VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE SMĚSNÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI HUMINOVÝCH KYSELIN A KOMERČNÍCH SORBENTŮ VODY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NOVEL APPLICATION FORMS OF HUMIC SUBSTANCES IN COMBINATION WITH WATER SORBENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — TÁŇA NOVÁČKOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. PETR SEDLÁČEK, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2011

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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	**FCH-BAK0519/2010**	Akademický rok: **2010/2011**
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	**Táňa Nováčková**	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	**Ing. Petr Sedláček, Ph.D.**	
Konzultanti:	doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	

Název bakalářské práce:

Příprava a charakterizace směsných materiálů na bázi huminových kyselin a komerčních sorbentů vody

Zadání bakalářské práce:

1. Zpracovat literární rešerši se zaměřením na dostupné materiály pro management vody v půdě.
2. Navrhnout a otestovat metody inkorporace huminových látek do komerčních supersorbentů vody, případně připravit vlastní materiály s odpovídající funkčností.
3. Charakterizovat připravené materiály vhodnými analytickými a fyzikálně-chemickými metodami.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

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

Táňa Nováčková Student(ka)	Ing. Petr Sedláček, Ph.D. Vedoucí práce	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bapkalářská práce je zaměřena na možnost využití hydrogelových forem směsných materiálů na bázi huminových kyselin a komerčních sorbentů vody. Na základě literární rešerše byly v experimentální části otestovány metody inkorporace huminových kyselin do komerčních sorbentů vody za různých podmínek a následně byly zkoumány jejich vlastnosti. Při jejich charakterizaci byla hlavní pozornost věnována stanovení obsahu vody a botnacích charakteristik. Příprava směsných materiálů byla směřována k využití jejich sorpčních schopností a možnosti řízeného uvolňování HK v zemědělství.

ABSTRACT

This bachelor's thesis discusses an applicability of hydrogel forms-based composite materials of humic acids and commercial water sorbent. According to the literature review methods of incorporation of humic acids into commercial sorbents of water under various conditions and the resulting materials were subsequently characterized. In the characterization, major attention was paid to the determination of the water content and the swelling characteristics. Preparation of the composite materials was directed to use their sorption abilities and ability to control the release of humic substances in agriculture.

KLÍČOVÁ SLOVA:
botnání; hydrogely; superabsorbenty; huminové kyseliny

KEYWORDS:
swelling; hydrogels; superabsorbents; humic acids

NOVÁČKOVÁ, T. *Příprava a charakterizace směsných materiálů na bázi huminových kyselin a komerčních sorbentů vody.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 44 s. (přílohy 9 s.). Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Sedláček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská 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.

…….
Táňa Nováčková

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala Ing. Petru Sedláčkovi, Ph.D. za poskytnuté rady a materiály potřebné pro tvorbu bakalářské práce, za poskytnutí osobních konzultací a cenných zkušeností při interpretaci naměřených dat a práci v laboratoři. Dále děkuji doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za poskytnuté informace k bakalářské práci. Na závěr bych ráda poděkovala všem, kteří mi věnovali svůj čas.

OBSAH

1 ÚVOD 6

2 CÍL PRÁCE 7

3 TEORETICKÁ ČÁST 8

3.1 Hydrogely 8
3.1.1 Charakteristika gelových soustav 8
3.1.2 Botnání gelů 9
3.1.2.1 Botnání polyelektolytických gelů 9
3.1.2.2 Kvantitativní charakteristiky botnání 11
3.1.2.3 Vliv podmínek na průběh botnání 11
3.1.3 Aplikace gelů 12

3.2 Huminové látky 13
3.2.1 Rozdělení huminových látek 13
3.2.2 Struktura huminových látek 14
3.2.3 Využití huminových látek 15
3.2.3.1 Zemědělství 15
3.2.3.2 Ochrana životního prostředí 16
3.2.3.3 Průmysl 17
3.2.3.4 Medicína 17
3.2.3.5 Farmacie a kosmetika 17

3.3 Komerční materiály pro management vody v půdě 17
3.3.1 Komerční sorbent vody ZEBA 19
3.3.2 Sorbenty vody s obsahem huminových kyselin 20

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 23

4.1 Použité chemikálie 23

4.2 Použité přístroje 23

4.3 Příprava huminových kyselin 23

5 VÝSLEDKY A DISKUZE 24

5.1 Vliv pH a iontové síly na vlastnosti vzniklých hydrogelů 24

5.2 Vliv HK na botnací charakteristiky superabsorbentu 28

5.3 Opakované botnání zbytků s inkorporovanými HK 33

5.4 FT-IR spektroskopie 36

6 ZÁVĚR 38

7 POUŽITÁ LITERATURA 40

8 PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK 44

9 SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ, TABULEK 44

10 SEZNAM POUŽITÝCH PŘÍLOH 44

PŘÍLOHY 45

1 ÚVOD

Stále více si uvědomujeme, že dostupnost vody se stává celosvětovým problémem, který je nutno řešit. Velkorysá podpora průmyslu a růst populace vede k tomu, že se spotřebovává ohromné množství vody. V uplynulém století přesáhl nárůst spotřeby vody více než dvojnásobek přírůstku počtu obyvatelstva. Nejvíce vody, až 70 % celosvětové spotřeby, však směřuje do zemědělství a chovu dobytka. Podle International Water Management Institute, se spotřeba vody v zemědělství navýší v budoucnu o dalších 17 % [1]. Stále více se proto ve světě mluví o tom, aby se v bohatých státech platilo více za vodu používanou v zemědělství, a aby se sní nakládalo úsporněji.

Společným cílem v oblasti zemědělství je zaměřit se na nové efektivní technologie, které nám pomůžou lépe využívat vodu a dosáhnout tak lepšího hospodaření s vodou a vodními zdroji. Řešením, jak alespoň částečně snížit stále větší spotřebu jedné z našich nejdražších přírodních zdrojů – vody – jsou superabsorpční polymery. Nezatěžují životní prostředí, zlepšují kvalitu a výnos rostlin a zároveň hospodaří efektivně s vodou.

Významnou oblastí výzkumu je především syntéza a absorpční chování složených superabsorbčních polymerů. V současnosti se jeví zajímavou alternativou kombinace superabsorbentů vody s huminových materiálem. Příprava směsných forem huminových látek se superabsorpčními hydrogely nám poskytuje materiály s vynikajícími vlastnostmi. Mají schopnost poutat vodu, jsou schopni plnit požadované fyzikální a chemické vlastnosti, především botnací a mechanické odezvy. Navíc obsahují huminové látky, které se při uvolnění do půdy podílejí na absorpci živin do rostlin, zvyšují klíčivost semen a stimulují rozvoj mikroflóry v půdě. Začlenění huminových látek do superabsorbentů snižuje také významně náklady na výrobu a celkově tak vykazují vhodnější výsledky pro zemědělské aplikace.

Zde předložená práce se zaměřuje na studii interakce huminových kyselin a komerčně dostupných sorbetů vody.

2 CÍL PRÁCE

Hlavní náplní této bakalářské práce byla příprava a charakterizace hydrogelových forem směsných materiálů na bázi huminových kyselin a komerčních sorbentů vody. Konkrétním cílem práce bylo otestovat základní metody inkorporace huminových látek do komerčních superabsorbentů a dosáhnout tak co nejjednodušší cestou obohacení těchto materiálů o přídavnou nutriční složku s ohledem na zachování požadované funkčnosti výsledných materiálů. Motivací přípravy směsných forem hydrogelů s huminovými látkami bylo zemědělské využití jejich sorpčních schopností a řízené uvolňování vody společně s huminovými látkami do půdy.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Hydrogely

Hydrogely jsou polymery s hydrofilní strukturou, které sice nejsou ve vodě zcela rozpustné, ale mají schopnost botnat. Propustnost a botnací chování jsou silně závislé na chemickém složení polymeru, struktuře a morfologii sítě, ze kterého se gel skládá. Mají funkci jakési „nádrže“ a jsou schopny přijmout a zadržet určité množství vody nebo vodného roztoku v závislosti na okolním prostředí. Tato nádrž je schopna dát tomuto roztoku přesně definovaný tvar, není však indiferentní ani neměnná [2]. Se změnou vnějšího podnětu dokáží hydrogely dramaticky změnit své vlastnosti. Mohou vykazovat změny ve struktuře polymerní sítě, v botnání, permeabilitě nebo v mechanické pevnosti [3]. Patří mezi materiály se širokým uplatněním. Významně se uplatňují v hospodaření s vodou a rozpuštěnými látkami v přírodě. Hrají důležitou roli jak v živých organismech, tak i v neživé přírodě. Tato schopnost je především využívána v průmyslových aplikacích. Díky schopnosti zadržet vysoký obsah vody a jejich gumové povaze nacházejí hydrogely uplatnění v široké škále biomedicínckých a farmaceutických aplikacích. Právě díky výše zmiňovaným vlastnostem připomínají hydrogely přírodní živé tkáně více než kterékoliv jiné druhy syntetických biomateriálů. Mají také vynikající biokompatibilitu, jsou proto vhodnými materiály pro výrobu kontaktních čoček či biosenzorů [4]. V posledních letech jsou výzkumy zaměřeny na využívání hydrogelů na přípravu systémů s řízeným uvolňováním látek. V zemědělství se používají jako materiály podporující zadržování vody a rozpuštěných živin v půdě [2].

3.1.1 Charakteristika gelových soustav

Pojem „gel“ se používá podle [6] v různých významech. Nejčastěji mluvíme o gelech jako o trojrozměrné síti, tvořené makromolekulami makroskopické velikosti a elastických vlastností. Gely jsou brány jako fyzikální objekty, které mají schopnost odolávat značně velkým vratným deformacím bez následků nebo destrukce. Morfologie gelu je určena metodami přípravy gelu a síla vazeb je dána chemickou strukturou polymeru. Aby došlo ke vzniku polymerní sítě, je zapotřebí množství chemických reakcí. Vytvoří-li se mezi makromolekulami dostatečný počet uzlů, dojde ke vzniku sítě. Podle síly vytvořených intermolekulárních vazeb polymerní sítě, lze gely dělit na chemické gely a fyzikální gely.

Pokud tyto spoje vzniknou pomocí chemické reakce, pak hovoříme o kovalentně sesíťovaných gelech. Ve své podstatě představují tyto gely nekonečné trojrozměrné síťované molekuly, jejichž struktura je tvořena chemickými vazbami. Tato nekonečná makromolekula se vymyká svou velikostí z rozměrů běžných makromolekul a má rozměry stejné jako makroskopická gelová fáze. Struktura gelů s chemickými vazbami je velmi pevná a nemůže se rozpouštět. Kapalinu pohlcuje neboli botná [5, 6].

Fyzikálně síťované gely mají strukturu tvořenou útvary, které jsou složeny ze shluků makromolekulárních molekul. Tyto makromolekulární molekuly jsou pohromadě udržovány působením fyzikálních sil (van der Waalsových, vodíkových vazeb, bipolárních sil). Zároveň plní funkci uzlů. Při porovnání s kovalentními uzly jsou tyto uzly podstatně větší, proto je přesnější je nazývat uzlovými či spojnými oblastmi. Na vznik spojných oblastí těchto gelů je možno nahlížet dvěma způsoby. Prvním způsobem je asociace makromolekulárních řetězců,

při níž vzniká šroubovicová konformace. Ke zmíněné asociaci dochází, snížíme-li afinitu k rozpouštědlu některých skupin či sekvencí například snížením teploty, zvýšením koncentrace nebo zhoršením kvality rozpouštědla. Druhým způsobem je neúplná fázová separace, která je ovlivněna podmínkami v makromolekulární soustavě. Právě dle podmínek může být submikroskopická fáze buď krystalická nebo amorfní. Pokud vznikají fyzikální gely, oba tyto mechanizmy se vzájemně kombinují a vzniká tak celé spektrum typů spojných oblastí. Liší se historií vzniku, strukturou, velikostí, časem trvání a pevností, což významně ovlivňuje vlastnosti vzniklých gelů. Gely s pevnými spoji mají tendenci se chovat obdobně jako gely s kovalentními vazbami, pokud jsou vystaveny mechanickému napětí. Jestliže jsou sítě gelů tvořeny slabými uzly, začnou se rozpadat jak vlivem větších napětí, tak i zvýšením teploty [5, 7].

Podle toho, zda gely obsahují disperzní prostředí se dělí na xerogely a lyogely. Lyogely obsahují ve své struktuře rozpouštědlo, naopak xerogely vznikají odstraněním rozpouštědla, tzv. vysušením lyogelů. Lyogely se podle charakteru disperzního prostředí dělí na hydrogely s vodným disperzním prostředím a organogely, kdy disperzním prostředí je organická kapalina. Podle jejich schopnosti dosáhnout původní formy lyogelu se xerogely dělí na reverzibilní a ireverzibilní. Xerogel se stává vratným, pokud ho lze uvést zpět do původního stavu nabotnáním. Ireverzibilní gely jsou schopny při kontaktu s disperzním prostředím kapalnou fázi sorbovat, ale původního stavu lyogelu nedosahují [5].

3.1.2 Botnání gelů

Stav, kdy xerogel pohlcuje nízkomolekulární rozpouštědlo, se nazývá botnání. Při botnání dochází ke zvyšování hmotnosti a nabývání na objemu xerogelu. Fázové rozhraní mezi oběma fázemi zůstává po celou dobu ostré a nedochází k jeho rozplývání.

K botnání může docházet pouze u reverzibilních gelů a lze ho rozdělit na omezené a neomezené. O tom, zda půjde o botnání omezené či neomezené, rozhoduje mnoho faktorů. Mezi ně patří podle [5] pevnost uzlů, afinita polymeru k rozpouštědlu, struktura gelu, ale i fyzikální podmínky (teplota, tlak) a přítomnost jiných rozpouštěných látek.

Omezené botnání je pohlcování kapaliny xerogelem, které se zastaví ve stádiu elastického lyogelu. I když je kapalina v přebytku, k dalšímu pohlcování kapaliny již nadále nedochází.

Při neomezeném botnání dochází opět k pohlcování kapaliny xerogelem, nezastaví se však ve stádiu lyogelu jako v předchozím případě. Pokud je přítomné dostatečné množství rozpouštědla, dochází k pohlcování kapaliny až do doby, dokud není dosaženo určitého stupně nabotnání. Poté zaniknou styčné body a jednotlivé makromolekuly začnou přecházet do roztoku. Neomezeně botnají xerogely s fyzikálními spoji.

3.1.2.1 *Botnání polyelektolytických gelů*

Polyelektrolytem nazýváme každou vysokomolekulární látku, která obsahuje ve struktuře postranních řetězců funkční skupiny schopné elektrolytické disociace (kyselé nebo zásadité). Disociací těchto skupin vzniká makromolekulární ion s velkým počtem elementárních nábojů a příslušný počet malých iontů opačného náboje (protiiontů). Pro gely vytvořené

z polyelektrolytů je typická skoková změna fyzikálních vlastností se změnou vnějších parametrů. Síťová struktura polyelektrolytických gelů je podle [6] tvořena polyelektrolytem. Pokud se tyto řetězce polyelektrolytu dostanou do styku s vodou nebo vodným roztokem soli, dochází k botnání až do doby, dokud nedojde k ustálení botnací rovnováhy. Botnání je jev, kterému lze v mnoha ohledech přičíst podobnost k osmóze. I zde předpokládáme pronikání rozpouštědla do gelové fáze a nikoliv pevného podílu do roztoku rozpouštědla. Teorie, které popisují botnací rovnováhu vychází z klasického rovnovážného předpokladu podmíněného rovností chemických potenciálů v polymerní a rozpouštědlové fázi. Chemický potenciál rozpouštědla, který je obsažen v gelu, je tvořen dvěma příspěvky.

Prvním příspěvkem je elastická retrakční sila, která vzniká jako důsledek zvětšení objemu gelu. Druhý příspěvek vyjadřuje tendenci rozpouštědla mísit se s polymerem. Tyto dva efekty působí proti sobě. Tuto teorii lze matematicky vyjádřit pomocí tzv. Floryho-Rehnerovy rovnice [6]. Díky této rovnici můžeme numericky určit pro dané parametry (interakční parametr rozpouštědlo – polymer, koncentrace řetězců sítě, molární objem rozpouštědla) objemový zlomek polymeru v nabotnalém stavu. Z rovnice také plyne, že stupeň nabotnání je tím menší, čím větší je hustota síťování a molární objem rozpouštědla. Důvodem je, že hustěji zesíťovaný gel vyvíjí větší elastickou retrakční silu působící proti deformaci. Naopak stupeň nabotnání roste s kvalitou rozpouštědla.

Jestliže je v disperzním podílu gelu přítomen elektrolyt, pak jsou v nabotnalém gelu čistou vodou podle [6] přítomny nejen molekuly vody, ale také protiionty uvolněné disociací gelu. Tyto uvolněné ionty jsou schopny samostatného tepelného pohybu a snižují chemický potenciál vody obsažené v gelu. Vzhledem k podmínce elektroneutrality obou rovnovážných fází (stejně jako u Donnanových rovnováh [6]), je zde vyloučen přechod většího počtu iontů z gelu do čisté vodní fáze. Velký rozdíl koncentrací protiiontů v obou fázích výrazně zvyšuje tendence molekul vody pronikat do gelové struktury. Pokud je srovnáme s gely, které nemají elektrolytický charakter, je botnavost polyelektrolytických gelů výrazně větší. Přidáme-li do botnacího rozpouštědla elektrolyt, dosáhneme stejným mechanismem k určitému odbotnání gelu. Opět se zde uplatňují membránové rovnováhy mezi gelem a roztokem (opět obdoba Donnanových rovnováh). Sníží se rozdíl mezi celkovou koncentrací pohyblivých iontů v gelu a jejich obsahem ve vnější části. Molekuly vody proudí z gelu do okolního prostředí. Koncentrace nízkomolekulárního elektrolytu v gelu je v rovnováze menší, než v jaké zůstává v okolním kapalném roztoku a celková hodnota botnacího tlaku se tedy zmenšuje. Při velké koncentraci nízkomolekulárního elektrolytu klesne botnací tlak až na hodnotu odpovídající nedisociovanému gelu. Stejně je ovlivněna i afinita k botnání a rovnovážný stupeň nabotnání. V případě amfolytických gelů je obsah pohyblivých iontů a stupeň nabotnání závislý na pH. V izoelektrickém bodě těchto iontů je nejmenší koncentrace pohyblivých iontů a je v tomto bodě nejmenší stupeň nabotnání.

Toto atypické botnání některých iontových gelů je velmi často využíváno v průmyslu. Některé gely vykazují i při malé změně fyzikálních podmínek (teplota, pH, přídavek dobrého či spatného rozpouštědla) náhlý vzrůst rovnovážného stupně nabotnání většinou na mnohonásobek původní hodnoty. Tento děj je vratný a reprodukovatelný a má charakter fázového přechodu prvního řádu. Toto chování lze využít např. v separační technice nebo při managementu vody v živých i neživých prostředích [2].

3.1.2.2 *Kvantitativní charakteristiky botnání*

Trojrozměrná struktura sítě nemůže volně přecházet do roztoku, ale má schopnost botnat. Botnání polymeru v kapalině můžeme kvantitativně popsat několika charakteristikami. Níže uvedené charakteristiky lze však jednoznačně použít pouze pro omezené botnání.

Stupeň nabotnání Q je definován jako hmotnost kapaliny pohlcené jednotkou suchého xerogelu. Můžeme ho také stanovit jako relativní přírůstek hmotnosti gelu při botnání vážením nebo měřením objemu pohlcené kapaliny ΔV (ρ je hustota kapaliny).

$$Q = \frac{m_r - m_0}{m_0} = \frac{\rho \cdot \Delta \mathrm{V}}{m_0}, \tag{1}$$

kde m_r je hmotnost botnajícího gelu v čase τ od počátku botnání, m_o počáteční hmotnost. Měřením objemu jsme schopni pozorovat i kinetiku botnání až do případného dosažení rovnovážného stavu.

Objemový koeficient botnání Φ udává poměr objemu nabotnalého gelu k objemu gelu v suchém stavu. Koeficient Φ nelze bezprostředně přepočítat na Q, pokud při botnání dochází k objemové kontrakci systému.

Botnací tlak je mírou afinity gelu k botnání v daném rozpouštědle. K botnání dochází pouze při tlaku nižším než je botnací tlak. Vystavíme-li gel vyšší hodnotě tlaku než je botnací, je pohlcená kapalina z gelu vypuzena. Nejvyšší botnací tlak je u xerogelu. S rostoucím stupněm nabotnání klesá až na nulu při dosažení rovnovážného stupně nabotnání Q_{max}.

3.1.2.3 *Vliv podmínek na průběh botnání*

Velmi zajímavou skupinou hydrogelů jsou materiály citlivé na podněty zvenčí. Podle stimulu, který vede k této změně rozlišujeme gely na termocitlivé, citlivé na rozpouštědlo, iontovou sílu, pH a elektrické pole, biochemicky citlivé gely a materiály citlivé na deformaci [2]. Tyto hydrogely reagují na změnu ve svém okolí, která překročí určitou hodnotu, velmi výrazným nabotnáním nebo odbotnáním. Obecným principem je, že polymerní sítě, které jsou jejich základem, se nacházejí na hranici mezi hydrofilními a hydrofobními materiály a ve své chemické stavbě obsahují skupiny citlivé na vybraný vnější podnět.

Vliv teploty: Se vzrůstající teplotou proces botnání zvyšuje svou rychlost. Proces může probíhat buď exotermně nebo endotermně. Průběh závisí na polaritě rozpouštědla i botnajícím polymeru. Při exotermním botnání se rovnovážný stupeň nabotnání s rostoucí teplotou snižuje, naopak při endotermním botnání se zvyšuje.

Vliv elektrolytu: Botnání gelů, které vznikly z vysokomolekulárních elektrolytů, je do značné míry ovlivněno přítomností elektrolytů a hodnotou pH. Botnají jak ve vodě, tak i ve vodných roztocích elektrolytů. Při tomto způsobů botnání se uplatňují membránové rovnováhy. Nabotnalý gel je oddělen od vodné fáze polopropustnou membránou, která je představována síťovou strukturou polymeru.

Vliv koncentrace: Vzrůst koncentrace podporuje gelaci roztoků vysokomolekulárních látek. Roste četnost srážek makromolekul nebo jejich částí a zvětšuje se počet vazeb, které se vytvářejí v jednotce objemu gelu.

Vliv pH: Výrazný vliv pH roztoku má na gelační schopnost vodných roztoků amfoterních vysokomolekulárních elektrolytů. Gelace probíhá nejlépe při hodnotě pH odpovídající izoelektrickému bodu.

Během tvorby gelu se jeho objem zvětšuje, což je doprovázeno natahováním elasticky aktivních řetězců polymerní sítě. Aby došlo k samovolnému procesu botnání, musí být energie vynaložena na deformaci řetězců polymerní sítě nějakým způsobem opět vykompenzována. Výsledkem pak je, že volná energie botnajícího systému klesá až dosáhne svého minima, odpovídající rovnovážnému stupni nabotnání. Pokud zavedeme do síťové struktury malý počet elektrických nábojů, dochází ke vzniku druhého minima, který odpovídá zase jinému stupni nabotnání. Toto minimum je však velice citlivé na vnější stimuly (změnu teploty, tlaku, pH, složení rozpouštědla apod.) a za určitých podmínek se může stát globálním. V tomto případě je pozorována skoková změna objemu gelu (kolaps gelu). Tento jev je velice přitažlivý pro moderní technologie i pro mnoho dalších zajímavých aplikací, jako např. mikroregulace toku kapalin, regulace optické mohutnosti mikročoček, senzory a další [8].

3.1.3 Aplikace gelů

Hydrogely nacházejí díky svým vlastnostem významné uplatnění jak v mnoha zemědělských, tak i průmyslových oblastech. Z aplikačního hlediska patří mezi nejdůležitější vlastnosti hydrogelových materiálů kromě zachování požadované aktivity pevného podílu především jejich interakce s rozpouštědlem (vodou) a botnací charakteristiky [2]. Jejich využití je všestranné. V minulosti nacházely uplatnění především v hygienických prostředcích, v posledních letech se začaly také významně uplatňovat v zemědělství v oblasti agrochemie, půdy a výživy rostlin [9].

V zemědělství se hydrogely používají především jako materiály podporující zádrž vody a rozpuštěných živin v půdě. V oblasti hospodaření s vodou jsou vlastnosti hydrogelu nejlépe uplatněny při výsadbě všech druhů rostlin, dřevin, hub a travnatých ploch. Vlastnosti hydrogelu zlepšují i jejich vzhled, kvalitu a usnadňují údržbu. Hydrogel v půdě či substrátech omezuje jejich zhutňování, provzdušňuje půdu, zvyšuje klíčivost, podporuje zdravý a intenzivní rozvoj kořenového systému. Snižuje procento úhynu rostlin při přesazování, rychleji obnovuje poškozenou půdu, snižuje stres za sucha a je výbornou a stálou zásobárnou vody. Takto vázanou vodu chrání před odpařováním a dovoluje kořenovému systému tuto vodu čerpat. Z pohledu ošetřování takto chráněných rostlin a dřevin dokáže hydrogel snížit výrazně náklady na závlahu až o 70 %, snižuje také náklady na hnojiva, která nejsou vyplavována a rovněž snižuje čas potřebný pro ošetřování a údržbu.

Dalšími oblastmi významného uplatnění hydrogelů je lékařství a farmacie. Pozornost farmaceutického průmyslu se zaměřuje především na hydrofilní gely, neboť tato nová léková forma se jeví jako perspektivní pro vývoj moderních léků, které jsou založeny na systémech s prodlouženým a řízeným uvolňováním léčivých látek [10]. Čím dál více nacházejí gely uplatnění v lékařství, protože dobře nabotnávají fyziologickou kapalinou a jsou pak tělem dobře snášeny. Hodí se tedy pro výrobu měkkých implantátů, a také jako podpůrný materiál ve tkáňovém inženýrství. Hydrogely se používají také pro ošetření popálenin a velkoplošných povrchových ran.

V posledním desetiletí jsou hydrogely nedílnou součástí hygienických výrobků. Zde je důležitá schopnost rychle nabotnávat a pojmout velké množství kapaliny. Důležitá je jejich odolnost proti uvolňování vody pod tlakem.

Velmi zajímavou skupinou hydrogelů jsou materiály schopné reagovat na vnější podněty tzv. inteligentní gely. Na sebemenší změnu teploty, pH, přítomnosti chemických látek, iontové síly, tlaku či napětí reagují podle [11] relativně velkou, reverzibilní změnou objemu či změnou průhlednosti. Dále [12] uvádí, že při rozdílu teplot 0,1 ℃ pop řípadě při změně pH o 0,1 dochází u těchto gelů k destrukci struktury a vyloučení až 90 % disperzního prostředí. Tyto inteligentní gely nabízejí řadu možných pokročilých aplikací a mohou být využity jako senzory, čidla, systémy cíleného uvolňování léčiv, umělé svaly nebo jako materiály, které mají funkci membrán. Mohou být využity i při čištění ropných skvrn. Budoucnost jejich využití spočívá v aplikaci těchto inteligentních gelů především v bioinženýrství.

Ovšem hydrogelová forma s sebou přináší i některé problémy a limitace. Jelikož je převážná většina hmotnosti tvořena z aplikačního hlediska bezcennou vodou, je jejich uskladnění, přeprava a přímá aplikace poměrně neefektivní. Dlouhodobé uskladnění hydrogelů je také limitováno jejich nízkou trvanlivostí a vysokou náchylností k plesnivění. Vlastnosti připraveného materiálu může poměrně významně změnit vytékání kapaliny z gelu tzv. synereze, kterou lze pozorovat zvláště u čerstvých gelů [5].

3.2 Huminové látky

Huminové látky jsou převážně cyklické sloučeniny aromatického charakteru. Patří k nejrozšířenějším přírodním organickým látkám, tvořící více jak 80 % půdní organické hmoty. Vznikají chemickým či biologickým rozkladem organické hmoty a syntetickou činností mikroorganismů. V přírodě se vyskytují převážně v sedimentech, rašelině, zeminách, hnědém uhlí, lignitu a některých dalších minerálech. Mají tmavohnědou barvu a jsou rozpustné v roztocích alkalicky reagujících látek, z nichž se opět uvolňují působením kyselin. Obsah huminových látek v přírodních matricích je od stopového množství (písky, jíly), přes jednotky procent (běžné huminy) až k desítkám procent (hnědé uhlí, lignit). Mimořádně vysoký obsah – 80 % vykazuje například rašelina [13].

Ve všeobecnosti se půdní huminové látky vyznačují podobnými vlastnostmi v porovnání s huminovými látkami z jiných přírodních zdrojů. Z výsledků elementárních analýz byly zjištěny malé rozdíly ve struktuře a složení [14].

3.2.1 Rozdělení huminových látek

Molekulová hmotnost huminových kyselin se pohybuje v rozmezí od 2 000 do 200 000 $g \cdot mol^{-1}$ [23]. I přes široké uplatnění huminových látek v živé i neživé přírodě, stále existují nejasnosti v jejich syntéze, struktuře a reakcích. Struktura huminových látek je velmi složitá, avšak znalost strukturního složení je nezbytná pro pochopení jejich možných fyzikálněchemických interakcí s látkami přítomnými v životním prostředí. Za hlavní složky huminových látek jsou považovány huminové kyseliny (HK), fulvokyseliny (FK) a huminy (HU). Podle [15] se dělení huminových látek do těchto tří skupin řídí podle jejich odolnosti k mikrobiálního rozkladu a jejich rozpustností v kyselinách a zásadách.

Huminové kyseliny – rozpustné při vysokých hodnotách pH, špatně rozpustné v kyselé oblasti pH. Při pH < 2 jsou prakticky nerozpustné. Při nízkých hodnotách pH dochází k protonaci přítomných karboxylových skupin, což je příčinou jejich špatné rozpustnosti a vede až k jejich vysrážení. Ve svých roztocích se HK chovají jako micelární koloidy, s vysokou sorpční schopností. Disperzní částice těchto koloidů mají záporný náboj a jejich izoelektrický bod je umístěn v kyselé oblasti. Zabarvení HK je hnědé až šedočerné.

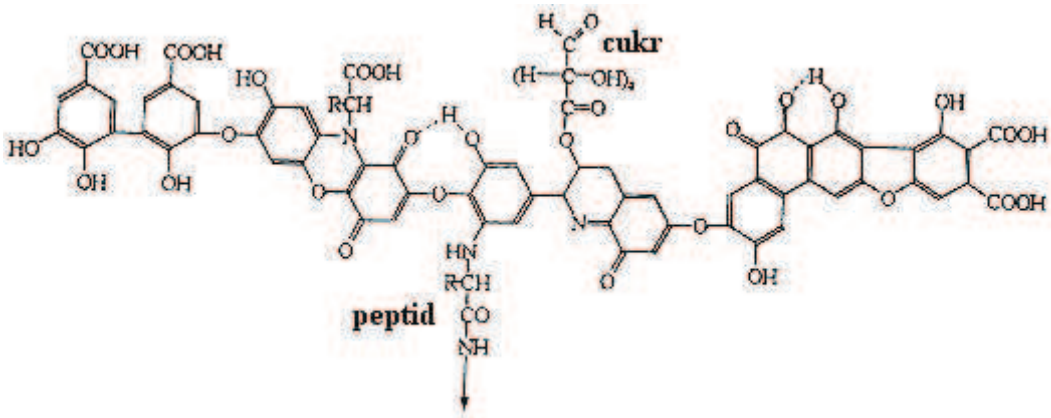
Fulvinové kyseliny – rozpustné při všech hodnotách pH. Důvodem této rozpustnosti je vyšší obsah karbonylových, karboxylových, fenolických skupin a menší obsah aromatických jader oproti huminovým kyselinám a huminům. Mají nejsvětlejší barvu (žlutou až žlutooranžovou) a nejnižší molekulovou hmotnost. Z důvodů rychlé mineralizace je obsah těchto kyselin nižší v půdách s vysokou biologickou aktivitou.

Huminy – nerozpustné v kyselých a zásaditých roztocích. Tato nerozpustnost je způsobena existencí pevných vazeb mezi huminy a anorganickou složkou půd. Mají nejvyšší molekulovou hmotnost a jejich zabarvení je černé.

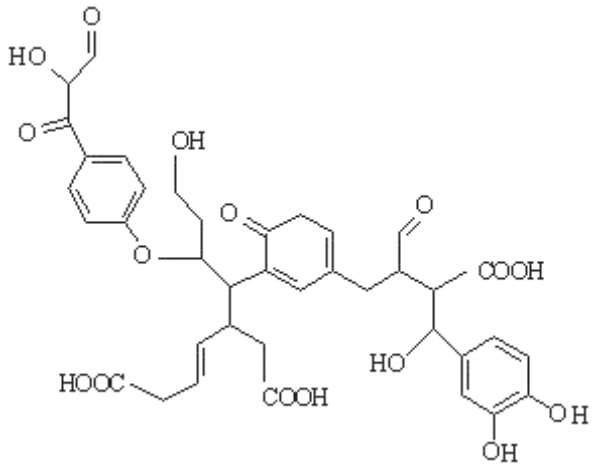
Důležitou vlastností, kterou mají všechny huminové látky je odpor k mikrobiální degradaci a schopnost tvorby stabilních, ve vodě rozpustných a nerozpustných solí a komplexů s kovovými ionty a hydroxidy.

3.2.2 Struktura huminových látek

Chemické složení huminových látek závisí na zdroji degradovaného materiálu, z kterého pochází a na podmínkách jejich humifikace. Velice obtížné je proto určit jejich přesnou chemickou strukturu. Obecně je struktura huminových látek tvořena aromatickými cykly bi a trifenylových typů s obsahem nejrůznějších skupin, mezi které patří hydroxylové, karboxylové, karbonylové, methylové, metoxylové, aminové a sulfidové skupiny. Velké množství funkčních skupin a hydrofobních struktur jsou zodpovědné za interakci huminových látek s anorganickými a organickými látkami. Nejvhodnějším způsobem, jak vyjádřit celkovou strukturu huminových látek je zavedení obecných strukturních modelů a vyjádření obsahu jednotlivých prvků v hmotnostních procentech [7, 13].



Obr. 1 Historický strukturní model HK podle Stevensona [2]



Obr. 2 Novější strukturní model HK podle Steelinka [14]

3.2.3 Využití huminových látek

Dříve huminové látky nacházely největší uplatnění v energetice, protože tvoří hlavní složku mladších uhlí. Postupem času však byly fosilní paliva nahrazeny ekologičtějšími zdroji energie a spalování uhlí v tepelných elektrárnách bylo omezeno [16]. V současnosti je rozsáhlý výzkum huminových látek věnován dalším možnostem využití, které lze rozdělit na následující oblasti: aplikace v zemědělství, průmyslové využití, využití v oblasti ochrany životního prostředí, medicínské a farmakologické použití [13]. Jejich rozmanitá struktura a také různorodé zastoupení funkčních skupin řadí tyto sloučeniny k látkám s vysokým potenciálem využitelným v budoucnosti [16].

3.2.3.1 *Zemědělství*

Do tohoto odvětví huminové látky patří nejen kvůli tomu, že jsou přirozenou součástí půdy, ale především proto, že se používají díky svým vlastnostem jako aditiva do různých hnojiv. Význam huminových látek v půdě je již dlouhou dobu velmi dobře znám. Využívá se především jejich pozitivního vlivu na strukturu půdy, obsah živin a zadržování vody v půdách. V půdě napomáhají vzniku pórů, asistují při přenosu živin z půdy do rostlin a stimulují vývoj mikroflóry v půdě [18]. Huminové látky a jejich komplexy mají také velký vliv na úrodnost půdy. Především je to jejich účast na tvorbě strukturálních agregátů. Huminové látky působí na fyzikální vlastnosti půdy, mají vliv na objemové změny půdy, na poutání, uvolňování a propouštění vody, na tepelný režim půdy a provzdušnění. Mají schopnost také formovat chemické vlastnosti půdy. Zvyšují sorpční vlastnosti půd a vytváří zásoby biogenních prvků [23].

Podle autora [19] huminové látky disponují funkcemi, z nichž nejdůležitější jsou následující: kumulativní, ochranná, regulační, dopravní a fyziologická. Kumulativní funkce spočívá v hromadění chemických prvků a energie podstatné pro živé organismy. Mají schopnost postupně dodávat živým organismům základní živiny, které jsou postupně spotřebovávány a dodržují tak zásobu živin na dostatečné úrovni. Ochranná funkce představuje schopnost huminových látek vázat toxické a radioaktivní prvky nepříznivě působící na životní prostředí do usazených a těžko rozpustných komplexů. Tyto látky jsou

schopny na sebe vázat pesticidy, polycyklické sloučeniny a kyanidy. Regulační funkce v sobě kombinuje celou řadu jevů a procesů týkajících se vody a dalších přírodních látek. Regulační funkci huminových látek na výměny iontů a vliv na oxidačně-redukční a acidobazické procesy. Z fyziologického hlediska je hlavní funkcí huminových látek, především kyselin a jejich solí, schopnost podporovat růst živočichů a zvyšovat tak produktivitu živočišné výroby.

Huminové látky nemají pouze jen mnohostranný vliv na úrodnost půdy, ale jsou i energetickým základem biologických procesů, které se dějí v půdách. Disponují vlastnostmi fyziologicky aktivních látek regulujících růst a vývoj rostlin. Podle [24] je zřejmé, že efektivní výživu rostlin v půdních podmínkách si nelze představit bez současného spolupůsobení humusových látek. Při studiu vlivu vlastností specifických huminových látek na rostliny je nutné rozlišovat dva směry vlivu, které spolu vždy neoddělitelně působí. Na jedné straně je to vliv huminových látek na půdu a na prostředí rostlin prostřednictvím půdy. Na druhé straně je to přímý vliv huminových látek na rostlinu, její buňku, protoplazmu a metabolismus, kdy podporují látkovou výměnu a procesy jejich obnovy. Bylo zjištěno, že huminové látky reagují na oxidačně-redukční podmínky prostředí, ve kterém se rostliny vyvíjejí. Pokud rostliny trpí nedostatkem kyslíku, ulehčují rostlinám dýchání. To je vysvětleno přítomností oxichinonů v huminových látkách, které při oxidaci látek v rostlinných vlákninách přijímají vodík. Uvedený mechanizmus vede k vyššímu obsahu chlorofylu a vyšší produkci fotosyntézy, což je významný předpoklad zvyšování výnosu ekologicky čistých plodin. V rostlinné výrobě vede použití huminových látek nejen k navýšení výnosů, ale také k navýšení kvality plodin, zvýšení klíčivosti a schopnosti vzejít. Navíc má schopnost předcházet působení zátěžových faktorů na rostliny plynoucí z aplikace pesticidů, sucha nebo mrazu a zkracuje jejich vegetační období. Ve srovnání s minerálními hnojivy výrazně zlepšují funkční charakteristiky hnojiv (jako zdrsnění a zpevnění). To umožňuje snížení celkových nákladů na hnojiva a zajišťuje účinnější využití hlavních minerálních složek živin. Takového účinku je dosahováno díky intenzifikaci přírodních mechanizmů přenosu živin v rostlinách, zvýšením mikrobiologické aktivity půdy a přeměnou těžko vstřebatelných forem fosforu a dusíku na snadno vstřebatelné [23].

3.2.3.2 *Ochrana životního prostředí*

Jednou z nejvýznamnější vlastností huminových látek je schopnost vázat ionty těžkých kovů z půdy a vody, za vzniku poměrně stabilních komplexů, a tím snižovat toxicitu. Díky zabudovávání těžkých kovů do struktury huminových kyselin jsou schopny přispívat k odstraňování těžkých kovů z ekosystému. Huminové látky jsou však schopny odstraňovat i jiné látky jako jsou kyanidy, pesticidy či polycyklické sloučeniny. Působí jako oxidační nebo redukční činidla v závislosti na přírodních podmínkách [22]. Chemická povaha biologicky aktivních látek humátů a chemických přeměn humátového komplexu je základem pro vznik účinného, ekologicky čistého regulátoru růstu, vyznačujícího se stimulačním působením na růst rostlin s možnou fungicidní funkcí. Huminové kyseliny váží metabolity aerobní biodegradce a tím půdu bioimobilizují. V případě kovů se jedná o vznik nerozpustných anorganických sloučenin, čímž je dosaženo snížení nebo odstranění škodlivých účinků na životní prostředí [20].

3.2.3.3 *Průmysl*

Huminové látky nacházejí celou řadu uplatnění i v průmyslu. Příkladem průmyslového využití HK je aplikace ve stavebnictví. Zde je možné využít jejich vlastností při výrobě cementových aditiv, jež se uplatňují při regulaci tvrdnutí betonu. Jako aditiva se také přidávají do vrtných kapalin při těžbě ropy. HL pro svoji vysokou povrchovou aktivitu slouží jako koagulanty a disperganty. V keramickém a metalurgickém průmyslu nacházejí tyto látky uplatnění v podobě zvyšování mechanické pevnosti. V dřevařském odvětví se používají k povrchovým úpravám materiálů (konkrétně k moření) a ochraně nátěrů. Tmavé zbarvení se využívá při výrobě barviv pro kožedělný, textilní a papírenský průmysl. V papírenském průmyslu nacházejí speciální huminové látky při výrobě elektricky vodivých papírů. Vlastnosti huminových látek lze také využít při výrobě změkčovadel nebo pigmentů do inkoustů [23].

3.2.3.4 *Medicína*

Své uplatnění nacházejí huminové látky také v různých oblastech medicíny. Jsou prokázány jejich antivirové, antimikrobiální, antikarcinogenní a detoxikující účinky [21]. Mají schopnost katalyzovat některé enzymatické reakce a přispívají tak ke zlepšení metabolických dějů v organismu člověka. Jejich schopnost snižovat produkci stresových hormonů příznivě ovlivňuje srdeční činnost, krevní tlak a psychický stav jedince. Mají vliv na imunitní systém a slouží k regeneraci tkání. Přispívají tak k rychlejšímu hojení ran a popálenin. Jejich léčebný efekt je využíván především v dermatologii a lázeňských procedurách [21].

3.2.3.5 *Farmacie a kosmetika*

Dlouhodobě jsou již známy léčebné účinky huminových látek na lidský organizmus. Huminové látky sloužily už v historii k přípravě terapeutických lázní. V současnosti jsou hojně využívány v kosmetice a dermatologii. Jejich kosmetické a farmaceutické využití souvisí především s jejich antivirovým a protizánětlivým charakterem. Problémem HK v této oblasti je jejich tmavé zbarvení, které je obtížně odstranitelné klasickými bělícími postupy, aniž by nedošlo k narušení jejich požadované aktivity. Huminové látky mohou mít mutagenní účinky, což limituje jejich využití ve farmacii [2].

3.3 Komerční materiály pro management vody v půdě

Půda je nenahraditelným zdrojem pro produkční proces v zemědělské výrobě, s kterým je třeba co nejpečlivěji hospodařit v zájmu a podle potřeb celé společnosti. Tato historicky ověřená skutečnost je platná jak pro současnost, tak především i v budoucnosti. Intenzivní zemědělskou činností, změnou struktur a technickou činností člověka v krajině však dochází podle [25] ke změnám půdního klimatu a mikroklimatu, ke snížené produkci biomasy, obsahu humusu či k narušení koloběhu minerálních látek v ekosystému. Navíc v mnohých oblastech dochází k intenzifikaci zemědělství a pěstování vláhově náročných plodin vede k růstu půdní suchosti. To vše postupně vede ke zhoršení kvality půdy a tím i jejích fyzikálních,

chemických a biologických vlastností, které zajišťují růst rostlin, regulují koloběhy živin a vody v životním prostředí a zlepšují využitelnou vodní kapacitu. Jako hodnotící faktor pro kvalitu půdy už dnes není brána pouze její produkční schopnost, ale především schopnost fungovat v rámci ekosystému a její vhodnost pro univerzální použití. Jako účinné opatření k výše uvedenému „vyčerpání" půdy se ukazuje aplikace půdních pomocných látek tzv. půdních kondicionérů, které dokáží půdní podmínky zlepšit. Prokazatelně podporují podle [26] růst kořenů, zlepšují strukturu půdy, zvyšují sorpční schopnost a vodní kapacitu půdy. Zvyšují schopnost substrátu zadržet a následně postupně uvolňovat vodu a živiny. Nedochází tedy ke střídání přemokření a rychlého výparu, vysychání až přeschnutí. Umožňují homogenní rozmístění všech komponentů a navíc napomáhají lepšímu provzdušnění. Rozpustná a postupně se uvolňující hnojiva a stopové prvky, která také obsahuje, hrají velmi důležitou roli nejen během počáteční fáze růstu, ale i po mnoho dalších měsíců. Pomáhají rostlinám v nádobách, volné půdě i trávníkům snadněji růst, hlouběji kořenit a odolávat suchu. Navíc v upravené půdě narůstá pozitivní činnost mikroorganismů a půda se nesnadněji zhutňuje a spéká.

Mezi půdní kondicionéry patří všechny látky, ať už přírodní nebo syntetické povahy, které vedle základních živin obsahují řadu jiných prospěšných substancí – např. hydrogely, stimulátory, vitamíny, stopové prvky apod. Tím se podílejí na zlepšení chemických, fyzikálních a biologických vlastnosti půd a významně tak podporují růst a výnos rostlin, zejména na extrémních stanovištích. V současnosti se klade důraz na biologicky hodnotné produkty, snadno rozložitelné s minimálním obsahem reziduí cizorodých látek a dusičnanů, které co nejméně zatěžují životní prostředí.

Jednou z oblastí uplatnění půdních kondicionérů jsou podle jejich výrobců degradované půdy a antropogenní substráty. Setkáváme se s nimi všude tam, kde dochází k objemově náročným zemním pracím spojeným často s živelným i řízeným mícháním půdních horizontů, ukládáním matečních hornin, odpadů výroby apod. V ČR jde hlavně o regiony dotčené těžbou surovin a provozem uhelných elektráren. Nejčastěji tyto půdy najdeme na nově budovaných výsypkách, odvalech, odkalištích, složištích či skládkách, které je nutné v konečné fázi rekultivace biotechnicky oživit – zpravidla vysazováním ochranných lesů či pěstováním méně náročných zemědělských kultur [27].

Při průzkumu trhu narazíme na komerčně dostupné preparáty, které lze zařadit do kategorie pomocných půdních látek. Tyto půdní kondicionéry splňují požadované nároky na strukturu a kvalitu půdy, zadržení vody a nutriční charakter půd a jsou tak díky svých atraktivním vlastnostem předmětem celosvětového zájmu. Podle [28] je lze rozdělit podle jejich funkce a složení do několika skupin:

- Hydroabsorbenty – jedná se o polymery a kopolymery např. na bázi propenamidu nebo propenamid-propeonátu. Vyrábí se ve formě suchého prášku nebo granulí. Tyto látky mají schopnost poutat vodu, jejich jednotlivé částečky po kontaktu s ní rychle botnají, absorbují ji a vytvářejí gelové částice. Kořeny rostlin do těchto gelových částic prorůstají a vodu z nich čerpají. Hlavní funkcí hydroabsorbentů je vázat vodu v době jejího nadbytku (srážky, závlaha), a potom ji postupně uvolňovat rostlinám. Hydroabsorbenty poutají i živiny. Některé z nich jsou obohaceny o pomalu rozpustná hnojiva, stimulátory růstu a popřípadě i další látky, čímž vznikají komplexní přípravky. Mezi zástupce hydroabsorbentů lze zařadit například přípravky Stockosorb [29] nebo TerraCottem [26].

- Vlastní půdní kondicionéry jsou látky na bázi silikátových koloidů. Vyrábějí se ve formě suchého prášku. Hlavní funkcí půdních kondicionérů je vytvářet stabilnější a větší půdní agregáty, mají tzv. tmelivé účinky. Rovněž mohou poutat vodu i živiny. Mezi hlavní představitele patří Agrosil LR [30] Do této skupiny lze zařadit i další látky organického původu.
- Půdní stabilizátory – jedná se o látky většinou na bázi polyvinylacetátu. Jejich hlavní využití je v protierozních opatřeních. Mezi zástupce patří Terra-Control a Terravest [30].
- Látky zvyšující infiltraci vody zajišťují rovnoměrné zasakování vody do půdy (substrátu). Do této skupiny patří například Aqua-Cell nebo Aquanova [31].

Z hlediska použití jako pomocných půdních látek se syntetické polymery ukázaly za efektivní. Tyto syntetické polymery mají však řadu nevýhod. Jsou snadno degradovány mikroorganismy, jejich účinky jsou přechodné a často jsou nutné dodatečné náklady, takže jsou cenově méně výhodné.

Další výzkumy se tedy zaměřily na identifikaci půdních látek, které mají mechanismus účinku podobný syntetickým kondicionérům a zároveň mají potenciál využitelný v zemědělství. Tyto požadavky splňují huminové látky, protože jsou poměrně levné a především splňují podmínku odolnosti proti mikrobiálnímu napadení [32].

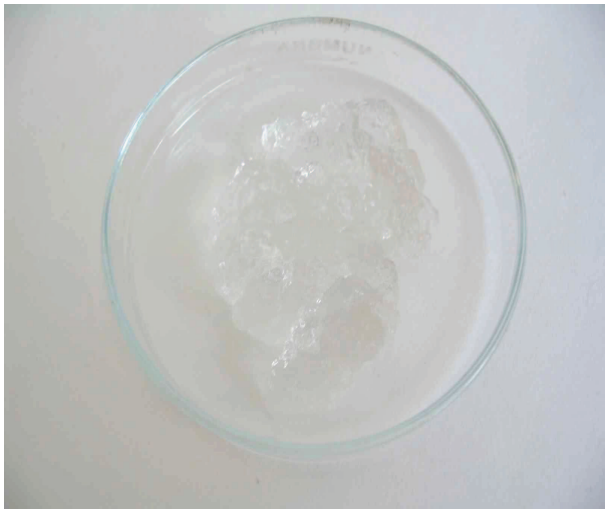
3.3.1 Komerční sorbent vody ZEBA

Pro experimentální část byl vybrán komerční superabsorbent na bázi škrobu –- ZEBA. Jedná se o roubovaný kopolymer akrylátu draselného a akrylamidu na škrobu. Škrob patří mezi nejdůležitější polymerní sacharidy a má spoustu vynikajících vlastností, díky nimž nachází významné uplatnění v zemědělství i v průmyslu. Surový škrob má však i nedostatky, které ho omezují pro některé aplikace, a proto musí být upravován. Důležitou technikou pro úpravu vlastností polymerů je roubování. Chemickou modifikací škrobu přes vinyl roubovací kopolymerací vzniká škrob a syntetický polymer. Společně drží pohromadě lépe než kdyby existovaly pouze jako fyzikální směs. Kombinace škrobu a syntetického polymeru zlepšuje vlastností surového škrobu, a tím se tak rozšiřují i jeho možnosti aplikace. V první fázi dochází k naroubování akrylové kyseliny a akrylamidu na škrob. Vše se odehrává v přítomnosti iniciátoru, který je tvořen roztokem manganistanu draselného a kyseliny citronové. Zahříváním se vytváří sraženina, která je filtrována a několikrát promyta studenou vodou, aby došlo k odstranění nezreagovaného monomeru. Poté je sraženina vysušena při 60 ℃ do konstantní hodnoty. Druhou fází výroby je extrakce homopolymeru. Během extrakce dochází k oddělení homopolymeru z roubovacího kopolymeru. Extrakce probíhá 48 hodin a čistý kopolymer je vysušen ve vakuu při 60 ℃ do konstantní hodnoty. T řetím krokem je izolace naroubovaného polymeru z páteře škrobu. Naroubovaný kopolymer je podroben kyselé hydrolýze. Výtěžek vysušeného kopolymeru je zahříván pod zpětným chladičem po dobu dvou hodin s HCl. Naroubovaný polymer se promyje nejdříve roztokem hydrogenuhličitanu a následně vodou. Izolovaný polymer je opět vysušen ve vakuu při 60 ℃ do konstantní hmotnosti [33].

V současné době v oblasti zemědělství patří ZEBA mezi nejpokrokovější technologie mezi superabsorbenty. Tato granulovaná půdní pomocná látka je speciálně vyvinutá pro použití v zemědělství, zahradnictví a lesnictví. Je schopná zvýšit výnosy zemědělských

plodin někdy i o 10 % a více. Pod povrchem půdy je schopná opakovaně absorbovat a uvolňovat vodu a živiny a vytváří tak zásobník vody a živin. Je schopna zadržet až 400x více vody, než je její hmotnost. Díky tomu, že je vyrobená ze škrobu, je biologicky rozložitelná. V půdě i vodě se rozkládá stejnou cestou, jako rostlinné zbytky a nezanechává po sobě žádná cizorodá rezidua. Je tak ideální volbou pro každý trvale udržitelný výrobní systém. Zeba poskytuje vhodné mikroprostředí, které drží vodu a živiny v blízkosti kořenů rostlin, poskytuje tak konzistentní napájení pro rychlé zavedení a optimální růst [34]. Se sorbentem ZEBA byly prováděny veškeré experimentální testy.

Obr. 3 Superabsorbent – Zeba



Obr. 4 Nabotnalý superabsorbent

3.3.2 Sorbenty vody s obsahem huminových kyselin

Speciální výrobky na bázi huminových a fulvinových kyselin jsou stále oblíbenější nejen v ekologickém zemědělství, ale také v konvekčním zahradním pěstování, i v pěstování na velkých polích. V současnosti je dodává celá řada dodavatelů v tekuté, práškové formě nebo jako granulát a používají se jako půdní kondicionéry a stimulátory růstu rostlin. Za surovinu pro výrobu komerčních produktů na bázi huminových/fulvinových kyselin je možno považovat celou řadu přírodních zdrojů. Mezi surovinami je za nejlepší považován leonardit – měkká, středně hnědá organická látka připomínající uhlí vyskytující se v souvislosti s lignitem. Od měkkého hnědého uhlí se liší stupněm své oxidace, což je důsledkem procesu karbonizace. Některá naleziště obsahují surovinu tak bohatou, že obsahuje 98 % rozpustných humátů. Již v 80. letech byly rozpracovány nové metody ekologicky nezávadných koncentrovaných huminových solí cestou oxidační hydrolýzy hydrolytických nebo lignin obsahujících vedlejších produktů výroby papíru a celulózy (průmyslový lignin a sulfonáty lignitu) [35]. Takové materiály obsahují až 85 % organických látek, z čehož je 60–65 % ligninu, které určují jejich vlastnosti z hlediska tvorby humusu, protože lignin je zdrojem přírodní humifikace půdy. V přírodních podmínkách může tento proces tvorby humusu trvat staletí, přičemž vyvinutá technologie může tento proces zkrátit na 1 až 2 hodiny. Některé výrobky, které jsou vytvořeny v rámci tohoto procesu obsahují více než 90 % huminových kyselin sodíku a draslíku, z čehož je obsah organických látek až 60–62 %.

Již mnoho let mnozí výrobci dodávají na trh celou škálu komerčních výrobků. V Evropě jsou nejznámějšími jmény Daymsa (Španělsko), Humintech (Německo), Amagro (ČR), Tradecorp (Španělsko). V jiných státech světa jsou známé firmy Omnia (Austrálie) a také Colloids (USA).

Současný trh poskytuje širokou nabídku od práškového/granulovaného leonarditu nebo koncentrátů huminových kyselin až po krystalické nebo tekuté K-humáty, Na-humáty, dokonce humáty boru a hořčíku. Dostupné jsou také koncentráty fulvinových kyselin – draselné nebo sodné fulváty. Většina komerčně dostupných humátových extraktů na trhu jsou humáty sodíku. Nevýhodou sodných humátů je, že vnášejí sodík do rostliny/půdy (humát sodný obsahuje v průměru 7,5 % sodíku), což je ve většině případů nežádoucí [36]. Výtažky draslíku podle [35] odstraňují z prvotřídního původního leonarditu více bioaktivních látek, obzvláště přírodní růstové hormony a biostimulátory.

Stejně důležitý jako typ výrobku je z hlediska účinnosti působení i druh aplikace. Aplikace se mohou lišit od vnesení velkého množství suchého výrobku do půdy, přes mísení s hnojivy až po aplikaci na listy postřikem koncentrovaných tekutin a „fertigaci“.

Trh s huminovými látkami se neustále rozrůstá. Technologie na bázi humátů jsou nyní široce distribuovány po celém světě. Největší trhy se nacházejí v Evropě (Itálie, Španělsko, Francie, Řecko, Portugalsko, Velká Británie, Německo, Švýcarsko), v Severní Americe (USA a Kanada, ale také stále více Mexiko), ale také v Asii (Čína, Thajsko). Pokud jde o Evropu, podle posledního přehledu zveřejněného Španělským ministerstvem zemědělství na konferenci v Paříži, je odhadovaná hodnota trhu na 200 milionů EUR a hodnota celoevropského trhu na 1 miliardu EUR [35]. Tato čísla jsou pravděpodobně velmi nadnesená, ale naznačují, že velikost trhu je podstatná. Další trhy jsou na počátku svého vývoje, jako například Střední Východ a Jižní Amerika. Některé trhy se rozvíjejí velice rychle a důvodů pro tak rychlý rozvoj je mnoho. Především expanze bio zemědělství takové výrobky téměř mechanicky vyžaduje. Avšak vývoj trhů například v Jižní Evropě má spíše souvislost se specifickým zemědělským klimatem a půdními podmínkami a konstelací abiotického stresu (slanost, sucho, horko atd.).

Existuje mnoho důvodů, proč by se trh měl i nadále rozrůstat. K takovému růstu však dojde jen na základě důsledných a prokázaných agronomických výsledků, vědecké zkušenosti, a v neposlední řadě pokud dojde ke shodě různých stran na mezinárodní normě, upravující zkoušky specifikace komerčních výrobků. Pak se výrobky, které měly kdysi pověst „pochybného zboží s přehnaně nadhodnocenou kvalitou“ vrátí k tomu, za co byly považovány před záměnou a než se zdvihla vlna přehnaných očekávání – k černému zlatu zemědělství [37].

Superabsorbenty vyvolávají v několika posledních desetiletích velkou pozornost a jejich syntéza a neustálý vývoj patří mezi zajímavou oblast výzkumu.

Li a kol. [38] se zabývali výzkumem superabsorbentu, založeném na polyakrylátové kyselině a jílového minerálu attapulgitu. Anorganický mikroprášek byl zaváděn do sítě čistě polymerních superabsorbentů. Wu a kol. [38] syntetizoval polymerační reakcí superabsorbent na systému škrob-kopolymer-akrylamid/minerální prášek. Jako anorganický minerální prášek zde byl použit kaolín popř. slída, jako kopolymer kyselina akrylová. Zavedení minerálních složek ve formě mikroprášku do polymerní sítě posílilo absorpční schopnosti superabsorbentu a výrazně snížilo výrobní náklady. Nicméně cílem bylo vytvořit superabsorbenty, které by měly i další funkce, než jen pouze schopnost úspory vody. Byl proto syntetizován nový typ hybridního superabsorbentu, který byl složený z kyseliny

akrylové, akrylamidu a humátu sodného, který sloužil jako výplň polymerní sítě. Humát sodný je složen z multifunkčních alifatických složek a obsahuje velké množství funkčních skupin. Zavedením huminového materiálu do superabsorbentu byl získán multifunkční, cenově poměrně výhodný superabsorbent s vysokou sorpční schopností, který měl však díky huminové složce i schopnost zlepšit strukturu půdy, ovlivňovat růst rostlin a podpořit vstřebávání živin. Experimenty prokázaly zvýšení absorpčních schopností a rychlejší stupeň nabotnání. Použití těchto typů superabsorbentů v oblastech zemědělství však sebou může přinášet i problémy, protože může docházet ke znečištění půdy a rostlin sodíkem, což je nežádoucí.

Na další výzkum superabsorbentu tentokrát však s humátem draselným se zaměřil Chu a kolektiv [36]. Humát draselný obsahuje velké množství hydrofilních skupin a jeho výhodou je, že se jedná o levnou surovinu. Humát draselný navíc patří k účinnému druhu hnojiva, který je šetrný k životnímu prostředí. U tohoto superabsorbentu byla prokázána lepší odolnost proti soli.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

hydroxid sodný normanal, Carlo erba reagenti
kyselina chlorovodíková normanal, Penta
chlorid sodný, Crytur
destilovaná voda
jihomoravský lignit (důl Mír, lokalita Mikulčice)
ZEBA, poskytnuto zdarma dodavatelem Chemtura AgroSolutions

4.2 Použité přístroje

UV–VIS spektrofotometr (Hitachi U 3300)
FT-IR spektrofotometr (Nicolet Impact 400)
pH metry (WTW 330 a Mettler Toledo)
magnetické míchačky (Heidolph MR 300 a Lavat MM7)
sušárna (Venticell)

4.3 Příprava huminových kyselin

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl míchán s extrakčním roztokem (0,5M NaOH + 0,1M $Na_4P_2O_7$) v poměru 20 g na 1 dm^3 po dobu 12 hod. Vzniklá suspenze byla ponechána v klidu přes noc a druhý den byl slit roztok nad pevnou fází do samostatné nádoby, kde byl okyselen 20% HCl na pH ~ 1. Pevný podíl byl zalit dalším 1 dm^3 extrakčního roztoku, který byl opět po 1 hod. míchání slit a okyselen stejným způsobem. Okyselené roztoky byly ponechány přes noc v lednici. Vysrážené HK byly od roztoku odděleny odstřeďováním (4000 min^{-1}), několikrát promyty vodou a centrifugovány do vymytí Cl^- iontů a vysušeny při 50 °C.

Elementární analýza huminových kyselin a suchého sorbentu ZEBA byla provedena na CHNSO Mikroanalyzátoru Flash 1112 od firmy Carlo Erba, měření proběhlo na ÚSMH AVČR Praha. Výsledky analýzy jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1 Výsledky elementární analýzy použitých huminových kyselin a sorbentu ZEBA (v hmotnostních procentech)

Vzorek	%vlhkost	%popel	%Cd	%Hd	%Nd	%Sd	%Od
HK	6,98	30,63	40,39	0,85	3,51	0,17	24,35
ZEBA SB	10,90	19,57	37,75	5,23	4,13	0,00	33,22

Zdroj: ÚSMH AVČR Praha

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Vliv pH a iontové síly na vlastnosti vzniklých hydrogelů

V této kapitole byl zkoumán vliv různých prostředí na absorpci vody vybraného komerčního sorbentu vody (ZEBA) a stanovení optimálních podmínek jeho botnání. Cílem této kapitoly bylo otestovat schopnost superabsorbentu botnat v různých prostředích – stanovit rychlost nabotnání, rychlost dosažení rovnovážného stupně nabotnání a dále sledovat, zda nedochází k nežádoucím jevům, jako je rozpouštění superabsorbentu. Tyto botnací charakteristiky byly zkoumány v prostředích o různých hodnotách pH a ve vodných roztocích o různé koncentraci NaCl.

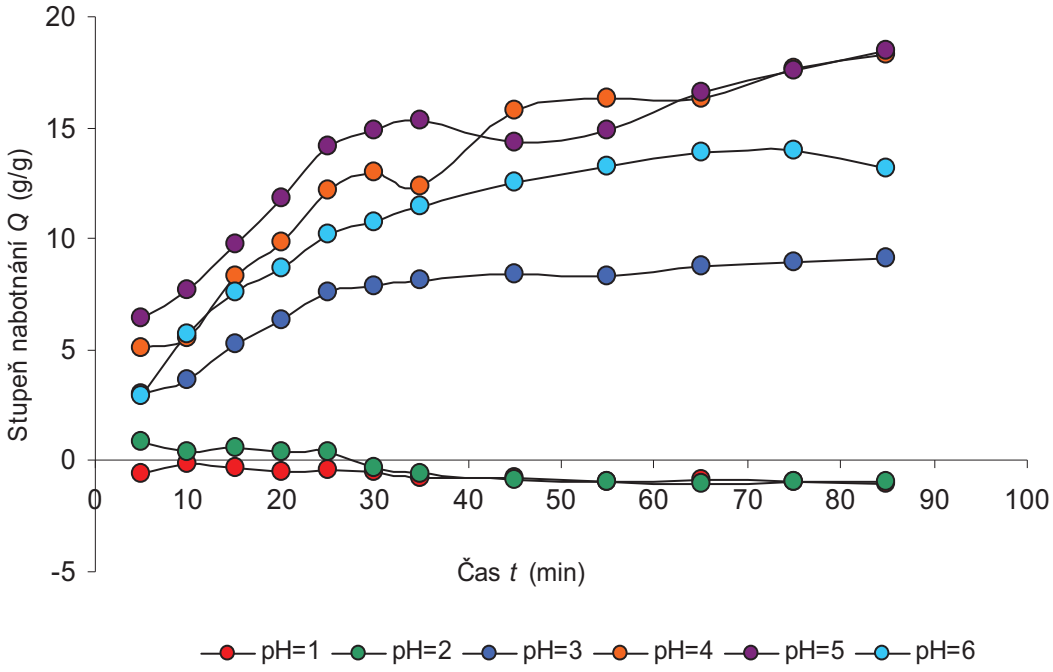
Bylo připraveno 12 roztoků o hodnotách pH v rozmezích 1 až 12 přikapáváním buď 1M roztoku NaOH, nebo 1M roztoku HCl do 250 ml destilované vody. Ze silonového textilu byla připravena sítka, která byla připevněna do lahviček. Odměrným válcem bylo do připravených lahviček se sítky odměřeno a přelito 80 ml připravených roztoků. Přibližně po 15 min. bylo každé sítko vytáhnuto, osušeno na buničině a zváženo. Odvážené množství (0,05 ± 0,001 g) superabsorbentu ve formě granulí bylo ponořeno do připravených vodných roztoků o různých hodnotách pH. Silonová sítka s nabotnalými vzorky, pak byla v pravidelných 5 min. intervalech vytahována, osušena na buničině, zvážena a vyfocena. Postup odběru vzorku byl opakován do 105. min., do dosáhnutí botnací rovnováhy. Nabotnalé vzorky pak byly znovu zváženy a vyfoceny po 24 hod.

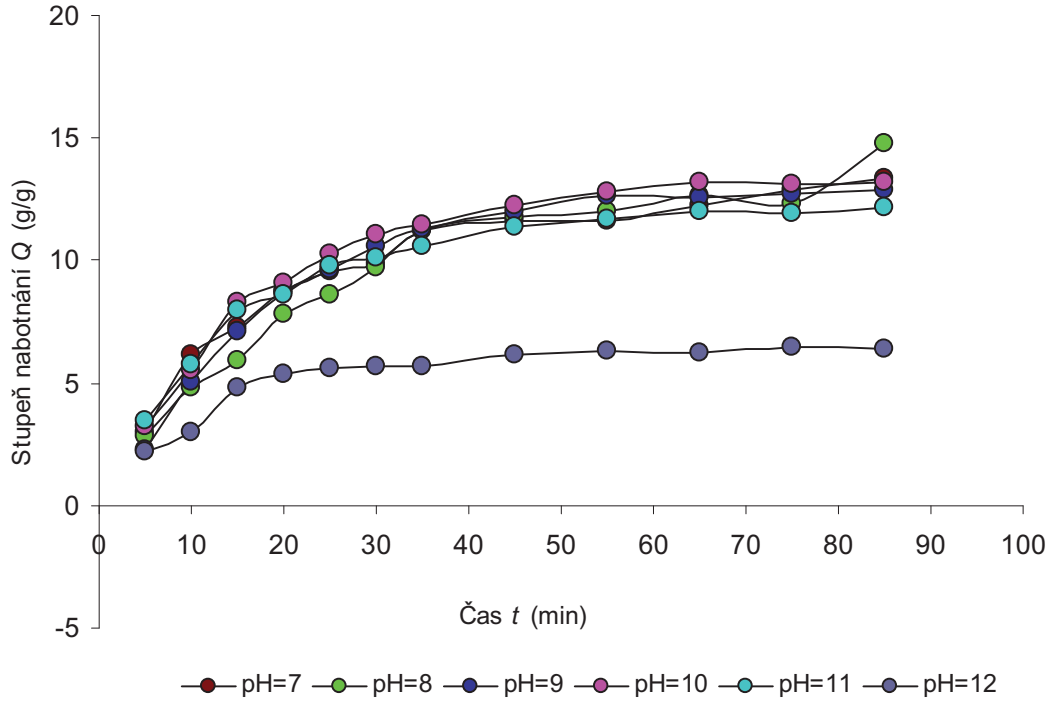
Absorpce vody superabsorbentu Q_{H2O} byla vypočítána podle následujícího vzorce:

$$Q_{H_2O} = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \tag{2}$$

kde m_1 a m_2 jsou hmotnosti suchého vzorku resp. nabotnalého vzorku. Q_{H_2O} se počítá v gramech vzorku na gram vody [38].

Stupeň nabotnání hydrogelů v prostředích o různých hodnotách pH je znázorněn v obrázku 5. U roztoků o pH rovno 4 a 5 byla pozorována nejvyšší absorpce vody, a tedy i stupeň nabotnání. Rychlost nabotnání vzorků v roztocích o pH v rozmezí 3 až 12 je nejvyšší v intervalu 0–30 min. Po 30 minutách se botnací rychlost sníží a absorpční rovnováhy je dosaženo přibližně za 40 minut. Nabotnalá hmota měla pevný rosolovitý tvar v celém průběhu měření. Nejhůře probíhalo botnání v krajních oblastech kyselého pH, což se projevilo u roztoků o pH rovno 1 a 2, kdy nedocházelo po celou dobu k výraznějšímu nabotnání. To je způsobeno faktem, že při extrémně kyselém pH nedochází k disociaci karboxylových skupin polyakrylátu ve struktuře sorbentu. V krajních oblastech zásaditého pH botnání probíhá, avšak v krajních hodnotách zásaditých pH už nabotnané perličky nedržely pevný tvar a začaly se rozpouštět. Na první pohled bylo zřetelné, že konzistence rosolovité hmoty byla horší než u nižších pH.

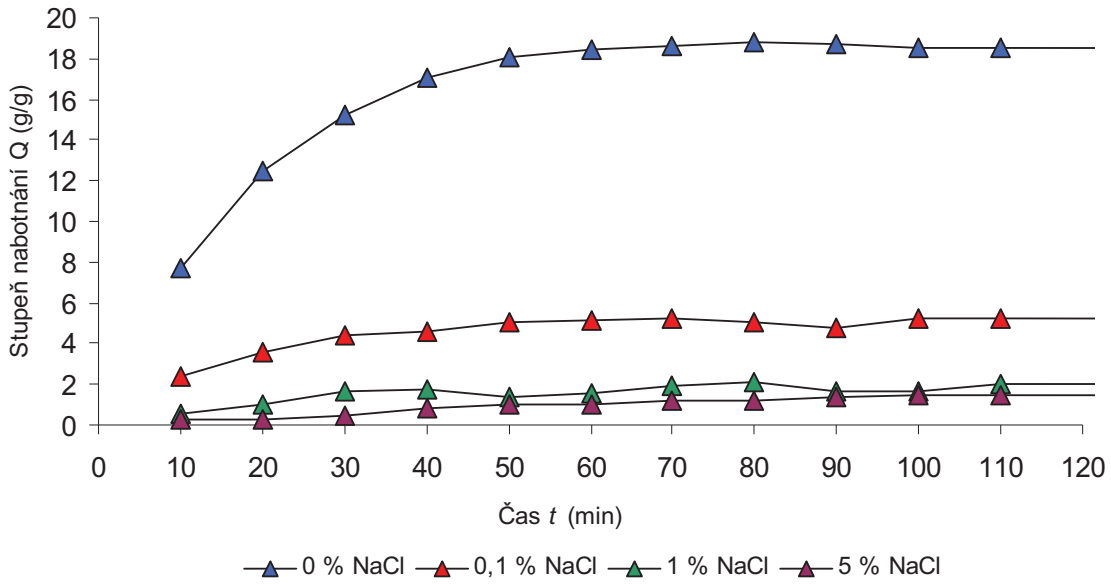




Obr. 5 Závislost stupně nabotnání superabsorbentu v různých hodnotách pH na čase

Studium vlivu iontové síly bylo realizováno různým přídavkem nízkomolekulárního elektrolytu (NaCl) do botnacího roztoku. Přídavky byly voleny tak, aby se celková koncentrace soli v roztoku měnila v rozsahu 0,1–5 hm.%. Z předchozích botnacích experimentů bylo zjištěno jako nejúčinnější pH mezi hodnotou 4 a 5, proto byly roztoky do tohoto rozsahu pH upraveny. Vlastní experiment probíhal tak, že byly nejprve připraveny čtyři vodné roztoky o různých koncentracích NaCl (0–5 %). Následně pak byly tyto připravené roztoky upraveny přikapáváním 1M roztoku HCl na pH v rozsahu hodnot 4 a 5. Odvážené množství (0,05 ± 0,001 g) superabsorbentu ve formě granulí bylo ponořeno do 80 ml připravených roztoků. Poté byl opět proveden botnací experiment podle uvedeného postupu (viz výše). Měření probíhalo v pravidelných 10 min. intervalech až do 110. min., a poté po 24 hod., u nabotnalých vzorků byla v pravidelných intervalech měřena hmotnost a vzorky byly foceny.

Iontová síla podle předpokladu také ovlivnila absorpci vody. Výsledky botnacích experimentů poukazují na výrazný pokles absorpce vody s koncentrací už 0,1 % NaCl. Je to způsobeno tím, že pokud se ve vodné fázi vyskytuje nízkomolekulární elektrolyt, uplatňují se membránové rovnováhy opačně. V rovnováze je koncentrace nízkomolekulárního elektrolytu v gelu menší, než jaká zůstává v okolním kapalném roztoku a celková hodnota botnacího tlaku se zmenšuje. Při velké koncentraci nízkomolekulárního elektrolytu klesne botnací tlak až na hodnotu odpovídající nedisociovanému gelu. Stejně tak je ovlivněna i afinita k botnání a rovnovážný stupeň nabotnání.



Obr. 6 Závislost stupně nabotnání superabsorbentu v solných roztocích o různé koncentraci NaCl na čase

Obrázek 6 prezentuje časový průběh botnání v solných roztocích o různých koncentracích. Můžeme zde pozorovat výrazný vliv koncentrace soli na absorpci vody, kdy stupeň nabotnání klesá s rostoucí koncentrací solných roztoků. V roztoku o nulové koncentraci NaCl (tedy v čisté vodě) hydrogel botnal nejvíce. Dosáhl výrazně větší hmotnosti než u roztoků obsahující elektrolyt. Při zvýšení hmotností koncentrace elektrolytu z 0 % na 0,1 % se absorpce vody výrazně snižuje z 18 g/g na 4 g/g. Na botnání mělo vliv i množství

NaCl v roztoku. Hmotnost hydrogelů v roztocích o různé koncentraci NaCl narůstala následovně: 0% NaCl > 0,1% NaCl > 1% NaCl > 5% NaCl. Nejméně botnala Zeba v roztoku NaCl o 5% koncentraci. Perličky byly bezbarvé a nerozpouštěly se.

Absorpce vody superabsorbentu klesá s rostoucí iontovou silou solných roztoků. Podle [36] je vztah mezi botnací schopností superabsorbentu a iontovou silou vnějšího solného roztoku:

$$Q = A + BI^{-1/2}, \tag{3}$$

kde Q je stupeň nasycení absorpcí a I je iontová síla roztoku. Konstanty A, B jsou empirické parametry. Podle této rovnice je stupeň nabobtnání Q v přímé úměře mínus druhé odmocnině iontové síly vnějšího roztoku ($I^{-1/2}$).

Výsledky z uvedených experimentů tedy velmi dobře odpovídají očekávaným průběhům, které jsou pro polyelektrolytové gely typické. Pokud by byla ve struktuře polyelektrolytu přítomna pouze poměrně slabá polyakrylátová karboxylová skupina, která je jen slabě disociována, choval by se polymer téměř jako neelektrolyt. Do formy ionizovaného polyelektrolytu se převede částečnou nebo úplnou neutralizací hydroxidem sodným už při přípravě sorbentu. Dle [6] u takovéto struktury poté disociací vzniká makroion s velkým počtem elementárních nábojů a příslušný počet iontů opačného náboje, tzv. protiionty. U polyakrylátu sodného je protiiontem Na^+. Na polymerním řetězci akrylátu sodného se opakují karboxylové skupiny nesoucí záporný náboj, který se vyrovnává s kladným iontem sodíku. Přidá-li se kapalina, ionty sodíku se odpoutají a záporně nabité karboxylové skupiny se začnou navzájem odpuzovat. Ionty vzniklé disociací vytvářejí v elektrickém poli nabitého řetězce iontovou atmosféru, která zeslabuje odpudivý účinek nábojů řetězce a zkracuje jeho dosah tím více, čím je koncentrace malých iontů vyšší. Ve vodném roztoku se polyakrylát sodný chová jako polyaniont. Sodná sůl kyseliny polyakrylové interaguje s molekulami vody za vzniku vodíkové vazby mezi molekulami vody a karboxylovým anionem. Navzájem se tedy mohou ovlivňovat propojením vodíku, což způsobuje zvýšení hustoty síťování a vede k těsnější síti. Dojde tak k zabránění rozšíření polymerní sítě ve vodě. Uvnitř sesíťovaného polyakrylátu vzniká vysoká nábojová hustota, takže voda difunduje dovnitř – podobně jako při osmóze semipermeabilní membránou ve směru koncentračního spádu. To způsobí, že polymerový řetězec se napřímí a přitáhne spousty molekul vody. Voda se pohltí a droboučké krystalky se změní na gel. Absorpční proces ustává nahromaděním takového množství vody, kdy již další rozestupování sesíťovaných řetězců není možné [38].

Na tvar makromolekulárního klubka v roztoku makromolekulárního elektrolytu mají velmi významný vliv elektrostatické interakce s protionty v okolí makroiontu. Přídavek soli do botnacího rozpouštědla vede k tomu, že koncentrace soli se ustaví na vyšší hodnotě vně gelu. Sníží se původní potenciálový rozdíl vody mezi oběma fázemi a nabotnání gelu je mnohem nižší. Při dostatečném zasolení je stejné jako v případě nedisociovaného gelu. V případě polyelektrolytových komplexů je obsah disociovaných skupin, a tedy také stupeň nabotnání gelu, výrazně závislý na pH. Nejmenšího stupně nabotnání je dosaženo v izoelektrickém bodě. Možnost ovlivnění tvaru makromolekulárních klubek HK ve vodném roztoku a změny jejich konformací byla studována přidáním nízkomolekulárního elektrolytu NaCl. Přidáme-li sůl, ustaví se mezi gelem a vnějším roztokem obdoba Donnanovy rovnováhy tak, že koncentrace této soli je vyšší vně gelu. Tím se sníží rozdíl mezi celkovou koncentrací pohyblivých iontů v gelu a jejich obsahem ve vnější fázi. To má za následek, že gel do určitého stupně odbotná.

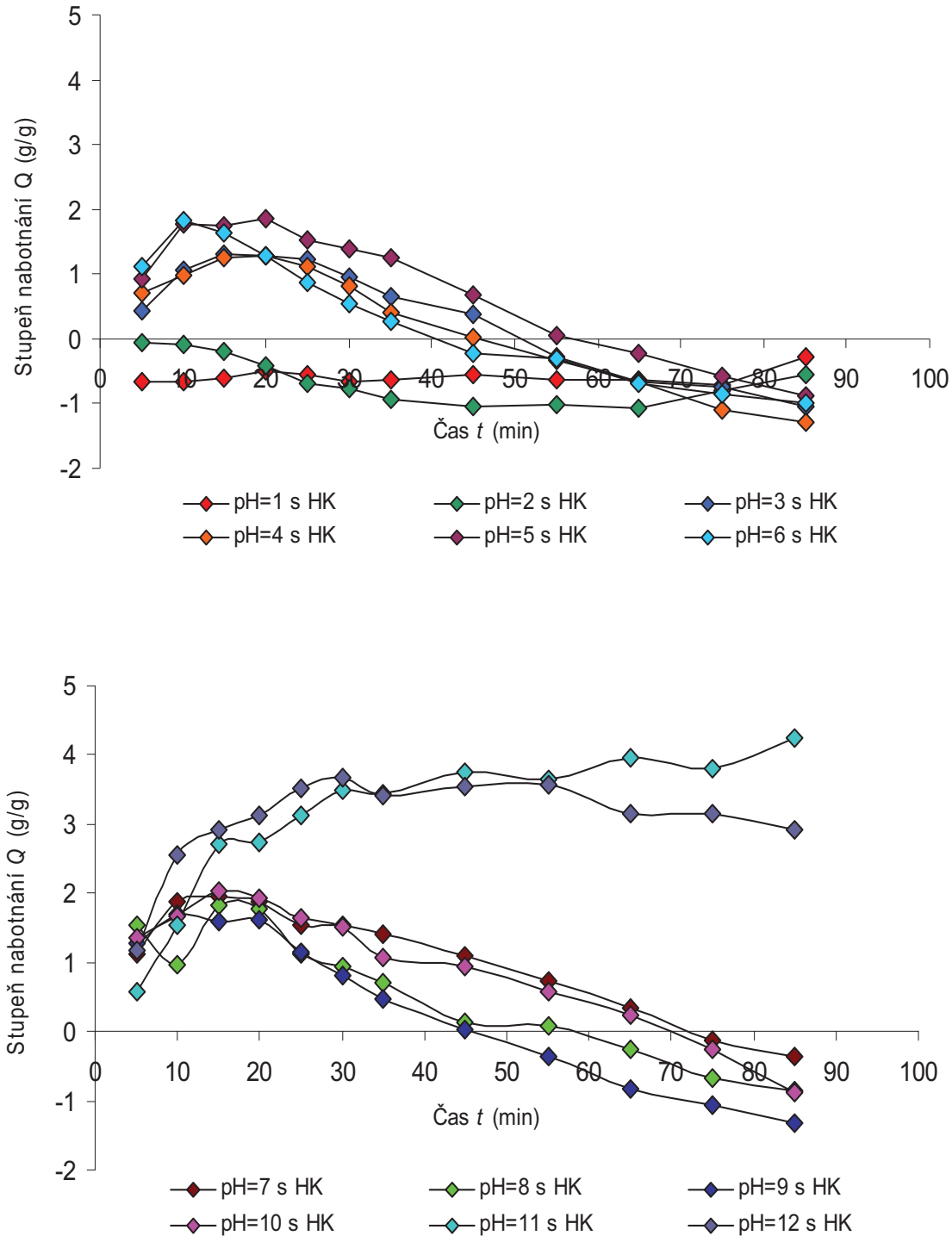
5.2 Vliv HK na botnací charakteristiky superabsorbentu

Uvažujeme-li inkorporaci huminových látek prostou absorpcí do superabsorbentu z vodného roztoku, je nutné nejprve otestovat způsob, jakým přítomnost rozpuštěných huminových látek ovlivňuje botnací charakteristiky superabsorbentu. V další fázi experimentu bylo proto zkoumáno botnání sorbentu ZEBA v roztocích huminových kyselin za definovaných podmínek (pH, přítomnost soli).

Opět byly připraveny roztoky o pH v rozmezí 1–12 stejným způsobem jako v předchozím experimentu. Do roztoků byly přidány huminové kyseliny v koncentraci 8 g/l. Roztoky s huminovými kyselinami se nechaly 24 hod. míchat a znovu bylo změřeno pH. Poté bylo v těchto suspenzích zopakováno botnání superabsorbentu stejným způsobem jako v experimentu botnání superabsorbentu v roztocích o pH v rozmezí 1–12 bez přídavku huminových kyselin. Přídavek huminové složky měl vliv na hodnoty pH, došlo k výraznému posunu od původních hodnot. Huminové kyseliny jsou dobře známy svými pufračními schopnostmi [39], což je mimo jiné i příčinou přirozené schopnosti půd udržovat hodnotu pH svého vnitřního roztoku na konstantní hodnotě. Experiment proto spíše než na určení vlivu konkrétní hodnoty pH roztoku huminových kyselin na botnání superabsorbentu poukazoval na ovlivnění jeho botnání různými koloidními formami huminové složky – v použitých roztocích se s klesající kyselosti původního roztoku výrazně zvyšuje poměr rozpuštěné ku nerozpuštěné frakce ze stejného celkového množství huminových kyselin.

V kyselých oblastech pH se huminové látky dle předpokladu špatně rozpouštěly. V roztocích o pH < 2 byly prakticky nerozpustné a botnání probíhalo v suspenzi pevných huminových kyselin. Nejlépe byly rozpuštěny v zásaditých oblastech pH, v tomto případě tedy botnání probíhalo v čirém roztoku disociovaných HK. Po přidání huminových kyselin se vodivost roztoků snižovala a jejich hodnota pH se pohybovala kolem 2,5 v závislosti na koncentraci. Huminové kyseliny se chovají jako micelární koloidy. Koloidní částice mají záporný náboj a izoelektrický bod leží v kyselé oblasti. Výjimkou byl roztok o pH rovno 11. V alkalické oblasti se nejzřetelněji projevily charakteristické pufrační schopnosti huminových látek, které jsou dány funkčními skupinami na huminových látkách. Ukazuje se, že kyselost těchto skupin je skoro rovnoměrně rozdělena pro celou oblast hodnot pH. Po přidání huminových kyselin do tohoto roztoku měl roztok hodnotu pH ~ 5.

Huminové látky jsou důležitým faktorem, který ovlivňuje absorpční schopnosti superabsorbentu, protože obsahuje velké množství funkčních nepolárních a polárních hydrofilních skupin, které jsou většinou umístěny na jeho aromatických cyklech. Molekuly huminových kyselin mají díky přítomnosti karboxylových (–COOH), volných a vázaných fenolických (–OH) a částečně i hydroxylových skupin ve svých strukturách záporný náboj a v roztocích mají charakter polyaniontu. Ke vzniku záporného náboje u huminových sloučenin dochází tak, že ve vodném roztoku se huminová sloučenina chová jako slabá Brönstedova kyselina a dochází k disociaci přítomných funkčních skupin (karboxylových, fenolických a hydroxylových), které po odštěpení protonu H^+ nesou záporný náboj. Zavedením huminových kyselin do polymerní sítě superabsorbentů se zlepšuje savost vody. Toto zvýšení savosti může být způsobeno skutečností, že efektivní hustota zesíťování se snižuje [36].



Obr. 7 Závislost stupně nabotnání superabsorbentu s huminovými kyselinami v různých hodnotách pH na čase

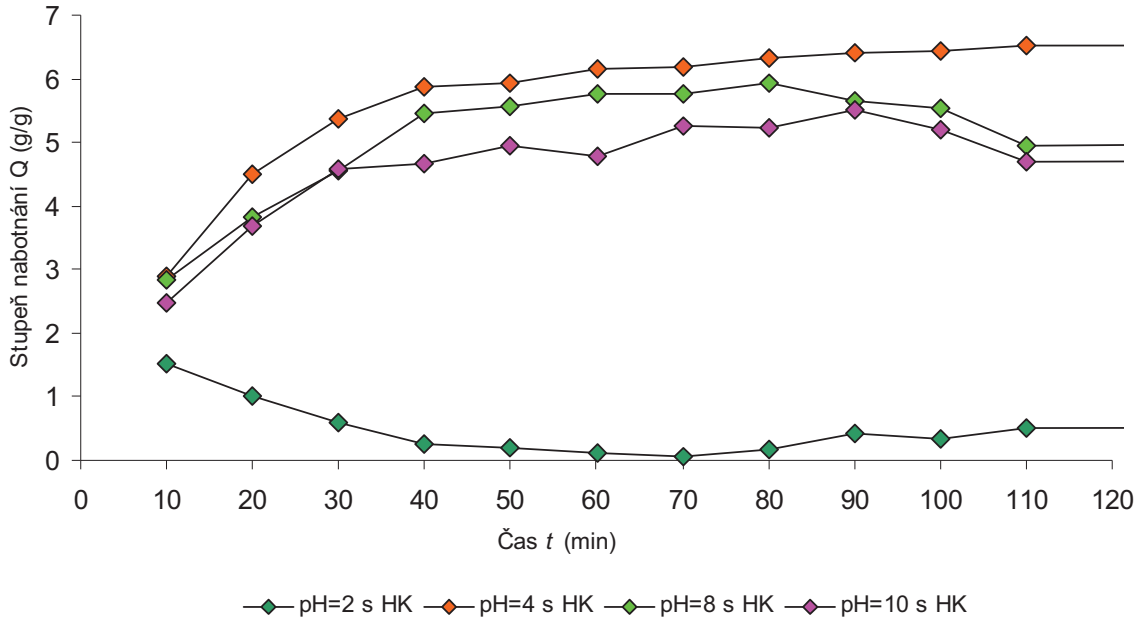
Pokud bychom porovnali velikost stupně nabotnání týchž roztoků s huminovými kyselinami a bez huminových kyselin, u hydrogelů s huminovými látkami došlo ke snížení stupně nabotnání. Nejvíce hydrogel v roztoku s huminovými kyselinami botnal v krajních oblastech zásaditého pH, kdy se huminové kyseliny i nejvíce rozpouštěly.

Pro roztoky s huminovými kyselinami, které botnaly v roztocích o původním pH 3 až 10 nejrychleji rostl stupeň nabotnání už v intervalu 0–10 min., poté botnací rychlost klesala. U hydogelů, které botnaly v krajních oblastech pH rostl nejrychleji stupeň nabotnání v průběhu 0–30 min. Rychlost botnání superabsorbentu je dána především průnikem vody do polymerní sítě skrz difúzi a kapilárami.

Po přidání Zeby do roztoků/suspenzí o původním pH 1 a 2 probíhalo botnání po celou dobu měření bez výraznějšího nárůstu hmotnosti. Hmotnost nabotnalých perliček v roztoku o původním pH rovno 1 v průběhu měření mírně rostla a perličky se nerozpouštěly. U roztoků o původním pH 3 až 10 docházelo do 30. minuty k botnání perliček a postupnému nárůstu hmotnosti. Poté přestaly perličky botnat a začaly se smršťovat. Jejich hmotnost začala klesat. U původního pH 11 došlo k největšímu nárůstu hmotnosti, která se zvyšovala po celou dobu měření. Nabotnalé perličky měly hnědé zbarvení a nerozpouštěly se (viz Obr. 8). U pH rovno 12 docházelo také k nárůstu hmotnosti během měření, perličky byly nabotnalé, držely tvar, nerozpouštěly se. Výrazněji však ztratily na hmotnosti po 24 hod., většina nabotnalých perliček se začala smršťovat.

Obr. 8 Nabotnalý superabsorbent s huminovými kyselinami

Jak už bylo zmíněno, přidáním huminovým kyselin do roztoků dojde k pufraci na podobné hodnoty pH. K posouzení vlivu konkrétních hodnot pH roztoků HK na botnací charakteristiky superabsorbentu byly vybrány čtyři pH o hodnotách 2, 4, 8 a 10 a opět v nich bylo provedeno botnání. První dva roztoky o pH 2 a 4 byly připraveny navážením HK do destilované vody v koncentraci 8 g/l. pH roztoků se pohybovalo kolem hodnoty 2,5. Přikapáváním buď 1M HCl nebo 1M NaOH byly upraveny na odpovídající pH. Roztoky o pH 8 a 10 byly připraveny rozpuštěním HK v 0,01M NaOH. Hodnota pH připravených roztoků se pohybovala kolem 6,5. Přikapáváním 1M NaOH byly roztoky upraveny na odpovídající pH. V připravených roztocích byl proveden botnací experiment s (0,05 ± 0,001 g) superabsorbentu stejným postupem jako v předchozích experimentech, vzorky se vážily a fotily v 10 min. intervalech.

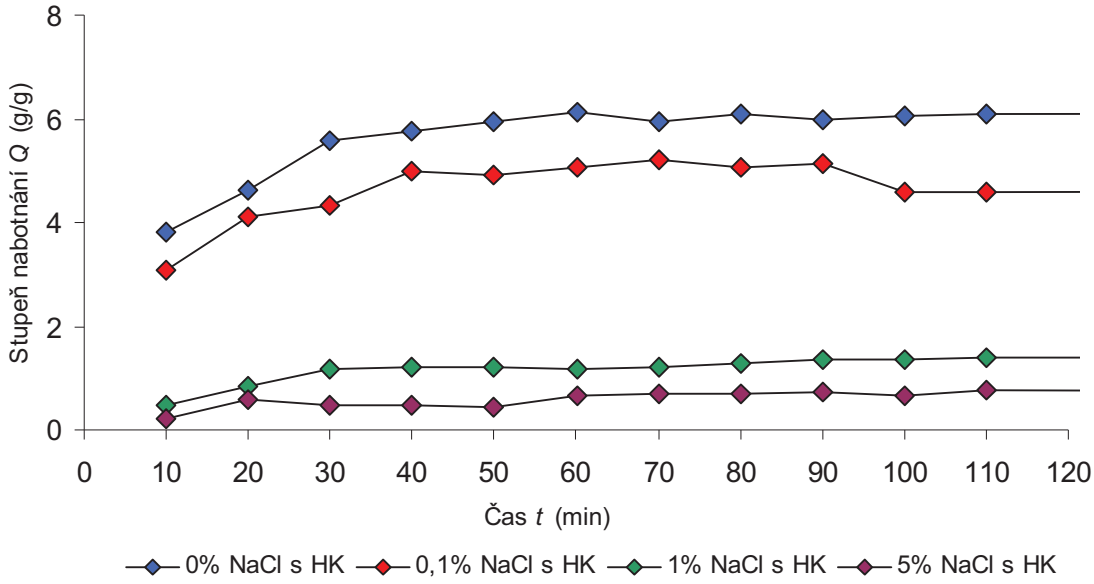


Obr. 9 Botnání superabsorbentů s huminovými kyselinami ve vybraných hodnotách pH

Nejvíce vody absorboval superabsorbent v roztoku o pH rovno 4. Rychlost botnání superabsorbentů v roztocích o pH rovno 4, 8, 10 je nejvyšší v intervalu 0–40 min. Poté je dosaženo absorpční rovnováhy. V roztoku o pH rovno 2 Zeba botnala nejméně. U tohoto hydrogelu je nejvyšší stupeň nabotnání v intervalu 0–10 min. Od 20. minuty už dochází k snižování stupně nabotnání a perličky se začaly smršťovat. Přibližně v 40. minutě. je dosaženo botnací rovnováhy. Perličky se nerozpouštěly a měly černé zbarvení.

Superabsorbenty i HK patří do skupiny polyelektrolytů, tedy látek obsahujících skupiny schopné elektrolytické disociace. Směsné hydrogely, vzniklé reakcí vybraného komerčního sorbentu vody a HK společně vytváří polyelektolytický komplex. Velmi dobře můžeme jejich vlastnosti ovlivňovat změnou podmínek. Stejně jako hodnota pH roztoku ovlivňuje disociaci reaktivních skupin, má velký vliv na konformaci polymerního řetězce s obsahem disociovaných kyselých nebo zásaditých skupin v roztoku také přídavek nízkomolekulárního elektrolytu. Vliv přidané soli je možné objasňovat na základě konformačních změn v roztoku polyelektrolytu způsobených změnou iontové síly. V alkalickém roztoku ponesou molekuly HK záporný náboj o vysoké hustotě a v důsledku elektrostatických repulzí mezi náboji stejného znaménka budou mít tendenci zaujímat co nejvíce nataženou konformaci. Pokud však přidáme nízkomolekulární elektrolyt, dojde k odstínění náboje disociovaných skupin HK kationtem soli (Na^+) a konformace řetězce se mění směrem k neuspořádanému klubku. Tím se mění také dostupnost reaktivních míst pro vazbu HK.

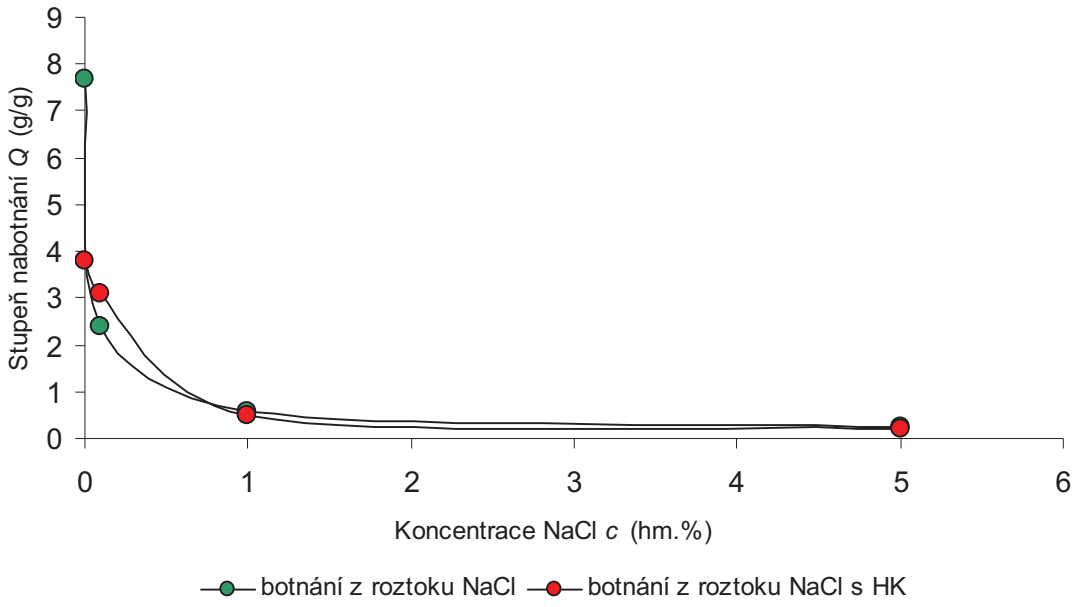
Proto byly připraveny čtyři vodné roztoky o různých koncentracích NaCl (0–5 hm.%). Do roztoků byly následně přidány HK v koncentraci 8 g/l. Roztoky měly hodnotu pH kolem 2,5. Následně pak byly tyto připravené roztoky upraveny přikapáváním 1M roztoku HCl na pH v rozsahu hodnot 4 a 5. Odvážené množství (0,05 ± 0,001 g) superabsorbentu ve formě granulí bylo ponořeno do 80 ml připravených roztoků. Poté byl opět proveden botnací experiment podle uvedeného postupu výše. Měření probíhalo v pravidelných 10 min. intervalech až do 110. min., a poté po 24 hod.



Obr. 10 Závislost stupně nabotnání superabsorbentu s huminovými kyselinami v roztocích o různé koncentraci NaCl na čase.

V roztoku o nulové koncentraci NaCl s HK Zeba botnala nejvíce. Peličky se po nabotnání nerozpouštěly a postupně se zabarvovaly do tmava. Rychlost nabotnání byla přibližně stejná jako bez huminových kyselin, stupeň nabotnání však dosáhl pouze 6 g/g. Rychlost botnání superabsorbentů s 0% a 0,1% koncentrací NaCl je nejvyšší v intervalu 0–40 min., poté je dosaženo absorpční rovnováhy. U hydrogelů, které botnaly v 1% a 5% roztoku NaCl byla nejvyšší rychlost botnání v intervalu 0–30 min. U všech roztoků NaCl hmotnost mírně narůstala po celou dobu měření. Úbytek byl však zaznamenán po 24 hodinách u 5% roztoku NaCl s HK, kdy se perličky výrazně smrštily a ztratily na hmotnosti. Perličky ve zbylých roztocích držely tvar, nerozpouštěly se a zůstaly nabotnalé. HK se rozpouštěly lépe v 1% a 5 % roztoku NaCl než v čisté vodě a 0,1% NaCl.

Zajímavé výsledky nabízí srovnání botnání superabsorbentu ve čtyřech roztocích o různé koncentraci NaCl bez HK a s obsahem HK. Byl studován a porovnáván vliv přítomnosti HK v roztoku na stupeň nabotnání superabsorbentu v roztocích o odpovídajících koncentracích NaCl. V předchozích experimentech bylo zjištěno, že savost superabsorbentu se v obou typech roztoků snižuje s rostoucí koncentrací NaCl. Podle Floryho teorie absorpce vody u superabsorbentů klesá s růstem iontové síly vnějšího roztoku. Tento pokles absorpce je zapříčiněn poklesem osmotického rozdílu tlaku mezi superabsorbentem a vnějším roztokem. Na obr. 11 je patrné, že zatímco u botnání ve vodě bez přítomnosti NaCl způsobí přítomnost HK snížení rovnovážného stupně nabotnání, u nejnižší koncentrace NaCl (0,1 %) dosáhne vzorek naopak většího stupně nabotnání v roztoku s obsahem HK v porovnáním s roztokem bez HK. U roztoků s vyšší koncentrací NaCl je rozdíl mezi stupni nabotnání s a bez přítomnosti HK minimální.

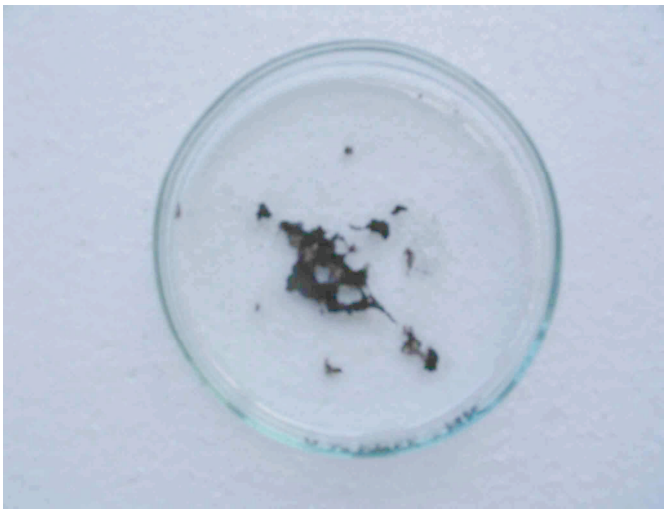


Obr. 11 Velikost stupně nabotnání dvou superabsorbentů při dané koncentrace NaCl

5.3 Opakované botnání zbytků s inkorporovanými HK

V další části byla zkoumána schopnost superabsorbentu s inkorkporovanými HK znovu botnat. Kapacita superabsorbentu nebo-li jeho schopnost opakovaně přijmout velké množství vody patří stejně jako absorpční schopnost a stupeň nabotnání mezi jeho důležité vlastnosti. Zmiňovaná schopnost superabsorbentu má významné uplatnění především v oblasti zemědělství či zahradnictví.

V experimentu byly sledovány botnací schopnosti vybraných usušených vzorků superabsorbentu s inkorporovanými huminovými kyselinami. Byly vybrány čtyři vzorky Zeba/HK, s kterými bylo provedeno v předchozích experimentech botnání v následujících roztocích s obsahem huminových kyselin – 0% NaCl, 0,1% NaCl, 5% NaCl a o pH = 11 (bez přídavku soli). Vzorek zbytku sorbentu, podrobeného původnímu botnání v roztoku o pH = 11 byl zvolen proto, že vizuelně obsahoval z celé série nejvyšší inkorporované množství HK. Zbytky sorbentů byly po ukončení původního botnání sušeny 48 hod. při 50 ℃ v sušárně. Vzorek od každého suchého zbytku byl uchován pro FT-IR měření. Následně bylo opět studováno botnání těchto vysušených zbytků v čisté destilované vodě za stejných podmínek jako u předchozích experimentů. Po ukončení botnání bylo od každého vzorku odebráno 5 ml roztoku a změřeno na UV–VIS spektrum roztoku.



Obr. 12 Usušený zbytek superabsorbentu po botnacím experimentu s přítomností HK

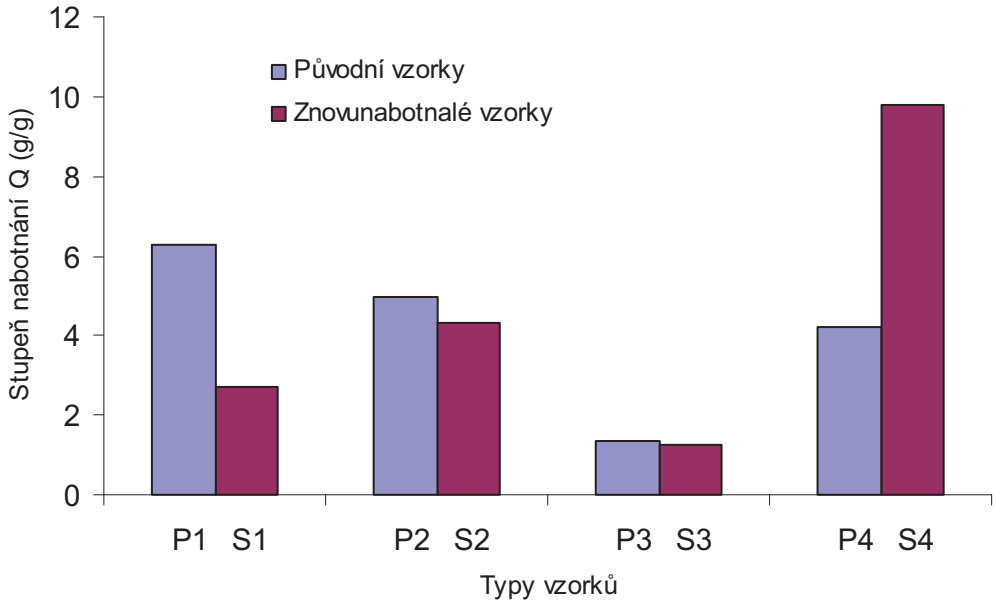
Tab. 2 Označení zkoumaných vzorků

Označení původních nabotnalých vzorků	Označení odpovídajících znovunabotnalých vzorků	Původní botnací roztoky	Označení vodných roztoků, ve kterých probíhalo botnání usušených vzorků sorbentů
P1	S1	0% NaCl s HK	R1
P2	S2	0,1% NaCl s HK	R2
P3	S3	5% NaCl s HK	R3
P4	S4	pH=11 s HK	R4

K největší absorpci vody došlo u vzorku S4, který byl původně podroben botnání v roztoku bez přídavku soli. Nejméně vody naopak absorboval vzorek s nejvyšším obsahem NaCl v původním botnacím roztoku. Můžeme zde tedy pozorovat zajímavý jev – zachování negativního vlivu iontové síly roztoku na botnání sorbentu i pro následné botnání v čisté vodě. Vzorek S4 nejvíce nabotnal v intervalu 0–30 min. Pak došlo k ustanovení rovnováhy. U zbylých vzorků byla nejvyšší botnací rychlost v intervalu 0–40 min., pak byla ustanovena rovnováha. U předchozího botnání těchto vzorků byla nejvyšší botnací rychlost v intervalu 0–30 min.

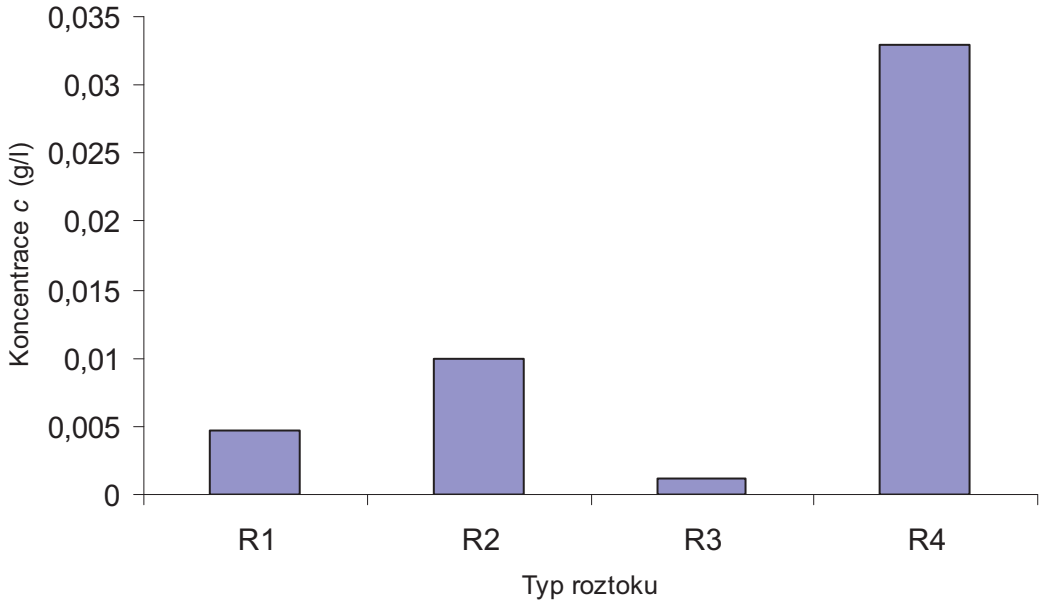
Hmotnost zbytků v roztocích narůstala následovně: S4 > S2 > S1 > S3. Perličky u vzorků S1, S2 a S3 byly pevné a nerozpouštěly se. Měly tmavou barvu. Perličky u vzorku S4 nedržely tak pevný tvar a měly světle hnědou barvu.

Ze srovnání původního botnání jednotlivých vzorků původního superabsorbentu v roztocích HK a znovubotnání odpovídajících usušených zbytků ve vodě je patrné, že větší stupeň nabotnání mají původní vzorky – vzorek s nulových obsahem soli s pH upraveným mezi 4 až 5 a vzorky, které botnaly v roztocích s přídavkem soli. Stupeň nabotnání u znovunabotnalých vzorků byl tedy nižší než při původním botnání. Výjimku tvoří znovunabotnalý vzorek S4, který měl vyšší stupeň nabotnání než původní vzorek, který botnal v roztoku o pH rovno 11.



Obr. 13 Botnání původních vzorků a znovunabotnání odpovídajících usušených zbytků superabsobentů ve vodě

Poté, co byl proveden experiment botnání zbytků v destilované vodě, z každé lahvičky bylo odebráno 5 ml vzorku. Pomocí UV–VIS spektrofotometrie byl stanoven obsah huminových kyselin uvolněných během experimentu z gelu do botnacích roztoků. Obsah huminových kyselin v extraktu byl určen z UV–VIS absorpčního spektra, změřeného na dvoupaprskovém spektrofotometru Hitachi U 3300. Byla stanovena absorbance při vlnové délce 465 nm, charakteristická pro absorpci HK. Z hodnot absorbance při 465 nm byla vytvořena kalibrační křivka. Z rovnice regrese kalibrační křivky byla vypočítána pro tuto hodnotu absorbance koncentrace uvolněných huminových kyselin v jednotlivých roztocích.



Obr. 14 Koncentrace uvolňených huminových kyselin do vodných roztoků při opakování botnacího experimentu s usušenými vzorky superabsorbentu

Nejvyšší koncentrace uvolněných huminových kyselin byla změřena u zbytku S4, což bylo patrné i ze zbarvení vodného roztoku. Nejméně se uvolnilo huminových látek při botnání zbytku S3.

5.4 FT-IR spektroskopie

Rozmělněné a vysušené vzorky pevných hydrogelů (přibližně 2 mg) byly každý zvlášť smíchány s nadbytkem vyžíhaného KBr. Ve speciálním lisu byly vytvořeny průhledné tablety o průměru 1 cm a tloušťce 1–2 mm. Na FT-IR spektrofotometru Nicolet Impact 400 byla změřena jejich transmitace v závislosti na zvoleném rozsahu vlnočtu od 500 do 4 500 cm^{-1}.

Spektroskopické měření vzorku HK vykazovalo typické spektrum publikované mnoha autory. U změřeného vzorku huminové kyseliny, která byla použita na experimenty, se potvrdila přítomnost charakteristických skupin pro huminové kyseliny, jsou to zejména skupiny karboxylová, fenolová, alkoholová, karbonylová a amidová [40]. U supersorbentu ZEBA se potvrdila mimo jiné přítomnost hydroxylových a alifatických skupin [41].

Měřením vibračních spekter vybraných pevných zbytků v KBr tabletě byly ilustrovány strukturní změny probíhající v různém prostředí pH a různých koncentracích NaCl.

Tab. 3 Označení zkoumaných vzorků

Označení usušených zbytků	Původní botnací roztoky
H1	pH = 2
H2	pH = 4
H3	pH = 8
H4	pH = 10

Se změnou pH dochází nejvíce ke změně píků v oblasti kolem 1500 cm^{-1} , tedy v oblasti karboxylových skupin. V oblasti 1800–1500 cm^{-1} dochází k vymizení ostrého píku s maximem při 1716 cm^{-1} odpovídající absorpci –C=O vazby kyselých (nedisociovaných) karboxylových skupin u hydrogelů H3 a H4, které botnaly v zásaditém prostředí o hodnotách pH rovno 8 a 10. Z toho plyne, že v zásaditém prostředí dochází k disociaci, naopak v kyselém prostředí, v kterém se objevuje pouze jeden pík, k disociaci nedochází. Ve spektru je patrný vyšší podíl disociovaných kyselých skupin HK.

Absorpční pás s maximem při 1620 cm^{-1} odpovídá absorpci ionizovaných $–COO^-$ skupin, aromatických dvojných vazeb a konjugovaných ketonů. Zesílení absorpce karboxylátového anionu ilustruje podíl karboxylových skupin na gelaci.

Kolem 3000 cm^{-1} je oblast alifatických skupin HK $–CH_2$, Kolem oblasti 3500 cm^{-1} –OH skupiny.

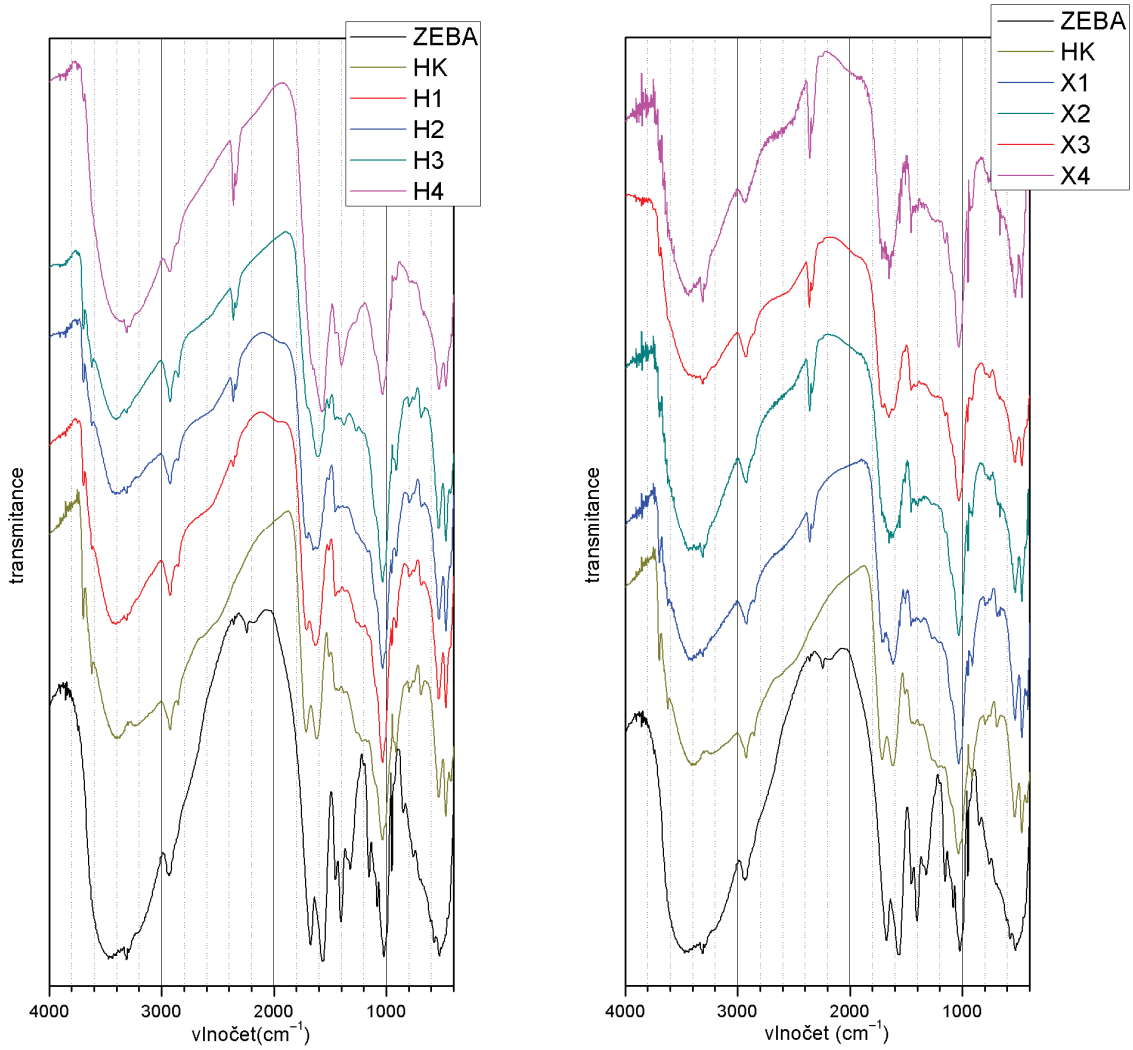
Tab. 4 Označení zkoumaných vzorků

Označení usušených zbytků	Původní botnací roztoky
X1	0% NaCl
X2	0,1% NaCl
X3	1% NaCl
X4	5% NaCl

Na FT-IR spektrometru byly ilustrovány také změny ve spektru původních vzorků v porovnání se vzorky s obsahem NaCl. Byly zaznamenány změny v oblasti 1400 cm^{-1}, kde se vyskytují fenolické –C–O úseky s vibracemi. U vzorků s obsahem soli dochází k zániku píku, narozdíl od výchozího vzorku ZEBY, kde jsou zachovány 2 píky.

Pokud porovnáme spektra usušených zbytků X1, X2, X3, X4, tyto spektra se mezi sebou liší jen nepatrně, což naznačuje zachování stejného mechanismu síťování pro všechny vzorky.

V oblasti mezi 1500–1800 cm^{-1}, dochází u vzorků s obsahem soli k zániku píků, odpovídající absorpci –C=O vazby kyselých karboxylových skupin, patrné jsou 2 píky u výchozích vzorků a vzorků s nulovým obsahem soli.



Obr. 15 FT-IR spektra vysušených zbytků a výchozích reaktantů

6 ZÁVĚR

Úkolem práce bylo otestovat metody inkorporace huminových kyselin do vybraného komerčního sorbentu vody. U superabsorbentu byla zkoumána schopnost botnat v různých prostředích. Botnací charakteristiky superabsorbentu byly otestovány nejdříve v roztocích o různých hodnotách pH v rozsahu 1 až 12. Nejvyšší absorpce vody byla zaznamenána u roztoků o pH 4 a 5. Nejhůře probíhalo botnání v krajních oblastech kyselého pH. V krajních oblastech zásaditého pH docházelo k nežádoucím jevům, jako je rozpouštění superabsorbentu. Studium vlivu iontové síly na botnací charakteristiky superabsorbentu bylo realizováno přídavkem nízkomolekulárního elektrolytu NaCl. Iontová síla výrazně ovlivňovala absorpci vody, která klesala s rostoucí iontovou silou solných roztoků. Experimenty prokázaly pokles absorpce vody již při nízkých koncentracích elektrolytu.

V další fázi experimentu bylo zkoumáno botnání superabsorbentu v roztocích huminových kyselin za definovaných podmínek (pH, přítomnost soli). V experimentu byl otestován způsob, jakým přítomnost rozpuštěných huminových kyselin ovlivňuje botnací charakteristiky superabsorbentu. Byl zde testován vliv různých koloidních forem huminových složek na botnání. V kyselých oblastech pH se huminové kyseliny špatně rozpouštěly a k botnání superabsorbentu docházelo v suspenzi pevných huminových kyselin. V zásaditých hodnotách pH docházelo k botnání v roztoku disociovaných huminových kyselin. Z experimentů bylo zjištěno, že v použitých roztocích se s klesající kyselosti původního roztoku výrazně zvyšoval poměr rozpuštěné ku nerozpuštěné frakce ze stejného celkového množství huminových kyselin. Největší stupeň nabotnání hydrogelu v roztoku s huminovými kyselinami byl zaznamenán v krajních oblastech zásaditého pH, kdy se huminové kyseliny i nejvíce rozpouštěly. Superabsorbenty botnaly v roztoku s HK hůře než v odpovídajícím roztoku bez přítomnosti HK.

Přidáním huminových kyselin do roztoků docházelo k pufraci na podobné hodnoty pH. Abychom byli schopni posoudit vliv konkrétních hodnot pH roztoků HK na botnací charakteristiky superabsorbentu byly vybrány čtyři pH o hodnotách 2, 4, 8 a 10. Bylo zjištěno, že k největší absorpci vody docházelo v roztoku o hodnotě pH 4.

V další části bylo zkoumáno botnání superabsorbentu v roztocích huminových kyselin v přítomnosti elektrolytu NaCl. Opět se zde projevil vliv iontové síly, kdy s rostoucí iontovou silou solných roztoků klesala absorpce vody. Zajímavé výsledky nabízí srovnání botnání superabsorbentu ve čtyřech roztocích o různé koncentraci NaCl bez HK a s obsahem HK. Byl zde porovnáván vliv přítomnosti HK v roztoku na stupeň nabotnání superabsorbentu v roztocích o odpovídajících koncentracích NaCl. Bylo zjištěno, že pro nejnižší koncentraci roztoku NaCl je absorpce vody zřetelně vyšší u vzorku s HK, než u vzorku bez přítomnosti HK. To prokazuje, že při vhodné kombinaci parametrů roztoku může přítomnost HK zlepšit absorpční schopnost superabsorbentů, přestože ve většině studovaných případů tomu bylo naopak.

V poslední části byla zkoumána znovubotnací schopnost superabsorbentu v čisté vodě. V experimentu byly sledovány botnací schopnosti vybraných usušených zbytků superabsorbentu s inkorporovanými huminovými kyselinami. K největší absorpci vody došlo u vzorku, který byl původně podroben botnání v roztoku bez přídavku soli s pH = 11. Nejméně vody absorboval zbytek sorbentu s nejvyšším obsahem NaCl v původním botnacím roztoku. Lze zde tedy pozorovat zachování negativního vlivu iontové síly roztoku na botnání sorbentu i pro následné botnání.

Na základě naměřených a interpretovaných dat je možno připravit směsný materiál komerčního sorbentu vody s inkorporovanými huminovými kyselinami s požadovanými sorpčními schopnostmi, obsahem vody, mechanickými vlastnostmi a množstvím uvolněných huminových kyselin do vodného prostředí.

7 POUŽITÁ LITERATURA

[1] The Blue Revolution, Drop by Drop, Gene by Gene. *Science Magazine* [online]. 2008, 5873, [cit. 2011-04-12]. Dostupný z WWW:<http://www.iwmi.cgiar.org/News_Room/pdf/The_Blue_Revolution_Drop_by_Drop_Gene_by_Gene.pdf>.

[2] SEDLÁČEK, P. *Hydrogely huminových kyselin - experimentální model i aplikační forma.* Brno:Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 139 s. (přílohy 51 s.). Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

[3] MRAVCOVÁ, L. *Využití separačních technik na bázi plynové a kapalinové chromatografie s různým typem detektorů pro stanovení biologicky aktivních látek a vybraných xenobiotik.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 150 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

[4] MATHIOWITZ, Edith. *Encyclopedia of Controlled Drug Delivery, Volumes 1-2* [online]. [s.l.] : John Wiley & Sons, 1999 [cit. 2011-02-05]. Dostupné z WWW:<http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1054&VerticalID=0>. ISBN 978-1-59124-744-9.

[5] BARTOVSKÁ, Ludmila; ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [online]. Praha : VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2011-02-07]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-pdf/199.html>. ISBN 80-7080-579-X.

[6] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav* [online]. 3. vydání. Praha : VŠCHT Praha, 2008 [cit. 2011-02-09]. Dostupné z WWW:<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-674-6/pages-img/150.html>. ISBN 978-80-7080-674-6.

[7] ONDRUCH, P. *Příprava směsných koloidů huminových kyselin s biopolymery.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 36 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

[8] *Katedra makromolekulární fyziky* [online]. 21. 6. 2010 [cit. 2011-04-21]. Dostupné z WWW: <http://kmf.troja.mff.cuni.cz/vyzkum/index.php?id=hydrogels>.

[9] ŠUSTEK, Stanislav; SVOBODA, Ladislav; MATOUŠKOVÁ, Miroslava. Studium vlastností biodegradabilního hydrogelu. *Chemické listy* [online]. 2010, 104, 7, [cit. 2011-02-13]. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_06_566-569.pdf>.

[10] CHALUPOVÁ, Z., et al. Farmaceutické hydrofilní gely. *Česká a slovenská farmacie* [online]. 2005, 54, [cit. 2011–02–13]. Dostupný z WWW: <http://www.prolekare.cz/ceska–slovenska– farmacie– clanek?id=3283&confirm_rules=1>

[11] TANAKA, Toyoichi. Phase transitions of Gels. In ACS Symposium Series (1991), 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), 1–23.

[12] HARVEY, J. *Smart materials* [online]. Novel, [cit. 2011-02-19]

[13] VESELÁ, Lenka, et al. Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy* [online]. 2005, roč. 99 [cit. 2011-02-21], s. 711-717. Dostupný z WWW:<http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_10_711-717.pdf>. ISSN 1213-7103.

[14] SKOKANOVÁ, Marianna, DERCOVÁ, Katarína. Humínové kyseliny : Pôvod a štruktúra. In *Chemické listy*. 1. vyd. [s.l.]: [s.n.], 2008. 102. s. 262-268. ISSN 1213-7103.

[15] WEBER, J. *Humintech®| Definition Of Soil Organic Matter & Humic Acids Based Products* [online]. 2008, 16.1.2008 [cit. 2011–02–28]. Dostupný z WWW: <http://www.humintech.com/001/articles/article_definition_of_soil_organic_matter 4>

[16] SEDLÁČEK, Petr. *Difúze kovových iontů v huminových gelech*. Brno, 2006. 70 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

[17] KLUČÁKOVÁ, M. Huminový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech. *CHEMagazín,* 2004, roč. XIV, č. 3, s. 8–9.

[18] KUČERÍK, Jiří. *Humic substances - still a "terra incognita"?*. Brno : VUTIUM, 2009. 25 s. ISBN 978-80-214-3880-4.

[19] TUGARINOV, L.V. *Lignohumát v zemědělství. Rozsah použití*. Moskva, 2008. 6 s. Referát. Státní zemědělská univerzita Moskva. Dostupné z WWW: <http://www.amagro.com/content/file/Doklad_tug_cz.pdf>.

[20] *Biostabilizace a bioimobilizace* [online]. Is.Mendelu.cz : 2002 [cit. 2011-02-26]. Dostupné z WWW: <http://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=6 434>.

[21] ENEV, V. *Studium huminových a fulvinových kyselin excitačně emisní metodou.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Naděžda Fasurová, Ph.D.

[22] STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions* [online]. 2. New York : Wiley Interscience Publ., 1982 [cit. 2011-03-07]. Dostupné z WWW: <http://books.google.cz/books?id=7kCQch_YKoMC&printsec=frontcover#v=onep age&q&f=false>.

[23] *SD - Humatex : Informace o huminových látkách* [online]. 2005, 22.1.2006 [cit. 2011-03-02]. Dostupný z WWW: <http://www.sdas.cz/showdoc.do?docid=244>.

[24] VRBA, V, HULEŠ, L. *Humusové preparáty. Biom.cz* [online]. 2006 [cit. 2011-03-02]. Dostupný z WWW: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-4-humusa-rostlina-humusove-preparaty>. ISSN 1801-2655.

[25] MAREŠOVÁ, Karolína, et al. Ovlivnění fyzikálních vlastností půd prostřednictvím kompostů z biologicky rozložitelných odpadů. In MAREŠOVÁ, Karolína . *Využitie výsledkov výskumu k zlepšeniu vzťahu polnohospodárskej činnosti a životného prostredia* [online]. Nitra : SPU, 2009 [cit. 2011-03-08]. Dostupné z WWW: <http://svt.pi.gin.cz/vuzt/publ/P2009/081.PDF>. ISBN 978-80-552-0191-7.

[26] *Terracottem* [online]. 2005 [cit. 2011-03-12]. Dostupné z WWW: <http://www.terracottem.cz/>.

[27] BULÍŘ, Pavel. Půdní kondicionery a lesnické rekultivace devastovaných ploch. *Lesnická práce časopis pro lesnickou vědu a praxii* [online]. 2008, 87, 2, [cit. 2011-03- 08].

[28] *Zahrada web* [online]. 2006 [cit. 2011-03-10]. Dostupné z WWW: <http://www.zahradaweb.cz/informace-z-oboru/skolkarstvi/Reakce-drevin-na-pudni-kondicionery__s515x44210.html>.

[29] *Stockosorb* [online]. 2011 [cit. 2011-04-27]. Dostupné z WWW: <http://www.stockosorb.net/>.

[30] *Agrostis Trávníky* [online]. 2002 [cit. 2011-04-27]. Dostupné z WWW: <http://www.agrostis.cz/>.

[31] *Aquacell – water recycling solutions* [online]. 2011 [cit. 2011-04-27]. Dostupné z WWW: <http://www.aquacell.com.au/>.

[32] PICCOLO, A.; PIETRAMELLARA, G.; MBAGWU, J.S.C. Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability. *Geoderma* [online]. 1997, 75, [cit. 2011-03-10]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com>.

[33] ZHANG, Bin; ZHOU, Yongyuan. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Ethyl Acrylate/Acrylamide Mixtures Onto Starch. *POLYMER COMPOSITES* [online]. 2008, [cit. 2011-04-27]. Dostupný z WWW: <www.interscience.wiley.com>.

[34] *Zeba for Plants* [online]. 2008 [cit. 2011-03-12]. Dostupné z WWW: <http://www.zeba.com/>.

[35] *New Ag International* [online]. 2008 [cit. 2011-04-05]. Dostupné z WWW: <http://www.newaginternational.com/>.

[36] CHU, Mo, et al. Influence of Potassium Humate on the Swelling Properties of a Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/ Potassium Humate Superabsorbent Composite. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2008, 107, [cit. 2011-03-10]. Dostupný z WWW: <http://onlinelibrary.wiley.com>.

[37] Humic & Fulvic Acids: Sales increasing, fair and unfair competition as well!. *NEW AG INTERNATIONAL* [online]. 2009, 11, [cit. 2011-03-11]. Dostupný z WWW: <http://www.amagro.com/content/file/NewAg11_09englcz.pdf>.

[38] ZHANG, Junping; LI, An; WANG, Aiqin. Synthesis and characterization of multifunctional poly(acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate superabsorbent composite. *Reactive & Functional Polymers* [online]. 2006, 66, [cit. 2011-03-10]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com>.

[39] HRUŠKA, Jakub. Kyselé deště a horská rašeliniště. *Vesmír* [online]. 1999, 78, [cit. 2011-04-17]. Dostupný z WWW: <http://www.vesmir.cz/clanek/kysele-deste-a-horska-raseliniste>.

[40] LUMSDON, David G.; FRASER, Anthony R. Infrared Spectroscopic Evidence Supporting Heterogeneous Site Binding Models for Humic Substances. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* [online]. 2005, 17, [cit. 2011-04-04]. Dostupný z WWW: <http://pubs.acs.org/>.

[41] SHUIBO, Hua; AIQIN, Wang. Preparation and properties of superabsorbent containing starch and sodium humate. *POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES* [online]. 2008, 19, [cit. 2011-04-04]. Dostupný z WWW: <www.interscience.wiley.com>.

8 PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK

HL .....huminové látky
HK.....huminové kyseliny
FK .....fulvinové kyseliny
HU.....huminy
UV–VIS .....ultrafialová a viditelná oblast spektra elektromagnetického záření
FT-IR.....Fourierova transformace infračervené spektroskopie

9 SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ, TABULEK

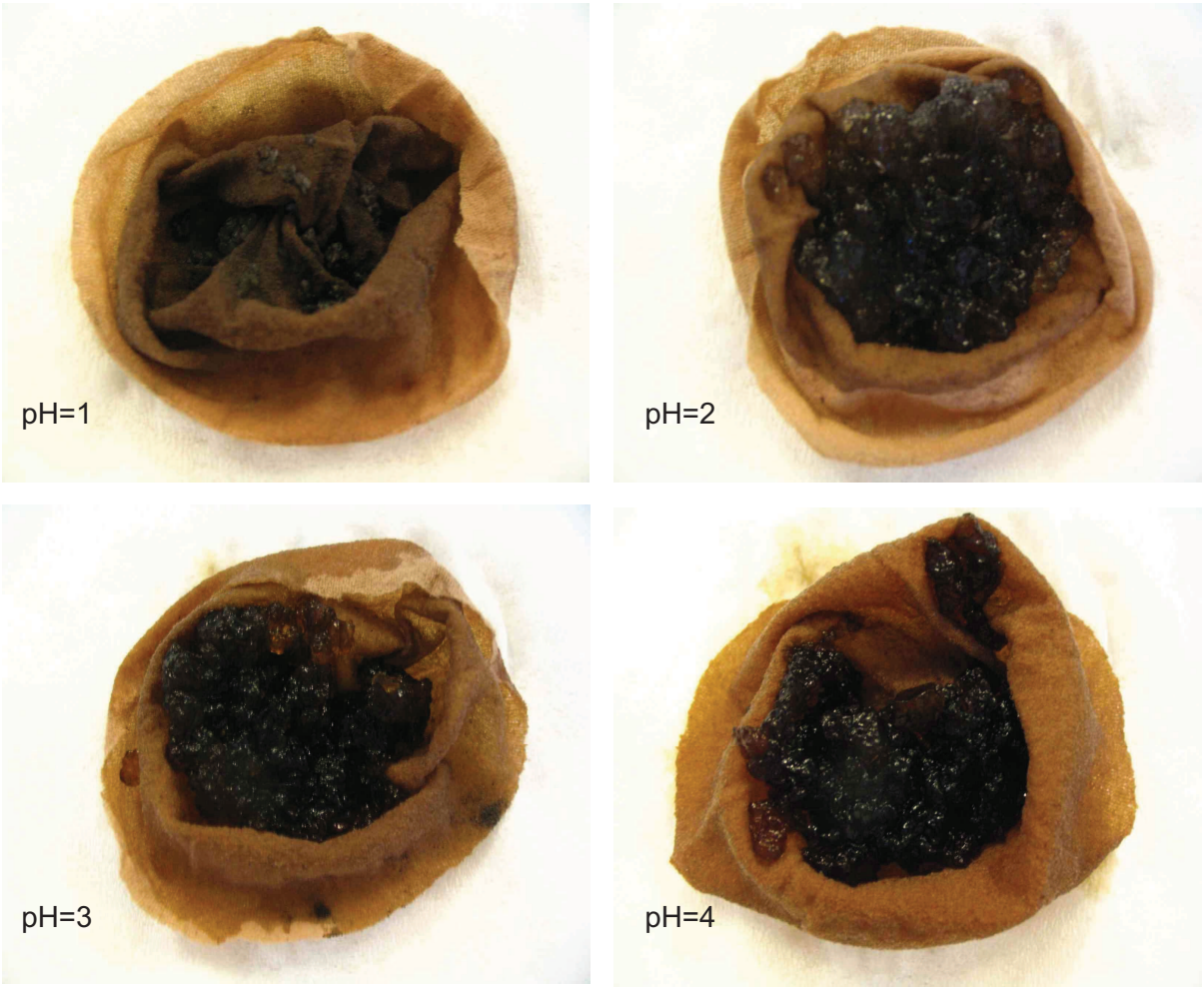
Obr. 1 Historický strukturní model HK podle Stevensona 14
Obr. 2 Novější strukturní model HK podle Steelinka 15
Obr. 3 Superabsorbent – Zeba Obr. 4 Nabotnalý superabsorbent 20
Tab. 1 Výsledky elementární analýzy použitých huminových kyselin a sorbentu ZEBA.....23
Obr. 5 Závislost stupně nabotnání superabsorbentu v různých hodnotách pH na čase 25
Obr. 6 Závislost stupně nabotnání sorbentu v roztocích o různé koncentraci NaCl……..26
Obr. 7 Závislost stupně nabotnání superabsorbentu s HK v různých hodnotách pH.....29
Obr. 8 Nabotnalý superabsorbent s huminovými kyselinami.....30
Obr. 9 Botnání superabsorbentů s HK ve vybraných hodnotách pH 31
Obr. 10 Závislost stupně nabotnání sorbentu s HK v roztocích o různé koncentraci NaCl ...32
Obr. 11 Velikost stupně nabotnání dvou superabsorbentů při dané koncentrace NaCl.....33
Obr. 12 Usušený zbytek superabsorbentu po botnacím experimentu s přítomností HK.....34
Tab. 2 Označení zkoumaných vzorků.....34
Obr. 13 Botnání původních vzorků a znovunabotnání odpovídajících usušených zbytků.....35
Obr. 14 Koncentrace uvolněných HK do vodných roztoků při opakovaném botnání 35
Tab. 3 Označení zkoumaných vzorků.....36
Tab. 4 Označení zkoumaných vzorků.....36
Obr. 15 FT-IR spektra vysušených zbytků a výchozích reaktantů.....37

10 SEZNAM POUŽITÝCH PŘÍLOH

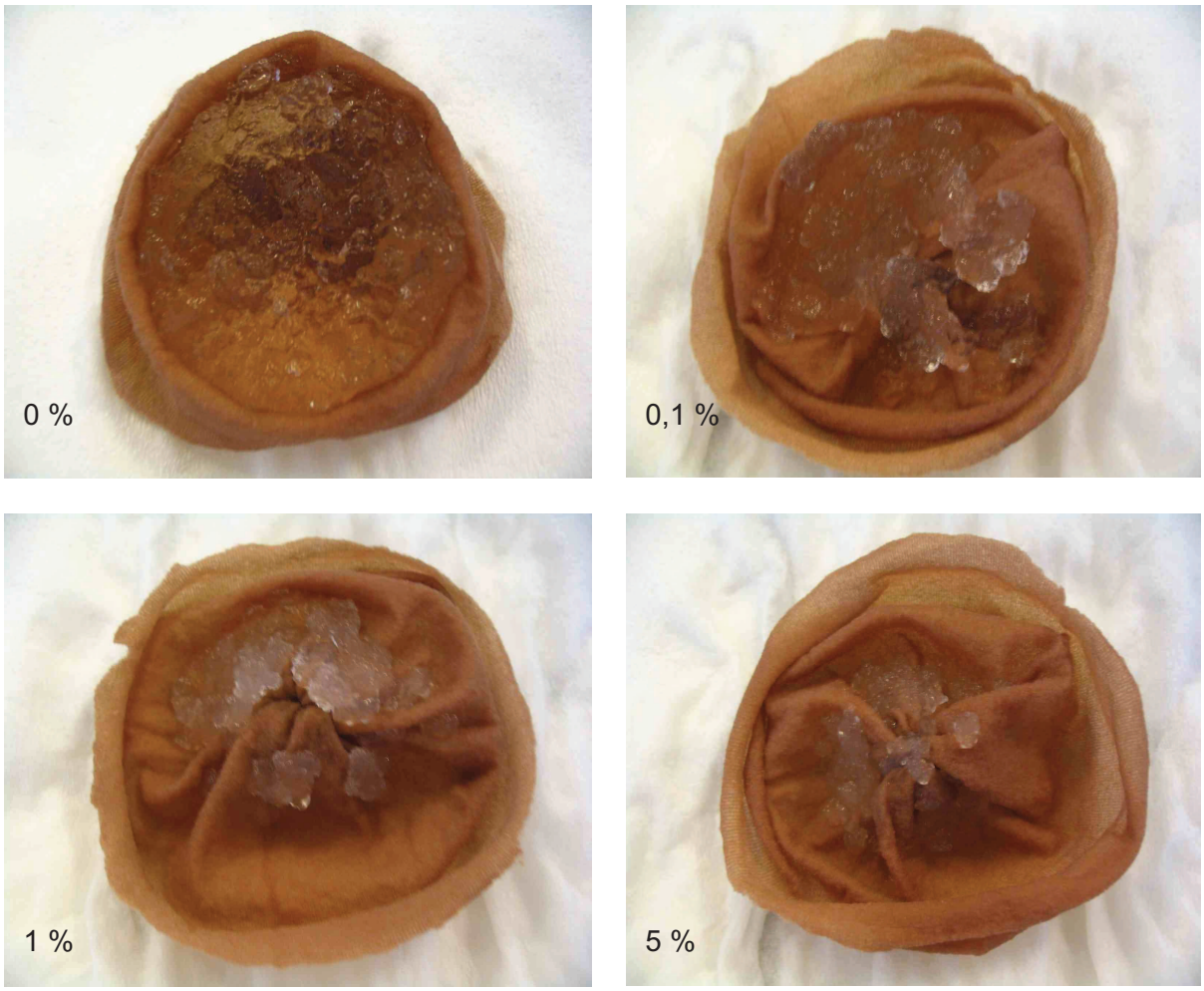
Obr. 16 Superabsorbenty s inkorporovanými HK nabotnalé v roztocích o pH 2, 4, 8, 10 46
Obr. 17 Superabsorbenty nabotnalé v roztocích NaCl 47
Obr. 18 Superabsorbenty s inkorporovanými HK nabotnalé v roztocích NaCl 48
Obr. 19 Znovunabotnalé zbytky superabsorbentů v čisté vodě.....49
Obr. 20 Superabsorbenty nabotnalé v roztocích o hodnotách pH 1 až 6 50
Obr. 21 Nabotnalé superabsorbenty v roztocích o hodnotách pH 7 až 12 51
Obr. 22 Superabsorbenty s inkorp. HK nabotnalé v roztocích o pH 1 až 6 52
Obr. 23 Superabsorbenty s inkorp. HK nabotnalé v roztocích o pH 7 až12 53
Obr. 24 Kalibrační křivka absorpce HK.....54
Obr. 25 Uvolňování HK do vodných roztoků v průběhu opakovaného botnání 54

PŘÍLOHY

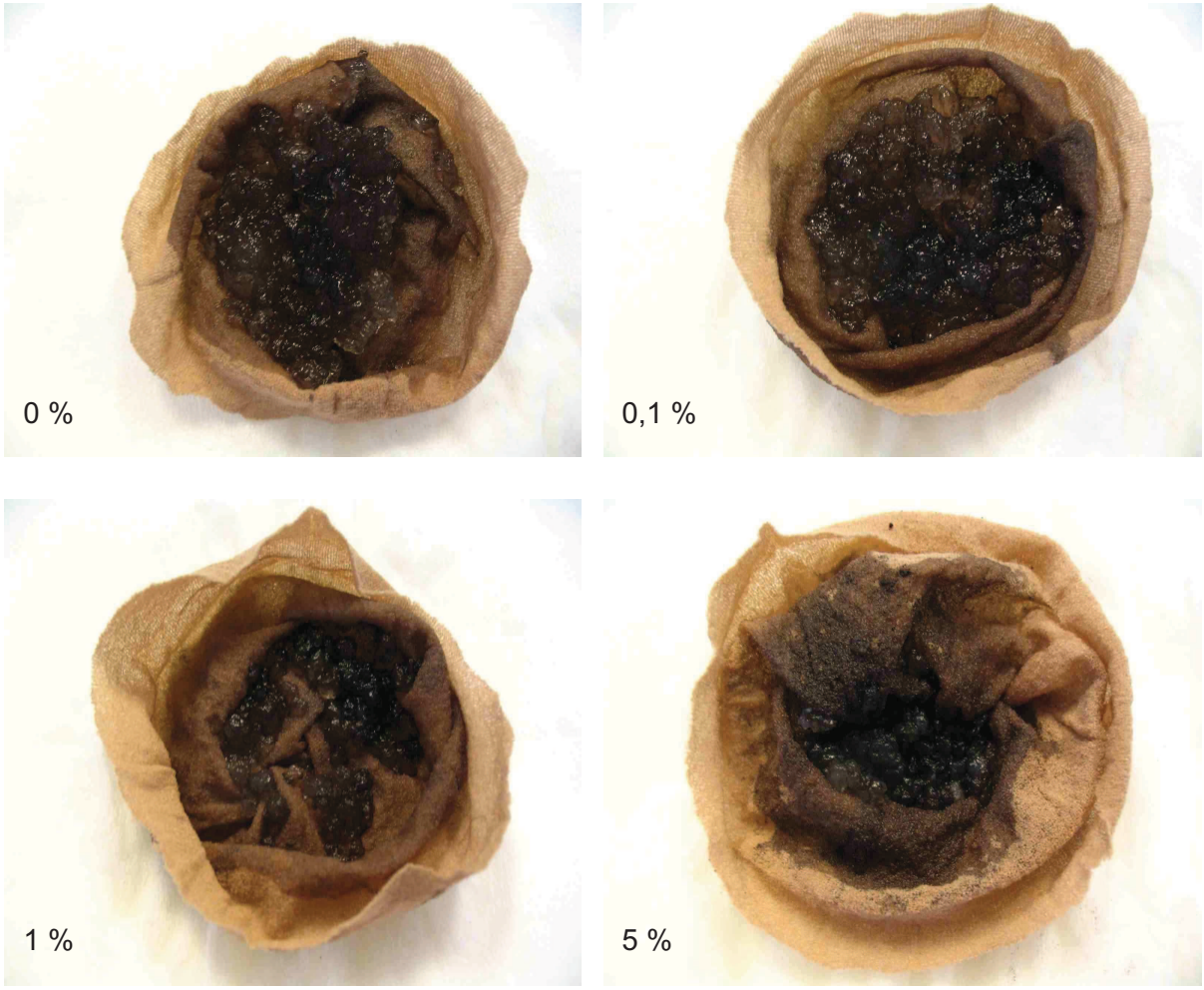
Obr. 16 Superabsorbenty s inkorporovanými HK nabotnalé v roztocích o pH 2, 4, 8, 10



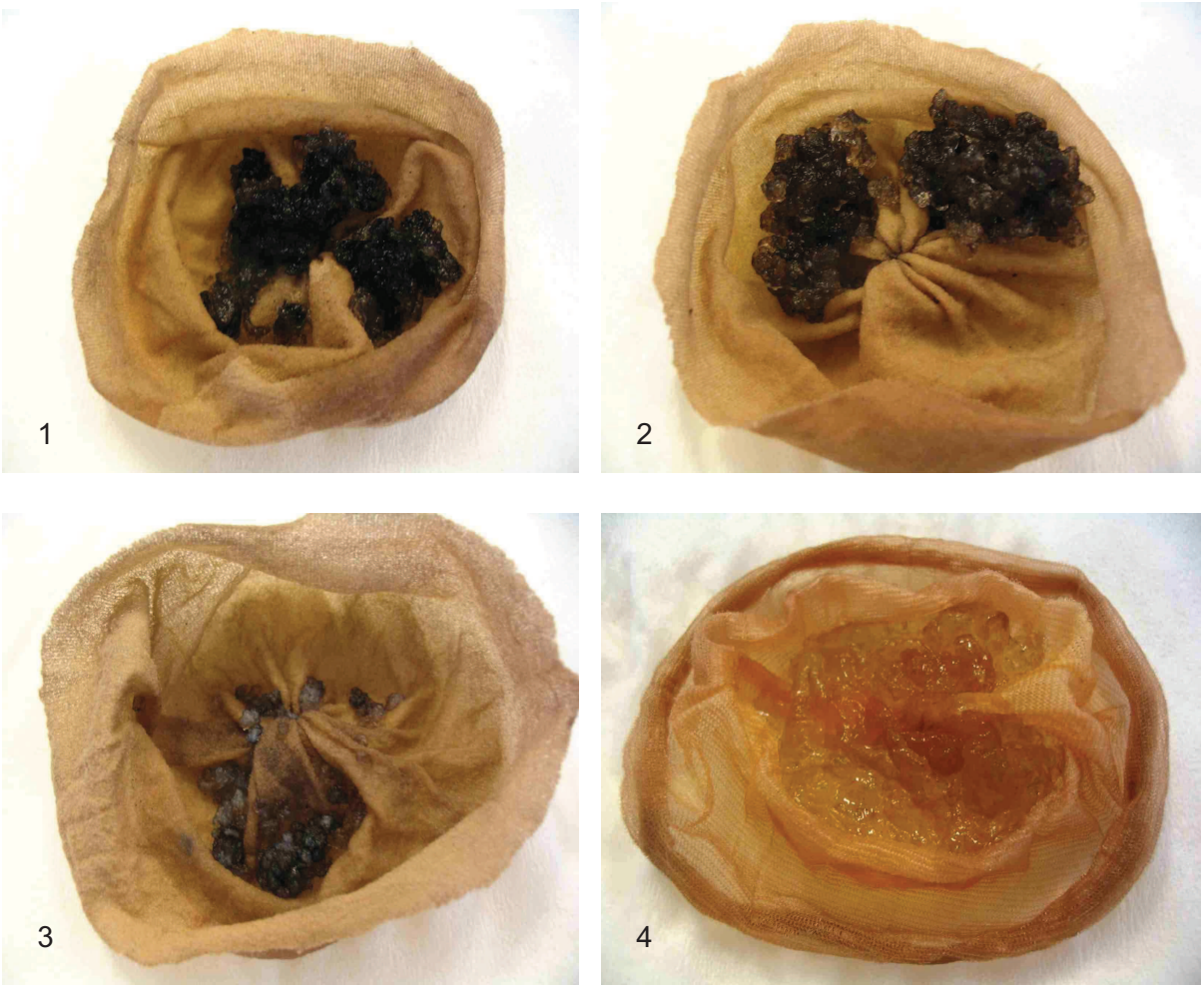
Obr. 17 Superabsorbenty nabotnalé v roztocích NaCl o koncentraci 0 %, 0,1 %, 1 %, 5 % upravených na pH rovno 4 až 5



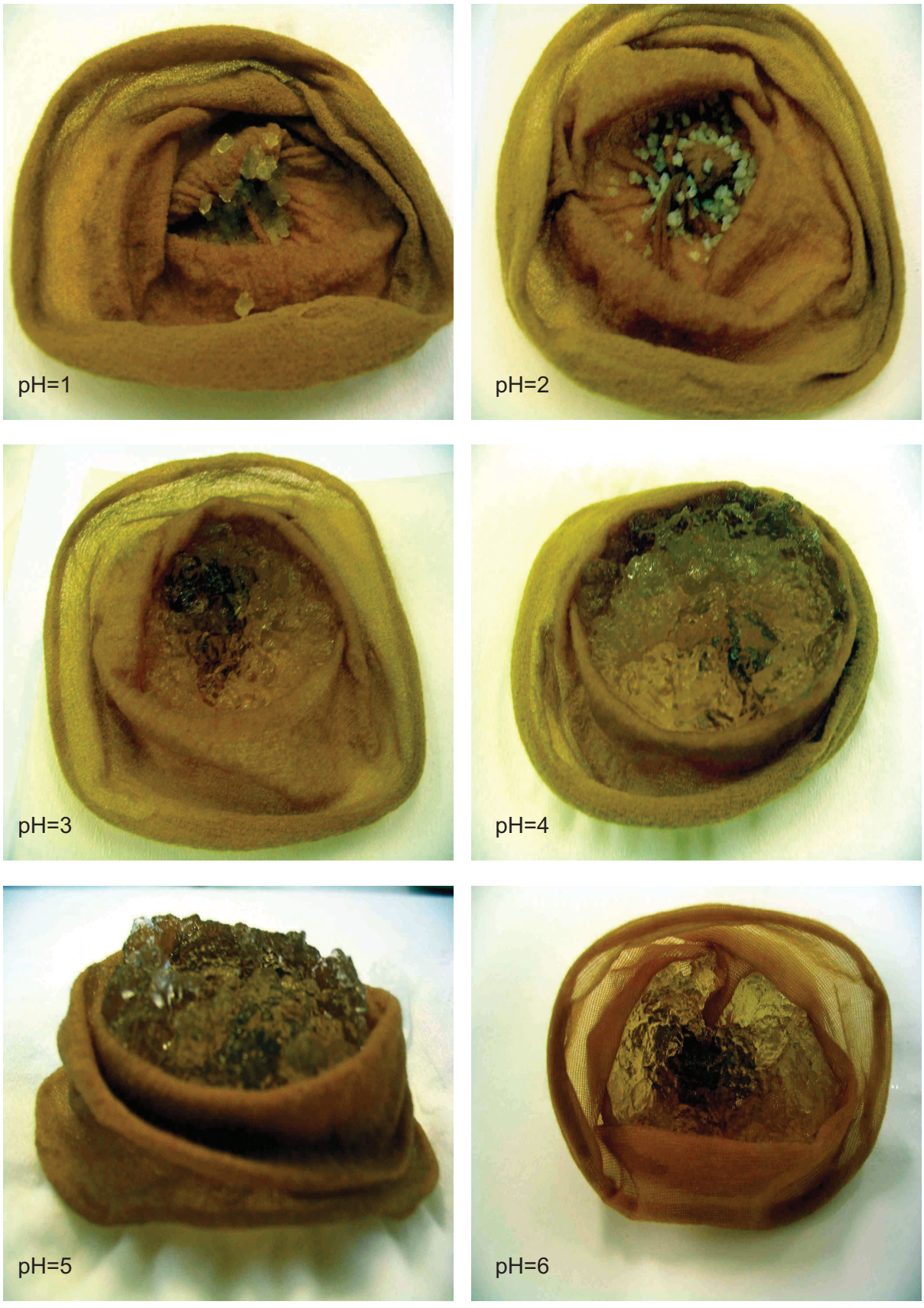
Obr. 18 Superabsorbenty s inkorporovanými HK nabotnalé v roztocích NaCl o koncentraci 0 %, 0,1 %, 1 %, 5 % upravených na pH rovno 4 až 5



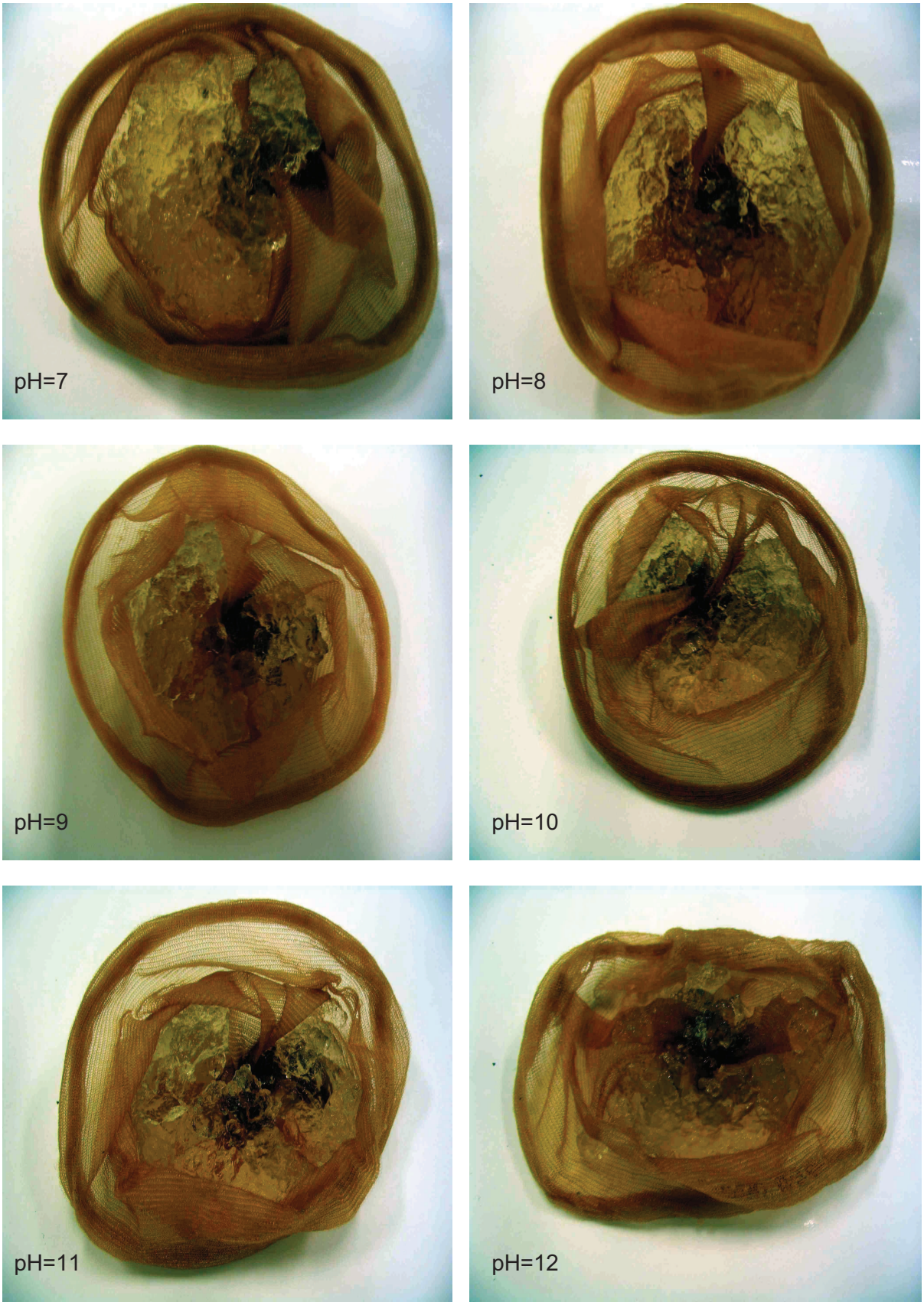
Obr. 19 Znovunabotnalé zbytky superabsorbentů v čisté vodě (původní botnací roztoky s obsahem HK – 0 % NaCl (1); 0,1 % NaCl (2); 5 % NaCl (3); pH = 11 (4))



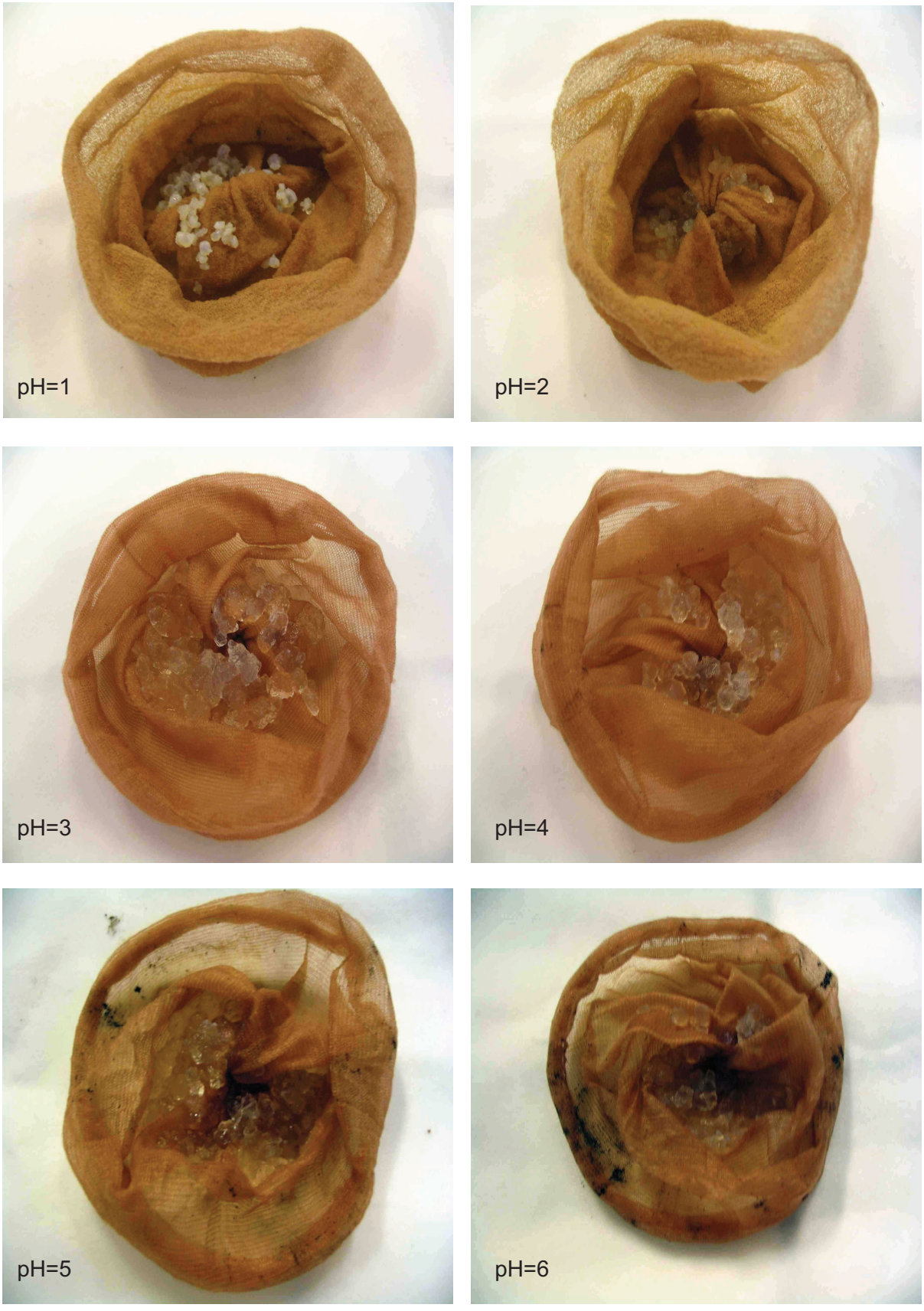
Obr. 20 Superabsorbenty nabotnalé v roztocích o hodnotách pH 1 až 6



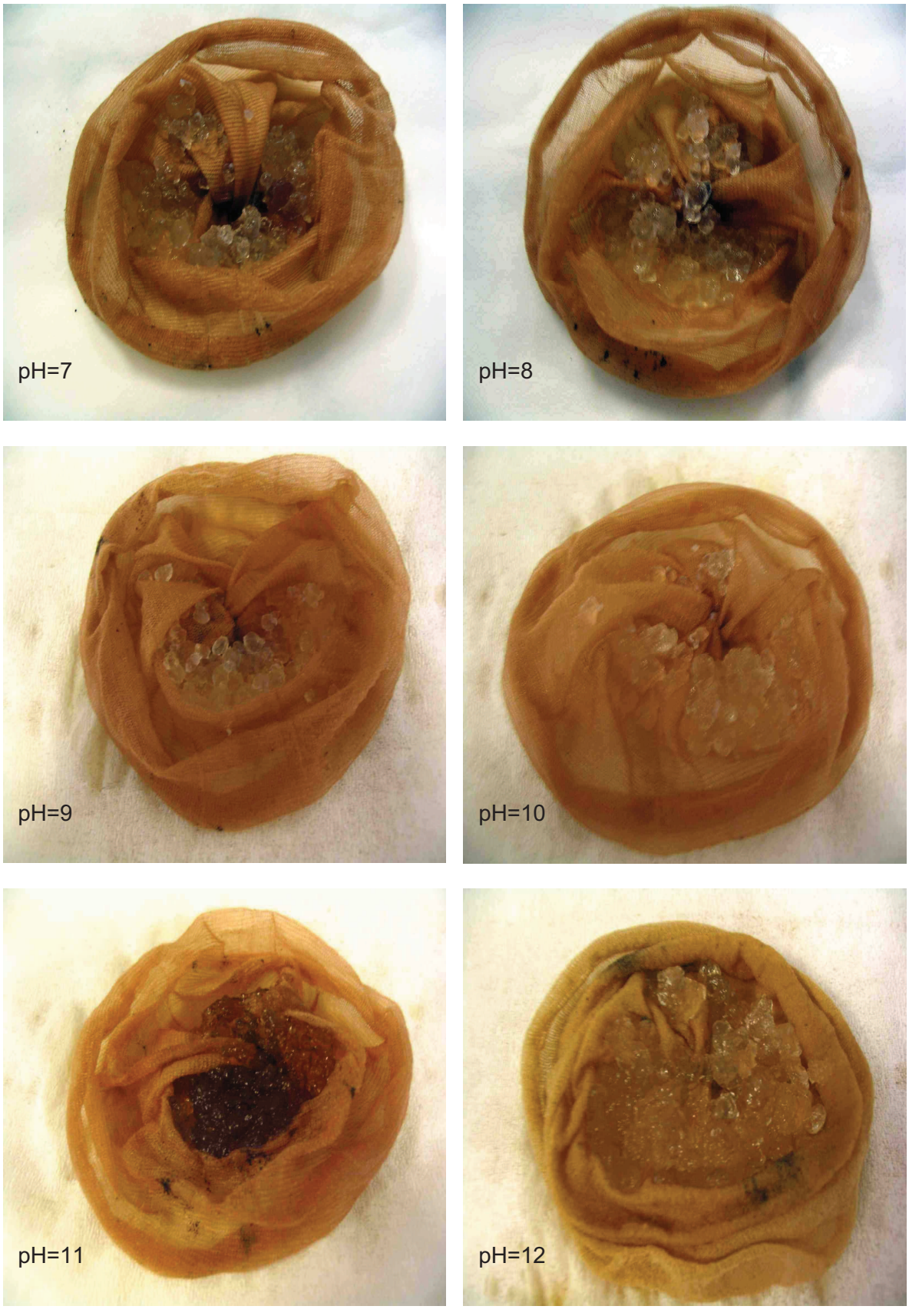
Obr. 21 Nabotnalé superabsorbenty v roztocích o hodnotách pH 7 až 12



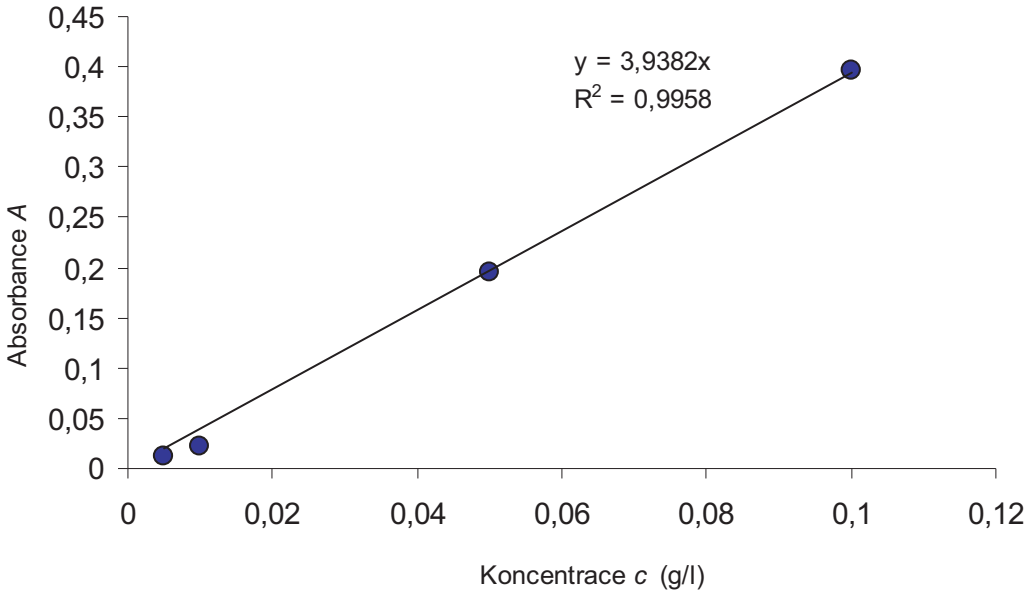
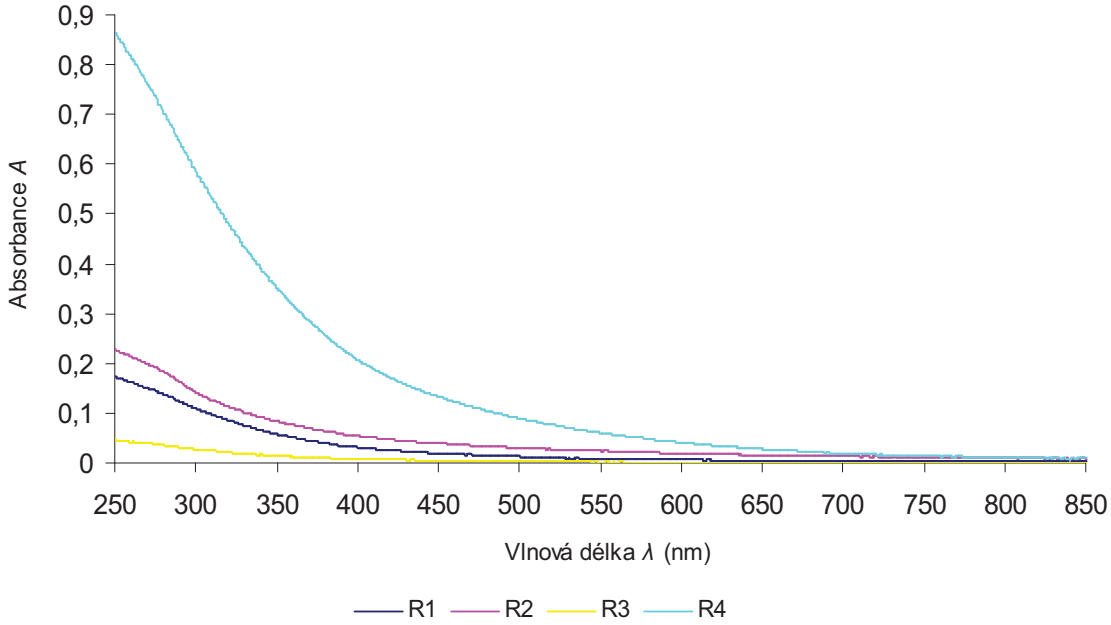
Obr. 22 Superabsorbenty s inkorporovanými HK nabotnalé v roztocích o hodnotách pH 1 až 6



Obr. 23 Superabsorbenty s inkorporovanými HK nabotnalé v roztocích o hodnotách pH 7 až 12



Obr. 24 Kalibrační křivka absorpce HK – závislost absorbance při 465 nm na koncentraci



Obr. 25 Uvolňování huminových kyselin do vody v průběhu opakovaného botnání