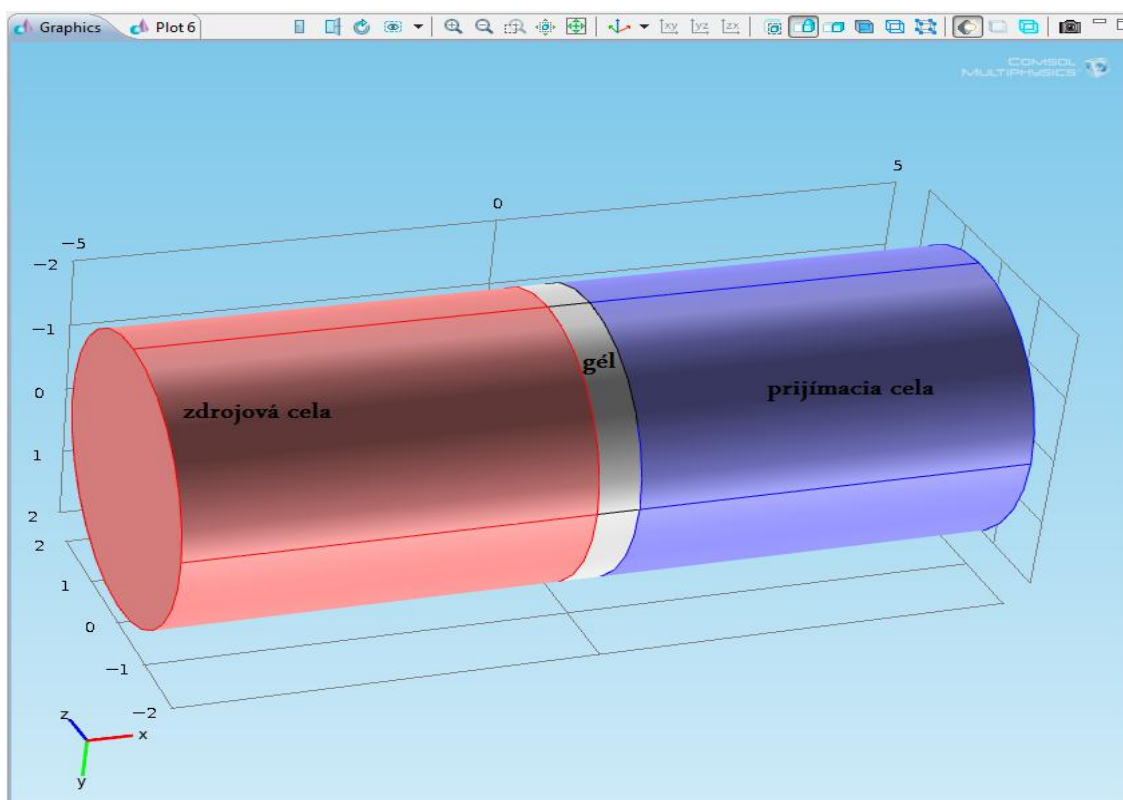
5.3 Počítačové štúdium

5.3.1 Optimalizácia počítačového modelu

Ako prvé sme optimalizovali počítačový model difúzie, kde bolo nutné zistiť vplyv tortúozity τ na veľkosť efektívneho difúzneho koeficientu pre rôzne koncentrácie gélu, kde sme menili pórozitu podľa našich experimentálnych riešení (viď kapitola 5.2.2). Boli pomocou parametrického sweepu zistené hodnoty difúzneho koeficientu D_{sim} pre rôzne koncentrácie 0,01 %; 0,02 %; 0,04 % agarózy a čistý gél, kde v programe sme tieto hodnoty previedli na pórovitosť, kde v našom prípade hodnoty hmotnostnej pórovitosti ε boli 1; 0,99; 0,98 a 0,96. Tieto hodnoty boli zahrnuté do vzťahu, ktorý sme si vyjadrili pre objemovú

pórovitosť $\varepsilon_{\text{real}} = \frac{\varepsilon - 1 + \rho_{\text{gél}}}{\rho_{\text{gél}}}$, kde hodnota hustoty agarózy bola $1,64 \text{ g.cm}^{-3}$ [54] a tento vzťah

bol v modeli aplikovaný na prepočet reálnej pórovitosti. Zo získaných dát sme zistili závislosť difúzneho koeficientu pre rôznu pórovitosť. Koncentráciu farbiva v zdrojovej cele sme použili $0,03 \text{ mol.m}^{-3}$, aby nám odpovedala s experimentom.



Obr. 15 Ukážka 3D modelu

označenie parametru v modeli	vyjadrenie	vysvetlenie
D_mb	$8,89\text{e-}10 \text{ [m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{]}$	difúzny koeficient farbiva F1
D_cely	$1 \text{ [m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{]}$	difúzny koeficient v celách (miešano)
c_zdroj	$0,03 \text{ [mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{]}$	počiatočná koncentrácia farbiva v zdrojovej cele
c_prij	0	počiatočná koncentrácia farbiva v prijímacej cele
c_gel	0	počiatočná koncentrácia farbiva v géle
P_n	1; 0,99; 0,98; 0,96	hmotnostná pórovitosť gélu
ro_p	$1.64 \text{ [g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{]}$	hustota agarózy

Tabuľka č.1: Zobrazenie parametrov pri optimalizácii modelu

5.3.2 Počítačová modelácia s chemickou reakciou

Náplňou tejto úlohy bolo zahrnúť do predchádzajúceho optimalizovaného modelu vplyv chemickej reakcie pomocou použitia rozširujúceho modelu (ang. **REACTION ENGINEERING**) a priblížiť sa hodnotám stanoveným experimentálne. Chemická reakcia mala byť vratná, prebiehať iba v géle a fungovať podľa rovnice $A + B \rightleftharpoons C$, kde A je farbivo, difundujúce do gélu zo zdrojovej cely, B odpovedá reaktívnym skupinám huminových kyselín a C je produkt reakcie. Pretože HK i produkt reakcie je imobilní a vyskytuje sa iba v géle, počiatočná koncentrácia látky B bola definovaná iba v gélovej doméne a difúzny koeficient oboch látok bol definovaný v celej sústave ako nulový. Pri parametrickej počítačovej simulácii bola meraná hodnota koncentrácie látky B, kde sme sa snažili priblížiť experimentálnemu štúdiu vplyvu HK o koncentrácií 0,01 %, 0,005 %, 0,002 % a 0,001 % (w/w) na difúzny koeficient. Predpokladali sme, že rýchlosť reakcie je dostatočne veľká oproti rýchlosti difúzie (difúzia je rýchlosť určujúcim krokom) a difúzny transport látky A je teda ovplyvnený iba rovnovážnou bilanciou reakcie. Ďalším bodom bolo preto určiť dostatočne vysokú hodnotu rýchlostnej konštanty $k \text{ [m}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{]}$, ktorú sme hľadali tak, že pri hodnote rovnovážnej konštanty $K = 1 \text{ [m}^3\cdot\text{g}^{-1}\text{]}$, sme menili rýchlostnú konštantu dovtedy, dokedy sa nám difúzny koeficient prestal meniť. Po stanovení rýchlostnej konštanty sme v parametrickom sweep-e menili hodnotu rovnovážnej konštanty K , pre rôzne koncentrácie HK.

označenie parametru v modeli	vyjadrenie	vysvetlenie
D_mb	$8,89 \cdot 10^{-10} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	difúzny koeficient farbiva F1
D_cely	$1 [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	difúzny koeficient farbiva v celách
c_zdroj	$0,03 [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$	počiatočná koncentrácia F1 v zdrojovej cele
c_prij	0	počiatočná koncentrácia F1 v prijímacej cele
c_gel	0	počiatočná koncentrácia F1 v géle
cB_0	100; 50; 20; 10 $[\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$	počiatočná koncentrácia látky B v gélu (HK)
cC_0	0	počiatočná koncentrácia látky C v gélu
P_n	0,99	hmotnostná pórovitosť gélu
ro_p	1,64	hustota agarózy

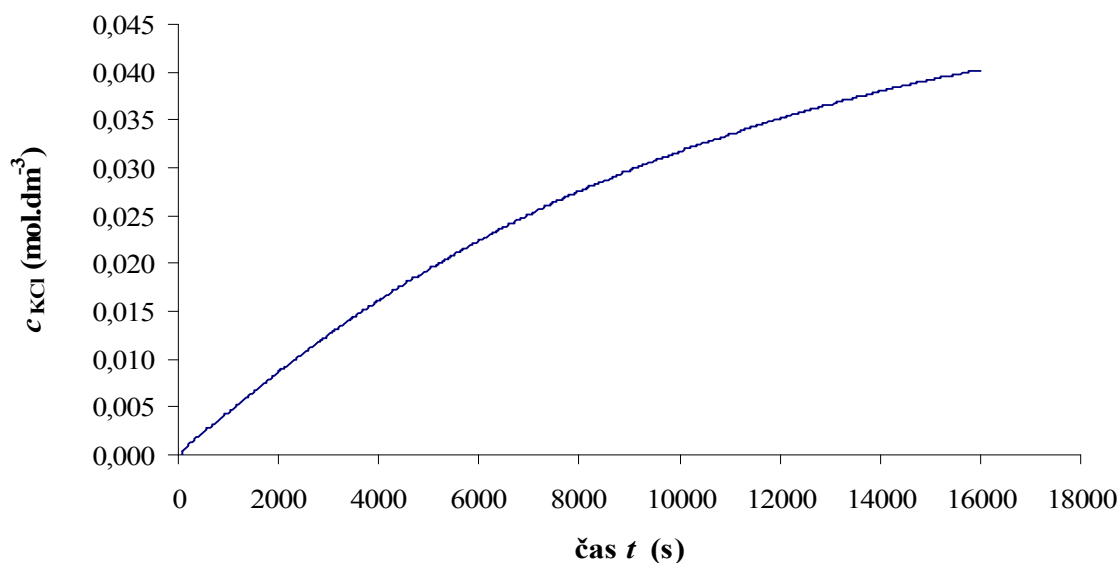
Tabuľka č.2: Zobrazenie počiatočných parametrov pri zahrnutí chemickej reakcie

6 VÝSLEDKY A DISKUSIA

6.1 Laboratórna časť

6.1.1 Kalibrácia cely

Zo zmeranej zmeny vodivosti ($\mu\text{S}/\text{cm}$) prijímacej cele a prepočítaní cez kalibračnú krivku bol vynesný graf zmeny závislosti koncentrácie na čase (vid' Obr. 16). Na obrázku (vid' Obr. 17) je vidieť závislosť difúzneho koeficientu na odmocnине koncentrácie [53] v prijímacej cele. Do grafu sme vyniesli naše hodnoty a tie sme preložili polynomicou funkciou, z ktorej bol vypočítaný difúzny koeficient KCl pri našej koncentrácii roztoku.



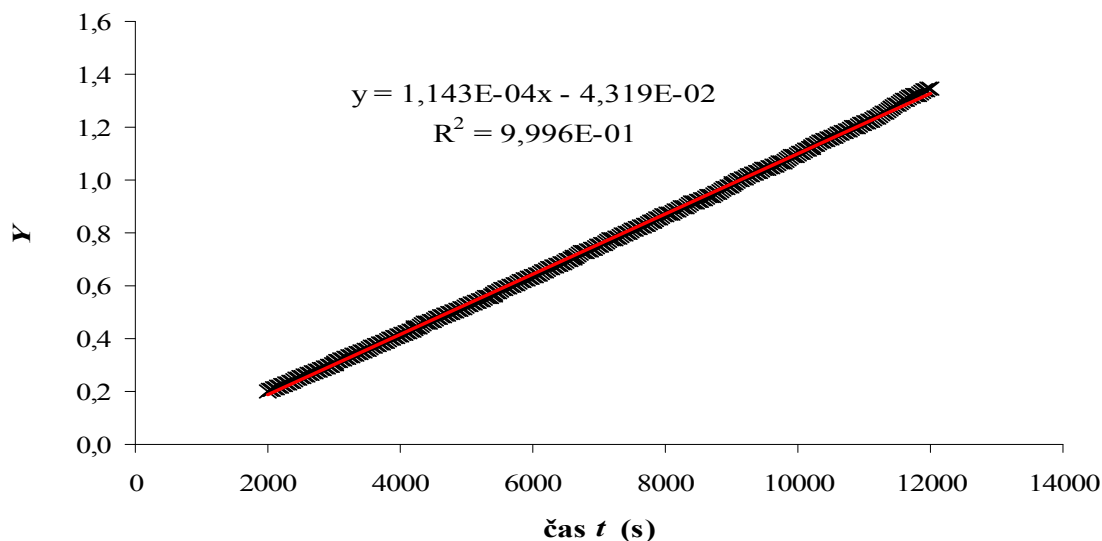
Obr. 16 Graf závislosti zmeny koncentrácie KCl na čase t (s) v prijímacej cele

Graf závislosti neznámej Y na čase, ktorú sme si definovali už v predchádzajúcej kapitole, sme preložili lineárnou regresiou a zo smernice priamky sme porovnaním a vložením do vzťahu (64), vypočítali hodnotu konštanty β (m^{-2}), ktorej numerická hodnota bola $6,005 \cdot 10^4 \text{ m}^{-2}$. Táto hodnota nám charakterizuje vlastnosti difúznej cely a bude používaná po celý čas v experimentálnej časti.

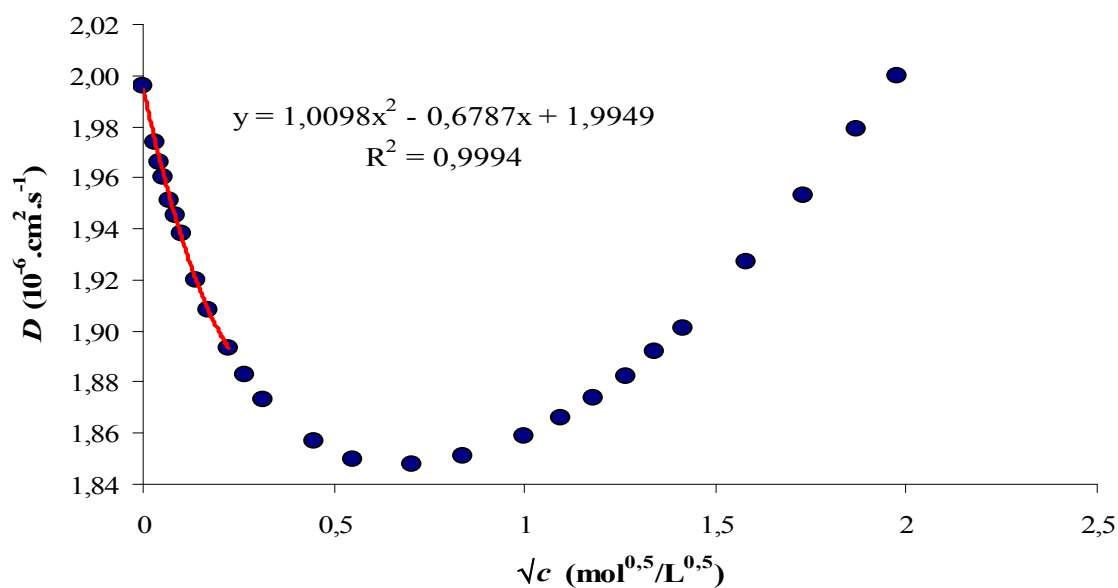
Rovnica (63) nám umožňuje vypočítať difúzny koeficient pre určitú látku, keď poznáme hodnotu β cely a zmeny koncentrácie v prijímacej cele a zdrojovej cele na počiatku a určitom čase t (s). Upravený tvar rovnice (64), ktorý je používaný pri predpoklade, ktorý sa nám experimentálne overil, že pri transporte cez membránu nedochádza ku žiadnej sorpcii difundujúcej látky cez membránu, čiže o koľko sa nám koncentrácia zvýšila v prijímacej cele (c_p) o toľko nám poklesla zdrojovej cele (c_z).

$$Dt = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{(c_z - c_p)_t}{(c_z - c_p)_0} \right) \quad (63)$$

$$\beta Dt = -\ln\left(1 - 2 \frac{c_p}{c_{z0}}\right) = Y \quad (64)$$



Obr. 17 Graf závislosti neznámej Y na čase t (s)

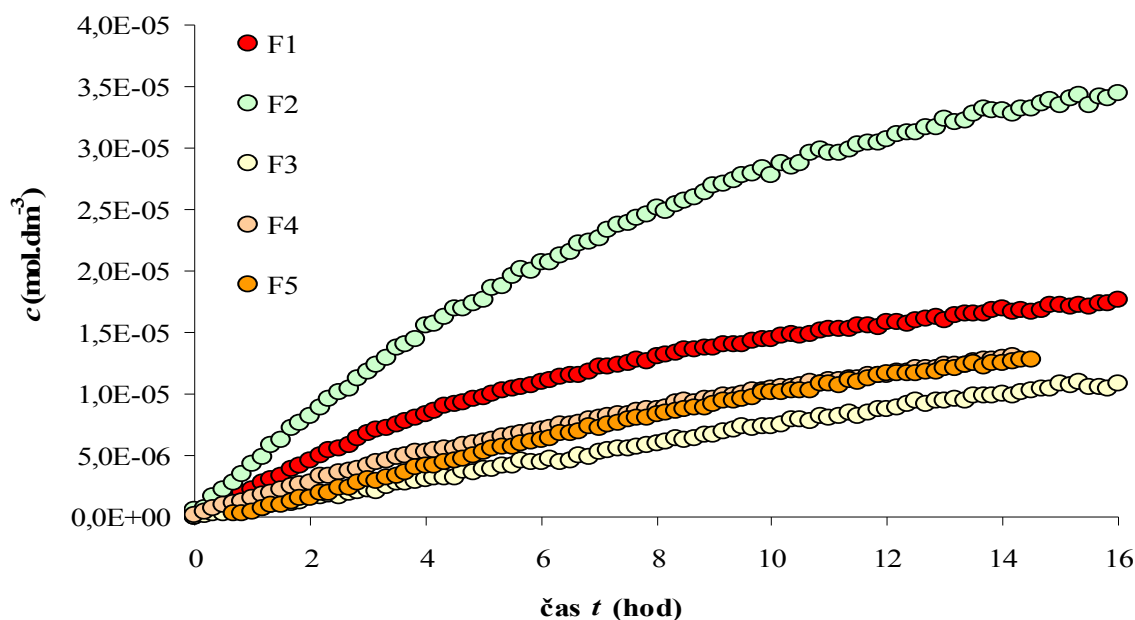


Obr. 18 Graf závislosti difúzneho koeficientu na odmocnine koncentrácie

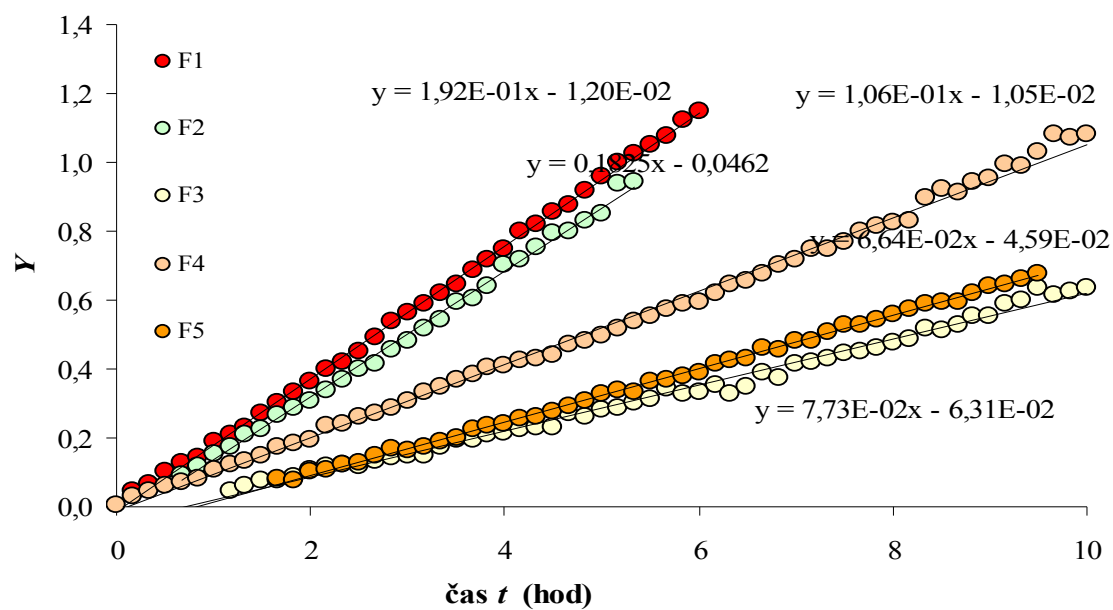
6.1.2 Stanovenie difúzných koeficientov organických farbív vo vode

Z grafu (viď Obr. 19) je vidieť rozdiely v časovom priebehu nárastu koncentrácie v prijímacej cele, ktoré boli spôsobené rozdielmi v počiatočnej koncentrácii zdrojovej cely a samozrejme rozdiely v konkrétnych difúzivitách jednotlivých farbív. Koncentrácie farbív boli volené podľa toho, aká vysoká bola absorbanca farbiva v charakteristickej oblasti, aby bola zmena v prijímacej cele dobre merateľná. Obecne sa volila počiatočná koncentrácia 0,03 mol/l, kde

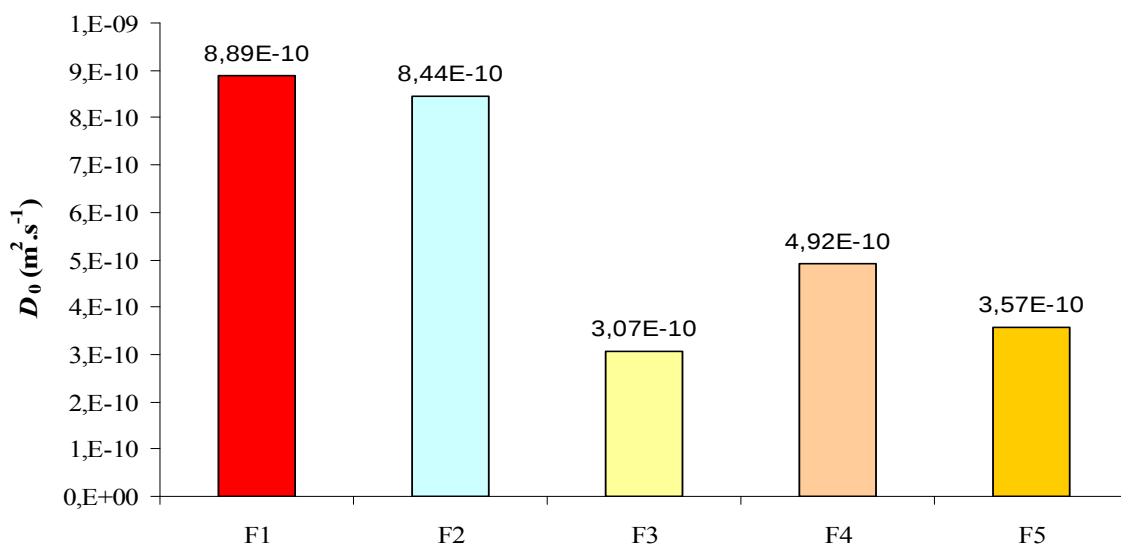
u farbiva (bemacidová modrá) sme museli koncentráciu dať dvakrát väčšiu a u farbiva saturnová modrá bola koncentrácia polovičná. Stĺpcový graf nám ukazuje výsledné veľkosti difúzných koeficientov pre vybrané organické farbivá (viď Obr. 21). Na základe tejto štúdie sme sa rozhodli pre naše ďalšie experimentálne riešenie používať ako vhodné farbivo metylénovú modrú. Posledný graf nám ukazuje závislosť difúzneho koeficientu na molárnej hmotnosti (viď Obr. 22), kde sa nám nie úplne potvrdil predpoklad, že s rastúcou molárnou hmotnosťou rastie difúzny koeficient u farbív. Tento predpoklad platil pre farbiva F1, F2, F4 a F5, kde dochádzalo k prakticky lineárnemu poklesu difúzivity s molárnymi hmotnosťami farbiva. Naproti tomu u farbiva F3 je táto závislosť narušená výrazným poklesom difúzivity. Ten môže byť vysvetlený napríklad rozdielnou chemickou štruktúrou, ktorá môže mimo iné ovplyvňovať napr. solubilizáciu farbiva v roztoku, tieto úvahy je však treba podporiť ďalšími podrobnejšími difúznymi experimentmi.



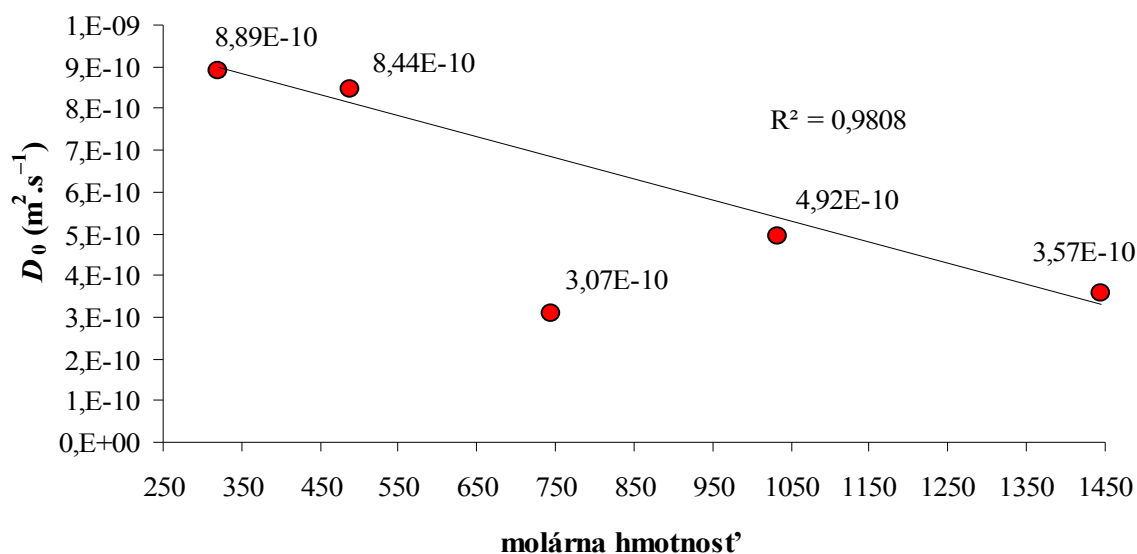
Obr. 19 Graf závislosti zmeny koncentrácie farbív v prijímacej cele na čase (hod)



Obr. 20 Graf závislosti neznámej Y na čase t pre rôzne farbivá



Obr. 21 Stĺpcový graf zobrazujúci veľkosť difúzneho koeficientu pre rôzne farbivá

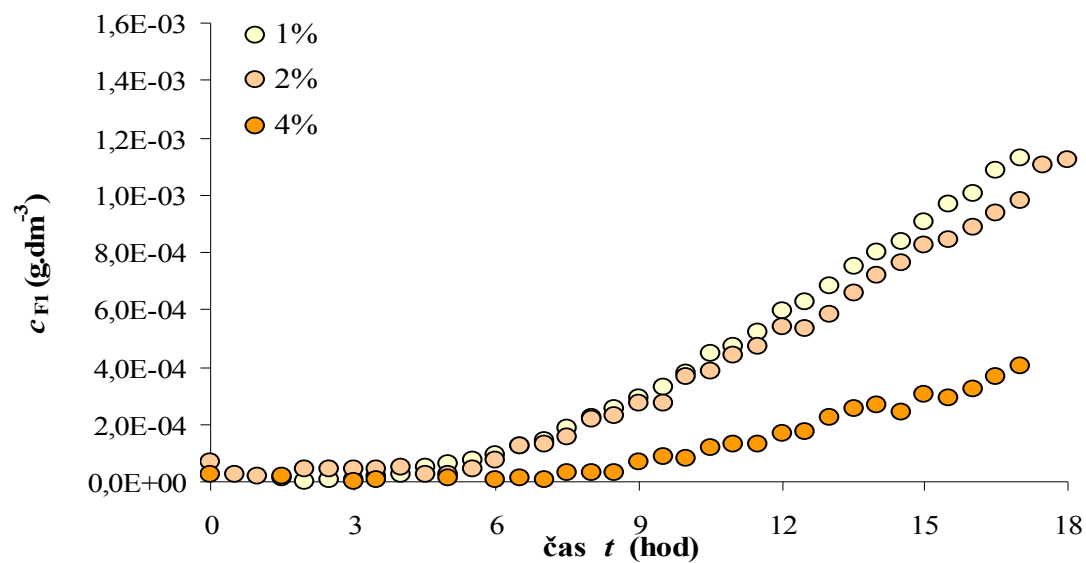


Obr. 22 Závislosť difúzneho koeficientu na molárnej hmotnosti

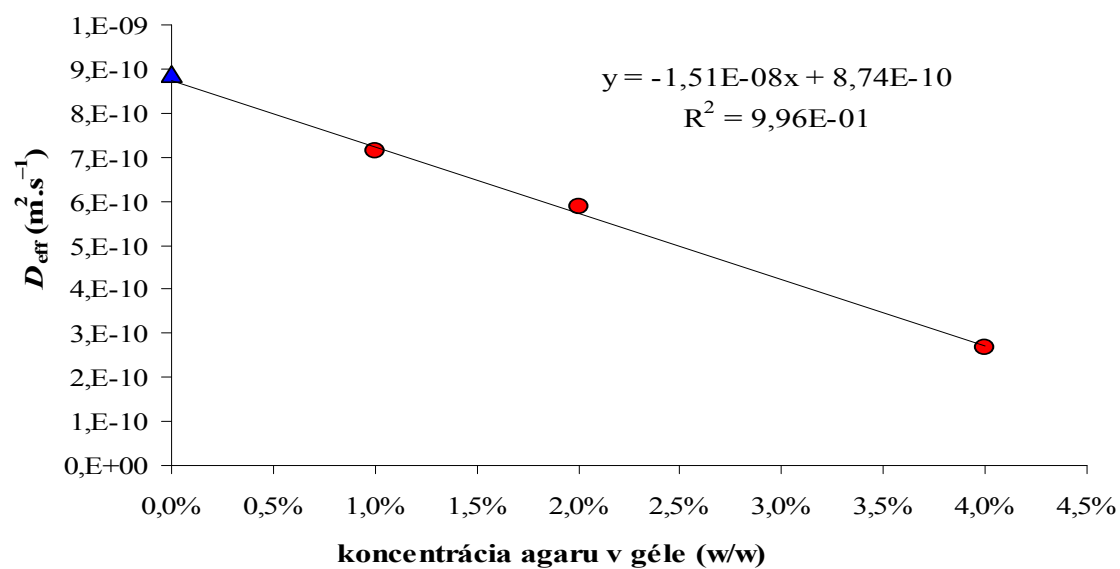
6.1.3 Difúzia vybraného organického farbiva v agarózovom géle

Z vyhodnotených experimentálnych dát je vidieť na Obr. 23, ako sa menila koncentrácia v prijímacej cele pre rôzne koncentrácie agarózy v géle. V z tohto grafu je viditeľné, že pri obsahu 1 % agarózy v géle nám koncentrácia menila najvýraznejšie, čiže transport F1 cez gél s obsahom 1 % agarózy nám prebehol najrýchlejšie. U gélov s obsahom agarózy 2 % a 4 % je viditeľný prechod a ale zmena koncentrácie nie je taká výrazná.

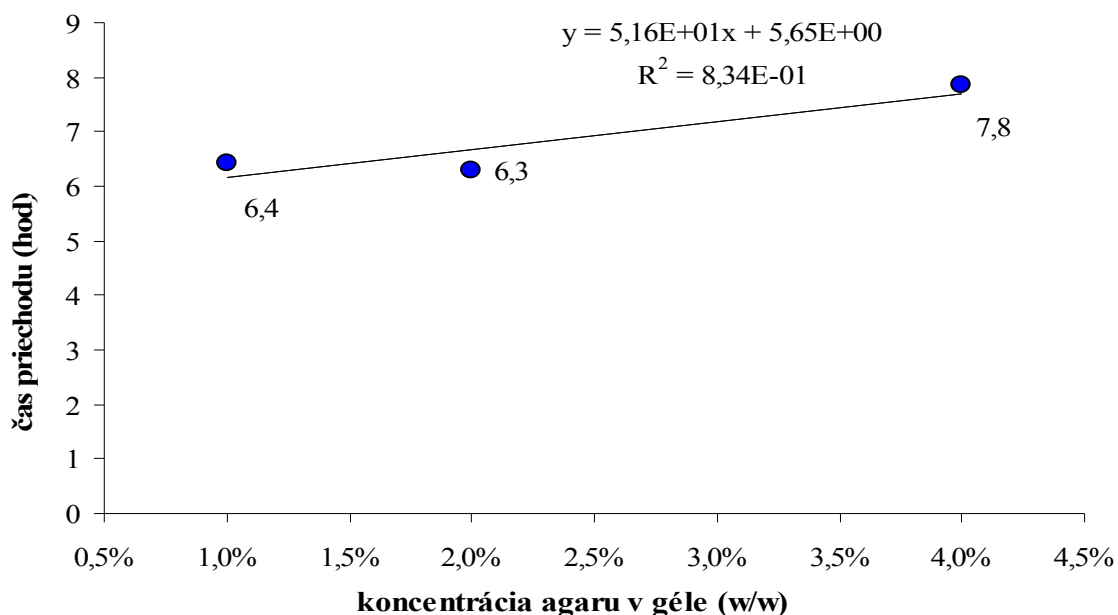
Na grafe závislosti difúzneho koeficientu (viď Obr. 24), kde prvý bol modrý nám ukazuje difúzny koeficient cez membránu bez obsahu agarózy a vidieť, zo závislosti, že difúzny koeficient nám približne lineárne klesá s obsahom agarózy v géle. Na základe týchto dát, najvyššia hodnota difúzivity bola pri 1 % obsahu agaru, kedy bola konzistencia gélu stále ešte vhodná pre použitia v difúzných experimentoch, tak sme sa rozhodli pokračovať so štúdiom transportu farbiva MB cez membránu s 1 % obsahom agarózy. Posledný graf (viď Obr. 25) nám zobrazuje čas priechodu MB (ang. *break through*), čo nám hovorí o čase, kedy farbivo MB prešlo cez membránu (hodnota je určená z priesečníku regresnej priamky lineárnej časti koncentračnej závislosti s časovou osou. Z dát, ktoré boli preložené lineárnou spojnicou trendu, je možné predpokladať, že s obsahom agarózy rastie i čas priechodu, však smernica tejto závislosti je pomerne malá – i keď hodnota difúzneho koeficientu pri zvýšení koncentrácie agarózy v géle z 1% na 4% klesla o viac ako 60%, čas priechodu sa menil len málo v rozmedzí 6,3 – 7,8 hod.



Obr. 23 Závislosť koncentrácie farbiva v prijímacej cele na čase (hod) pre gély 1 %, 2 % a 4 % obsah agarózy



Obr. 24 Závislosť difúzneho koeficientu na koncentrácií agarózy v géle



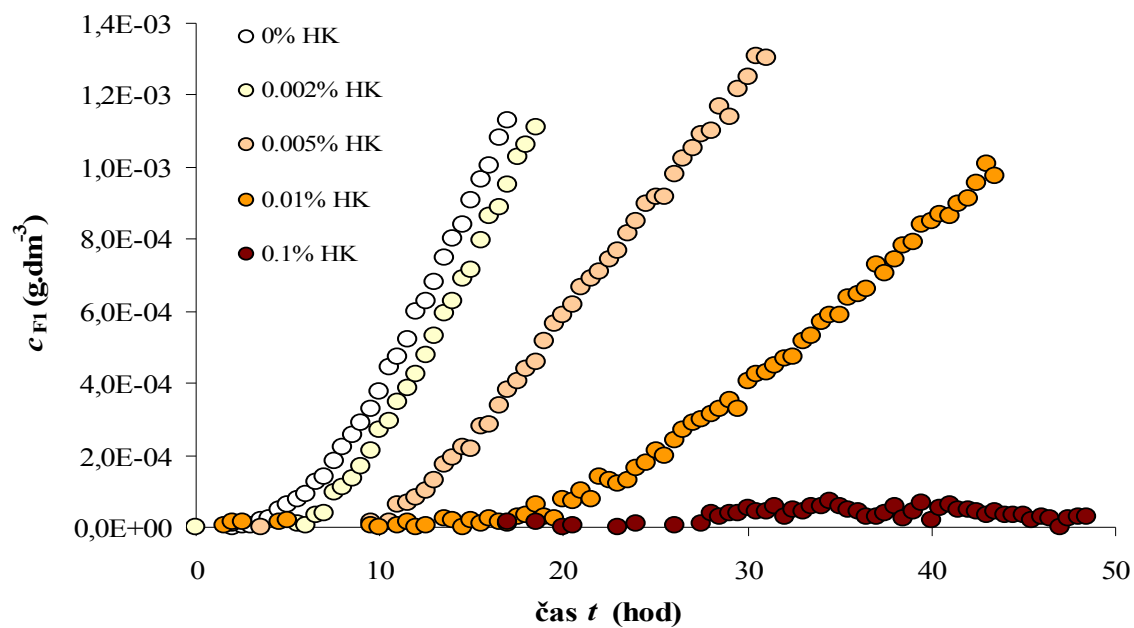
Obr. 25 Závislosť času priechodu (BT) na koncentrácii agarózy v géle

6.1.4 Difúzie farbiva v agarózovom géle s obsahom huminových kyselín

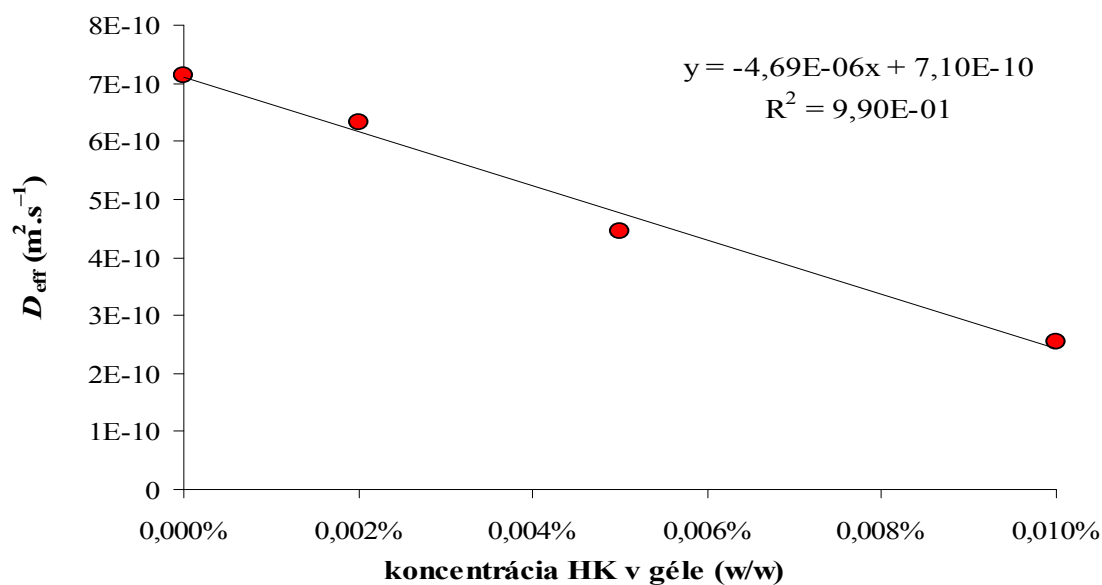
Huminové kyseliny predstavujú komplexnú organickú zmes, ktorá je charakteristická vysokou reaktivitou, spôsobenou obsahom širokej škály kyslých funkčných skupín (karboxylové, fenolové apod.). V disociovannej forme nesú huminové kyseliny záporný náboj, pretože vybrané farbivo (metylénová modrá) má naopak charakter bazický (kationaktívny), dá sa predpokladať silná elektrostatická interakcia medzi difundujúcimi molekulami kladne nabitého farbiva a záporne nabitými disociovanými skupinami huminových kyselín v géle.

Z výsledkov (viď Obr. 26) je viditeľná, ako sa nám menila koncentrácia pri transporte farbiva MB cez 1 % agarózový gél o rôznej koncentrácii huminových kyselín. Je viditeľné, že pri 0,1 % obsahu huminových látok nedochádzalo k transportu farbiva MB cez gélovú membránu v meranom časovom úseku (70 hod.). Pri iných obsahoch huminových látok je viditeľné, že už dochádzalo k transportu, ale zas čas bol rozdielny, pričom rýchlosť prechodu je závislá na obsahu huminových kyselín v géle; čím menší obsah huminových kyselín, tým rýchlejšia zmena koncentrácie, čiže aj prechod.

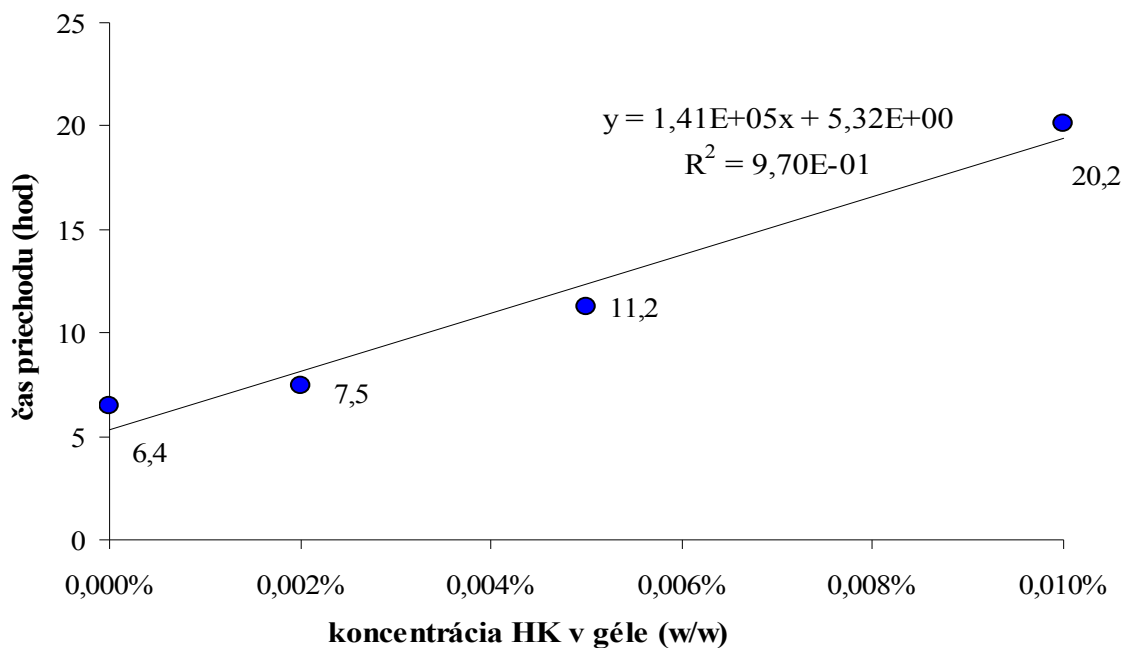
Na ďalšom grafe (viď Obr. 27), ktorý nám ukazuje zmenu difúzneho koeficientu v závislosti na koncentrácii HK v géle je viditeľný jasný vplyv, kde pri vyššom obsahu HK nám difúzny koeficient približne lineárne klesá, a tým pádom môžeme usudzovať, že huminové kyseliny nám spomaľujú transport, čiže spomaľujú difúziu. Tu sa jednoznačne profily interakcie medzi difundujúcim farbivom a pridanou huminovou zložkou. Zrovnaním grafov na Obr. 22 a 25 je jasné, že strmosť poklesu difúzneho koeficientu s koncentráciou HK v géle je rádovo vyššia ako v prípade závislosti difúzneho koeficientu na koncentrácii farbiva. Zatiaľ čo v prípade čisto agarózových gélov je možné uvažovať vplyv iba zmeny pórozity a tortúozity, v prípade prídavku HK je tento vplyv výrazne prevýšený interakciou medzi difundujúcou látkou a difúznym prostredím (viď rozdiel smerníc závislostí D na koncentrácii väčšej ako dva rády).



Obr. 26 Závislosť koncentrácie farbiva v prijímacej cele na čase (hod) pre 1 % agarózový gél s rôznou koncentráciou huminových kyselín



Obr. 27 Závislosť difúzneho koeficientu na koncentrácií huminových kyselín v 1 % agarózovom géle



Obr. 28 Závislosť času priechodu (BT) na koncentrácií huminových kyselín v 1 % agarózovom géle

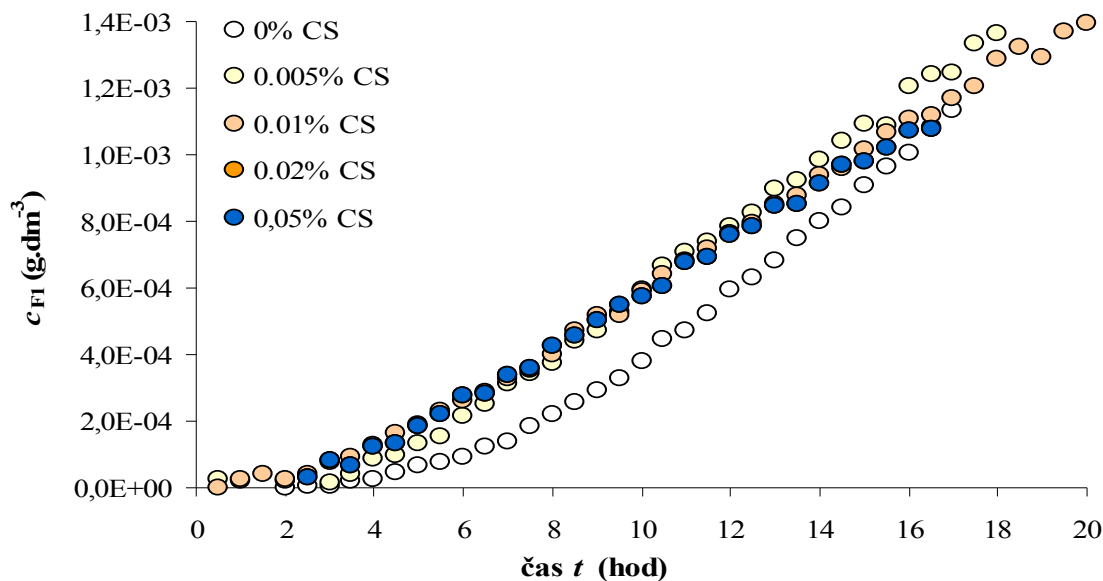
Z posledného grafu (viď Obr. 28) je možné zistiť hodnotu času priechodu, ktorá z grafu je viditeľná, že s rastúcim obsahom HK v géle, nám rastie doba, za ktorú sa látky transportujú cez membránu. Najnižšia doba bola pri 0 % obsahu HK a to iba 6,4 hodiny a naopak najdlhšie trval prechod pri najvyššom obsahu HK v géle a to cez 20 hodín. Taktiež tu vidíme ďaleko väčší vplyv prídavku HK pri zrovnaní s predchádzajúcim experimentom, kedy bola zmena času priechodu, spôsobenou zvýšením koncentrácie agarózy v géle, iba minimálna.

6.1.5 Difúzie farbiva v agarózovom géle s obsahom chitosanu

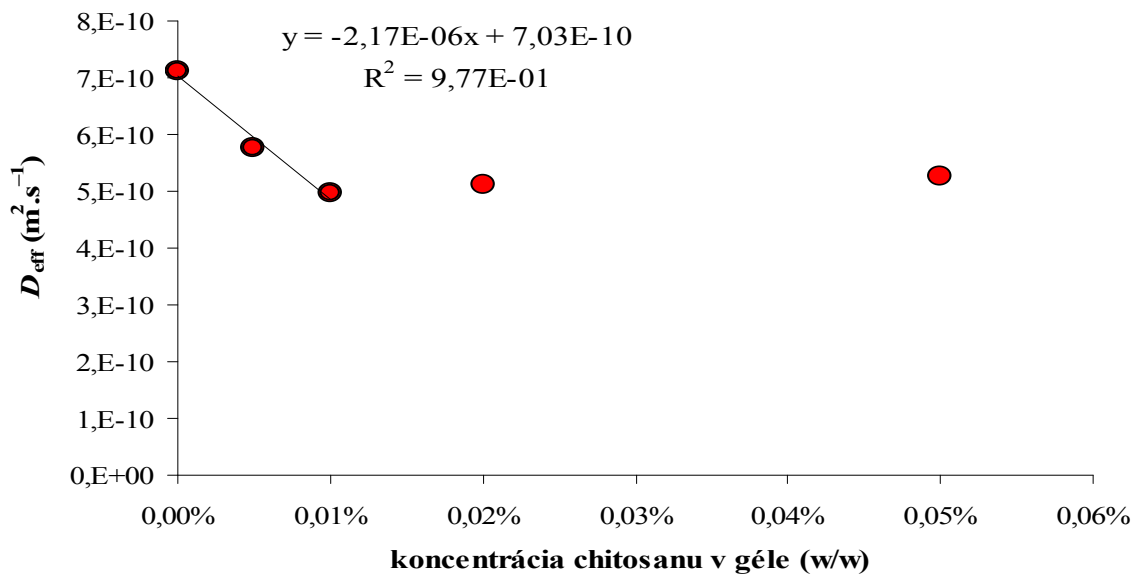
Chitosan je druhým najrozšírenejším biopolymérom, a jeho použitie je často spojované s problematikou prípravy nosičov liečiv s riadeným uvoľňovaním. Preto predstavuje optimalizácia techniky experimentálneho štúdia vplyvu prítomnosti chitosanu na difúziu rozličných látok cenný prínos k momentálne používaným metódam štúdia tohto zaujímavého a dôležitého prírodného materiálu.

Z grafu (viď Obr. 29), ktorý nám zobrazuje zmenu koncentrácie na čase, kde je vidieť, že došlo k prechodu farbiva MB pri každom obsahu chitosanu v 1 % agarózovom géle. Vplyv rýchlosti nebol taký veľký, ako v porovnaní s 1 % agarózovým gélom s HK. To je pomerne logické – chitosan obsahuje vo svojej štruktúre voľné aminoskupiny, preto nesie v disociovej forme kladný náboj a interakcie s kladne nabitým farbivom bude preto obmedzená elektrostatickými odpudzivými silami medzi difundujúcim farbivom a obsahom chitosanu v géle. Na grafe závislosti difúzneho koeficientu na koncentrácií chitosanu je viditeľný pokles pri koncentrácií chitosanu v prípade 0 % , 0,005 % a 0,01 % a v ďalších dvoch prípadoch (0,02 % a 0,05 %) je difúzny koeficient približne rovnaký (viď Obr. 30).

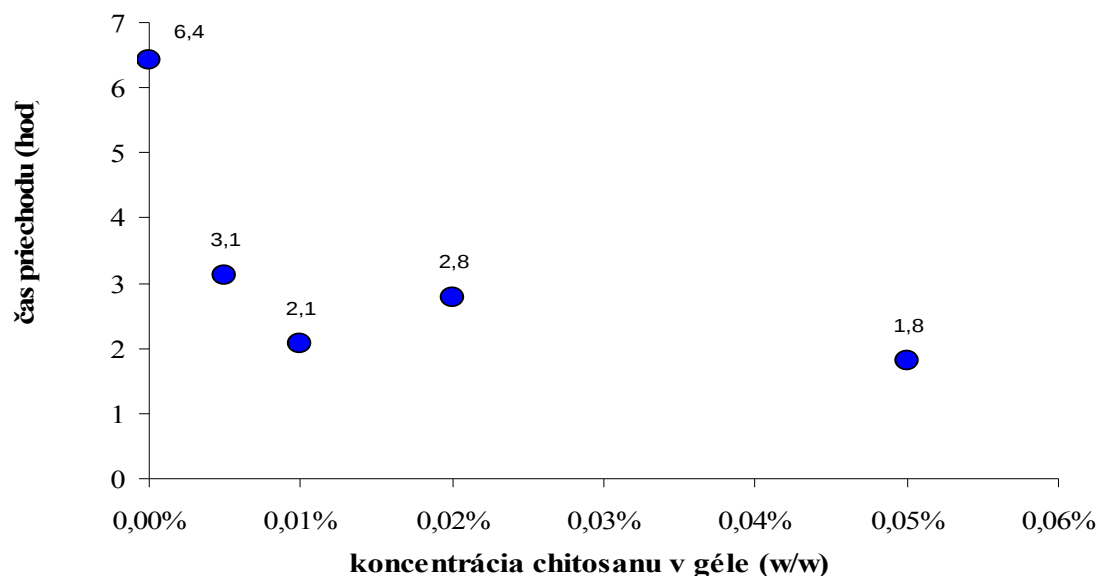
Posledný graf závislosti prechodu (viď Obr. 31), nám hodnoty nedávajú žiadny logický zmysel, v tomto prípade ako naznačovali prvé tri body, to vyzeralo na klesajúci trend, ale pri koncentrácií chitosanu od 0,02 % sa nám čas prechodu zvýšil. Môžeme len usúdiť, že čas do koncentrácie chitosanu 0,01 % sa nám znižoval. Pri porovnaní časov prechodu s HK je vidieť veľký rozdiel, kde pri koncentrácií HK 0,01 %, bol čas prechodu cez 20 hodín a pri rovnakej koncentrácií s chitosanom, čas prechodu bol 2,1 hodiny, čo bolo 10 krát menej. Z čoho môžeme usúdiť, že obsah chitosanu v géle stimuluje difúziu a HK ju inhibujú.



Obr. 29 Závislosť koncentrácie farbiva v prijímacej cele na čase (hod) pre 1 % agarózový gél s rôznou koncentráciou chitosanu



Obr. 30 Závislosť difúzneho koeficientu na koncentrácií chitosanu v 1 % agarózovom géle



Obr. 31 Závislosť času priechodu (BT) na koncentracii chitosanu v 1 % agarózovom géle

6.2 Počítačové modelovanie

Experimentálne štúdium difúzných procesov predstavuje kľúčový nástroj umožňujúci stanovenie základných difúzných charakteristík systému – predovšetkým difúzných koeficientov. Avšak sa nejedná o nástroj všemocný, celú radu dôležitých parametrov je veľmi náročné stanoviť experimentálne. Môže sa jednať napr. o tortúozitu v prípade porézneho difúzneho prostredia alebo konkrétne rovnovážne alebo kinetické parametre interakcií, ktoré v systéme prebiehajú (rýchlostnej a rovnovážnej konštanty apod.). V takomto prípade je možné prostredníctvom počítačovej simulácie difúzných procesov stanoviť vplyv variácie týchto parametrov na charakteristiky, ktoré sú experimentálne dosiahnuteľné, predovšetkým teda vplyv na difúzny koeficient. Kombináciou experimentálneho a počítačového modelovania difúzie v konkrétnom systéme je potom možné utvoriť si kompaktnú predstavu o mechanizme, ktorým difúzia v danom systéme prebieha.

6.2.1 Optimalizovaný model v programe COMSOL Multiphysics

Cieľom prvej časti počítačového modelovania difúzie v experimentálne študovanom systéme bolo pokúsiť sa stanoviť tortúozitu agarózového gélu bez prídavku reaktívnej zložky.

Simulácia prebiehala tak, že v programe COMSOL Multiphysics boli v modeli difúzne cely (vid' Obr. 15) zadané známe parametre systému (presné rozmery a tvar gélu, geometricky zjednodušený model cieľ o zachovanom objeme, počiatočná molárna koncentrácia farbiva v zdrojovej cele, hodnota difúzneho koeficientu metylénovej modrej vo vode stanovená v kapitole 5.1.2) a ako výsledok simulácie boli stanovené hodnoty efektívneho difúzneho koeficientu pre rôznu pórozitu prostredia a pre konštantnú tortúozitu $\tau = 1$ (symbolicky označené ako D_{sim}). Tieto efektívne difúzne koeficienty boli stanovené rovnakým spôsobom, ako pri vyhodnotení experimentálnych dát – z regresie lineárnej časti závislosti časovej zmeny koncentrácie v prijímacej cele.

V ďalšom kroku bol zostrojený graf závislosti D_{sim} a D_{exp} (odpovedá experimentálnym hodnotám difúzných koeficientov, stanoveným v kapitole 6.1.3, vid' Obr. 32), kde je vidieť ďaleko strmší pokles experimentálne stanovených hodnôt difúzných koeficientov s obsahom agarózy v géle. Z toho je viditeľné, že výraznú úlohu bude v našom konkrétnom systéme hrať tortúozita gélu. Aby sme odhadli, ako sa v študovanom systéme mení tortúozita s pórozitou

prostredia, ktorá bola vypočítaná podľa vzťahu $\varepsilon_{\text{real}} = \frac{\varepsilon - 1 + \rho_{\text{gél}}}{\rho_{\text{gél}}}$, boli hodnoty D_{sim} a D_{exp}

neskôr dané do pomeru (vid' Obr. 33), kde sme predpokladali závislosť tortúozity na pórovitosti vyjadrený rovnicou $\frac{D_{\text{exp}}}{D_{\text{sim}}} = \tau(\varepsilon)$. Graf bol nasledovne preložený lineárnou

regresiou v tvare

$$\tau = 1 - \kappa \cdot (1 - \varepsilon) \quad (65)$$

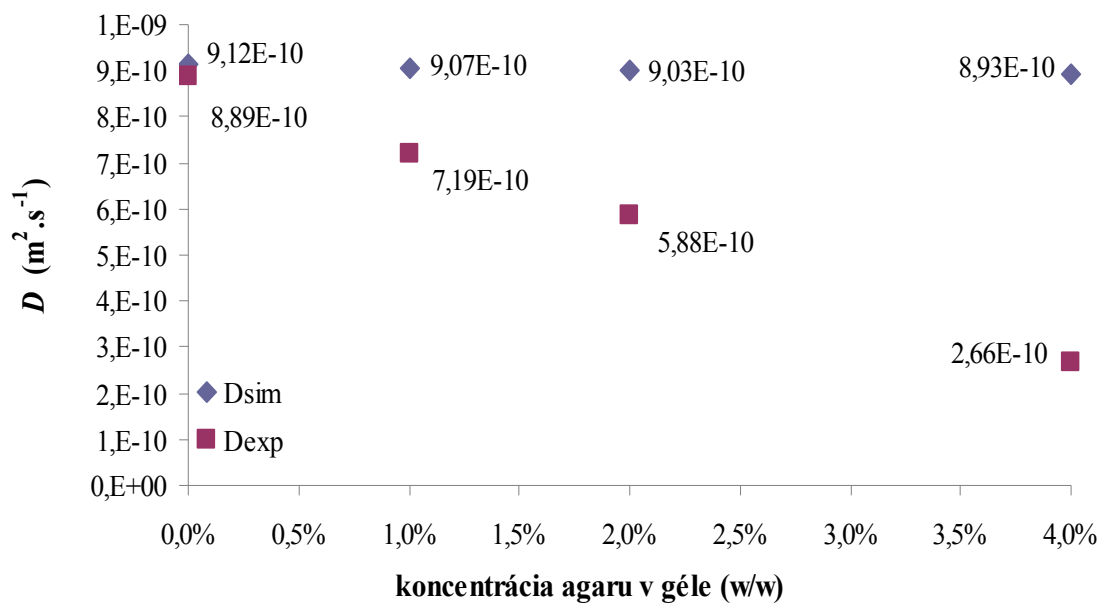
ktorá predpokladá, že tortúozita homogénneho disperzného prostredia gélu ($\varepsilon_{\text{real}} = \varepsilon = 1$) je rovná jednej a s klesajúcou pórozitou (s rastúcim obsahom agarózy) lineárne klesá. Z lineárnej regresie bola stanovená hodnota koeficientu $\kappa = 17$. Konkrétna hodnota koeficientu κ samozrejme závisí na spôsobe vyjadrenia (hmotnostné resp. objemové) pórozity, a to nasledujúcim spôsobom:

$$\varepsilon_{\text{real}} = \frac{\varepsilon - 1 + \rho_{\text{gél}}}{\rho_{\text{gél}}} \quad (66)$$

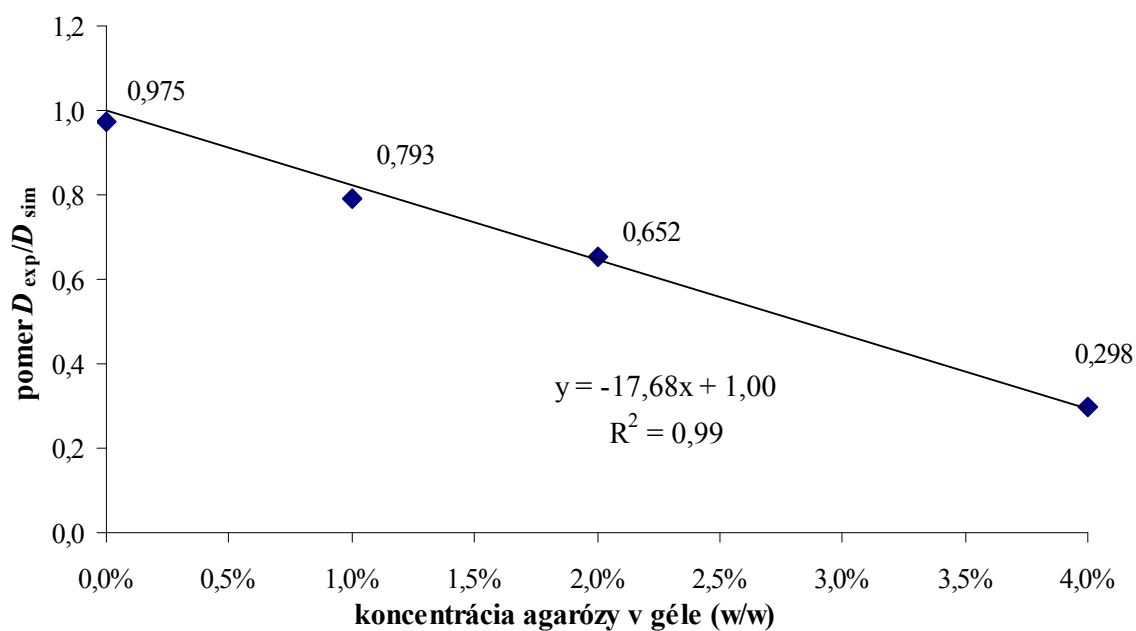
$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{real}} \rho_{\text{gél}} + 1 - \rho_{\text{gél}} \quad (67)$$

Spojením rovnice pórovitosti (67) a rovnice pre tortúozitu (65) odhadnuté z regresie na Obr. 31 dostávame výsledný vzťah (68) pre nami hľadanú závislosť tortúozity (*krivol'akosť*), tento vzťah bol následne implementovaný do počítačového modelu v COMSOL Multiphysics a bola overená zhoda výsledkov simulácie s experimentálnymi dátami.

$$\tau = 1 - \kappa \rho_{\text{gél}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{real}}) \quad (68)$$

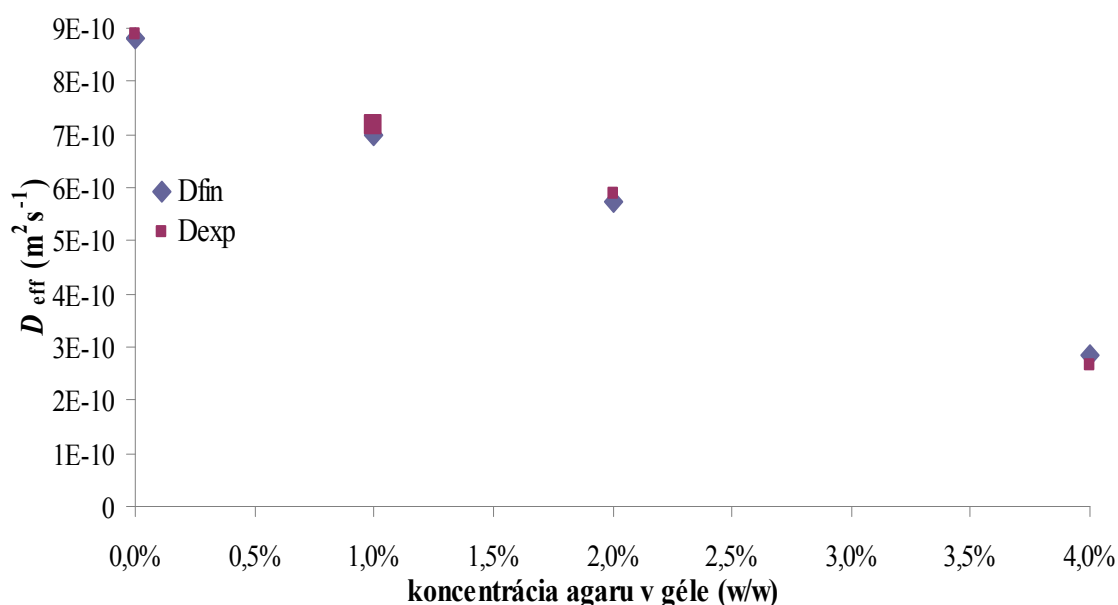


Obr. 32 Závislosť difúzných koeficientov stanovených experimentálne a počítačovo pre rôzne koncentrácie agaru v géle



Obr. 33 Pomer difúzných koeficientov stanovených experimentálne a počítačovo a rovnica lineárnej regresie

Implantovaním vzťahu (68) do modelu a následnou modeláciou získavame efektívne hodnoty difúzných koeficientov. Ich zrovnaním z experimentálne stanovenými hodnotami difúzivít (vid' Obr. 34) je jasná veľmi dobrá zhoda. Čím sme dospeli k optimalizovanému modelu študovaného difúzneho systému, v ňom je okrem vplyvu pórozity implementovaný taktiež odpovedajúci vplyv tortúozity gélov s rôznym obsahom agarózy.



Obr. 34 Zhoda difúzných koeficientov pri experimentálnom a počítačovom stanovení po optimalizovaní modelu

6.2.2 Počítačová modelácia so zahrnutím chemickej reakcie

Cieľom bolo zahrnutie jednoduchého modelu chemickej reakcie do optimalizovaného modelu z predchádzajúcej kapitoly. Navrhnutá chemická reakcia by mala prebiehať podľa rovnice $A + B \rightleftharpoons C$, kde ako prvé bolo nutné nastaviť a optimalizovať prostredie COMSOLu Multiphysics, aby nám moduly navzájom komunikovali. Bola menená hodnota rýchlostnej konštanty pri hodnote rovnovážnej konštanty 1 dovtedy dokedy sme nedospeli k tomu, kedy už rýchlostná konštantka nemala vplyv na difúzny koeficient. Hodnoty počiatočných koncentrácií pre látku A v géle boli nulové, reaktant bol do gélu, v ktorom prebiehala reakcia, privádzaný difúziou zo zdrojovej cely. Pre látku B, ktorá odpovedá funkčným skupinám reaktívnej zložky (HK), sme menili koncentrácie podľa experimentálne stanovených dát a počiatočná koncentrácia produktu čiže látky C je nulová. Model je komplikovaný dvomi faktormi – neznámej molárnej hmotnosti HK (nemôžeme používať vyjadrenie koncentrácie v molárnych jednotkách) a nepoznáme ani obsah reaktívnych skupín v štruktúre HK (ten by bolo možné určiť napr. titráciou kyslých skupín). Tieto komplikácie boli vyriešené nasledovne: je treba vedieť, že kinetika vratnej reakcie podľa uvedeného schématu sa riadi rýchlostnou rovnicou (69):

$$\frac{dc_A}{dt} = -\vec{k} \cdot c_A \cdot c_B + \vec{k} \cdot c_C = -\vec{k} \cdot c_A \cdot c_B + \frac{K}{\vec{k}} \cdot c_C \quad (69)$$

kde $\vec{k}$ (v m³.mol⁻¹.s⁻¹) a $\vec{k}$ (v s⁻¹) sú rýchlostné konštanty v smere vzniku resp. zániku produktu, K je rovnovážna konštantka (v m³.mol⁻¹). No v našom prípade pri počítačovej modelácii sa nám tento tvar upravuje (70)

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{\vec{k}}{M} \cdot X \cdot w_A \cdot c_B + \frac{K}{\vec{k}} \cdot c_C = -\vec{k}' \cdot w_A \cdot c_B + \frac{K'}{\vec{k}'} \cdot c_C \quad (70)$$

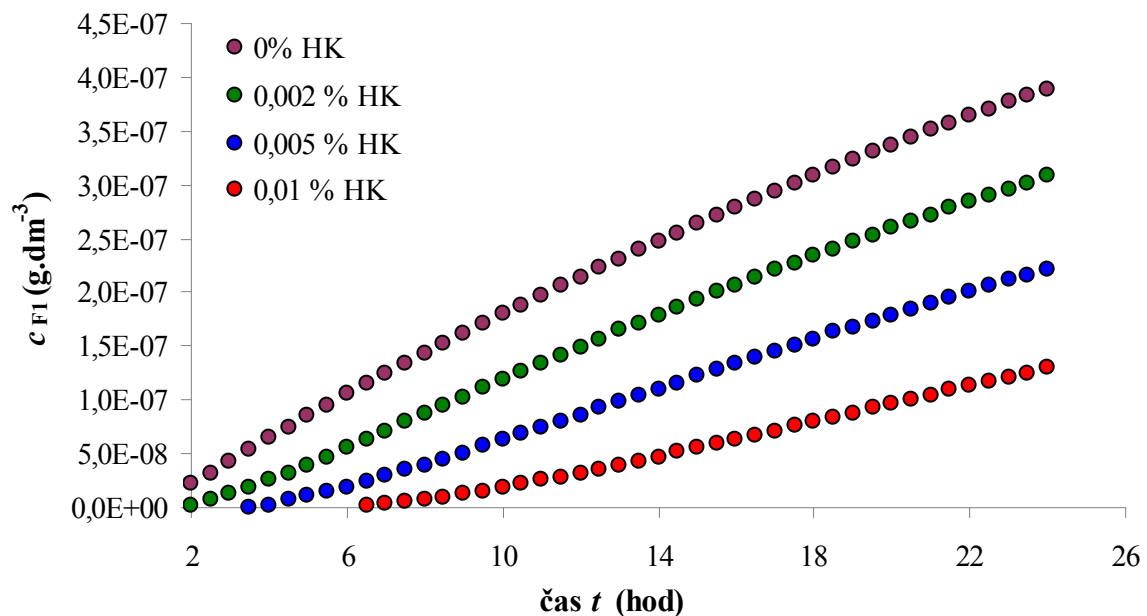
kde w_A je koncentrácia látky A (v $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), M je molárna hmotnosť látky a X je faktor, ktorý definuje obsah reaktívnych skupín v látke B (v $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$). Pre novo definovanú rýchlostnú konštantu (v $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) potom platí

$$\vec{k}' = -\frac{\vec{k}}{M} \cdot X \quad (71)$$

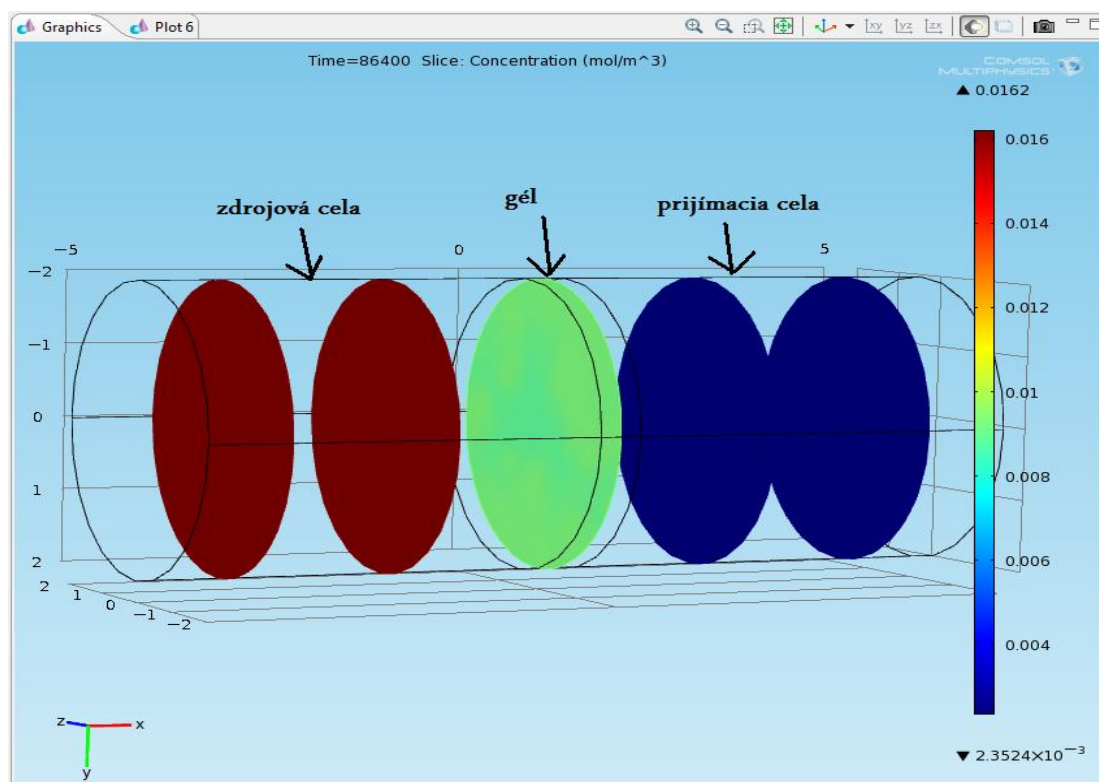
a pre rovnovážnu konštantu (v $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) platí

$$K' = \frac{K \cdot X}{M} = \frac{c_C}{w_A \cdot c_B} \quad (72)$$

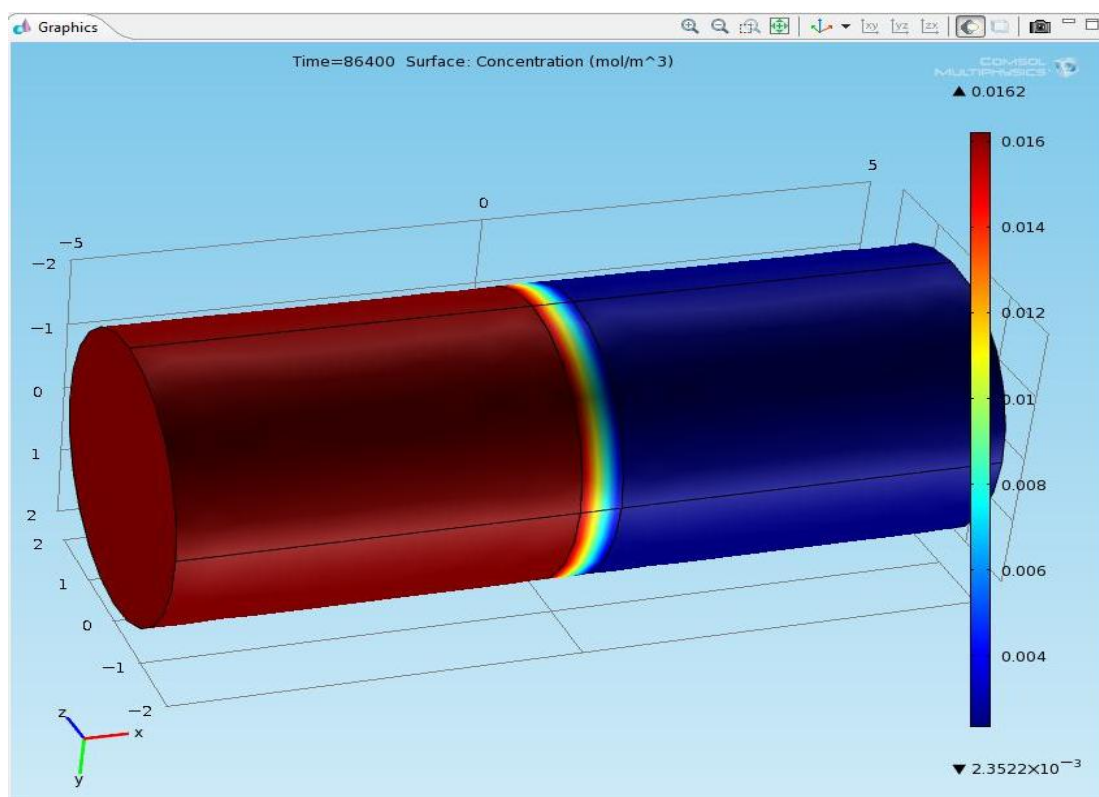
Implementovaním týchto vedomostí a použitím v modele sme docielili požadovaného efektu, kde nám Obr. 36 ukazuje ako vyzeral vyriešený model so zahrnutím chemickej reakcie. Boli stanovené hodnoty, pre ktoré výsledky odpovedali výsledkom stanoveným experimentálne v kapitole 6.1.4. - $\vec{k}' = 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $K' = 0,12 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Priečne rezy celami a gélom nám ukazujú hodnotu koncentrácie v danom mieste. Ako dôkaz funkčnosti s správnej optimalizácie chemickej reakcie, nám ukazuje Obr. 38, kde je vidieť pre porovnanie hodnoty experimentálne stanovené a počítačovo nasimulované, ktoré sa skoro zhodujú a je vidieť malé rozdiely. Tie mohli nastať nepresnosťou, buď experimentálneho stanovenia alebo nestatočnou diskretizáciou telesa (menší mesh) čiže tým aj menšia presnosť riešenia.



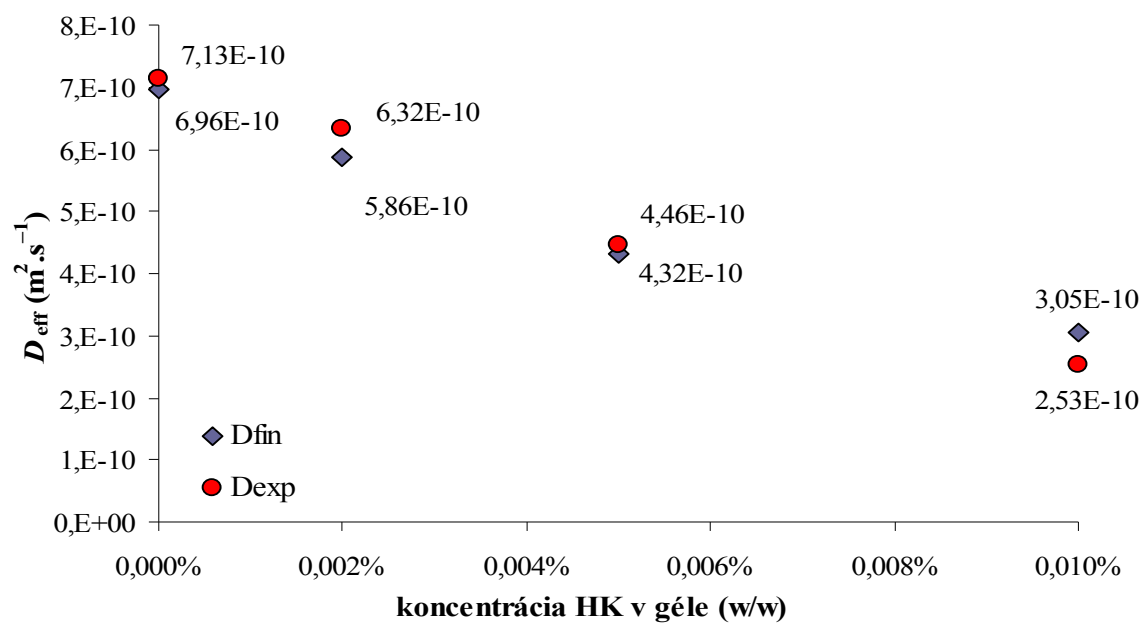
Obr. 35 Zmena koncentrácie $F1$ v prijímacej cele na čase pre rôzne koncentrácie HK v COMSOL Multiphysics



Obr. 36 Ukážka rezu modelu v rôznych častiach a hodnota koncentrácie v danom reze pre 3D po implementovaní reakcie



Obr. 37 Ukážka vyriešeného modelu 3D s reakciou; zobrazuje priebeh zmeny koncentrácie v čase (86400 s) v difúzných celách



Obr. 38 Zhoda difúzných koeficientov pri experimentálnom a počítačovom stanovení po zabudovaní reakcie

7 ZÁVER

Cieľom experimentálnej časti práce bolo metódou horizontálnych difúzných ciel, bežne používanou pre štúdium difúzie cez membrány, otestovať a optimalizovať pre potreby stanovenia difúzneho koeficientu v gélovom médiu. Následne boli dáta, získané pri štúdiu difúzie v konkrétnom hydrogelovom systéme, použité pri získavaní experimentálne ťažko dostupných parametrov za použitia softvéru COMSOL Multiphysics.

Práca bola rozdelená na dva hlavné celky, kde v jednom sme sa venovali laboratórnemu štúdiu stanovenia difúzneho koeficientu cez hydrogelovú membránu s určitým obsahom agarózy a pridaním huminových kyselín a v druhom prípade chitosanu. Druhý celok sa zaoberal vhodným optimalizovaním počítačového modelu na dosiahnutie vysokej zhody s experimentálne stanovenými hodnotami a zahrnutím chemickej reakcie do modelu.

V kapitole 6.1.1 sme sa zaoberali kalibrovaním difúznej cely za použitia roztoku KCl o koncentrácií 0,1 M. Týmto postupom sme získali parameter β , ktorý charakterizuje vlastnosti difúznej cely a následne sme s touto hodnotou pracovali aj v kapitole 6.1.2, kde sme študovali prechod piatich rôznych organických farbív o rôznej molekulovej hmotnosti a priestorovej štruktúre cez membránu. Zo všetkých použitých farbív sme si vybrali jedno najvhodnejšie, ktoré sme ďalej používali v celom priebehu laboratórneho riešenia diplomovej práce. Ako najvhodnejšie farbivo sa nám ukázalo farbivo F1, čo bola metylénová modrá, kde difúzny koeficient v porovnaní s ostatnými bol najvyšší.

Kapitola 6.1.3 sa zaoberala štúdiom farbiva F1 cez hydrogély s rôznou koncentráciou agarózy (1 %, 2 % a 4 %). Ako najvhodnejší sa nám ukázal gél s koncentráciou agarózy 1%, kde difúzny koeficient bol najvyšší a gél s agarózou nám najmenej spomaľoval difúziu.

V kapitole 6.1.4 sme stanovovali difúzny koeficient farbiva F1 cez 1 % agarózový gél s rôznym obsahom huminových kyselín, kde sme dospeli k záveru, že so zvyšujúcim obsahom huminových kyselín klesá difúzny koeficient a tým pádom nám rástol čas priechodu, ktorý pri 0,01 % obsahu huminových kyselín dosahoval hodnôt až cez 20 hodín, pre porovnanie s nulovým obsahom čas priechodu bol niečo vyše 6 hodín. Táto závislosť nám vykazovala veľkú presnosť a lineárnosť a potvrdila nám výrazný efekt interakcií medzi difundujúcou látkou a difúznym prostredím na rýchlosť transportu látky.

V poslednej kapitole 6.1.5, kde namiesto huminových kyselín sme do 1 % agarózového gélu pridávali rôzne koncentrácie chitosanu a sledovali vplyv na difúzny koeficient. V tejto kapitole sme nezistili žiadnu lineárnu závislosť na koncentrácií chitosanu v géle a veľkosťou difúzneho koeficientu. Hodnoty nám vykazovali veľké odchýlky, čomu prikladáme vinu je, že chitosan v disociovej forme je tak ako farbivo je kationaktívny a nedochádza k príťažlivým elektrostatickým interakciám.

Pri počítačovom štúdiu za použitia hodnôt stanovených experimentálne a následnej optimalizácií a zahrnutia vplyvu tortúozity a reakcie v počítačovom modeli nášho difúzneho systému sme dospeli k záveru, že počítačové modelácie sa javia ako vhodný nástroj na štúdium difúzie a hľadania parametrov, ktoré sú experimentálne náročné na stanovenie.

Príkladom takýchto parametrov je tortúozita gélu, kde jej závislosť na pórozite bola v modeli simulovaná, a ďalej taktiež rýchlostné a rovnovážne parametre interakcií, ktoré v systéme prebiehajú medzi difundujúcou látkou a obsahom reaktívnej zložky gélu.

Záverom je možné konštatovať, že kombinácia experimentálneho štúdia a počítačovej modelácie difúzných procesov v reálnych gélových systémoch majú vysoký potenciál do budúcnosti pre lepšie pochopenie mechanizmov, ktoré difúziu v týchto prostrediach ovplyvňujú, a pre zahrnutie najrozličnejších vplyvov do priebehu difúzie a tým pádom presnejším simuláciám reálnych podmienok v najrozličnejších oblastiach a to nie len v chemickom priemysle.

8 LITERÁRNE ZDROJE A REŠERŠE

- [1] Dojčanský, J., Longauer, J.: *Chemické inžinierstvo II*, Bratislava 2000, PPA Bratislava, 1. vydanie, ISBN 80-967064-8-9
- [2] Cranck, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford: Claredon Press 1975
- [3] Cussler, E.L.: *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984, pp. 132-143
- [4] Fick, A.: *On Lignit Diffusion*. Journal of Membrane Science [online]. 1995, s. 33-38.
- [5] Patzek, T. W. Fick's Diffusion Experiments Revisited. 2001.
- [6] Novák, J. P.: *Fyzikální chemie II*. VŠCHT v Praze, 2001, p. 271, 314–317. ISBN 80–7080–436–45.
- [7] Atkins, P.: *Fyzikálna chémia*, Oxford University press, 1998, ISBN 0 19 850102 1.
- [8] Sedláček, P. *HYDROGELY HUMINOVÝCH KYSELIN - EXPERIMENTÁLNÍ MODEL I APLIKACNÍ FORMA* [online]. Brno: Vutium Brno, 2009. 190 s. Dizertační práce. VUT Brno. Dostupné z WWW:< www.vutbr.cz>.
- [9] García-Gutiérrez, M. et al.: Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. In *Journal of Iberian Geology* 32 (1) 2006: 37-53. ISSN: 1698-6180
- [10] Hlaváč, *Základy technologie silikátů*. Druhé upravené vydanie. Praha 1988. SNTL – Nakladatelstvo technickej literatúry, n. p.
- [11] Fu, G.; Cao, T.; Cao, L. On the evaluation of the dopand concentration of a three-dimensional steady-state constant-source diffusion problem. *Material Letters* [online]. 2005, Volume 59. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [12] Havrda, J.: *Silikátové inženýrství I*, Praha 1987, VŠCHT v Praze, 1. vydání,
- [13] Mulholland, G.P; Cobble, M.H. Diffusion through composite media. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [online]. 1972, Volume 15, Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/>
- [14] Pabitra, Sen N.; Bassar, Peter J. Modeling diffusion in white matter in the brain: A composite porous medium. *Magnetic Resonance Imaging* [online]. 2005, Volume 23, Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [15] Keskin, R.S.O.; Grigoriu, M. A probability-based method for calculating effective diffusion coefficients of composite media. *Probabilistic Engineering Mechanics* [online]. April 2010, Volume 25, Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [16] Sedláček, P.: *Teoretické pojednání k disertační práci*. Brno, 2008. 36 s. Dizertační práce.

- [17] *Chemical Reaction Engineering Module : User's Guide*. Stockholm : COMSOL AB, June 2010. 206 s.
- [18] Kumar, R., Katare, O.: Lecithin Organogels as a Potencial Phospholipid - Stuctured System for Topical Drug Delivery. *American Association of Pharmaceutical Scientists PharmSciTech* [online]. 2005.
- [19] Kalina, M. *Difúze měd'natých iontů v huminovém gelu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 36 s.
- [20] Lakatos, I.; Lakatos-Szabó, J. Diffusion of chromium ions in polymer/silicate gels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 1998, Volume 141, Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [21] SEDLÁČEK, P. *Difúze kovových iontů v huminových gelech*. Brno, 2006. 69 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [22] 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* [online]. 2009, Volume 349. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [23] Sedláček, P.; Klučáková, M. Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices. *GEODERMA*, 2009, roč. 153, č. 1- 2, s. 286-292. ISSN: 0016- 7061
- [24] Sedláček, P.; Klučáková, M. Diffusion experiments as a new approach to the evaluation of copper transport in humics- containing systems. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*, 2009, roč. 74, č. 9, s. 1323-1340. ISSN: 0010- 0765.
- [25] Falk, B. a kol. : Diffusion coefficient of paracetamol in a chitosan hydrogel. *Mater. Lett.*, 2004, vol. 58, pp. 3261 – 3265.
- [26] Fatin-Rouge, N., Milton, A., Buffle, J.: Diffusion and Partitioning of Solutes in Agarose Hydrogels: The relative Influence of Electrostatic and Specific Interacions. *Journal of Physical Chemistry* [online]. 2003, s. 12126-12137.
- [27] Krajewska, B.: Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes. *React. Functo. Polym.*, 2001, vol. 47, pp. 37 - 47
- [28] Matsukawa, S.: Diffusion processes in polymer gels as studied by pulsed field-gradient spin-echo NMR spectroscopy. *Prog. Polym. Sci.*, 1999 vol. 24 pp. 995 . 1044
- [29] Scally S., Davison, 3., Zan, H.: Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in duffusive gradients in thin films. *Anal. Chim. Acta*, 2006, vol. 558 pp. 222 - 229
- [30] Masaro, L., Zhu, X. X.: Physical Models of Diffusion for Polymer Solutions, Gels and Solids. *Progress in Polymer Science*, Volume 24, Issue5, August 1999, p. 731-775

- [31] Potter, K., McFarland, E. W. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 6 (1996) 323-331
- [32] Gutenwik, J.; Nilsson, B. Determination of protein diffusion coefficients in agarose gel with a diffusion cell. *Biochemical Engineering Journal* [online]. 2004, Volume 19, Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [33] Bandyopadhyay, S. a kol: Fractal growth of copper in a gel medium. *Solid State Commun.*, 1996, vol 99, pp. 835 – 838
- [34] COMSOL Multiphysics web pages [online]. Praha: Humusofts s.r.o. [Cit. 01.12.2010]. Dostupné na WWW: <http://www.humusoft.cz/femlab/indexcz.htm>
- [35] Netz, P. A., Dorfmueller, T.: Computer simulation studies of anomalous diffusion in gels: Structural properties and probe.size dependence. *J. Phys. Chem. B*, 2008, vol. 112, no. 3, pp 743 – 748.
- [36] Babu, S., Gimmel, J. C., Nicolai, T.: Tracer Diffusion in Colloidal Gels, *J. Phys. Chemistry B*, 2008, volume 112, no. 3, pp 743 - 748
- [37] Netz, P. A., Dorfmueller, T.: Computer simulation studies of diffusion in gels: Model Structures, *The J. Chem. Phys.*, 1997, volume 107, no. 21, pp. 9221 - 9233
- [38] Li, H.; Xu, Z.; Tan, Z. Diffusion coefficient of H₂S in liquid sulfur. *Fluid Phase Equilibria* [online]. V tlačení, unknown, [cit. 2011-04-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG2-52P1KRH-1/2/a51ec6f0db45dae45871a9ad0dfe3454>>.
- [39] Cai, L.; White, R.E. Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software. *Journal of Power Sources* [online]. 2011, Volume 196, [cit. 2011-04-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-52CYKK9-4/2/c2a60262ecac23b0d047708e636d5317>>.
- [40] Cristea, V.M.; Bagiu, E.D.; Agachi, P.S. Simulation and control of pollutant propagation in Someș river using COMSOL Multiphysics. *Computer Aided Chemical Engineering* [online]. 2010, Volume 28, [cit. 2011-04-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B8G5G-505XT0T-60/2/9987c0bd2a33fbfd0bb7d6275023c802>>.
- [41] Vikhorev, P. G., et al. Diffusion Dynamics of Motor-Driven Transport: Gradient Production and Self-Organization of Surfaces. *Langmuir* [online]. 2008, Volume 24 [ci. 2009-05-20], s. 13509-13517
- [42] Pečienka, L. *Pevnostní výpočet akumulčního zásobníku na odpad z čistírny odpadních vod*. Brno, 2008. 68 s. Diplomová práce. Vysoké učení v Brně.
- [43] Bíreš, P. *Numerické metody výpočtu elektromagnetického pole*. Brno, 2010. 65 s. Diplomová práce. Vysoké učení v Brně.

- [44] Haghighi, K. *Applied Finite Element Analysis -ABE-601* . Purdue University. 2.[online]. 2007 [cit.2011-04-15]. URL: <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~abe601/ansys/transient_load_function_tutorial_v81.pdf>
- [45] Burša, J., Horníková, J., Jjaníček, P. *Pružnost a pevnost*. 1. vyd. Brno :Adakemické nakladatelství CERM, s.r.o., 2003. URL: <<http://beta.fme.vutbr.cz/cpp/>> .ISBN 80-7204-268-8
- [46] Petruška, J. *Počítačové metody mechaniky II*. Brno. 2003. [cit.2011-04-24]. URL:<<http://www.umt.fme.vutbr.cz>>
- [47] Vrbka, M., Vaverka M. *Metoda konečných prvků a ANSYS*. Brno, 2007. 2 a 3 s
Přednáška z předmětu MKP a ANSYS na VUT Brno, ÚK, specializace aplikovaná mechanika, obor počítačová podpora konstruování. [cit. 2011-04-05]
- [48] Dědková, J., *Modelování elektromagnetických polí*, Skripta VUT, Brno 2006 [17]
Fink, M., Řezníček, L.: *FEM/MKP - Základy použití metody konečných prvků pro technické výpočtu v programu Autodesk Inventor Professional*. [s.l.] : [s.n.], 2006. 60 s.
- [49] Kutiš, V., *Základy modelovania a simulácii*, Skripta FEI STU , Bratislava
- [50] Groninger, T. *Modelování ultrazvukového pole metodou konečných prvků*. Brno, 2009. 54 s. Diplomová práce. Vysoké učení v Brně.
- [51] *Www.humusoft.cz* [online]. 2011 [cit. 2011-04-25]. Comsol Multiphysics. Dostupné z WWW: <<http://www.humusoft.cz/produkty/comsol/comsol/>>.
- [52] Sein, L. T. Jr., Varnum, J. M., Jansen, S. A.: Conformation Modeling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, vol. 33, pp. 546-552.
- [53] Stokes, R. Integral Diffusion of Potassium Chloride Solutions for Calibration of Diagraph Cells. *Journal of American Chemical Society*. 1951, 73, s. 2327-3528
- [54] Kindler, K.; Khalili, A. Diffusion-limited retention of porous particles at density interfaces. *PNAS*. 2010, unknown, s. 32-36.

9 ZOZNAM SKRATIEK

BB	bemacidová modrá
BT	<i>break through</i> – čas priechodu
CS	chitosan
EBM	<i>equation based modeling</i> - modelovanie založené riešením rovníc
FEM	<i>finite element method</i> - metóda konečných prvkov
HK	humínové kyseliny
MB	metylénová modrá
NMR	spektroskopia nukleárnej magnetickej rezonancie
LB	saturnová modrá
LBRR	saturnová modrá
MKP	metóda konečných prvkov
SG	saturnová zelená
UV/VIS	ultrafialové videnie
F1 – F5	organické farbivo

10 ZOZNAM SYMBOLOV

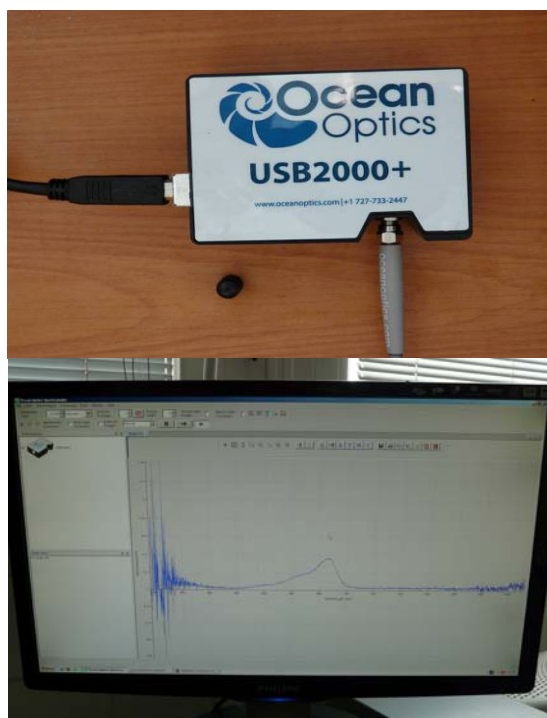
Symbol	Význam symbolu	Jednotka
A	plocha	m^2
β	konštanta aparatury	cm^{-2}
c	koncentrácia látky	mol.m^{-3}
c_i	koncentrácia častíc i	mol.m^{-3}
D	difúzny koeficient	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{eff}	efektívny difúzny koeficient	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
δ	Diracová funkcia	
ε	pomer koncentrácie iónu v géle a v roztoku	
F	sila	N
ϕ	pórovitosť gélu	
I_c	iónová sila roztoku	mol.m^{-3}
$\bar{J}$	difúzny tok	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
K	rýchlostná konštanta chemickej reakcie	s^{-1}
l	hrúbka membrány	m
μ	chemický potenciál	N.m
M	celkový difúzny tok	mol.m^{-2}
N	látkové množstvo	mol
P	tlak	Pa
π	ludolfovo číslo	
r	rýchlosť chemickej reakcie	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
R	reakčná rýchlosť	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
T	teplota	K
τ_g	krivoľakosť gélu	
V	objem	m^3

w	práca	N.m
x	priestorová súradnica, vzdialenosť	m

11 PRÍLOHY



Pracovné prostredie



vláknový spektrometer USB2000+ a
pracovná plocha softvéru SpectraSuite a

príloha I Zobrazenie pracovného prostredia



príloha II Forma na prípravu gélu o presnej veľkosti



Difúzna cela + vodivostná sonda 731

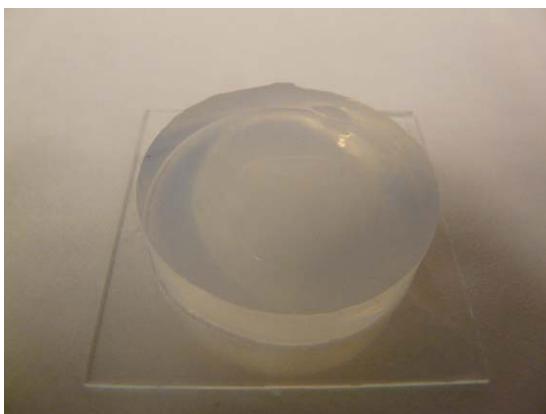


Softvér Mettler Toledo Analytical
SevenMulti

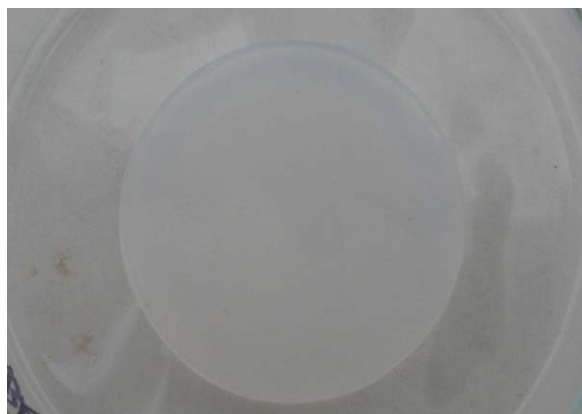
príloha III Meranie vodivosti



príloha IV SPI-PORE membrána z polykarbonátu o veľkosti pórov 2 μ m

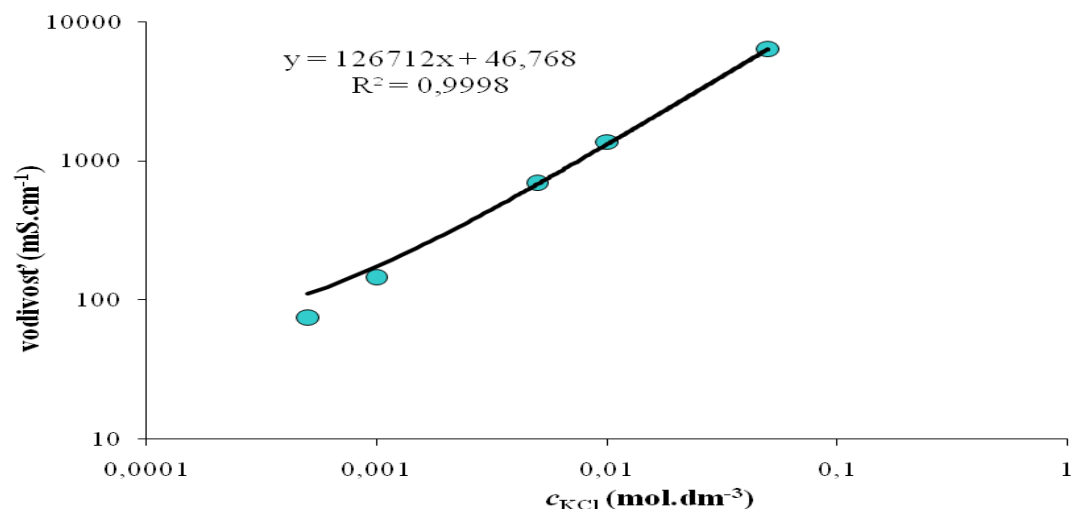


1% agar s HK



1% agar s CS

príloha V príklady gélov



príloha VI Kalibračná krivka KCl



príloha VII Difúzna cela s optickou sondou TP300 UV-VIS