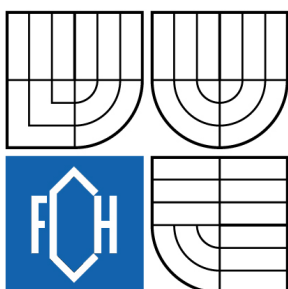




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE  
FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# HYDROGELY HUMINOVÝCH KYSELIN - EXPERIMENTÁLNÍ MODEL I APLIKAČNÍ FORMA

HYDROGELS OF HUMIC ACIDS - EXPERIMENTAL MODEL AND APPLICATION FORM

DIZERTAČNÍ PRÁCE  
DOCTORAL THESIS

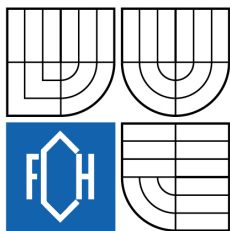
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Ing. PETR SEDLÁČEK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,  
Ph.D.

BRNO 2009



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

## Zadání dizertační práce

|                               |                                           |                                  |
|-------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|
| Číslo dizertační práce:       | <b>FCH-DIZ0021/2008</b>                   | Akademický rok: <b>2008/2009</b> |
| Ústav:                        | Ústav fyzikální a spotřební chemie        |                                  |
| Student(ka):                  | <b>Ing. Petr Sedláček</b>                 |                                  |
| Studijní program:             | Fyzikální chemie (P1404)                  |                                  |
| Studijní obor:                | Fyzikální chemie (1404V001)               |                                  |
| Vedoucí dizertační práce:     | <b>doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.</b> |                                  |
| Konzultanti dizertační práce: |                                           |                                  |

### Název dizertační práce:

Hydrogely huminových kyselin - experimentální model i aplikační forma

### Zadání dizertační práce:

Navrhnout a optimalizovat metodu přípravy fyzikálně síťovaných hydrogelů huminových kyselin a prostudovat jejich interakci s vybraným kovovým iontem.

Navrhnout a optimalizovat systém laboratorních metod pro studium difúzního transportu kovového iontu (se zaměřením na určení difúzního koeficientu) v huminových gelech.

Navrhnout a optimalizovat metodu přípravy reverzibilních gelů s obsahem huminových kyselin.

### Termín odevzdání dizertační práce: 15.9.2009

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

-----  
Ing. Petr Sedláček  
Student(ka)

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

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

V Brně, dne 1.9.2008

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

## **ABSTRAKT**

Tato disertační práce je zaměřena na využití hydrogelových forem huminových kyselin v základním i aplikovaném výzkumu tohoto cenného přírodního materiálu. Hlavní pozornost je věnována interakci fyzikálního gelu huminových kyselin s měďnatými ionty jako modelovým reprezentantem těžkých kovů. Klíčovou náplní experimentální části práce je optimalizace laboratorních difúzních metod jako inovativního nástroje pro modelování transportu polutantů v přírodních systémech s obsahem huminových látek. Různými technikami byl stanoven difúzní koeficient měďnatých iontů v gelu. Jeho hodnota je úzce spojena s interakcí pevné složky gelu a difundující látky a může proto sloužit jako objektivní parametr pro základní testy reaktivity huminových sloučenin. Poslední část práce je věnována přípravě směsných reverzibilních hydrogelů chitosanu s huminovými kyselinami jako vhodné koloidní formy pro základní aplikace huminových sloučenin.

## **ABSTRACT**

The thesis deals with a utilization of hydrogels made of humic acids in both basic and applied research of this valuable natural material. The attention is paid to an interaction between the humic gel and cupric ions as the model heavy metal. The main experimental part focuses on an optimisation of simple laboratory diffusion methods which serve as an innovative tool for modeling pollutants' transport in natural humic environments. Various techniques were used in order to determine a diffusion coefficient of cupric ions in humic gel; the value is closely linked with the studied interaction between solid content of the gel and the diffusing species. Consequently, the diffusivity can be used as a standard parameter for basic reactivity mapping studies concerning humic substances. The final chapter of the thesis deals with a preparation of mixed reversible hydrogels formed by a reaction between humic acids and chitosan. These materials represent a suitable colloidal form for humic acids' industrial and agricultural applications.

## **KLÍČOVÁ SLOVA:**

huminové kyseliny; hydrogely; difúze; imobilizace, těžké kovy

## **KEYWORDS:**

humic acids; hydrogels; diffusion; immobilization; heavy metals

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.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato disertační práce byla vypracována samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

Ing. Petr Sedláček

*Na tomto místě bych velmi rád vyjádřil upřímné poděkování mé školitelce, doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D., za cenné rady, energii a čas, který mi při vypracování disertační práce věnovala. Dále děkuji Ing. Lence Krpatové, Ing. Janu Marvanovi, Bc. Michalu Kalinovi a Bc. Pavlovi Ondruchovi za spolupráci na experimentální části výzkumu.*

*Zvláštní poděkování patří mé manželce Pavle a celé rodině, a to za jejich neutuchající podporu, trpělivou toleranci a za vynikající zázemí, které mi vytvořily po celou dlouhou dobu mého studia.*

# Obsah:

|                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Úvod</b>                                                                         | <b>8</b>  |
| <b>I. kapitola: Příprava a charakterizace hydrogelů huminových kyselin</b>          | <b>9</b>  |
| <b>I.1 Teoretický úvod</b>                                                          | <b>9</b>  |
| I.1.1 Huminové látky                                                                | 9         |
| I.1.1.1 Definice a dělení huminových látek                                          | 10        |
| I.1.1.2 Vznik huminových látek                                                      | 11        |
| I.1.1.3 Využití huminových látek                                                    | 12        |
| I.1.2 Koloidní soustavy v gelové fázi                                               | 13        |
| I.1.2.1 Vznik a základní klasifikace gelů                                           | 13        |
| I.1.2.2 Mechanické vlastnosti gelů                                                  | 14        |
| <b>I.2 Současný stav řešené problematiky</b>                                        | <b>15</b> |
| <b>I.3 Experimentální část</b>                                                      | <b>16</b> |
| I.3.1 Příprava huminových kyselin                                                   | 16        |
| I.3.2 Příprava gelu huminových kyselin                                              | 17        |
| <b>I.4 Diskuse výsledků</b>                                                         | <b>17</b> |
| I.4.1 Charakterizace huminových kyselin                                             | 17        |
| I.4.2 Charakterizace připraveného hydrogelu huminových kyselin                      | 19        |
| <b>I.5 Závěr</b>                                                                    | <b>21</b> |
| <b>II. kapitola: Interakce kovových iontů s gelem huminových kyselin</b>            | <b>22</b> |
| <b>II.1 Teoretický úvod</b>                                                         | <b>22</b> |
| II.1.1 Molekulární struktura huminových látek                                       | 22        |
| II.1.2 Vazebné možnosti huminových látek                                            | 26        |
| II.1.3 Těžké kovy v životním prostředí                                              | 27        |
| <b>II.2 Současný stav řešené problematiky</b>                                       | <b>29</b> |
| II.2.1 Interakce huminových látek s kovovými ionty                                  | 29        |
| II.2.2 Frakcionace kovových iontů navázaných na huminové látky                      | 32        |
| II.2.3 Interakce huminových gelů s $\text{Cu}^{2+}$                                 | 33        |
| <b>II.3 Experimentální část</b>                                                     | <b>35</b> |
| II.3.1 Příprava gelů s inkorporovanými měďnatými ionty                              | 35        |
| <b>II.4 Diskuze výsledků</b>                                                        | <b>36</b> |
| II.4.1 Charakterizace huminových hydrogelů s inkorporovanými $\text{Cu}^{2+}$ ionty | 36        |
| II.4.2 Extrakce $\text{Cu}^{2+}$ z huminových gelů                                  | 38        |
| <b>II.5 Závěr</b>                                                                   | <b>43</b> |

|                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>III. kapitola: Difúze měďnatých iontů v huminových gelech</b>                | <b>44</b>  |
| <b>III.1 Teoretický úvod</b>                                                    | <b>44</b>  |
| III.1.1 Obecná podoba bilanční rovnice pro transport hmoty                      | 44         |
| III.1.2 Princip difúze                                                          | 47         |
| III.1.3 Fickovy zákony                                                          | 49         |
| III.1.4 Řešení Fickových rovnic pro jednoduché případy difúze                   | 50         |
| III.1.4.1 Difúze skrz tenký film                                                | 51         |
| III.1.4.2 Volná difúze                                                          | 52         |
| III.1.5 Složitější případy difúzních soustav                                    | 53         |
| III.1.5.1 Difúze v kompozitním médiu                                            | 53         |
| III.1.5.2 Difúze v porézních médiích                                            | 55         |
| III.1.5.3 Difúze spřažená s chemickou reakcí                                    | 55         |
| III.1.6 Difúzní koeficient                                                      | 57         |
| III.1.7 Vybrané metody stanovení difúzního koeficientu                          | 58         |
| III.1.7.1 Metoda konstantního zdroje                                            | 59         |
| III.1.7.2 Metoda okamžitého plošného zdroje                                     | 60         |
| III.1.7.3 Difúze v rovinné desce                                                | 61         |
| III.1.7.4 Metoda nekonečného difúzního páru                                     | 61         |
| III.1.7.5 Metoda Stokesovy diafragmové cely                                     | 62         |
| <b>III.2 Současný stav řešení problematiky</b>                                  | <b>63</b>  |
| III.2.1 Metody studia difúze v gelové fázi                                      | 63         |
| III.2.2 Difúze v systémech s obsahem huminových kyselin                         | 65         |
| III.2.3 Difúzní koeficient $\text{Cu}^{2+}$ v hydrogelech                       | 66         |
| <b>III.3 Experimentální část</b>                                                | <b>67</b>  |
| III.3.1 Stanovení difúzního koeficientu $\text{Cu}^{2+}$ v huminovém gelu       | 67         |
| III.3.1.1 Příprava gelových vzorků                                              | 67         |
| III.3.1.2 Difúzní experimenty                                                   | 67         |
| III.3.2 Studium neustálené difúze $\text{Cu}^{2+}$ z roztoku do huminového gelu | 69         |
| III.3.3 Difúzní experimenty kombinované s frakční extrakcí $\text{Cu}^{2+}$     | 70         |
| <b>III.4 Diskuze výsledků</b>                                                   | <b>70</b>  |
| III.4.1 Stanovení difúzního koeficientu $\text{Cu}^{2+}$ v huminovém gelu       | 71         |
| III.4.1.1 Difúze z konstantního zdroje                                          | 71         |
| III.4.1.2 Difúze z okamžitého plošného zdroje                                   | 73         |
| III.4.1.3 Difúze měďnatých iontů z gelu do vody                                 | 75         |
| III.4.1.4 Difúze měďnatých iontů v difúzním páru                                | 79         |
| III.4.1.5 Difúze v difúzních celách                                             | 81         |
| III.4.1.6 Srovnání vypočtených hodnot difúzivity                                | 85         |
| III.4.2 Volná difúze měďnatých iontů v huminovém gelu z vodného roztoku         | 87         |
| III.4.2.1 Vliv počáteční koncentrace roztoku a času                             | 88         |
| III.4.2.2 Vliv dalších fyzikálně-chemických vlastností zdrojového roztoku       | 95         |
| III.4.3 Studium difúze mobilní frakce $\text{Cu}^{2+}$ v gelu                   | 100        |
| <b>III.5 Závěr</b>                                                              | <b>101</b> |

|                                                                                                   |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>IV. kapitola: Příprava směsných polyelektrolytových hydrogelů s obsahem huminových kyselin</b> | <b>103</b> |
| <b>IV.1 Teoretický úvod</b>                                                                       | <b>103</b> |
| IV.1.1 Botnání polyelektrolytových gelů                                                           | 103        |
| IV.1.2 Studium viskoelastických vlastností gelů                                                   | 104        |
| <b>IV.2 Současný stav řešené problematiky</b>                                                     | <b>107</b> |
| IV.2.1 Metody imobilizace huminových kyselin                                                      | 107        |
| <b>IV.3 Experimentální část</b>                                                                   | <b>109</b> |
| <b>IV.4 Diskuse výsledků</b>                                                                      | <b>110</b> |
| IV.4.1 Vliv pH a iontové síly gelační směsi na vlastnosti vzniklých hydrogelů                     | 110        |
| IV.4.2 Vliv přídavku vícemocného aniontu na síťování hydrogelů                                    | 115        |
| IV.4.3 Viskoelastické chování připravených hydrogelů                                              | 116        |
| IV.4.4 Příprava xerogelových forem směsných komplexů huminových kyselin a chitosanu               | 117        |
| IV.4.5 Další hydrogelové formy komplexů huminových kyselin a chitosanu                            | 120        |
| <b>IV.5 Závěr</b>                                                                                 | <b>122</b> |
| <b>Několik slov závěrem</b>                                                                       | <b>123</b> |
| <b>Použitá literatura</b>                                                                         | <b>124</b> |
| <b>Seznam použitých zkratk</b>                                                                    | <b>133</b> |
| <b>Seznam použitých symbolů</b>                                                                   | <b>134</b> |
| <b>Seznam publikací autora</b>                                                                    | <b>137</b> |
| <b>Seznam příloh</b>                                                                              | <b>139</b> |

# Úvod

Huminové sloučeniny v současnosti čelí určité „krizi identity“. Zatímco jedna část vědecké veřejnosti přijímá tyto látky především coby důležitou komponentu přírodní organické masy, která hraje klíčovou úlohu v zásadních enviromentálních otázkách, jakými jsou globální oteplování, samočištění půd, nebo vazba  $\text{CO}_2$  v půdě, druhá skupina přistupuje k huminovým látkám hlavně jako k cennému přírodnímu zdroji, relativně levnému a snadno dostupnému. Tyto zájmové proudy se rozvíjí nezávisle na sobě; snahy o systematické propojení obou přístupů se stále objevují spíše výjimečně, přestože právě v této kombinaci dříme obrovský potenciál v oblasti průmyslových a zemědělských aplikací huminových látek. Využití poznatků několik desetiletí trvajících základního výzkumu huminových sloučenin, objasnění vazby mezi charakterem těchto látek na molekulární úrovni s jejich funkcí a užitnými vlastnostmi, to vše by ve svém důsledku mohlo vést k přípravě materiálů „na míru“ dle požadovaných kritérií.

Huminové sloučeniny jsou látky rozmanitého původu a vlastností. Při konfrontaci takového materiálu s odborníky z aplikačních sfér je nutná přesná specifikace a kvantifikace jeho užitných vlastností. Nezbytnou podmínkou pro široké uplatnění huminových látek v praxi je proto sjednocení metod jejich charakterizace. Je třeba vytvořit efektivní systém jednoduchých zkoušek mapujících jejich aplikačně výhodné vlastnosti, především fyzikálně-chemickou (sorpční, pufrční ad.) a biologickou aktivitu. Tato disertační práce se proto snaží nabídnout jednoduchou alternativu řešení v atypickém spojení hydrogelové formy huminových kyselin a jednoduchých laboratorních difúzních experimentů. Studium transportu nízkomolekulárních látek v huminovém materiálu s vysokým obsahem vody se blízce dotýká obou výše uvedených koncepcí studia huminových látek. Jednak může poskytnout cenné informace týkající se transportu ať už polutantů nebo naopak živin v přírodních prostředích s vysokým obsahem humusu, na druhou stranu je možné těchto znalostí využít při přípravě agrochemických nosičů živin nebo remediačních činidel na bázi huminových látek.

Potenciální využití hydrogelových forem reaktivních biopolymerů v oblasti nosičů s řízeným uvolňováním látek je v posledních letech těžištěm zájmu především ve farmacii a biomedicině. Podobně také hydrogelové formy huminových sloučenin nabízí nové možnosti jejich uplatnění v agrochemické a environmentální sféře. Dalším tématem této práce bude proto optimalizace přípravy směsných polyelektrolytových hydrogelů huminových látek s vhodným síťovacím činidlem a fyzikálně – chemická charakterizace vzniklých materiálů.

Předložená disertační práce je pro větší přehlednost rozdělena do čtyř kapitol. V první kapitole bude čtenář seznámen s přípravou hydrogelů huminových kyselin metodou kyselé koagulace a se základními charakteristikami vzniklého materiálu, v další části bude pozornost věnována interakci těchto gelů s modelovým kationtem těžkého kovu, konkrétně s měďnatým iontem. Třetí a stěžejní kapitola uvádí výsledky experimentů zaměřených na difúzi měďnatých iontů v huminovém gelu a diskutuje využitelnost uvedených laboratorních technik při studiu huminových sloučenin. Poslední část práce prezentuje nové hydrogelové formy huminových kyselin, připravené jejich kombinací s dalším dobře známým přírodním materiálem – chitosanem.

# I. kapitola:

## Příprava a charakterizace hydrogelů huminových kyselin

Pozoruhodné vlastnosti huminových látek (HL) již dlouho neunikají pozornosti vědeckých týmů na celém světě. Díky rozvoji moderních fyzikálně – chemických metod byl v posledním desetiletí učiněn výrazný pokrok ve studiu vlastností HL jako důležité frakce přírodní organické hmoty. Znalosti struktury těchto látek, stejně jako ligninu, však ve srovnání s biopolymery živočišného původu stále výrazně pokulhávají. Čím více nejasností se objevuje v otázce strukturní chemie HL, tím více obracejí vědci svou pozornost na objasnění funkce HL v přírodě a na oblasti potenciálního využití tohoto materiálu a jeho příhodných vlastností v moderních aplikačních oblastech, v průmyslu, ochraně životního prostředí a dokonce i v biomedicíně.

Z hlediska studia aktivity HL v přírodě, kritickou fází výzkumu jejich vlastností zůstává výběr vhodného modelového média tak, aby dobře simulovalo chování HL v přirozeném prostředí a výsledky byly co nejvíce reprodukovatelné. Vzhledem k tomu, že většina podzemních vod má kyselý charakter, převážná část půdních HK se v přítomnosti vody nerozpouští, ale může přecházet do částečně nabobtnalého stavu. Bioaktivita, schopnost interagovat s přítomnými látkami a další důležité vlastnosti HL jsou poté úzce spojené s obsahem vody v takovém přirozeném prostředí. Jako vhodný modelový systém pro studium nejen transportních jevů v přírodních huminových systémech se proto jeví právě odpovídající hydrogelová forma huminových kyselin.

### I.1 TEORETICKÝ ÚVOD

#### I.1.1 Huminové látky

Velmi často se v úvodních odstavcích tématických monografií a odborných článků setkáváme s tvrzením, že HL jsou všudypřítomné. Přesto má většina z nás tendenci spojit jejich výskyt pouze s oblastmi neživé přírody, s půdní organickou hmotou, se sedimenty nebo s fosilními palivy. Tato mylná představa vychází z historických souvislostí studia huminových sloučenin. Termín *humus* se původně běžně používal pro označení půdy jako celku a až později se jeho význam posunul směrem k půdní organické hmotě, jejím frakcím a produktům její chemické nebo fyzikální transformace. Nicméně, již v první polovině 19. století známý švédský vědec Berzelius prokázal výskyt rozpuštěné formy HL i v přírodních vodách, když se mu podařilo izolovat světle žluté HK z minerální vody. Představa HL jako součásti neživé přírody dostala povážlivé trhliny především v posledních desetiletích, kdy se podařilo prokázat jejich výskyt v lidských i zvířecích játrech, v trávicím traktu a krvi [1 – 4]. Poslední výzkum také naznačuje, že tyto látky nemusí vznikat pouze rozkladem organických látek; E. Ghabbour v [5] izolovala HL z hnědé řasy (*Pilayella littoralis*), Radwan a kol. následně potvrdili přítomnost HK v jiných dvou mořských rostlinách [6].

### I.1.1.1 Definice a dělení huminových látek

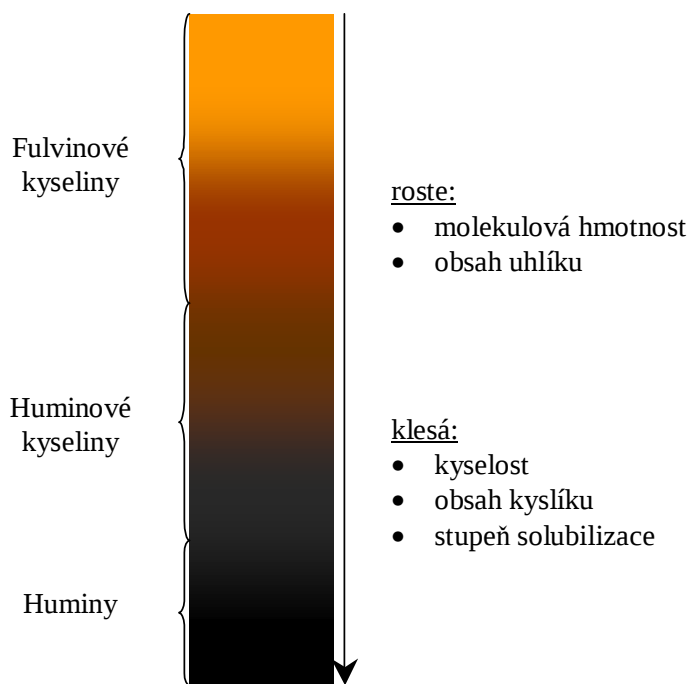
HL jsou tedy přírodní organické sloučeniny, vzniklé nejčastěji chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty (zbytků rostlin, živočichů apod.) a syntetickou činností mikroorganismů. Přirozeně se vyskytují zejména v sedimentech, zeminách, rašelině, hnědém uhlí, lignitu a některých dalších materiálech. Přítomnost HL v půdách byla prokázána dokonce i na Antarktidě, kde jsou podmínky pro humifikaci velmi specifické a odlišné ve srovnání s ostatními kontinenty. Obsah HL v přírodních matricích kolísá od stopových množství (písky, jíly), přes jednotky procent (běžné zeminy) až k desítkám procent (hnědé uhlí, lignit). Mimořádně vysoký obsah (80 % a více) vykazuje např. rašelina. Uvádí se, že celkový obsah uhlíku ve formě HL je až  $6 \times 10^{12}$  t, což převyšuje obsah uhlíku v živých organismech ( $7 \times 10^{11}$  t uhlíku) [7].

HL jsou děleny do tří frakcí podle své acidobazické rozpustnosti:

- *fulvinové kyseliny* (FK), tato frakce zůstává v okyseleném vodném roztoku (tzn. je rozpustná v zásadách i kyselinách)
- *humínové kyseliny* (HK), které jsou nerozpustné ve vodě za silně kyselých podmínek ( $\text{pH} < 2$ ), ale rozpustné v alkalických roztocích
- *huminy* (HU), které se neextrahují zředěnou bází ani kyselinou

Jak uvádí Obr. 1, tyto frakce se liší na první pohled barvou (FK jsou žluté, HK hnědé až šedé a HU obvykle černé), přesto je jejich chemická struktura velmi podobná. Němečtí vědci dále publikovali dělení HK na *hnědé HK* (nekoagulují přidávkem elektrolytu v alkalickém prostředí) a *šedé HK* (přidávkem elektrolytu snadno koagulují) [8]. Frakce HK rozpustná v alkoholu se označuje jako *kyselina hymatomelanová*. Jako zvláštní skupina se často uvádí také *fugavové kyseliny*, nízkomolekulární frakce fulvinových kyselin, rozpustná při  $\text{pH} < 4$ .

Podle dříve běžně přijímané teorie je tmavé zbarvení HL vázáno na přítomnost polymerních složek s vysokou molekulovou hmotností [9]. Tato teorie vysvětluje rozdíly mezi HK a FK rozdílem právě v molekulové hmotnosti, v počtu funkčních skupin (karboxylových, fenolických) a ve stupni polymerace. S růstem molekulové váhy tedy dochází ke změnám obsahu uhlíku a kyslíku, kyselosti a stupně polymerace. Přestože je dnes polymerní model HL často nahrazován představou těchto látek jako strukturních asociátů nízkomolekulárních prekurzorů (viz dále), tato teorie poměrně spolehlivě vystihuje základní makroskopické charakteristiky HL.



Obr. 1 Vlastnosti huminových látek

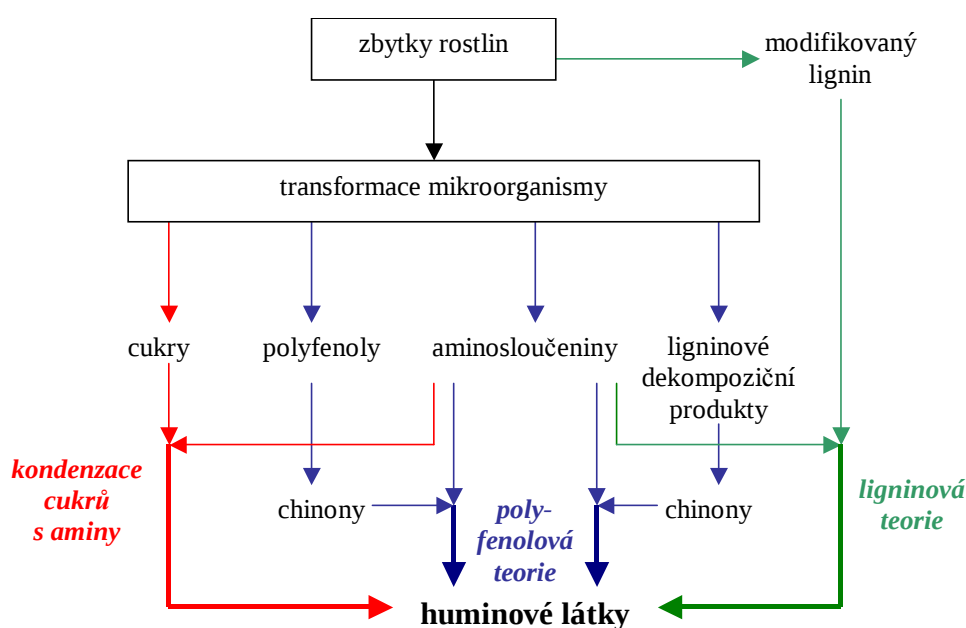
FK obecně vykazují vyšší obsah kyslíku, ale nižší obsah uhlíku nežli HK. FK také obsahují větší počet funkčních skupin kyselého charakteru, zvláště skupin  $-\text{COOH}$ . Celková kyselost FK je tedy podstatně vyšší nežli kyselost HK.

Procentuální obsah jednotlivých huminových frakcí v humusu se liší podle typu půdy. Humus pralesních půd obsahuje vyšší podíl fulvinových kyselin, zatímco humus rašelinišť a luk je tvořen převážně HK. Poměr obsahu huminových a fulvinových kyselin v půdě také většinou klesá s hloubkou odběru vzorku [9].

### I.1.1.2 Vznik huminových látek

I když byla otázka vzniku HL věnována soustavná pozornost již od počátků jejich systematického výzkumu, nebylo dosud mezi odbornou veřejností dosaženo jednoznačného konsenzu. Existuje řada teorií vysvětlujících proces formování struktury HL během rozkladu organických prekursorů. Některé, jako např. teorie kondenzační, ligninová, polyfenolová [8], se v literatuře objevují už řadu let. Obecně se předpokládá, že HL mají svůj chemický původ v ligninu, který v průběhu své biodegradace vytváří ve struktuře produktů reaktivní polyfenoly. Ty potom hrají důležitou roli v následných transformačních a kondenzačních humifikačních procesech. Polyfenoly mohou být i primárním prekurzorem HL vzniklých z rostlin, neobsahujících lignin. S jistotou se dá konstatovat pouze to, že žádná s dosud známých mechanismů vzniku HL není univerzální; předpokládá se, že se tyto mechanismy kombinují, ovšem s různým rozsahu a s různou důležitostí, podle lokality a druhu sedimentu. Např. ve vlhkých půdách převládá ligninová cesta, zatímco syntéza HL polyfenolovou cestou hraje nejdůležitější roli v půdách pralesů.

V poslední době bouřlivě diskutovaný koncept považuje vznik HL za dvoustupňový proces [10]; v první fázi dochází k biodegradaci rostlinných prekursorů a v následujícím stupni degradační produkty asociují do *supramolekulových agregátů* především prostřednictvím



Obr. 2 Mechanismus vzniku půdních huminových látek [8]

hydrofóbních interakcí. Tato teorie jde ruku v ruce s novým konceptem struktury HL, podle něhož je dosud uváděná polymerní výstavba HK pouze zdánlivá a ve skutečnosti se jedná o fyzikálně vázané asociáty strukturních jednotek o podstatně nižší molekulové hmotnosti.

### **I.1.1.3 Využití huminových látek**

Vliv přirozeného obsahu humusu na úrodnost půd je lidstvu znám po mnoho staletí. Člověk tak už od pradávna využíval cenných vlastností HL, přestože o jejich charakteru a původu neměl bližší představu. Tradiční využití HL v podobě aplikace rozkladných produktů živočišného a rostlinného odpadu při zušlechťování půd jistě není třeba zdůrazňovat. Další masové aplikace surovin s vysokým obsahem huminových sloučenin byly donedávna spjaty především s využitím uhlí v průmyslu energetickém. Nutnost nahradit fosilní paliva ekologičtějšími zdroji energie v kombinaci s bohatými přirozenými zdroji, z nichž jsou HL čerpány levně ve velkých množstvích, vedla k rozsáhlému výzkumu, věnovanému dalším možnostem uplatnění těchto látek. Mezi hlavní oblasti, v nichž je možné využít cenné vlastnosti HK, patří především zemědělství, průmysl, ochrana životního prostředí a farmacie. Velmi dobré review, věnující se aplikacím HK, představují reference [11, 12].

V zemědělství se využívá především pozitivního vlivu huminových sloučenin na strukturu půdy, obsah živin a zadržování vody v půdě. HK napomáhají vytváření pórů v půdě, asistují při přenosu živin z půdy a stimulují vývoj mikroflóry v půdě. Používají se proto jako aditiva hnojiv. Existuje řada preparátů na bázi HK, které se používají za tímto účelem, např. vápenaté soli HK a FK v kombinaci s rašelinou, humát sodný aplikovaný přímo na listy rostlin, amonné soli HK, směsi se syntetickými polymery apod. Lotosh a kol. dokázali příznivý vliv humátu amonného na růst rostlin [13]. Využití lignitu a lignitických HK v oblasti remediace půd se věnují autoři v [14]. Další oblast zemědělské aplikace HK představuje příprava krmiv pro živočišnou výrobu. Byl zjištěn také pozitivní vliv na vzrůst a váhu dobytka [15].

Příkladem průmyslového využití HK je aplikace ve stavebnictví. Tam se HK používají jako hydrofobní plniva cementů, která umožňují řízení jeho vytvrzování, ovlivňují disperzitu cementu a smáčivost vzniklých povrchů. Podobný důvod má také aplikace HK v průmyslu keramickém. Dále se HK používají coby aditiva v brusných kapalinách, ať už na vodné nebo olejové bázi, kde slouží především jako činidlo ovlivňující viskozitu a emulzifikátor. Tmavé zbarvení HL se využívá v přípravě barviv pro kožedělný, textilní i papírenský průmysl. Speciální využití HL představuje například výroba elektricky vodivých papírů. Chelatační a iontové výměnné schopnosti HL mohou být zhodnoceny např. v přípravě náplní chromatografických kolon nebo v těžebním průmyslu, kde bylo zjištěno zvýšení efektivity extrakce uranu z rud za přítomnosti HK [16].

V oblasti ochrany životního prostředí se využívá především schopnost HK vázat kovy a další toxické a jinak nebezpečné látky jako jsou pesticidy, polycyklické sloučeniny, kyanidy, barviva a detergenty, a to z půdy i z vody. Řada vědeckých prací byla věnována odstraňování fenolů z vody pomocí HK [17, 18]. Iontově výměnné materiály na bázi humátu vápenatého byly testovány jako vhodný sorbent těžkých kovů, radioaktivních složek z elektrárenských vod a chemických bojových látek při likvidaci chemického arzenálu [19].

Farmaceutické a kosmetické využití HK souvisí především s jejich antivirovým, protizánětlivým a chelatačním charakterem. Z historického hlediska má největší tradici příprava kosmetických krémů a terapeutických lázní na bázi HL (podstata účinku bahenních lázní tkví právě ve vysokém obsahu HL) a výroba potravinových doplňků. Hlavní limitací HK v této oblasti představuje výrazné tmavé zbarvení, které není možné odstranit klasickými bělícími postupy za současného zachování jejich požadované aktivity. Nověji je aplikace HK spjatá také s izolací a identifikací sloučenin pro výrobu léčiv. Byly dokázány aktivity HK podobné heparinu a estrogeneru (je zjištěna účinnost HK na léčení rakoviny dělohy laboratorních zvířat). Na druhou stranu, využití HK ve farmaceutice omezuje fakt, že může způsobovat mutagenезi DNA [7]. Velmi dobrý souhrn biomedicínských aplikací stejně jako potenciálních zdravotních rizik HL nabízí reference [12].

### **I.1.2 Koloidní soustavy v gelové fázi**

Gely se vyskytují všude okolo nás. Mnoho částí našeho těla je tvořeno hydrogelem - mimo jiné pojivové tkáně, oči (sklivec a rohovka) a vnitřních povrchy traktů (žaludek a plíce jsou pokryty gely). Právě díky vysokému obsahu gelových tkání může až dvě třetiny lidského těla tvořit voda, v níž probíhá většina chemických reakcí a dalších biochemických procesů.

Hydrogel slouží jako jakási „nádrž“ na vodu nebo vodný roztok, která je schopna vnutit tomuto roztoku přesně definovaný tvar. Tato nádrž však není indiferentní ani neměnná. Gely jsou schopny reagovat na změny vnějších podmínek. Okolní prostředí ovlivňuje mimo jiné množství roztoku, které daný hydrogel může pojmout. Hydrogely proto hrají klíčovou roli v hospodaření s vodou a s rozpouštěnými látkami v přírodě – v živých organismech, stejně jako v neživé přírodě – a tato schopnost je široce využívána v průmyslových aplikacích. Lékařské a zdravotnické textilie využívají gely jako superabsorbenty vody, v zemědělství se gely používají jako materiály podporující zádrž vody a rozpuštěných živin v půdě, technické sorbenty, stejně jako náplně pro chromatografické kolony jsou často tvořeny reaktivním hydrogelem [20 – 23]. V posledních letech byla velká pozornost věnována využívání hydrogelů při výrobě systémů s řízeným uvolňováním látek [24]. Inkorporování aktivní látky do hydrogelového nosiče umožňuje její transport přes dlouhé vzdálenosti za současného řízení jejího uvolňování prostřednictvím změny okolních podmínek.

Ionogenní polymery (polyelektrolyty) tvoří gely, které jsou velmi citlivé na okolní pH. Obsah kyselých nebo zásaditých skupin (např. karboxylové skupiny a primární aminoskupiny) působí proměnlivou ionizací v reakci na změnu pH. Zvyšující se ionizace zvyšuje bobtnání gelu a také jeho propustnost pro rozpuštěné látky [25]. Tato vlastnost je často využívána v přípravě hydrogelových nosičů aktivních látek.

#### **I.1.2.1 Vznik a základní klasifikace gelů**

Z hlediska struktury jsou gely definovány jako systémy tvořené trojrozměrnou sítí, vytvářející souvislou strukturu, prostupující celým disperzním prostředím. Spojité tedy není jen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl. Disperzní částice, jejichž spojováním vzniká síťovitá struktura gelu, bývají koloidní velikosti; jsou však známy i případy tvorby gelů v mikroheterogenních systémech (např. gely některých silikátů). V obvyklejším případě koloidních disperzí se jedná o roztoky makromolekul nebo o lyofobní soly. Disperzní částice jsou „uzavřeny“ v disperzním prostředí, nejsou schopné se v něm nezávisle pohybovat a mohou vykonávat pouze vibrační pohyby. Síly, které takto poutají disperzní částice, jsou

adhezní síly chemického nebo fyzikálního charakteru. I když je disperzní prostředí kapalné, mají gely v důsledku tohoto uspořádání mechanické vlastnosti charakteristické pro tuhý stav. Odstraněním disperzního prostředí (např. vysušením) z gelu původního (*lyogelu*) vzniká *xerogel*. Ten obsahuje pouze disperzní podíl.

Gely klasifikujeme nejčastěji podle jejich chování ve vysušeném stavu [26].

*Gely reverzibilní* při vysoušení zmenšují svůj objem; vznikají kompaktní xerogely. Ty jsou schopny přecházet opět do původního stavu přijímáním disperzního prostředí, tzv. *botnáním*. Tyto vlastnosti vykazují makromolekulární gely.

*Ireverzibilní gely* vznikají gelatinizací lyofobních solů. Vysušením získáme přibližně stejný objem jako měl původní gel, xerogel je však porézní. Při styku s disperzním prostředím je sice schopný určité množství kapaliny sorbovat, ale do původního stavu se nevrací. Přeměna ireverzibilního gelu na xerogel je tedy nevratná.

Gelace je způsobena jedním z těchto tří procesů: změnou fyzikálního stavu roztoku, chemickou reakcí, nebo botnáním existujícího xerogelu (reverzibilního gelu) po přidání rozpouštědla. *Bodem gelace* nazýváme okamžik, v němž se v systému objeví nekonečná trojrozměrná síť. Slovo „nekonečná“ je třeba chápat tak, že rozměry vzniklé sítě jsou totožné s rozměry makroskopické gelové fáze. Váhový podíl sítě je v bodě gelace ještě nepatrný, ale v dalším průběhu se rychle zvětšuje (hmotnost gelového podílu roste na úkor hmotnosti podílu rozpustného).

Reverzibilní gely mohou vznikat gelatinizací roztoků vysokomolekulárních látek nebo botnáním xerogelu. Molekuly polymeru v roztoku mohou vytvářet krátkodobé vazby, čímž vznikají supramolekulární asociáty. Je-li jejich stabilita dostatečná (dostatečně dlouhá doba života asociátů), nerozpadají se a spojováním molekulárních řetězců v souvislou strukturu vytváří a postupně zpevňují prostorovou strukturu – gel.

Většina gelů přirozeně se vyskytujících v rostlinách a v živočišném těle vykazuje anizotropii, která vychází z podmínek tvorby těchto gelů. Příčinou anizotropie uměle připravených gelů je obvykle jejich nerovnoměrná deformace při tvorbě nebo nerovnoměrná objemová kontrakce při vysoušení [26]. U těchto gelů jsou vlastnosti jako roztažnost při botnání, smršťování při sušení a také optické či mechanické vlastnosti různé v různých směrech.

### **I.1.2.2 Mechanické vlastnosti gelů**

I když je disperzní prostředí kapalné, mají gely v důsledku svého uspořádání mechanické vlastnosti charakteristické pro tuhý stav. Až do určité hodnoty tečného napětí (*hodnota kritického napětí*) se gel chová jako tuhé elastické těleso a napětí odolává. Tato hodnota závisí na koncentraci a pevnosti uzlů ve struktuře gelu. Gely se tedy chovají jako typické viskoelastické těleso, jehož chování tvoří přechodový stav mezi ideálním kapalným a tuhým tělesem (viz kap. IV.1.2). Při nízkých smykových rychlostech je viskozita viskoelastického materiálu konstantní stejně jako u modelového kapalného tělesa. Při vysokých smykových rychlostech vykazuje viskoelastický materiál chování tuhého tělesa a jeho viskozita klesá.

Gely s kovalentními spoji, které obsahují v jednotce objemu malý počet vazeb, jsou obvykle značně elastické. Čím více je vazeb mezi řetězci polymeru, tím menší je možnost změny tvaru makromolekuly a tím rigidnější je vzniklá prostorová síť.

Fyzikálně síťované gely (reverzibilní i ireverzibilní) se často vyznačují tixotropními vlastnostmi (snižování zdánlivé viskozity s časem při smykovém namáhání). Tixotropii nevykazují gely s uzly o různé pevnosti, protože při mechanickém namáhání se porušují nejprve nejméně pevné vazby a vznikají větší samostatné celky nebo sítě s částečně uvolněnými spoji. Pro vytvoření struktury se stejnými vlastnostmi, jako měl výchozí gel, by muselo dojít k obnovení původních vazeb mezi odpovídajícími částmi molekuly. To je ovšem vzhledem k translaci jednotlivých uvolněných částí původní struktury, resp. kvůli rotačním pohybům okolo neporušených uzlů sítě, velmi málo pravděpodobné.

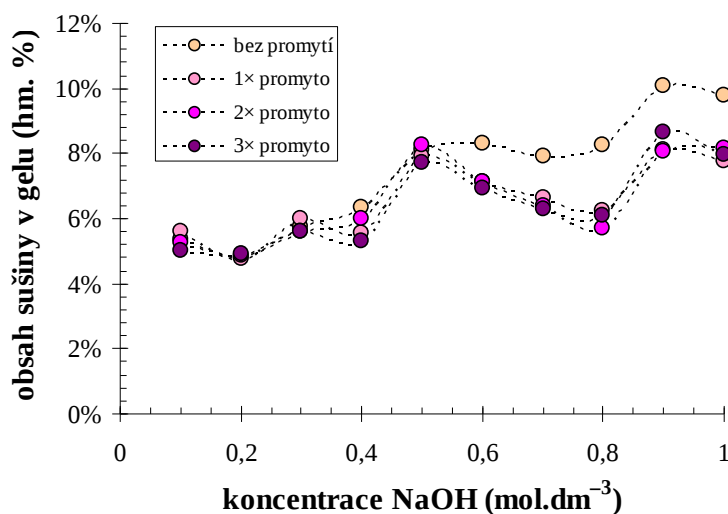
U čerstvých gelů, reverzibilních i ireverzibilních, dochází k řadě samovolných jevů, neboť tyto systémy nejsou v termodynamické rovnováze. Při tomto ději, který se nazývá *stárnutí*, roste počet styčných bodů, síťovitá struktura se poněkud smršťuje a s ní celý gel. Část původně přítomné kapaliny je vytlačována a odmísí se od gelu. Tento jev, kdy dochází k vytékání kapaliny z gelu, se nazývá *synereze* [26 – 28]. Je podporován zvýšením teploty a u mnohých gelů přidávkou elektrolytů.

## I.2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

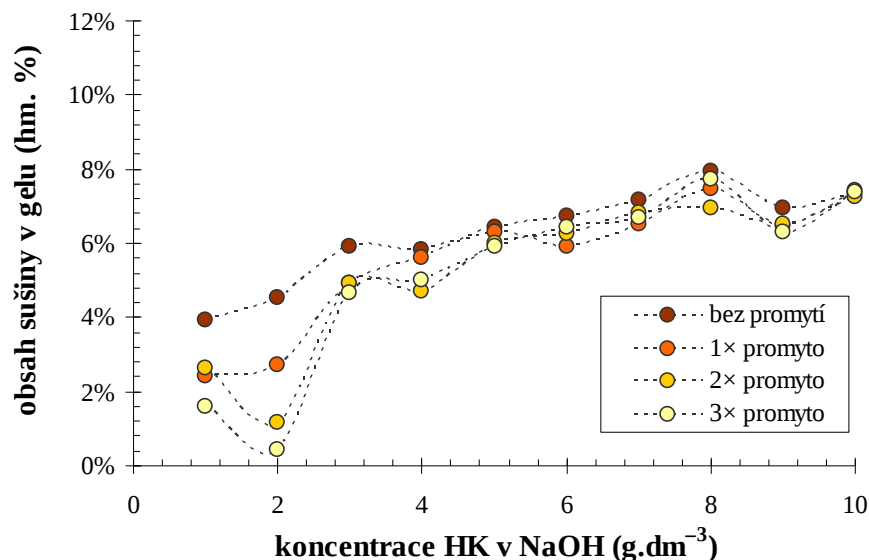
Příprava a použití huminových hydrogelů je nová a poměrně netendenční oblast základního i aplikovaného výzkumu tohoto cenného materiálu.

První publikovanou prací, zmiňující přípravu hydrogelové formy HK, představuje reference [29]. Martyniuk a Wieckowska se zde v rámci experimentů, zaměřených na sorpci kovů na hnědouhelne HK, věnovaly také sorpčním schopnostem huminového gelu, připraveného v mezistupni přípravy pevných HK, a to konkrétně řízenou koagulací alkalického roztoku HK kyselinou chlorovodíkovou.

Optimalizaci této metody přípravy gelu HK se věnovala diplomová práce [30]. Hydrogel byl připraven okyselením roztoku HK v NaOH na pH  $\sim 1$  pomocí koncentrované HCl, ponecháním 24 hod. v lednici a následným odstředěním gelové fáze od matečného roztoku. Byl studován vliv hlavních parametrů přípravy na výtěžek sušiny ve vzniklém hydrogelu.



Obr. 3 Závislost hmotnostního obsahu sušiny huminového gelu na koncentraci roztoku NaOH podle [30]



Obr. 4 Závislost hmotnostního obsahu sušiny huminového gelu na koncentraci HK v roztoku NaOH podle [30]

Konkrétní testované podmínky byly: koncentrace použitého humátu sodného, koncentrace HK v něm a počet promytí. Jako vhodná koncentrace NaOH, použitého pro rozpouštění HK, byla stanovena hodnota 0,5 M. Nižším koncentracím louhu odpovídá i nižší procentuální obsah sušiny vzniklého gelu. Pro koncentrace vyšší už zůstává obsah konstantní, ale výraznou roli začíná hrát počet promytí gelu (pro koncentrace nad 0,5 M promývání výrazně snižuje sušinu). Maximální pevný obsah byl dále zjištěn pro koncentraci HK v roztoku NaOH 8 g.dm<sup>-3</sup>. Závislosti obsahu sušiny na koncentracích NaOH a HK uvádí Obr. 3 a Obr. 4. Aplikační možnosti takto připraveného hydrogelu jsou diskutovány v [31].

## I.3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Ke všem následujícím experimentům byly použity HK extrahované z jihomoravského lignitu alkalickou extrakcí (viz kapitola I.3.1). Gel byl připraven postupem, optimalizovaným v [30] (viz I.3.2). Použitá HK i její gel byly charakterizovány metodami popsány v kap. I.4.1 a I.4.2.

### I.3.1 Příprava huminových kyselin

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu (důl Mír, lokalita Mikulčice). Jedná se o mírně upravenou proceduru, publikovanou Piccolem a Contem v [32]; tato metoda extrakce byla použita v celé řadě předcházejících experimentů v rámci studia fyzikálně-chemických vlastností HK [33 – 36].

Lignit byl míchán s extrakčním roztokem (0,5 M NaOH + 0,1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) v poměru 20 g na 1 dm<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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 odstředováním (4000 min<sup>-1</sup>), několikrát promyty vodou a centrifugovány do vymytí Cl<sup>-</sup> iontů a vysušeny při 50 °C. Před přípravou gelu byly HK ještě jednou promyty vodou, odstředěny a opět vysušeny.

### I.3.2 Příprava gelu huminových kyselin

Optimalizovaný postup přípravy gelu HK vypadal takto: potřebné množství HK bylo rozpuštěno v 0,5 M NaOH v poměru 8 g HK na 1 dm<sup>3</sup> NaOH. Roztok humátu byl okyselen koncentrovanou HCl až na pH ~ 1 a ponechán přes noc v lednici.

Po odstředění (10 min při otáčkách 4000 min<sup>-1</sup> a za chlazení na 15 °C) byl supernatant slit a gel byl promyt vodou a znovu odstředěn. Promytí bylo zopakováno ještě dvakrát, po třetím promytí byl gel odstředěn (30 min) a uložen v exsikátoru s vodou. Fotografie připraveného vzorku gelu je uvedena na Obr. 5. Pro tento gel bude v dalším textu použito označení H1.



Obr. 5 Vzorek připraveného huminového hydrogelu

## I.4 DISKUSE VÝSLEDKŮ

První část práce byla zaměřena na podrobnější charakterizaci použitých lignitických HK a z nich připraveného hydrogelu.

### I.4.1 Charakterizace huminových kyselin

HK, připravené postupem uvedeným v kap. I.3.1, byly charakterizovány základními analytickými metodami.

Elementární analýza HK byla provedena na CHNSO Mikroanalyzátoru Flash 1112 od firmy Carlo Erba, měření proběhlo na ÚSMH AVČR Praha. Jak je patrné z výsledků uvedených v Tab. 1, vzorek vykazuje typické prvkové složení HK extrahovaných z jihomoravského lignitu (pro srovnání viz [37]). Vyšší obsah H na úkor C ve srovnání s běžnými hodnotami pro lignitické HK [8, 38] indikuje menší aromaticitu HK v jihomoravském lignitu. Poměrně vysoký obsah popela v nepřečištěných HK částečně poklesl promytím ve vodě (z 29 % na 23 %). Obsah vlhkosti ve vysušených HK činil asi 6 %.

Celou řadu zajímavých vlastností HK je možné dedukovat z UV-VIS spektra jejich zásaditého roztoku. Pro spektrální charakterizaci HK byl použit modifikovaný postup z [38]: 7 mg suché HK bylo rozpuštěno v 0,1 M roztoku NaOH. Na UV-VIS spektrometru (Hitachi U3300) bylo změřeno spektrum v rozsahu 200 až 900 nm. Pro přesnější odečtení absorbancí

v oblasti vysoké absorpce HK (< 300 nm) byl roztok zředěn 0,1 M roztokem NaOH v objemovém poměru 1:1. Výsledné spektrum uvádí Obr. 6.

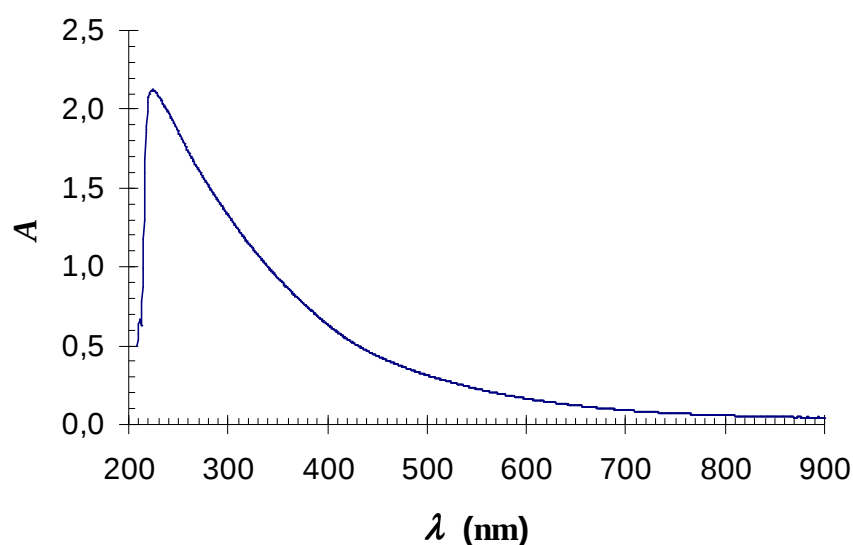
Z UV–VIS spektra byly vypočteny standardní optické charakteristiky (podrobnosti viz [8]). Ty jsou velmi užitečné pro určení disperzity vzorku, chemické struktury HK nebo jejich molární hmotnosti. Absorpční poměr  $A(280\text{ nm}) / A(465\text{ nm})$  (vypočtená hodnota 3,745) odpovídá poměru mezi odolnými ligninovými strukturami a „mladými“ frakcemi s nízkým stupněm humifikace.

$A(465\text{ nm}) / A(665\text{ nm})$  poměr ( $E4/6$ ) představuje tzv. humifikační index. U HK tento index klesá s rostoucí molekulovou hmotností nebo stupněm disperze [39]. Nízká hodnota  $E4/6$  (3,350) naznačuje vysoké molekulové hmotnosti použitých HK. Další důležitou spektrální charakteristiku představuje koeficient  $\Delta\log K = \log A(400\text{ nm}) - A(600\text{ nm})$ . Kumada [40] definoval spojitost mezi  $\Delta\log K$  a stupněm humifikace, vyšší hodnota  $\Delta\log K$  reprezentuje vyšší humifikaci materiálu.. Rozlišil tak tři základní typy materiálu: typ A ( $\Delta\log K < 0,6$ ), typ B (od 0,6 do 0,8) a typ  $R_p$  (0,8 – 1,1). Použité HK s hodnotou  $\Delta\log K = 0,565$  leží na hranici typů A a B, což naznačuje ještě poměrně vysoký stupeň humifikace. Další podrobné charakterizace (FT–IR, UV–VIS, elementární,  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR v pevném stavu) odpovídajících HK (získaných ze stejného zdroje stejnou metodou extrakce) uvádí reference [41, 42].

Tab. 1 Procentuální prvkové zastoupení ve vzorku HK

| prvek | procentuální zastoupení [%]* |
|-------|------------------------------|
| H     | 42,12                        |
| C     | 41,16                        |
| O     | 15,64                        |
| N     | 0,91                         |
| S     | 0,17                         |

\* v atomových % připadajících na suché bezpopelové HK

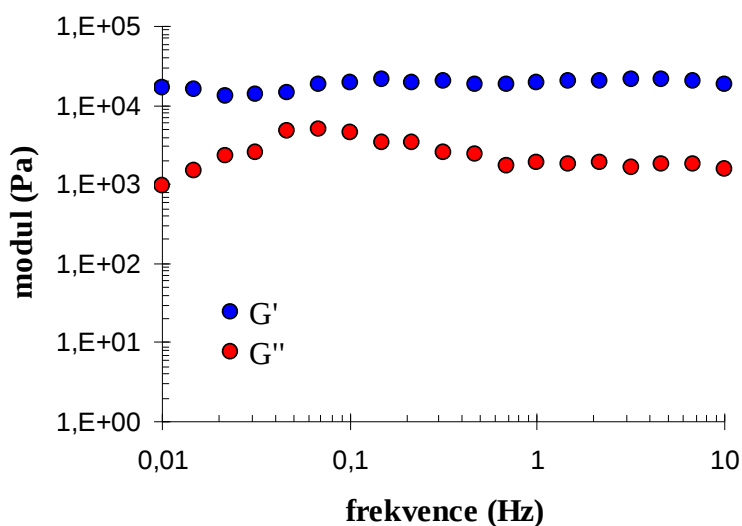


Obr. 6 UV–VIS absorpční spektrum roztoku HK v NaOH

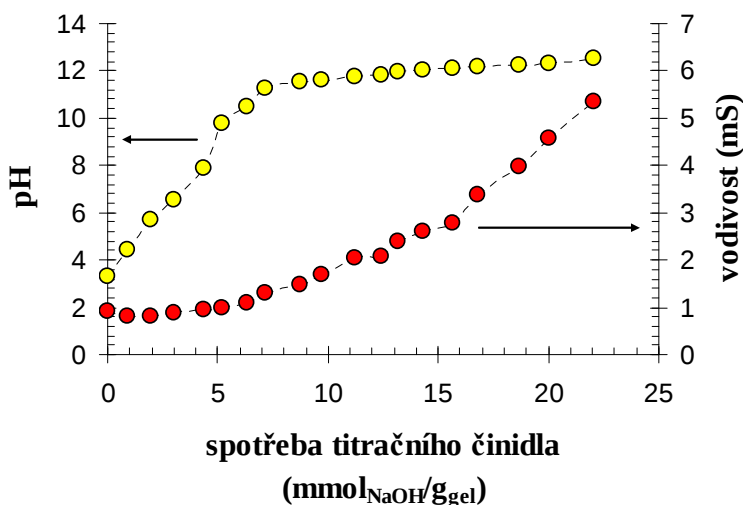
### I.4.2 Charakterizace připraveného hydrogelu huminových kyselin

Hydrogel H1, připravený podle postupu uvedeného v kap. I.3.2, obsahoval cca 14 hm.% pevného podílu. Při oscilačním reometrickém měření na reometru HAAKE RS100 RheoStress (senzor deska/deska) bylo zjištěno, že i přes vysoký podíl vody se materiál chová značně elasticky. Elastický modul je zhruba o jeden řád vyšší než modul viskózní. Frekvenční závislost elastického i viskózního modulu se dá v měřeném rozsahu považovat za konstantní, jak naznačuje Obr. 7. Tato závislost je typická pro gely s vysokou hustotou síťování [43].

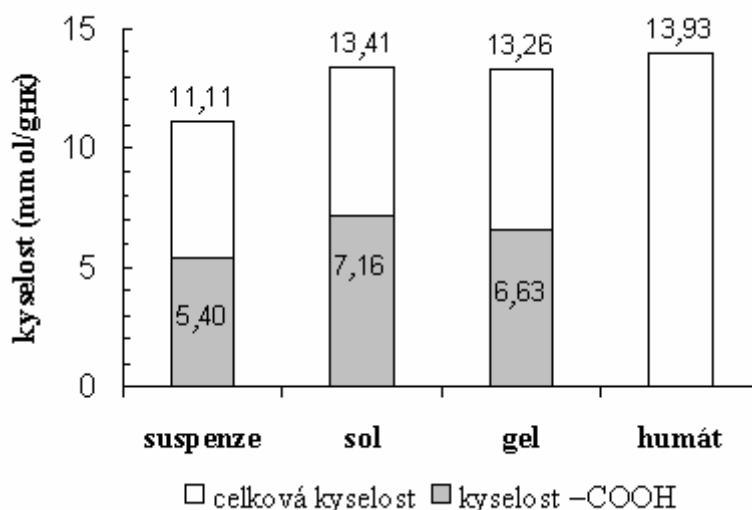
Z hlediska reaktivity a sorpčních schopností huminového gelu představuje jednu z nejdůležitějších charakteristik tohoto materiálu jeho celková kyselost. Ta byla stanovena jednoduchou titrační metodou: 0,5 g hydrogelu bylo zalito 25 ml vody a za současného měření vodivosti a pH byl přikapáván 0,5 M roztok NaOH. Celková kyselost gelu, přepočtená na 1 g suchých bezpopelových HK byla 12,84 mmol. Celkovou a karboxylovou kyselostí HK získaných totožnou metodou extrakce se v jejich různých koloidních formách zabývala také



Obr. 7 Frekvenční charakteristika elastického a viskózního modulu



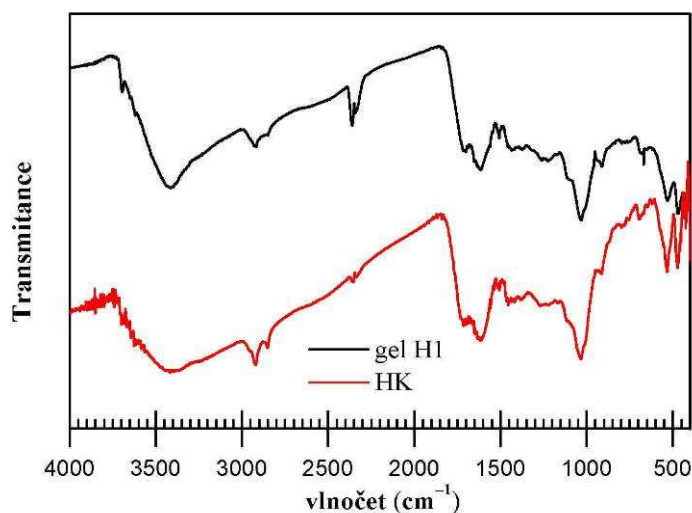
Obr. 8 Potenciometrická a konduktometrická titrační křivka pro určení celkové kyselosti gelu



Obr. 9 Celková a karboxylová kyselost různých koloidních forem HK podle [44]

práce [44]. Karboxylová kyselost byla u suspenze, solu a gelu stanovena standardní acetátovou metodou [45]. Jak je patrné z Obr. 9, stanovená hodnota celkové kyselosti gelu se výrazně neliší od výše uvedené a je téměř totožná pro všechny studované koloidní formy (s výjimkou suspenze HK, kde je omezena dostupnost kyselých skupin pro titrační činidlo v objemu koloidní částice).

Obr. 10 uvádí transmisní vibrační spektra použitých HK a vysušeného hydrogelu. Spektra těchto práškových vzorků byla měřena v KBr tabletě na FT-IR spektrometru Nicolet Impact 400. Často se uvádí, že vysušení gelu v sušárně může způsobit nevratné změny povrchu gelu, např. zesítnění nebo dekarboxylaci [46]. Nicméně ze srovnání spekter použité HK a vysušeného huminového gelu není patrná žádná výraznější odlišnost, z čehož se dá usuzovat, že popsáním procesem přípravy a následným sušením gelu se struktura použitých HK nemění. Pík v oblasti  $3360\text{ cm}^{-1}$  je způsoben vyšší absorpcí vzdušného  $\text{CO}_2$  u vysušeného



Obr. 10 FT-IR spektra použitých HK a vysušeného hydrogelu

gelu. Tyto výsledky naznačují očekávanou participaci slabých fyzikálních interakcí na vzniku síťové struktury gelu. Žádná kovalentní interakce nebyla ve spektru vysušeného gelu prokázána.

Důležitou charakteristikou diskutovaného hydrogelu je jeho ireverzibilita. Sušením gelu získáváme zpět práškovou formu HK s velmi omezenou bobtnací schopností. Ireverzibilita gelu spolu s jeho nízkým vnitřním pH reprezentují hlavní limitující faktory pro přímé aplikace v zemědělství a ochraně životního prostředí. Takto připravený gel je vhodný především jako modelové médium pro základní výzkum interakcí HL s nízkomolekulárními sorbáty v prostředích s vysokým obsahem vody.

## **I.5 ZÁVĚR**

Tato kapitola se zaměřuje na základní charakterizaci HK použitých ve všech následně diskutovaných experimentech, na seznámení s metodou přípravy fyzikálního hydrogelu HK a jeho základním fyzikálně-chemickým vlastnostem. V dalších kapitolách bude pozornost věnována interakci tohoto hydrogelu s měďnatými ionty jako modelovým kovovým polutantem, a to jak pomocí rovnovážných experimentů (sorpce a extrakce), tak především za použití jednoduchých laboratorních difúzních experimentů.

## II. kapitola: Interakce kovových iontů s gelem huminových kyselin

Je všeobecně známo, že jen velmi malý podíl HL se v půdě vyskytuje ve volné formě. Většina je vázána na minerální složky půdy a to následujícími způsoby [9]:

- jako *sůl nízkomolekulární organické kyseliny*. Vzniká působením kyseliny (octové, šťavelové, fumarové, mléčné) na minerály (magnesit, kalcit, siderit apod.).
- jako *solí HL s alkalickými kationty*. Tato skupina zahrnuje soli tvořené anionty huminových (*humáty*) a fulvinových (*fulváty*) kyselin a kationty  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  nebo  $\text{Mg}^{2+}$ . Humáty a fulváty vznikají kationtovou výměnou za vodíkový kation kyselé skupiny při reakci HK a FK s alkalickými hydroxidy. Jedná se o charakteristické sloučeniny půdních HL.
- jako *organické komplexy s jílem*. Interakce organických látek s jílovými minerály vychází z fyzikálních, chemických a biologických vlastností půdní matrice. Adsorpce HL na jílové materiály zahrnuje řadu mechanismů. Mezi ně patří *van der Waalsovy síly*, *kationtové můstky*, *vodíkové vazby* a *penetrace* a adsorpce nízkomolekulární huminové sloučeniny (především FK) v pórech jílového minerálu.
- jako *komplexy s kovovými ionty*.

Tvorba stabilních komplexů s kovovými ionty je jedním z nejdůležitějších a nejstudovanějších aspektů reaktivity HL; využívá se v oblasti ochrany životního prostředí a zemědělství. Jak už bylo uvedeno, monovalentní kationty ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) jsou v molekule HL poutány jedinečně jednoduchou iontovou výměnou; vznikají tak soli karboxylových kyselin. Kationty s vyšší valencí jsou však schopné vytvářet koordinační vazby s organickými molekulami, a to prostřednictvím iontové výměny, povrchové adsorpce, chelace, koagulace a také peptizačními reakcemi.

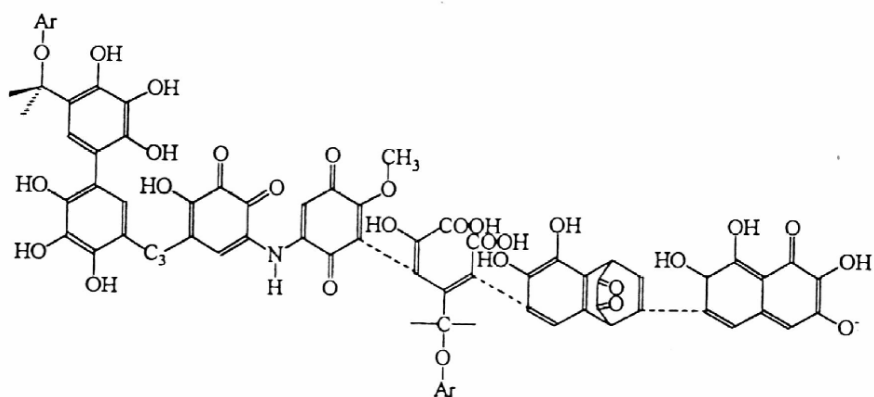
Celá řada autorů se zaměřuje na rovnovážné interakce běžných koloidních forem HK (prášková pevná forma, huminový sol) s různými látkami, především s běžnými organickými i anorganickými polutanty nebo naopak s esenciálními půdními živinami. Tato kapitola nabídne nový pohled na interakce iontů těžkých kovů s modelovým dvousložkovým médiem voda/HK – s fyzikálně sesíťovaným huminovým hydrogelem.

### II.1 TEORETICKÝ ÚVOD

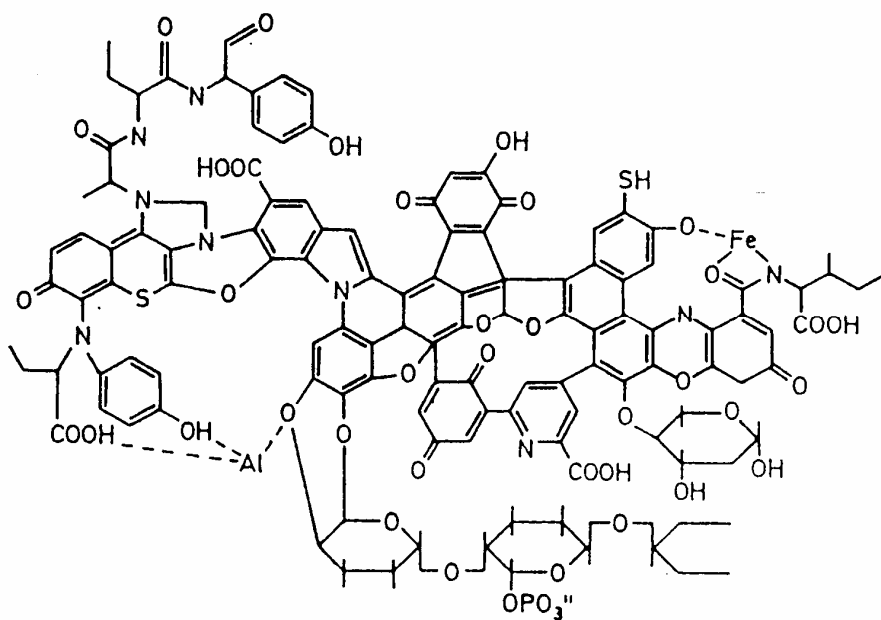
#### II.1.1 Molekulární struktura huminových látek

O strukturních vzorcích se často říká, že jsou jazykem chemiků, a každý materiál, který není možné jednoznačně identifikovat takovým vzorcem, vzbuzuje mezi chemiky mimořádnou nedůvěru. Strukturní vzorec umožňuje vytvořit si stručnou představu o základních chemických vlastnostech látky, o vazebných možnostech, rozpustnosti a jejích potenciálních chemických modifikacích. Proto se již desítky let snaží vědci, zabývající se

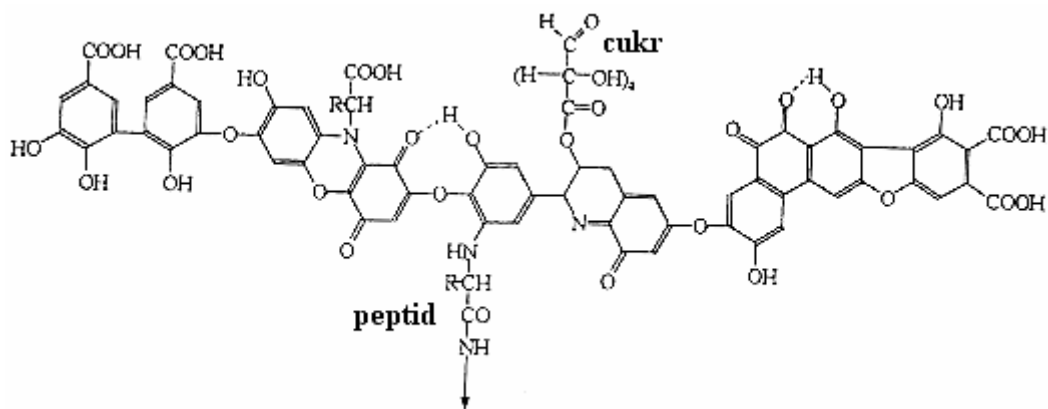
přírodní organickou hmotou (NOM), aproximovat složitou strukturu jednotlivých frakcí NOM právě prostřednictvím „průměrných“ molekulových vzorců.



Struktura HK podle Flaiga (1960, [47])...

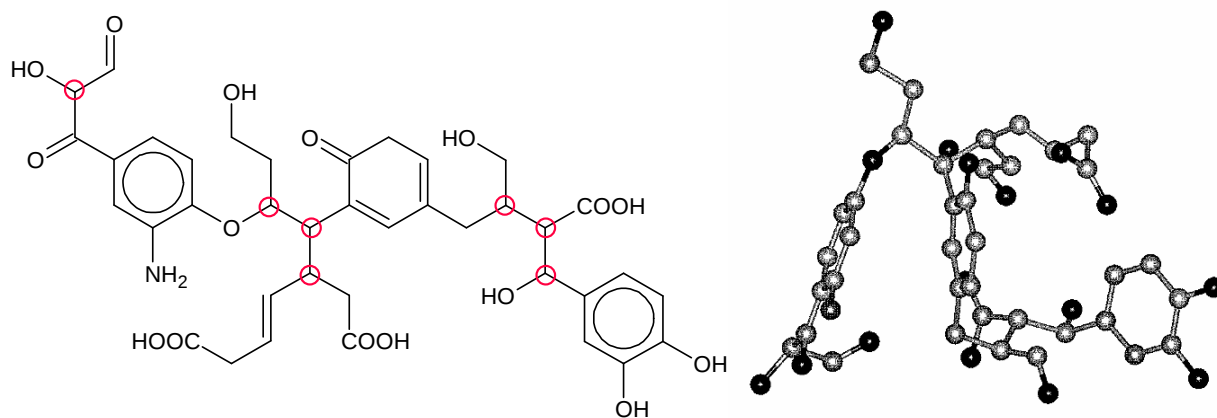


...podle Kickutha (1976, [48])...



...a podle Stevenson (1982, [8]).

Obr. 11 Příklady historických strukturních modelů HK

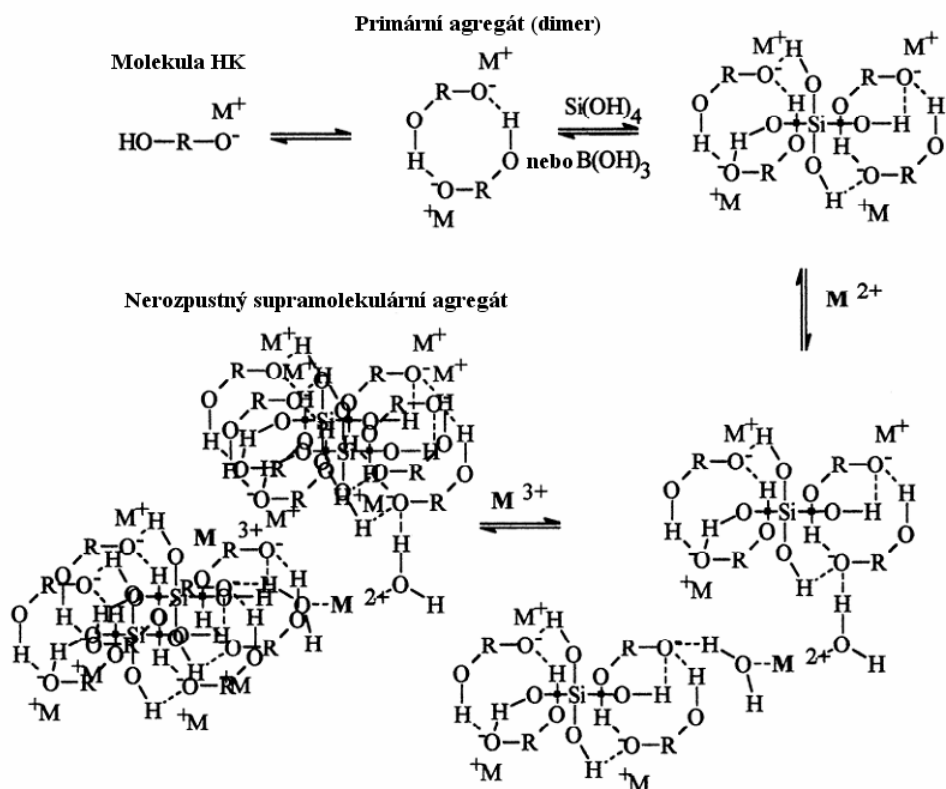


Obr. 12 Steelinkův model HK a jeho nejpravděpodobnější konformace podle [50]

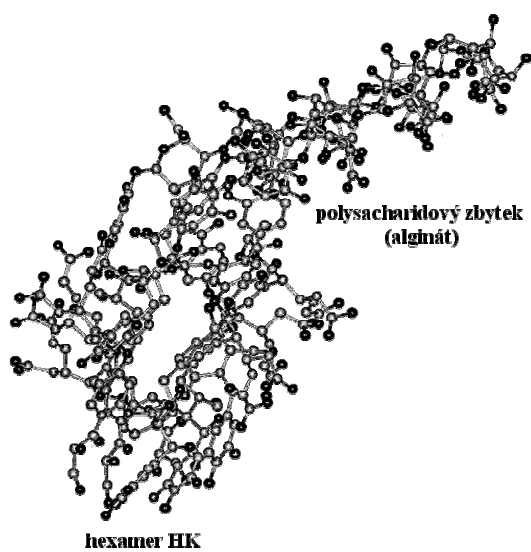
Strukturní chemie HL prošla velmi bohatým vývojem a stejně jako v případě vzniku HL byly jednotlivé teorie podrobeny bouřlivé diskuzi. Z historického hlediska má nejdelší tradici tzv. polymerní koncept, předpokládající makromolekulární strukturu HK. Z této teorie vychází celá řada strukturních modelů, mezi nejznámější patří struktury podle Flaiga [8], Kickutha [48] nebo Stevensona [50] (viz Obr. 11). Všechny polymerní modely uvažovaly HK jako ohebné polyelektrolyty, zaujímající konformaci náhodného klubka různých tvarů podle náboje na řetězci, aktuálního pH a podle přesného chemického složení huminového řetězce.

Výrazný rozvoj analytických metod, ať už rozkladných (pyrolýza spojená s různými chromatografickými metodami, termo-chemolýza) nebo nedestruktivních (především NMR), vedl nicméně k silné kontroverzi mezi polymerními představami o struktuře HK a nově získanými experimentálními výsledky (dobré review nabízí [51]). S téměř totožným vysvětlením přišla ve stejnou dobu celá řada autorů, např. Havel a kol. [52] nebo Simpson [53]. Podle těchto autorů jsou přírodní HL supramolekulární agregáty relativně nízkomolekulárních (< 2 kDa) substancí, které jsou vzájemně poutány nekovalentními interakcemi (slabými fyzikálními vazbami, komplexací s vícemocnými kationty). Příklad běžně používaného Steelinkova modelu HK uvádí Obr. 12. Ve struktuře jsou naznačena chirální centra, umožňující vznik celé řady stereoizomerů; nejpravděpodobnější konformace vypočtená pomocí molekulové dynamiky je uvedena na stejném obrázku. Agregací této základní strukturní jednotky vznikají supramolekulové oligomery (viz Obr. 13), které postupně vytváří šroubovicovou strukturu HK (viz Obr. 14). Ve vnitřní části šroubovice jsou soustředěny méně polární funkční skupiny (karbonylové skupiny v ketonech či aldehydech) a vznikají tak hydrofobní domény. Na povrchu šroubovice jsou naopak soustředěny skupiny důležité pro vazbu kovových kationtů (karboxyly, fenolické skupiny) a povrch helixu má proto povahu semi-hydrofilní.

Tzv. kombinační model [54] spojuje obě diskutované teorie v jednu; HL jsou podle něho agregátem nízkomolekulárních, oligomerních i polymerních sloučenin, vzájemně vázaných slabými vazbami.



Obr. 13 Agregace HK podle [49]

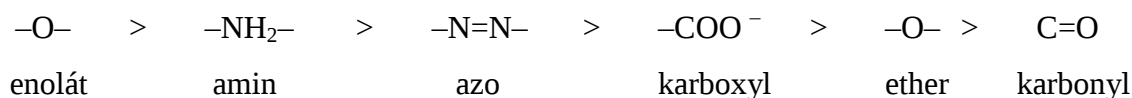


Obr. 14 Vypočtená konformace hexameru HK s navázaným cukerným zbytkem podle [50]

## II.1.2 Vazebné možnosti huminových látek

Jak bylo uvedeno v předchozím textu, HK představují složitý agregační komplex obsahující ve své struktuře množství funkčních skupin, které jsou vhodnými vazebnými centry pro interakce se sloučeninami rozličného chemického charakteru. Různou kombinací těchto skupin vznikají vazebná místa o rozdílné afinitě k sorbované látce.

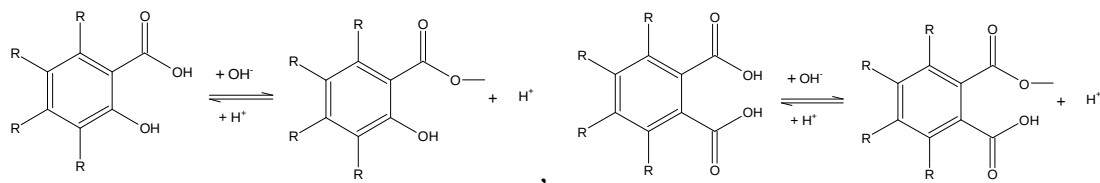
Pro interakci s ionty přechodných kovů obecně afinita organických funkčních skupin klesá v pořadí [8]:



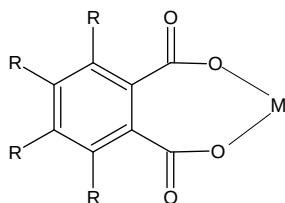
Díky vysokému obsahu kyslíku v HL jsou kovové ionty přednostně poutány skupinami kyslíkatými, tedy enolátovou a karboxylovou skupinou. Podle [55] může být vznik kovových komplexů s huminovými molekulami studován s využitím sledování změn chemického chování, změn v absorpčních spektrech, oxidací, pomocí změny pH, elektrické vodivosti, rozpustnosti, polarografického chování nebo izolací přirozeného komplexu.

Ionty těžkých kovů se na karboxylové a fenolické OH skupiny váží převážně silnou kovalentní vazbou. Afinita karboxylové skupiny ke kovovým iontům se zvyšuje v přítomnosti další kyslíkaté funkční skupiny v orto-poloze vzhledem ke karboxylové skupině, vznikají tak bifunkční koordinační místa [33].

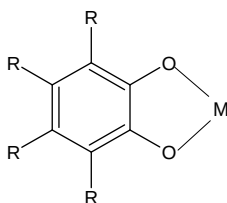
V HK to jsou především salicylové nebo dikarboxylové typy:



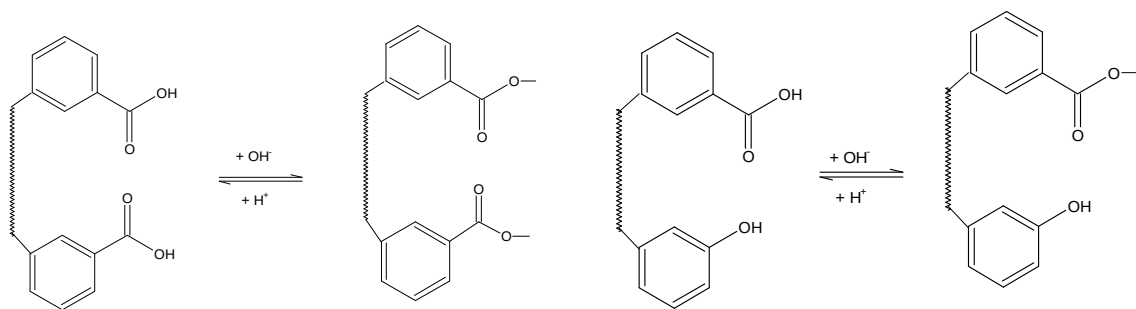
Toto uspořádání funkčních skupin je vhodné pro vytvoření silných komplexů s vysokými konstantami stability. Pokud je fenolická skupina v poloze meta nebo para vzhledem ke karboxylové skupině, ke vzniku komplexu nedojde. Nižší chelatující efekt je také v případě, že se dvě karboxylové skupiny vzájemně vyskytují v orto-poloze:



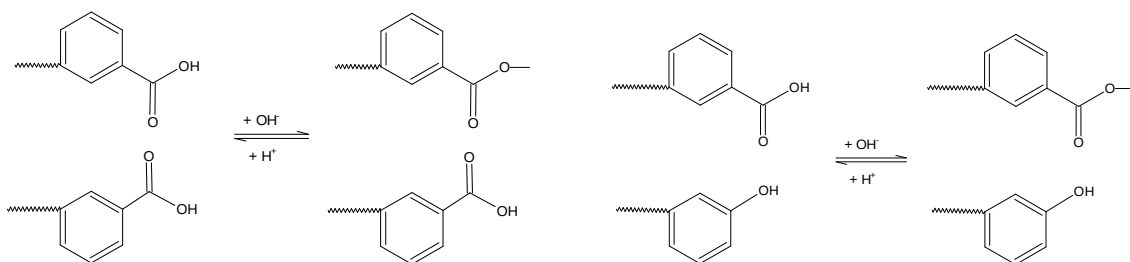
Vazba kovu na dvě fenolické skupiny v orto-poloze je slabší kvůli relativně nízké vazebné energii fenolického kyslíku s kovy při vytváření poměrně napnutého pětičlenného chelatujícího kruhu:



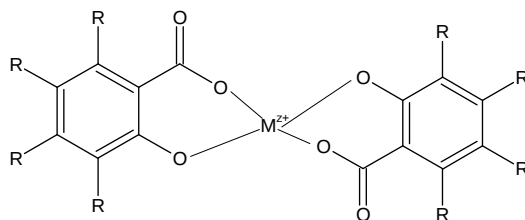
Další vazebné možnosti představují dvě karboxylové, resp. jedna karboxylová a jedna fenolová skupina na různých jádrech jedné molekuly



nebo dvě karboxylové skupiny, resp. jedna karboxylová a jedna fenolová skupiny na různých molekulách v rámci jednoho strukturního agregátu.

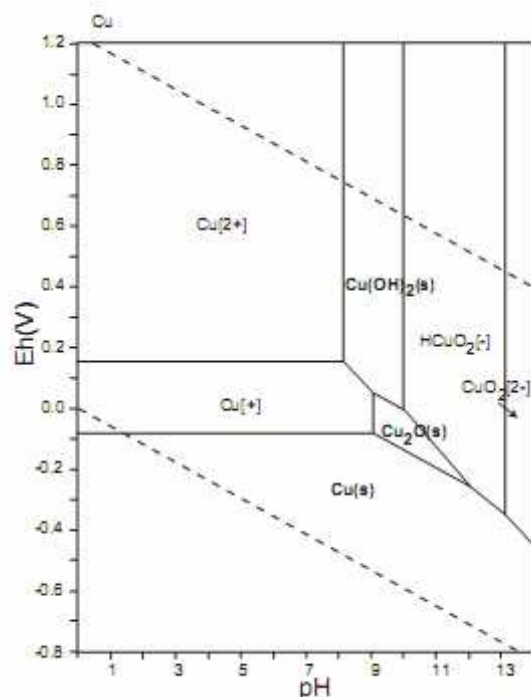


Ionty přechodných prvků se také mohou vázat na jednu reaktivní skupinu a vytvářet tak slabší komplexní sloučeniny. Tvorba komplexů, při nichž je přechodný kov současně vázán ke dvěma bifunkčním ligandům, je málo pravděpodobná:



### II.1.3 Těžké kovy v životním prostředí

Pojmem těžké kovy se běžně označují prvky, které se v periodické tabulce nacházejí v nejvyšší řadě přechodných kovů, a dále arzén, selen a olovo, tedy prvky, které mají v běžných oxidačních stavech valenční elektrony v d – orbitalech. S výjimkou železa se těžké kovy běžně vyskytují v přírodě pouze ve stopovém množství. Znečištění půd a vodstva těžkými kovy se v poslední době stalo velmi aktuálním problémem v oblasti ochrany životního prostředí. Negativní následky dlouhodobé expozice účinkům těžkých kovů na lidské zdraví jsou detailně popsány; olovo ovlivňuje mimo jiné lidské vnímání, kadmium způsobuje disfunkce ledvin, jater a gastrointestinálního traktu a arzén napadá pokožku a centrální nervový systém. Všechny těžké kovy se při určité dávce stávají toxickými a mají schopnost „bioakumulace“, tedy setrvání (a hromadění) v organismu bez vyloučení běžnými mechanismy (trávicím traktem).



Obr. 15 Eh-pH diagram pro Cu podle [58]

Zdroje znečištění těžkými kovy jsou rozličné [56, 57]. Přírodními zdroji jsou především horniny, obsahující minerální formy kovů; jejich erozí se uvolňují rozpustné formy těžkých kovů do okolního prostředí. Nejdůležitějšími původci znečištění kovy však zůstávají antropogenní zdroje, konkrétně atmosférické emise (např. při zpracování rud v pecích nebo při pálení fosilních paliv), použití materiálů obsahujících těžké kovy v průmyslu (stavebnictví) nebo zemědělství (hnojiva, pesticidy) a především odpady průmyslové i komunální. Průsaky výluhů skládek do půd a podzemních vod jsou často velmi bohaté na těžké kovy, např. Cd, Ni, Pb a Zn se uvolňuje z baterií, Cd a Cr ze starých barev a nátěrů a As a Hg ze zbytků pesticidů. Výluhy skládek mohou také obsahovat nejrozumnější organické složky, které jsou schopné s těžkými kovy reagovat a zvyšovat tak jejich mobilitu v životním prostředí.

Pohyblivost těžkých kovů a jejich dostupnost živým organismům je ovlivňována především rozpustností kovů v konkrétním prostředí. Některé těžké kovy mohou v reakci na okolní podmínky přecházet mezi celou řadou oxidačních stavů; například As může existovat jako tří- nebo pětimocný ion, Cr jako ion tří- nebo šestimocný. Nejdůležitější parametry, které určují aktuální stav daného kovu, jsou redoxní potenciál a pH prostředí. Pro snadnou orientaci se pro jednotlivé kovy definují tzv. Eh – pH diagramy, na nichž lze pro známý systém kov/prostředí možné odhadnout aktuální oxidační stav a tedy i rozpustnost resp. mobilitu kovu (viz Obr. 15, [58]).

Mobilita těžkých kovů v půdě je také výrazně ovlivněna celou řadou interakcí s půdními složkami (viz výše), které zahrnují např. srážecí reakce, iontovou výměnu nebo adsorpci na půdních částicích [56]. Jakmile se rozpustná forma kovu ocitne v roztoku (ať už jako volný ion nebo rozpustný komplex), pohybuje se stejným způsobem jako ostatní složky roztoku; nejdůležitějšími mechanismy tohoto pohybu jsou difúze (pohyb složky na molekulární úrovni) a konvekce (tok roztoku jako celku). Konvekce probíhá většinou s řádově vyšší rychlostí, v některých – navenek nehybných – prostředích se ovšem řídícím mechanismem stává difúze. Některé kovy se v přírodě mohou pohybovat i v ovzduší, především sorbované na prachové částice. Důležitou roli hraje také pohyb prostřednictvím potravního řetězce; prvním stupněm je většinou vstřebání kovu z půdy kořenovým systémem rostlin.

## II.2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

### II.2.1 Interakce huminových látek s kovovými ionty

Struktura HL (viz kap. II.1.1) umožňuje vznik komplexů s celou řadou sloučenin. Nejvyšší potenciální využití v praxi slibuje především schopnost poutat kovové ionty a dále polycyklické sloučeniny jako je chinolin, naftalen nebo fenantren (Ch. Liang a kol. zkoumali v [59] vliv metody extrakce HK na její sorpční afinitu k fenantrenu) a v neposlední řadě také schopnost vázat a odbourávat pesticidy.

V kontextu ochrany životního prostředí je ze sorpčních schopností HK zřejmě nejdůležitější jejich vysoká afinita k iontům těžkých kovů. Ve srovnání s běžnými sorbenty, jakými jsou bentonit, aktivované uhlí nebo kovové oxidy, se HK vyznačují vyšší sorpční kapacitou, energií i rychlostí sorpce. Při styku s vodou, resp. s vodnými roztoky, může docházet k částečnému rozpouštění HK; imobilizace HK jako prostředek k potlačení této limitace bude diskutována v kapitole III.

Studiu komplexotvorných reakcí HL se věnuje celá řada výzkumných skupin [60 – 77]; soustředí se především na afinitu jednotlivých prvků k HL, na mechanismus vzniku komplexu a popis struktury vytvořených komplexů (především na to, na jakou část molekuly HL se kov váže). Jeden z prvních modelů sorpce kovového iontu na HL vytvořili Tipping a Hurley v [60]. Kromě komplexace kovových iontů brali v úvahu také elektrostatické atrakce a repulze a nescifické vázání v důsledku hromadění protiiontů.

Baruah a Upreti [61] porovnali výsledky potenciometrického měření komplexace lignitických HK a stanovili řadu klesající afinity kovů k HK:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Dále jejich měření prokázalo, že stabilita komplexů klesá prakticky ve stejné řadě. Podle Manunza [62] klesá afinita HK ke kovovým iontům v tomto pořadí:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+}$ . Ionty  $\text{Cd}^{2+}$  jsou vázány pouze reakcí s karboxylovými skupinami, zatímco ionty  $\text{Cu}^{2+}$  reagují s karboxylovými i fenolickými skupinami. Rozdíly mezi řadami stability, zjištěnými různými autory jsou dány odlišností použité metody měření a rozdílnými podmínkami experimentů.

K. Randle a kol. [63] došli při studiu adsorpce  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  na HK k závěru, že ionty těchto prvků vytváří cheláty s fenolovými a karboxylovými skupinami HK. K chelaci dochází především v roztoku o nízké koncentraci iontu; při zvyšující se koncentraci je vznik chelátů nahrazen iontovou výměnou. P. Zhou a kol. se věnovali studiu kompetitivní komplexace iontů  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  s HL v [64]. Došli k závěru, že  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ca}^{2+}$  si silně konkurují při vzniku komplexu, kdežto  $\text{Al}^{3+}$  vykazuje jen velmi malou závislost na koncentraci Ni nebo Ca, protože hydrolyzuje a sráží se při  $\text{pH} \sim 5$ . Vysoká koncentrace vápenatých iontů v kontaminovaných podzemních vodách tak může výrazně snížit adsorpci  $\text{Ni}^{2+}$  na HL; zvyšování  $\text{pH}$  a koncentrace HL tuto inhibici zmírňuje. Podobné problematice se věnovali také A. Wolf a kol. [65], kteří studovali vliv  $\text{Ca}^{2+}$  iontů na adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$  na rašelinové HL. Z jejich měření vyplynulo, že adsorpce iontů se zvyšuje zvyšováním poměru  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$  iontů v rašelinové fázi a dále potvrdili výše uvedený závěr, že obsah vápenatých iontů v roztoku adsorpci ostatních iontů zpomaluje.

Martyniuk a kol. [29] při studiu adsorpce kovů na HK extrahované z hnědého uhlí stanovili, že olovo má největší afinitu k iontové výměnným centrům HK, kovy o vysoké atomové hmotnosti ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$ ) jsou adsorbovány ve velkých množstvích,

ionty  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cs}^+$  v menším a relativně lehké ionty vysoké valence ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ ) se adsorbují v nejmenším množství. Podle sorpční schopnosti na HK seřadili kovy do řady:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ \sim \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+} \sim \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \sim \text{Co}^{2+} \sim \text{Mn}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \sim \text{V}^{4+} \sim \text{Al}^{3+} \sim \text{Cr}^{3+}$ . Dále autoři srovnávají sorpci na pevné HK se sorpcí na HK ve formě gelu. Výsledky jejich měření naznačují, že gelová forma HK obecně sorbuje větší množství kovových iontů, výraznější rozdíl se objevuje v případě iontů s nižší chemickou afinitou k HK ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ). Měření EPR spekter naznačuje, že výrazné zvýšení sorpce Fe na gelovou formu HK je způsobeno fyzikální adsorpcí solí železa. Z dalších výsledků jejich experimentu mimo jiné vyplývá, že sorpční chování HK při sorpci z multikomponentního roztoku iontů se liší od chování při sorpci z monokomponentních roztoků. Celkové nasorbované množství iontů je v prvním případě přinejmenším stejné, častěji však vyšší, než je součet množství nasorbovaných z monokomponentních roztoků. V případě směsného roztoku se HK v pevné i gelové formě vyznačují selektivní sorpcí olova; gelová forma se dále vyznačuje selektivitou především k trojmocným iontům ( $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ ).

Snahy o kvantitativní popis adsorpčních procesů kovů na HL jsou staré více než dvacet let. Kerndorff a Schnitzer v [66] popisují procentuální množství kovu  $Y$ , odstraněné adsorpcí z roztoku, empirickou rovnicí

$$Y = \frac{100}{1 + e^{-(A+Bm)}}, \quad (1)$$

kde  $m$  je hmotnost HK,  $A$  a  $B$  jsou empirické konstanty. Většina autorů aplikovala na tyto sorpční procesy model Langmuirovy izotermy, který vychází z kinetické představy, že rychlost sorpčního procesu je dána rozdílem rychlostí sorpce a desorpce. V rovnováze je tento rozdíl nulový a lze odvodit

$$q_{\text{eq}} = q_{\text{max}} \frac{bc_{\text{eq}}}{1 + bc_{\text{eq}}}, \quad (2)$$

kde  $q_{\text{eq}}$  je rovnovážné adsorbované množství látky,  $q_{\text{max}}$  celkové možné absorbované množství (adsorpční kapacita),  $c_{\text{eq}}$  je rovnovážná koncentrace adsorbátu a konstanta  $b$  vyjadřuje poměr rychlostních konstant adsorpce a desorpce.

V práci [67] je navržen nový model k popisu rovnovážné sorpce na pevné HK. Kromě vzniku vazeb, které vedou ke změně pH roztoku (např. interakce kovu s karboxylovými a fenolovými skupiny), výsledky experimentů poukazují také na přítomnost vazebných míst, která kyselost roztoku nemění (např. aromatické struktury). Kombinací Langmuirova modelu a tzv. H-modelu (odpovídá vazebným místům uvolňujícím  $\text{H}^+$ ) tak autorka získala souhrnný model, který velmi dobře koresponduje s experimentálními daty. Model je popsán rovnicí

$$q_{\text{eq}} = q_{\text{max},1} \frac{b_1 c_{\text{eq}}}{1 + b_1 c_{\text{eq}}} + q_{\text{max},2} \frac{b_2 c_{\text{eq}}}{h^2 + b_2 c_{\text{eq}}}, \quad (3)$$

kde index 1 odpovídá Langmuirově modelu adsorpce na aromatická jádra (bez uvolnění vodíkového kationtu) a index 2 modelu adsorpce na kyselé skupiny, stanovenému potenciometricky. Symbol  $h$  reprezentuje koncentraci vodíkových kationtů v rovnováze. Množství látky sorbované na skupiny, neuvolňující vodíkový kation je určeno z rozdílu celkového a potenciometricky stanoveného sorbovaného množství.

Složitější sorpční modely jsou schopné předpovídat kompetitivní vazbu více iontů z multikomponentního roztoku pro široký rozsah koncentrací iontů, pH a iontové síly. Koopal a spol. odvodili model neideální kompetitivní adsorpce (NICA model, [68, 69]), který uvažuje na jedné straně vnitřní heterogenitu huminového materiálu (širokou kontinuální distribuci sorbujících ligandů), jednak také neidealitu vazby specifickou pro sorbující ion. Narozdíl od předchozího modelu, NICA uvažuje pouze sorpci na kyselé skupiny, a to dvou základních typů: karboxylové a fenolové skupiny. Matematické vyjádření modelu je poměrně složité:

$$q_{i,eq} = q_{\max,1} \frac{(K_{i,1}c_i)^{n_{i,1}}}{\sum_i (K_{i,1}c_i)^{n_{i,1}}} \frac{\{(K_{i,1}c_i)^{n_{i,1}}\}^{p_1}}{1 + \left\{ \sum_i (K_{i,1}c_i)^{n_{i,1}} \right\}^{p_1}} +$$

$$+ q_{\max,2} \frac{(K_{i,2}c_i)^{n_{i,2}}}{\sum_i (K_{i,2}c_i)^{n_{i,2}}} \frac{\{(K_{i,2}c_i)^{n_{i,2}}\}^{p_2}}{1 + \left\{ \sum_i (K_{i,2}c_i)^{n_{i,2}} \right\}^{p_2}} \quad (4)$$

kde první část pravé strany rovnice (index 1) přísluší distribučnímu píku kyselých skupin HK, odpovídajícím karboxylovým skupinám, zatímco druhá část (index 2) náleží distribučnímu píku fenolových skupin. Písmenem  $K$  jsou označeny průměrné afinitní koeficienty skupiny náležející k  $i$ -té sorbující komponentě o koncentraci  $c_i$ , parametr  $n_i$  určuje neidealitu této komponenty (ideální komponenta:  $n = 1$ , neideální  $0 < n < 1$ ) a parametr  $p_i$  ( $0 < p < 1$ ) charakterizuje šířku distribuce skupin z důvodu vnitřní heterogenity huminového materiálu. Jsou-li všechny  $n = 1$ , přechází tento model na jednoduchý model Langmuirův. Při aplikaci modelu NICA je prvním krokem stanovení vazby protonu (sledováním náboje HK) jako funkce pH při dané iontové síle. Poté je měřena monokomponentní sorpce různých iontů jako funkce pH a model vždy poskytne parametry  $K$ ,  $n$  a  $p$  pro daný ion.

V [70] autoři potenciometricky a konduktometricky studují komplexaci  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v solu HK a zároveň v několika roztocích čistých látek (kyselina salicylová, hydrochinon, pyrokatechol, EDTA), které modelují různé struktury, které se vyskytují v molekule HK. Potenciometrické i vodivostní časové závislosti vykazují pro HK a modelové sloučeniny značnou shodu, z čehož autoři usoudili, že za komplexaci měďnatých iontů v molekule HK zodpovídají struktury, které je možné charakterizovat uvedenými modelovými sloučeninami.

Řada autorů diskutuje také vliv pH a iontové síly roztoku sorbatu na sorpční vlastnosti HL [71 – 72]. Klučáková v [34] uvádí experimentální výsledky, z nichž je patrný výrazný vliv pH roztoku na množství  $\text{Cu}^{2+}$  iontů absorbovaných na pevné lignitické HK. Se vzrůstající kyselostí roztoku absorbované množství klesá, při  $\text{pH} < 1$  už není spektrofotometricky zjištěno žádné adsorbované množství iontů. S aciditou roztoku sice vzrůstají rychlostní konstanty adsorpce a desorpce iontů, ovšem jejich podíl, určující rovnovážnou konstantu této reakce, klesá. Růst sorpčních schopností HK se vzrůstem pH roztoku potvrdily také výsledky experimentů v [29, 66, 73]. V práci [74] autoři zmiňují výsledky experimentu, který naznačuje pokles sorbovaného množství  $\text{Cu}^{2+}$  iontů se zvyšující se iontovou silou roztoku v oblasti nízkých koncentrací přidané NaCl. Kromě toho autoři ověřili vzrůst sorpčních schopností HK s teplotou roztoku. Snížená sorpční schopnost HL při zvyšování kyselosti roztoku dobře koreluje se schopnostmi půdního materiálu jako celku. Autoři v [75] zjistili, že

rozdělovací koeficient kovu z roztoku na pevnou fázi, daný Freundlichovou adsorpční izotermou

$$q_{\text{eq}} = K_d c_{\text{eq}}^{1/n}, \quad (5)$$

splňuje logaritmickou závislost na pH:  $\log K_d = M \cdot \text{pH} + N$ , kde  $M$  a  $N$  jsou empirické konstanty ( $M$  je pro kovy Cd, Cu, Ni, Pb a Zn v rozmezí 0,27 – 0,72 a  $N$  v rozsahu –1,75 do +1,49); také sorpční schopnost půdy jako celku tedy s rostoucí kyselostí roztoku klesá.

## II.2.2 Frakcionace kovových iontů navázaných na huminové látky

Protože mají HL komplexní charakter a frakce o různé molekulové hmotnosti se liší strukturou i fyzikálně – chemickými vlastnostmi, také sorpční chování je pro jednotlivé frakce různé. V referenci [78] se autoři zaměřili na sorpci  $\text{Cr}^{3+}$  iontů na půdní organickou hmotu, jejíž základ huminové sloučeniny tvoří. Komplexní vzorky byly rozděleny mokřým prosíváním do frakcí o různé velikosti částic a pro jednotlivé frakce autoři provedli strukturní a funkční charakterizaci a posléze také sorpční experiment. Navázané chromité ionty byly poté ze vzorku louženy extrahovadly o vzrůstající síle. Takto autoři odlišili chromité ionty, vázané ve struktuře HL různou silou (5 různých kategorií od síly vazby ve volném roztoku přes mobilní ionty s různým stupněm retence až po imobilizované ionty, vázané v nerozpustném komplexu). Z výsledků experimentu mimo jiné vyplynulo, že většina nasorbovaného množství iontů je poutána silnými vazbami v nerozpustném komplexu a pouze malý podíl  $\text{Cr}^{3+}$  iontů je navázaný iontovou výměnou (hlavně na alifatických karboxylových kyselinách).

Řada autorů se věnuje úplné nebo částečné extrakci kovů z půdní hmoty nebo kovů předem nasorbovaných na HL. V [79] autoři používají roztoky  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a  $\text{NH}_4\text{OAc}$  jako činidla pro extrakci iontově výměnných forem kovu (nepufrovanou, resp. pufrovanou extrakci), EDTA jako komplexační extrakční činidlo a  $\text{HCl}$  jako činidlo pro kyselou extrakci. Množství kovu extrahované z půd bylo následně porovnáno s množstvím extrahovaným ze vzorků rostlin, na těchto půdách pěstovaných. Takto byla stanovena biodostupnost různých těžkých kovů. Autoři [80] zjistili 100% účinnost extrakce  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v přítomnosti HK pomocí dietyldithiokarbamátu (DDTC), v případě iontů  $\text{Fe}^{3+}$  bylo pro úplnou extrakci třeba použít pyrrolidinthiokarbamát amonný (APDC). V referenci [82] autoři studovali extrakční účinnosti různých činidel pro kovy, předem nasorbované na HK. 100% účinnost extrakce  $\text{Cu}^{2+}$  iontů byla dokázána pro 0,5 M  $\text{HCl}$  a 1 M  $\text{HNO}_3$ .

Existuje také celá řada extrakčních činidel, která jsou používána pro sekvenční extrakci kovových iontů z půdní hmoty. Nejčastěji se používá postup podle Tessiera [83], který dle síly činidla rozděluje extrahované množství kovu na 5 frakcí: iontově výměnnou frakci (extrakce pomocí  $\text{MgCl}_2$ ), ionty vázané na půdní uhličitany (extrakce  $\text{NaOAc}$ ), na oxidy železa a manganu (extrakce směsí  $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$  v kyselině octové), frakci vázanou na půdní organickou hmotu (extrakce  $\text{H}_2\text{O}_2$  v  $\text{HNO}_3$  a následně  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) a frakci residuální (extrakce směsí  $\text{HF}$  a  $\text{HClO}_4$ ). Selektivní sekvenční extrakce podle Zeiena a Bruemera [84] používá tato extrakční činidla:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (mobilní těžké kovy),  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (lehce přístupné těžké kovy),  $\text{NH}_2\text{OH-HCl} + \text{NH}_4\text{OAc}$  (kovy vázané na Mn–oxidy),  $\text{NH}_4\text{-EDTA}$  (kovy vázané na organickou hmotu),  $\text{NH}_4\text{-oxalát}$  (kovy vázané na amorfní Fe–oxidy), kyselina askorbová +  $\text{NH}_4\text{-oxalát}$  (kovy vázané na krystalické Fe–oxidy) a  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  (reziduální frakce).

Protože zvýšení pH půdy zvyšuje její sorpční schopnosti vzhledem k těžkým kovům, klesá také extrahovatelné množství kovu. Výsledky uvedené v referenci [85] potvrdily postupné snižování množství Cu a Zn extrahovatelného do 0,1 M HCl jako důsledek přidávání CaO. Výsledky sekvenční extrakce naznačily postupné snižování obsahu iontově výměnné formy za současného zvyšování formy vázané na organickou hmotu, což potvrzuje hlavní vliv půdní organické hmoty na pH– dependentní sorpci kovových iontů.

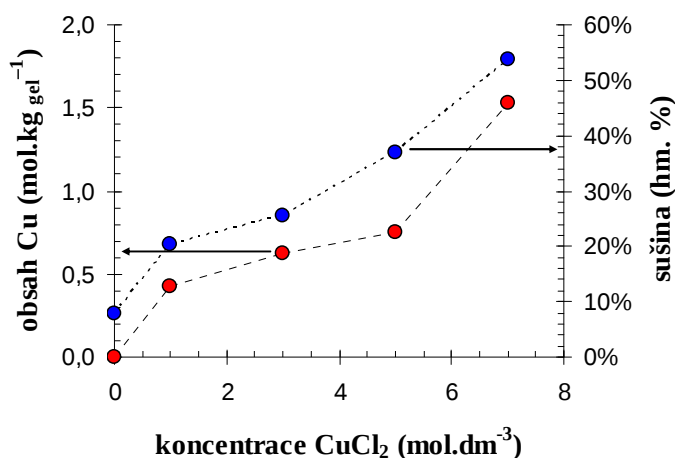
Jako vhodný modelový těžký kov pro experimentální studium interakcí s HK se jeví především měďnatý ion. Jeho výhodou je silná vazba na HK a snadná detekovatelnost za použití UV–VIS spektroskopie i v přítomnosti spektrálního signálu HL.

### II.2.3 Interakce huminových gelů s $\text{Cu}^{2+}$

V práci [30] se autor věnuje kromě přípravy fyzikálně síťovaných gelů HK bez přítomnosti iontů, jejichž transportní procesy se studují, také přípravě gelu s obsahem  $\text{Cu}^{2+}$  iontů. Byly testovány tři různé postupy inkorporace  $\text{Cu}^{2+}$  do gelu: difúze  $\text{Cu}^{2+}$  z roztoku do předem připraveného hydrogelu HK, mechanické míchání stejného gelu s roztokem  $\text{Cu}^{2+}$  a konečně inkorporace iontů již při vzniku gelu srážením alkalického roztoku HK koncentrovaným roztokem  $\text{CuCl}_2$ .

První metodou, kterou byla docílena inkorporace  $\text{Cu}^{2+}$  iontů do vzorku gelu, byla difúze z roztoku  $\text{CuCl}_2$  o koncentraci  $1 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Aby byla podél 5 cm délky gelu konstantní koncentrace měďnatých iontů, vhodná doba difúze byla 6 dní. Koncentrace mědi v takto připraveném gelu byla  $0,47 \text{ mol/kg(gelu)}$ . Touto metodou je možné připravit vzorek s vysokou pohyblivostí iontů. Další postup – mechanické míchání gelu v roztoku  $\text{CuCl}_2$  – se neosvědčil. Ukázalo se, že tímto způsobem dojde k porušení gelové struktury a ani po opakovaném odstředění nebylo možné oddělit pevný podíl od roztoku. Naopak při srážení alkalického roztoku HK koncentrovaným roztokem  $\text{CuCl}_2$  byl získán hydrogel, který se od hydrogelu HK s difundovanou  $\text{Cu}^{2+}$  výrazně lišil jak strukturními, tak i transportními vlastnostmi. Ionty mědi byly v tomto případě součástí vnitřní struktury gelu a proto pevněji vázány. Obr. 16 naznačuje, jak se pro různé koncentrace použitého roztoku  $\text{CuCl}_2$  měnil v gelu pevný podíl, resp. obsah mědi. Je patrné, že závislost sušiny gelu velmi dobře kopíruje koncentraci  $\text{Cu}^{2+}$ , což je způsobeno vysokou molární hmotností mědi.

Celá řada autorů se věnuje kinetice sorpce kovových iontů na HK nebo jejich zdrojové matrice (např. lignit, uhlí nebo rašelinu) z roztoku jednoho kovu i směsného roztoku více kovů [86 – 89]. Kinetice interakce měďnatých iontů s gelovou formou HK se věnují autoři prací [36, 90, 91]. K popisu výsledného procesu – kombinace difúze a sorpce  $\text{Cu}^{2+}$  – použili kinetický model pro reakci 2. řádu a efektivní rychlostní konstanty určili pomocí měření pH a vodivosti.



Obr. 16 Obsah Cu a hmotnostní podíl sušiny gelu v závislosti na použitém srážecím roztoku podle [30]

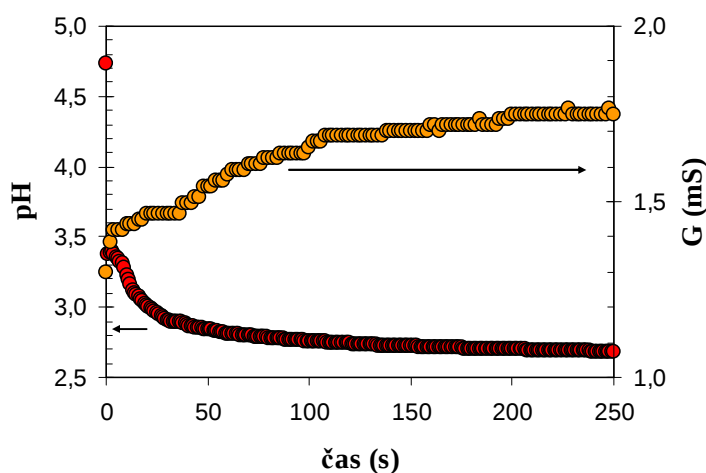
Za tímto účelem byly odvozeny následující rovnice

$$k_r t + konst = \frac{1}{c_0 - y_0} \ln \frac{3G_0 - G_t}{G_\infty - G_t} = \phi, \quad (6)$$

$$k_r t = \frac{1}{y_0 - c_0} \ln \frac{y_0 \left( c_0 - \frac{\Delta h}{2} \right)}{c_0 \left( y_0 - \frac{\Delta h}{2} \right)} = \phi, \quad (7)$$

kde  $k_r$  je rychlostní konstanta,  $t$  čas,  $y_0$  počáteční koncentrace vazebných míst,  $c_0$  počáteční koncentrace iontů,  $G_0$  počáteční vodivost,  $G_t$  vodivost v čase  $t$ ,  $G_\infty$  vodivost v rovnováze,  $\Delta h$  rozdíl koncentrací vodíkových iontů v čase  $t$  a na počátku. Během studia komplexace autoři mimo jiné zjistili, že reakce gelu s měďnatými ionty z roztoku dosahuje poměrně rychle rovnováhy a že specifická „sorpční“ kapacita (i když se nejedná o sorpci v pravém slova smyslu) je větší než v případě pevných HK [90].

Ověření platnosti kinetického modelu daného rovnicemi (6) a (7) pro systém  $\text{Cu}^{2+}$ /huminový gel v širším rozsahu koncentrací  $\text{Cu}^{2+}$  se věnovala bakalářská práce [92]. V ní jsou uvedeny výsledky měření pH a vodivosti v systému 50 ml roztoku  $\text{CuCl}_2$  o různé koncentraci a 1 g hydrogelu HK. Z Obr. 17 je patrné, že časové závislosti vodivosti a pH mají komplementární tendence. Lineární regresí závislosti  $\phi = f(t)$  byly stanoveny zdánlivé rychlostní konstanty. Linearita vztahu  $\phi = f(t)$  byla ověřena pouze pro vyšší koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v roztoku (0,1–0,001 M), v tomto rozsahu tedy kinetika odpovídá reakci druhého řádu a rozhodujícím mechanismem interakce je zřejmě iontová výměna  $\text{Cu}^{2+}$  za  $\text{H}^+$ . Pro nižší koncentrace ( $10^{-4}$  M a nižší) vzrůstá vliv disociace kyselých skupin HK na úkor iontové výměny, interakci mezi  $\text{Cu}^{2+}$  a HK už není možné zvolenou metodou studovat a naměřená data jsou lépe interpretována kinetickým modelem reakce pseudo-prvního řádu. Při diskuzi výsledků uvedených měření je třeba mít na paměti, že stanovené řády reakce mají vždy zdánlivý charakter; slouží pouze ke zjednodušenému matematickému popisu, nikoliv k ilustraci reálného mechanismu probíhajícího děje.



Obr. 17 Pokles pH, resp. vzrůst vodivosti, v systému 0,01 M roztok  $\text{CuCl}_2$ /hydrogel H1

## II.3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část byla zaměřena na charakterizaci interakce mezi gelem HK a měďnatými ionty. Pro přípravu gelů s inkorporovanou mědí byly použity postupy, optimalizované Malenovskou v [30]. Pro charakterizaci takto vzniklých gelů byly použity základní fyzikálně-chemické metody (reometrie, FT-IR spektroskopie) a k rozlišení jednotlivých frakcí navázaných a volných  $\text{Cu}^{2+}$  iontů byly aplikovány metody frakční a sekvenční extrakce.

### II.3.1 Příprava gelů s inkorporovanými měďnatými ionty

K přípravě gelu s nadifundovanými měďnatými ionty byl použit huminový hydrogel H1 popsáný v kapitole I. Difúze probíhala vždy po dobu minimálně 6 dní z roztoku  $\text{CuCl}_2$  v poměru 50 ml na 1 g gelu. Výsledný gel je dále označován jako gel H2.

Pro přípravu hydrogelu s měďnatými ionty, inkorporovanými již ve stádiu vzniku gelové struktury, byly práškové HK rozpuštěny v 0,5 M NaOH (8 g HK na 1 dm<sup>3</sup> 0,5 M NaOH). a vzniklý roztok byl srážen 5 M  $\text{CuCl}_2$  v objemovém poměru 5 : 8 a ponechán přes noc v lednici. Roztok byl třikrát odstředěn (4000 min<sup>-1</sup>, 10 min za chlazení na 15 °C), po každém odstředění byl roztok slit a doplněn destilovanou vodou. Po třetím promytí byl gel odstředěn (30 min) a uložen v exsikátoru s vodou k ustavení rovnovážné vlhkosti. Vzniklý hydrogel se již na první pohled výrazně odlišoval od hydrogelu, sráženého pouze okyselením roztoku bez přídavku vícemocného iontu, jak je patrné srovnáním Obr. 5 a Obr. 18; v dalším textu je gel označován zkratkou H3.

Oba typy gelů byly použity v sérii extrakčních experimentů. Pro extrakci byl gel naplněn do skleněné válcové trubičky o známém vnitřním objemu. Vhodná extrakční činidla byla zvolena na základě výše uvedené literární rešerše. Objemy extrakčních činidel byly voleny podle konkrétního činidla a koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu v rozsahu od 10 ml (gel H2 po difúzi  $\text{Cu}^{2+}$  z 0,6 M roztoku, všechna extrakční činidla) do 100 ml (gel H2 po difúzi z 5 M roztoku a gel H3) na cca 1 g gelu. Koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v extraktech byla zjištěna pomocí UV–VIS spektroskopie (Hitachi U3300) na základě předem stanovených kalibračních křivek závislosti absorpance roztoku na koncentraci iontů. Všechny extrakční experimenty byly zopakovány třikrát; grafy v následující kapitole jsou doplněny o chybové úsečky, znázorňující interval 95% spolehlivosti výsledků.



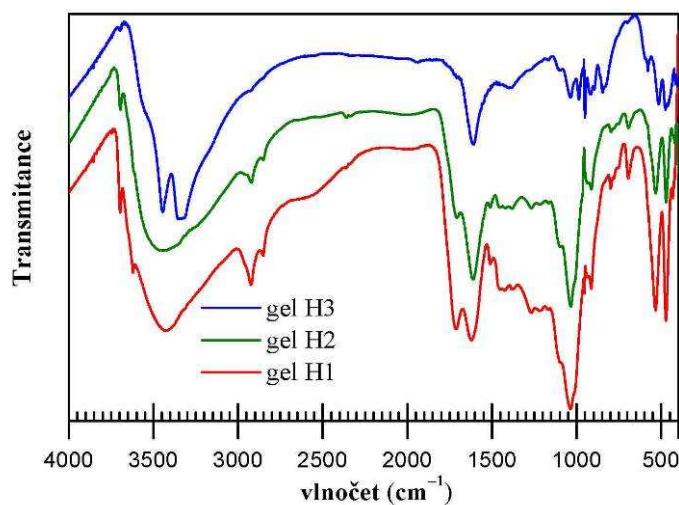
Obr. 18 Hydrogel H3 vzniklý srážením alkalického roztoku HK roztokem  $\text{CuCl}_2$

## II.4 DISKUZE VÝSLEDKŮ

### II.4.1 Charakterizace huminových hydrogelů s inkorporovanými $\text{Cu}^{2+}$ ionty

Interakce  $\text{Cu}^{2+}$  iontů s funkčními skupinami HK se projevuje odlišností jednotlivých diskutovaných typů hydrogelů v celé řadě vlastností, počínaje vizuálními, přes mechanické, až po základní transportní charakteristiky. Vysoká molekulová hmotnost  $\text{Cu}^{2+}$  způsobuje výrazné ovlivnění hmotnosti suchého podílu gelu; zatímco průměrný obsah sušiny v gelu bez přítomnosti  $\text{Cu}^{2+}$  je 14 hm.%, sušina gelu vzniklého srážením 5 M roztokem  $\text{CuCl}_2$  (gel H3) je cca 30 hm.%. Také hustota tohoto gelu je podstatně vyšší ( $1,40 \text{ g.cm}^{-3}$ ) než v případě gelu H1 ( $1,08 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Velmi podobné posuny je možné pozorovat u gelu s nadifundovanou mědí (gel H2), v tomto případě konkrétní hodnoty sušiny a hustoty závisí na rovnovážné koncentraci  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu. V případě difúze z 5 M roztoku  $\text{CuCl}_2$  jsou zjištěné hodnoty téměř identické s gelem vzniklým srážením roztokem  $\text{CuCl}_2$  o téže koncentraci.

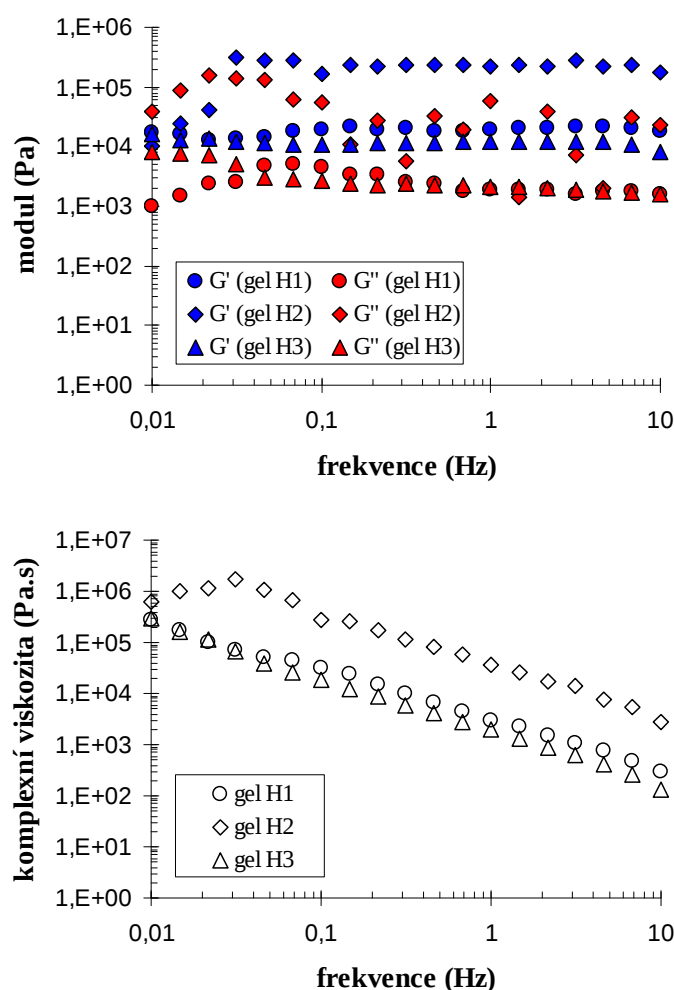
Pro diskuzi vlivu přítomnosti měďnatých iontů na molekulární strukturu HK byly jednotlivé typy gelů vysušeny v sušárně při  $50^\circ\text{C}$  po dobu 24 hod. a na FT-IR spektrofotometru Nicolet Impact 400 byla změřena transmisní vibrační spektra získaných práškových materiálů. Inkorporace měďnatých iontů mění spektrum HL především v oblasti  $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ , kde mizí ostrý pík s maximem při  $1710 \text{ cm}^{-1}$  odpovídající absorpci  $-\text{C}=\text{O}$  vazby kyselých karboxylových skupin. Tato změna indikuje vazbu  $\text{Cu}^{2+}$  iontů na tyto skupiny, pokles absorpce je výraznější u gelu H3, což naznačuje větší saturaci  $-\text{COOH}$  skupin měďnatými ionty než v případě gelu H2 s difúzně inkorporovanou mědí. Tento předpoklad potvrzuje i absorpce v oblasti  $1200 - 1250 \text{ cm}^{-1}$  (absorpce  $\text{C}-\text{O}$  vazeb karboxylových skupin), která je v případě gelu H2 snížena a v případě sráženého gelu H3 není vůbec ve spektru patrná. Absorpční pás s maximem při  $1620 \text{ cm}^{-1}$  ve spektru HK a čistém huminovém gelu H1 odpovídá absorpci ionizovaných  $-\text{COO}^-$  skupin, aromatických dvojných vazeb a konjugovaných ketonů. V případě difúze  $\text{Cu}^{2+}$  iontů nabývá na intenzitě a zároveň se posouvá k nižším frekvencím. To můžeme vidět i u sráženého gelu H3, ale zde je intenzita pásu nižší, což je zřejmě způsobeno tím, že v případě difúze iontů dochází k iontové výměně, čímž vzrůstá intenzita absorpce skupin  $-\text{COO}^-$ , zatímco v gelu H3 vznikají především vazby



Obr. 19 FT-IR spektra vysušených hydrogelů HK bez přítomnosti  $\text{Cu}^{2+}$  (H1) a s  $\text{Cu}^{2+}$  inkorporovanými difúzí (H2) nebo srážením (H3)

kovalentní, takže obsah ionizovaných karboxylových skupin je výrazně nižší (tomu napovídá i nižší absorpce záření v oblasti  $1400\text{ cm}^{-1}$ ). Pík při  $1610\text{ cm}^{-1}$  tedy v případě sráženého gelu odpovídá především komplexaci  $\text{Cu}^{2+}$  iontů s konjugovanými ketony. Účast karboxylových skupin na komplexaci iontů je možné vypožorovat také z vymizení poměrně širokého absorpčního pásu v oblasti  $2550\text{ cm}^{-1}$ . Ten odpovídá absorpci vodíkově vázaných  $-\text{OH}$  skupin v  $-\text{COOH}$ .

Účast kyselých alkoholových a především fenolových  $-\text{OH}$  skupin se projevuje snížením absorpčního pásu v oblasti  $1050\text{ cm}^{-1}$ , a to především v případě gelu H3. Odlišnost spekter je patrná také v oblasti širokého pásu  $-\text{OH}$  skupin v oblasti  $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . Zde dochází k patrnému nárůstu intenzity absorpce, který je způsoben hydratací  $\text{Cu}^{2+}$  iontu. Nárůst intenzity způsobuje mimo jiné překrytí typického pásu alifatických skupin HK poblíž  $2900\text{ cm}^{-1}$ . V případě gelu H3 má široký pás  $-\text{OH}$  skupin zcela jiný tvar. To je způsobeno narušením vodíkových vazeb těchto skupin v důsledku komplexace  $\text{Cu}^{2+}$  iontů. Jak už bylo uvedeno, v případě difúze  $\text{Cu}^{2+}$  iontů převládá reakce iontově výměnná, a proto není ve spektru gelu po difúzi rozrušení vodíkových můstků patrné. Uvedené výsledky FT-IR dobře korespondují s výsledky publikovanými po komplexu HK s  $\text{Hg}^{2+}$  [93], resp. s  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Ca}^{2+}$  [94], kde je pomocí FT-IR spektroskopie podobně ilustrována účast karboxylových a fenolových kyselých skupin HK při komplexaci kovových iontů.



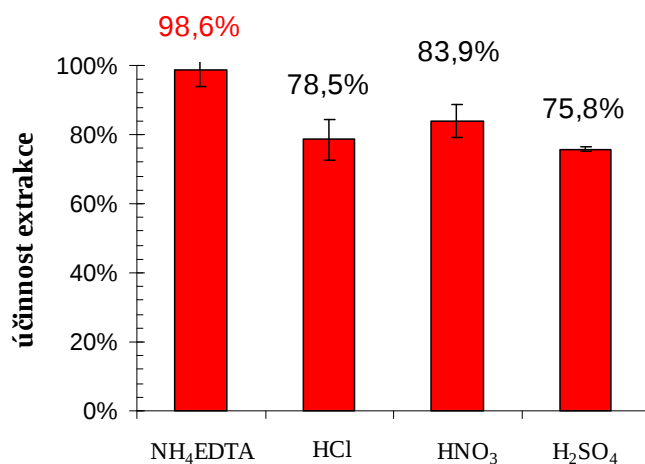
Obr. 20 Frekvenční reometrické charakteristiky gelů HK

Odlišnosti v konzistenci jednotlivých gelů jsou patrné již vizuálně. K objektivnímu posouzení těchto vlastností byly vzorky gelů podrobeny oscilačnímu reologickému měření. Jak naznačují základní charakteristiky, zobrazené na Obr. 20, hydrogel H3 vykazuje prakticky identickou frekvenční závislost modulů i komplexní viskozity jako základní gel H1 bez přítomnosti měďnatých iontů. Naproti tomu difúze mědi do již sesítovaného gelu HK způsobuje výraznou změnu viskoelastických vlastností gelu H2; dochází k posunu elastického modulu o jeden řád a k značné deformaci původně lineární frekvenční závislosti viskózního modulu. Obecně jsou reologické vlastnosti hydrogelů podrobněji diskutovány v kap. IV.1.2.

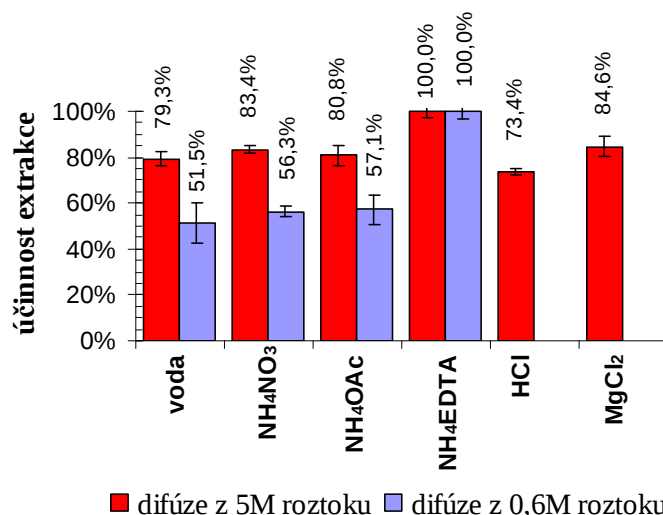
#### II.4.2 Extrakce $\text{Cu}^{2+}$ z huminových gelů

K odlišení různých frakcí  $\text{Cu}^{2+}$  iontů podle typu interakce s huminovým gelem byla provedena celá řada extrakčních experimentů. První série pokusů se soustředila na výběr vhodného extrakčního činidla pro kompletní výluh předem nadifundovaných  $\text{Cu}^{2+}$  ze vzorku huminového gelu. Pro pilotní experimenty, zaměřené na difúzi měďnatých iontů do gelu HK [81], byl na základě literární rešerše (podle [82]) zvolen 1 M roztok HCl. 100 % účinnost extrakce byla v rámci těchto experimentů potvrzena pro difúzi  $\text{Cu}^{2+}$  z 0,1 M roztoku  $\text{CuCl}_2$ , nicméně pro koncentrovanější roztoky (0,3 M, resp. 0,6 M) účinnost klesala přibližně k 75 %, jak bylo zjištěno srovnáním úbytku  $\text{Cu}^{2+}$  ve zdrojovém roztoku se souhrnným vyluhovaným množstvím mědi. Jako jedna z možných příčin nesouhlasu mezi nadifundovaným a vyluhovaným množstvím  $\text{Cu}^{2+}$  byly nejprve uvažovány ztráty gelu při jeho plátkování, použitím pro stanovení koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  podél vzorku. Tomu nicméně nenasvědčovaly výsledky srovnání hmotností gelů před plátkováním s odpovídajícím součtem hmotností jednotlivých plátků, které ve všech případech velmi dobře souhlasilo.

Proto byla sérií nezávislých experimentů ověřena účinnost tří kyselých (HCl,  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vše o koncentraci 1 M) a jednoho komplexotvorného činidla (0,025 M  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ , viz [84]) pro extrakci  $\text{Cu}^{2+}$  iontů, difundovaných do 0,5 g huminového gelu z 10 ml 0,6 M  $\text{CuCl}_2$ . Jak uvádí graf na Obr. 21, nejlepší extrakční účinnost vykazoval roztok  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ , u něhož bylo navíc dosaženo maximální účinnosti extrakce již po 6 hodinách třepání roztoku s gelem na třepačce.  $\text{NH}_4\text{EDTA}$  byl proto doporučen jako vhodné extrakční činidlo všude tam, kde koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu přesáhne hodnotu 0,1 M a účinnost HCl je již omezena. Na druhou stranu, při použití HCl nedochází narozdíl od extrakce pomocí  $\text{NH}_4\text{EDTA}$



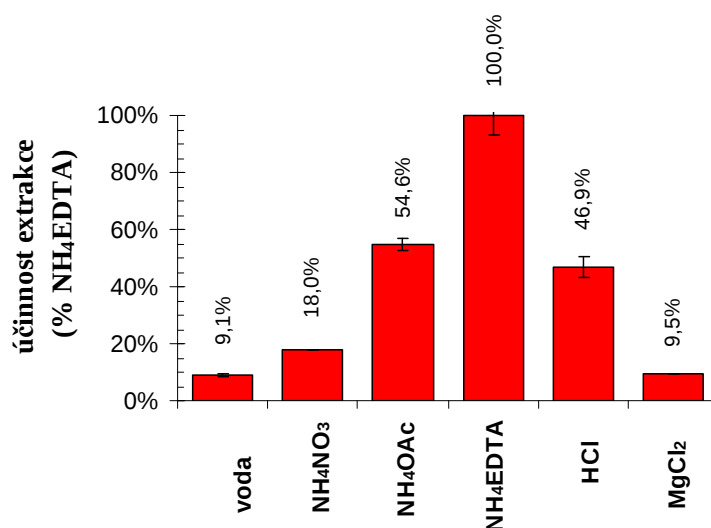
Obr. 21 Účinnost vybraných činidel pro kompletní extrakci předem nadifundovaných  $\text{Cu}^{2+}$  z huminového gelu



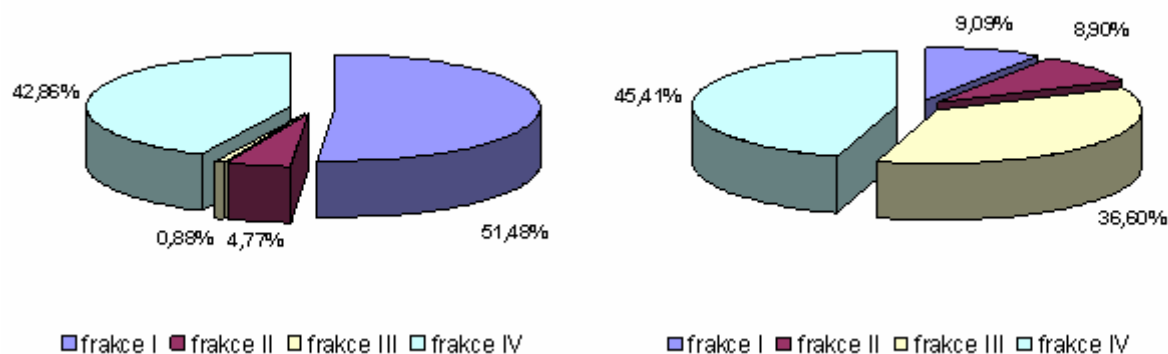
Obr. 22 Frakční extrakce iontů z gelu H2 (gel připravený difúzí z různě koncentrovaného roztoku CuCl<sub>2</sub>)

k dispergaci pevných HK do kapalného prostředí ani k částečnému rozpouštění HK a výluh není před měřením třeba složitě upravovat (filtrovat nebo odstřeďovat). Proto 1 M roztok HCl zůstává vhodnějším činidlem při nízkých koncentracích Cu<sup>2+</sup> v gelu.

Jak už bylo uvedeno v úvodu k této kapitole, celá řada autorů, především z oblasti půdní chemie, používá sekvenční, resp. frakční extrakci jako nástroj pro rozlišení kovových iontů vázaných na různé složky půdy. Podobný postup byl adaptován také na interakci měďnatých iontů s huminovým gelem. Jako vhodná činidla byla na základě literární rešerše (viz kap. II.2.2) zvolena voda (volná mobilní frakce), 1 M roztok NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> nebo 1 M MgCl<sub>2</sub> (předchozí + iontově výměnná frakce), 1 M NH<sub>4</sub>OAc (součet předchozích + „lehce přístupná“ frakce vázaná na organickou hmotu) a 0,025 M NH<sub>4</sub>EDTA (součet předchozích + reziduální frakce). Jak je patrné z grafu na Obr. 22, separace jednotlivých frakcí v gelu H2 s měďnatými ionty inkorporovanými difúzí do již sesítovaného gelu není patrná. Výsledky naznačují kromě mobilní frakce přítomnost především pevně vázané frakce měďnatých iontů, extrahované pouze roztokem NH<sub>4</sub>EDTA. Proporciální část Cu<sup>2+</sup>, odpovídající této frakci, klesá při zvyšování koncentrace zdrojového roztoku Cu<sup>2+</sup>, což naznačuje postupné „vyčerpání“ vazebných míst v gelu HK při vzrůstající koncentraci iontů v gelu a výskyt zbývajících mědi v mobilní rozpuštěné formě v disperzním prostředí.



Obr. 23 Frakční extrakce Cu<sup>2+</sup> iontů z gelu H3



Obr. 24 Proportionální obsah jednotlivých frakcí  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu HK s mědí inkorporovanou difúzí (vlevo, difúze z 0,6 M roztoku  $\text{CuCl}_2$ ) a srážením (vpravo, srážení 5 M roztokem  $\text{CuCl}_2$ )

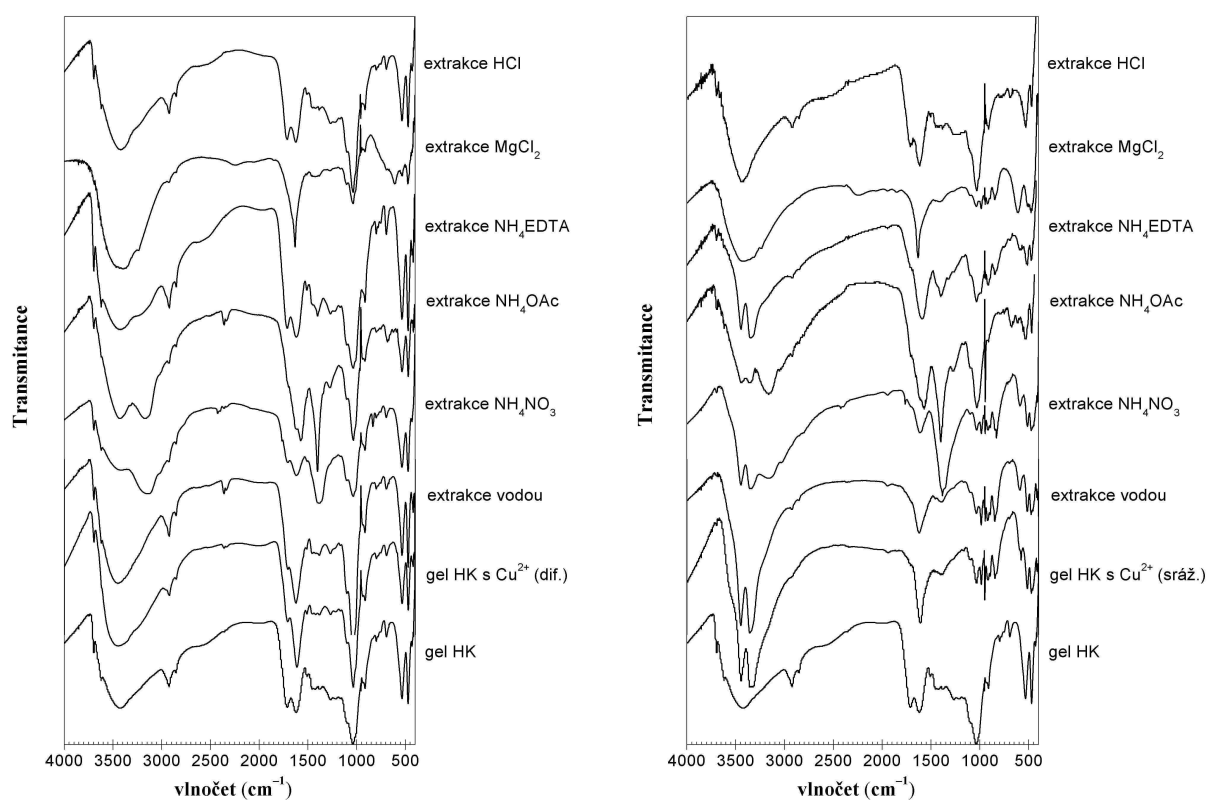
Výsledky frakční extrakce  $\text{Cu}^{2+}$  z gelu H3 vykazují zcela jinou tendenci. Loužení gelu bylo prováděno v poměru 50 ml extrakčního činidla na 1 g gelu po dobu 18 dní. Na rozdíl od předchozího případu je na Obr. 23 patrná velmi dobrá separace jednotlivých frakcí. Protože v tomto případě nebylo možné stanovit celkovou koncentraci  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu (tak jak to bylo umožněno v předchozím případě sledováním úbytku  $\text{Cu}^{2+}$  v roztoku  $\text{CuCl}_2$ ), bylo množství vyluhované jednotlivými roztoky vyhodnocováno jako proporcionální část vzhledem k celkovému množství iontů vyluhovanému roztokem  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ .

Pro ilustraci jsou na Obr. 24 uvedeny proporcionální podíly samotných frakcí, tj. volné mobilní frakce (frakce I), iontově výměnné frakce (frakce II), „lehce přístupné“ frakce vázané na organickou hmotu (frakce III) a reziduální frakce (frakce IV). Ty jsou vypočteny jako rozdíl množství vyluhovaných činidly se vzrůstající silou. Vysvětlení rozdílné frakcionace  $\text{Cu}^{2+}$  iontů ve dvou studovaných typech gelů je nasnadě. Zatímco v případě difúze do gelu HK ionty interagují s již sesítovanou strukturou gelu, při srážení roztoku HK mají tyto částice k dispozici daleko širší plejádu volných funkčních skupin HK. V prostředí hydrogelu H1 se funkční skupiny schopné vzájemně tvořit slabé interakce (vodíkové můstky, van der Waalsovy můstky nebo hydrofóbní interakce) podílí na vzniku fyzikálních spojů a proto takto vzniklý gel částečně ztrácí schopnost vázat transportované kovové ionty. Nicméně, jak naznačují výsledky uvedených experimentů, interakce, která mezi gelem HK a  $\text{Cu}^{2+}$  probíhá, má vysokou pevnost. Při vzniku gelu H3 srážením se naopak ionty  $\text{Cu}^{2+}$  inkorporují do právě vznikající trojrozměrné struktury gelu a může vznikat daleko více typů interakcí HK –  $\text{Cu}^{2+}$  o rozdílné síle poutání, od relativně lehce přístupných frakcí až po silně imobilizované ionty.

V další části experimentu byla změřena FT–IR spektra (metodou KBr tablety) zbytků gelů s inkorporovanou mědí (gely H2 i H3) po extrakcích v uvedených extrakčních činidlech. Jak už bylo řečeno, vazba  $\text{Cu}^{2+}$  na HK se v IR spektru projevuje především změnou intenzity pásů odpovídajících karboxylovým skupinám, resp. jejich ionizované formě. Protože každé extrakční činidlo pracuje při různém pH, není možné intenzitu těchto pásů spojovat pouze s obsahem  $\text{Cu}^{2+}$ , proto jednoduchá korelace mezi absorpcí skupin a obsahem iontů není možná. Přesto je ze spekter možné vysledovat několik zajímavých informací. Podle předpokladů, extrakce vodou ponechává spektra beze změny, extrakce činidly obsahujícími amonný kationt vnáší do spektra nové dva výrazné absorpční pásy, a to v oblasti  $3150$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ . První z uvedených pásů se objevuje v oblasti absorpce typické pro dusíkaté

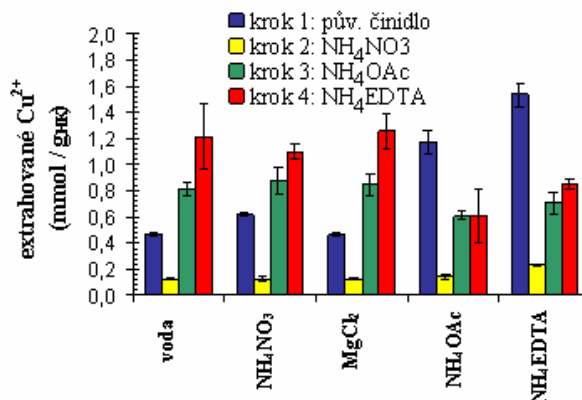
organické látky, což naznačuje neutralizaci karboxylových skupin amonným kationtem částečně s možností následné tvorby amidu. Druhý pás nacházíme v oblasti, pro níž jsme zmínili absorpci  $\text{COO}^-$  skupin; v tomto případě ovšem nedochází k odpovídajícímu zvýšení intenzity pásu v oblasti  $1610\text{ cm}^{-1}$ , proto se nedá tento pás interpretovat pouze jako důsledek ionizací karboxylových skupin. Pás je ovšem opět typický pro amidy, proto můžeme opravdu předpokládat tvorbu amidových skupin z  $\text{COO}^- \text{NH}_4^+$  iontových párů. Uvedené jevy jsou nejmarkantnější ve spektrech vzorků po extrakci  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Další zajímavý úkaz je možné pozorovat ve spektrech vzorků gelu H3 po extrakci činidly, obsahujícími chloridové anionty ( $\text{HCl}$  a  $\text{MgCl}_2$ ). Zde dochází k výraznému zaoblení širokého absorpčního pásu  $\text{OH}$  skupin v oblasti  $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$ , což indikuje tvorbu vodíkových vazeb mezi těmito skupinami.



Obr. 25 Transmisní IR spektrum zbytků gelů s mědí inkorporovanou difúzí (vlevo, difúze z 0,6 M roztoku  $\text{CuCl}_2$ ) a srážením (vpravo, srážení 5 M roztokem  $\text{CuCl}_2$ ) po extrakci různými činidly

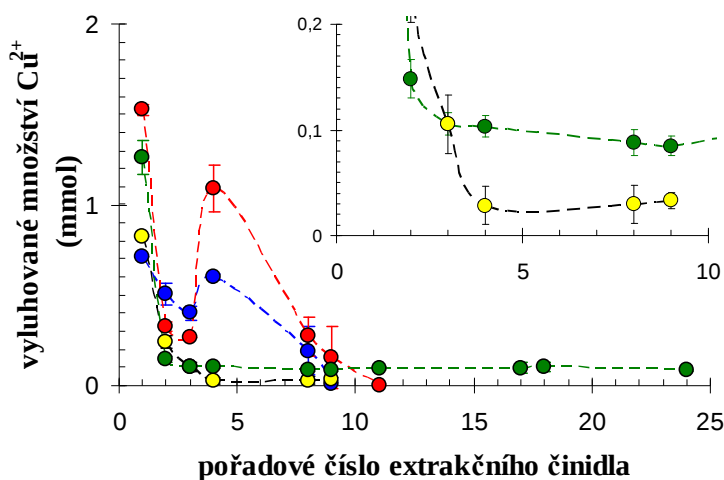
Pozoruhodné výsledky poskytl také experiment, zaměřený na sekvenční extrakci měďnatých iontů z gelu H3. V tomto případě byla skleněná trubička naplněná gelem, vložena do extrakčního činidla (v poměru 50 ml / 1 g gelu) a po 24 hodinách bylo činidlo vyměněno za jiné. Sekvence činidel byla následující: původní činidlo (voda,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ )  $\rightarrow$   $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{OAc} \rightarrow \text{NH}_4\text{EDTA}$ . Všechna činidla byla použita v koncentracích, uvedených v předchozí části textu. Mezi jednotlivými kroky byly gely vymyty vodou pro odstranění zbytků předchozího činidla, ulpěného v kapkách na trubičce s gelem, a množství mědi v promývací vodě bylo přičteno k předchozímu extraktu.



Obr. 26 Sekvenční extrakce  $\text{Cu}^{2+}$  z gelu H3

Kyselina chlorovodíková se pro potřeby sekvenční extrakce neosvědčila, konzistence gelu se při extrakci porušila a nebylo možné kvantitativně gel převést do následujícího extrakčního činidla. Pro ostatní extrakční činidla se, jak je patrné z grafu na Obr. 26, jednotlivé extrakční cesty liší především v množství  $\text{Cu}^{2+}$  iontů extrahovaných původním (prvním) činidlem. Množství extrahovaná v dalších krocích sekvence jsou, snad s výjimkou sekvencí s komplexačními činidly ( $\text{NH}_4\text{OAc}$  a  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ ) použitými v prvním extrakčním kroku, velmi podobné. Také po použité „slabšího“ činidla v následujícím kroku sekvence není extrahované množství nulové, jak by se mohlo očekávat. Tyto zajímavé výsledky naznačují ustavování určitého typu rovnováhy mezi jednotlivými frakcemi  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu. Po extrakci některé z volněji vázaných frakcí dochází k redistribuci Cu v gelu, silnější vazby se zřejmě uvolňují za vzniku vazeb slabších (např. iontově výměnných). Hnací silou této redistribuce může být ustavení konstantního koncentračního profilu jednotlivých forem  $\text{Cu}^{2+}$  ve vzorku gelu. Uvedené výsledky představují systém gel HK/ $\text{Cu}^{2+}$  jako dynamickou soustavu, která okamžitě reaguje na změnu vnitřních podmínek ustavením nového rovnovážného stavu.

Pro další ilustraci dynamické povahy studovaného systému (gel H3) byl proveden jednoduchý kinetický experiment, při němž bylo 50 ml zvoleného extrakčního činidla ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ ) každých 24 hodin obnovováno za čerstvé. Jak je patrné



Obr. 27 Postupná extrakce mobilní frakce iontů  
přídavkem vždy čerstvého extrakčního činidla

v grafu na Obr. 27, v případě obou činidel extrahujících mobilní iontově – výměnnou frakci kovu ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a  $\text{MgCl}_2$ , viz [79, 83, 84]) je poměrně rychle dosaženo konstantního množství extrahovaného vždy do čerstvého činidla. Nicméně pro praktické použití (viz difúzní experiment v III.4.3) se jako vhodnější činidlo jeví  $\text{MgCl}_2$ , u něhož je výrazně potlačen vliv roztoku na konzistenci gelu; nedochází k rozpouštění HK ani k uvolňování částic gelu do roztoku. Neustálé uvolňování slabě vázané frakce do čerstvého roztoku znovu poukazuje na dynamický charakter interakcí, při postupném odstraňování mobilních iontů dochází k jejich rychlému nahrazování na úkor ostatních frakcí. Zajímavou tendenci vykazují také chelatační činidla ( $\text{NH}_4\text{OAc}$  a  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ ). V pořadí čtvrtém roztoku došlo u obou činidel k výraznému vzrůstu vyluhovaného množství  $\text{Cu}^{2+}$ , což naznačuje prudkou změnu vnitřní struktury gelu. Jak už bylo uvedeno, v gelu vzniklém srážením HK měďnatými ionty se tyto ionty podílejí na formování síťovité struktury gelu; při postupném odstraňování těchto iontů tak zřejmě dochází k náhlé změně povahy spojných oblastí (uzlů) gelu, ionty  $\text{Cu}^{2+}$  se uvolňují za vzniku fyzikálních vazeb mezi řetězcí HK.

## II.5 ZÁVĚR

Reaktivita HK je právě tou vlastností, která už desítky let motivuje a usměrňuje jejich rozsáhlý základní i aplikovaný výzkum. Studium interakcí huminových sloučenin s látkami různé chemické povahy je vedeno s cílem definitivního ozřejmení funkce huminových složek přírodní organické hmoty v takových procesech, jako je samočištění půd, transport živin půdním prostředím k organismům a hospodaření s vodou v půdě a sedimentech. Mimo to právě vazebné možnosti iniciují snahu uplatnit tento materiál i v netradičních oblastech aplikace geomateriálů, jako je chemický a farmaceutický průmysl nebo bioinženýrství. Běžně jsou jako experimentální huminová matrice používány koloidní roztoky HL nebo jejich suspenze. V předloženém textu byly představeny nové experimentální systémy pro studium interakce HK s modelovými kovovými polutanty v podobě hydrogelů HK s různě inkorporovanými  $\text{Cu}^{2+}$  ionty. Jako metody přípravy těchto systémů byla použita jednak řízená koagulace alkalického roztoku HK změnou pH, následovaná difúzí  $\text{Cu}^{2+}$  z roztoku jejich soli, a dále srážení HK přímo roztokem měďnaté soli.

Přítomnost měďnatých iontů dle očekávání výrazně ovlivnila širokou škálu vlastností gelu, přes mechanické vlastnosti (změna konzistence gelu a tomu odpovídajících reologických charakteristik gelu) až po chemickou strukturu obsažené huminové složky. Měření vibračních spekter potvrdilo očekávanou participaci kyselých funkčních skupin HK (karboxylových a fenolových) na vazbě měďnatých iontů. Kromě toho byla věnována pozornost extrakční frakcionaci inkorporovaných iontů dle síly vazby. Byly zjištěny zajímavé odlišnosti distribuce iontů mezi gely připravenými zmiňovanými dvěma způsoby. Výsledky dalších experimentů naznačily výrazně dynamické chování měďnatých iontů v gelu, poukázaly na rovnovážné rozdělení iontů v gelu s možností přechodu iontů mezi jednotlivými frakcemi při narušení rovnovážných podmínek.

## **III.kapitola:**

# **Difúze měďnatých iontů v huminových gelech**

V září 2008 byl účastníky 14. Setkání mezinárodní huminové společnosti s podtitulem „Od molekulárního poznání k inovativním aplikacím HL“ přijat návrh dokumentu shrnujícího hlavní závěry konference [95]. V tomto textu je jako jedna z klíčových mezer ve znalosti huminových sloučenin uvedena chybějící standardní metoda pro hodnocení jejich reaktivity. Taková metoda by měla na základě objektivních parametrů spjatých s reaktivitou materiálu umožnit srovnávat mezi sebou HL lišící se zdrojem, metodou přípravy a případnými modifikacemi, a také porovnávat daný materiál s dalšími reaktivními přírodními polymery s odpovídající aplikační oblastí zájmu.

Protože jsou transportní procesy probíhající v určitém systému na molekulární úrovni (difúze, osmóza) vždy úzce spjaty s fyzikálními a chemickými interakcemi, které tento systém podstupuje, jeví se jednoduché laboratorní studium těchto jevů jako vhodný kandidát na vyřešení tohoto problému. Výhodou difúzních experimentů je poměrně široká nabídka jednoduchých experimentálních procedur „šitých na míru“ danému systému, dobře propracovaný matematický aparát k vyhodnocení naměřených dat a především možnost stanovení difúzního koeficientu jako reprodukovatelného porovnávacího parametru, který může za správně zvolených experimentálních podmínek jednoznačně poukazovat na interakci difundující látky s difúzním prostředím.

Studium transportních procesů v gelové fázi s sebou přináší celou řadu výhod. Elektrická vodivost gelů, jejichž disperzní prostředí obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, zůstává téměř stejně vysoká jako v odpovídajícím solu. Také difúzivita nízkomolekulárních látek v gelu je jen o něco menší než v původním solu, z něhož gel vznikl, ačkoliv při gelaci prudce vzrůstá viskozita soustavy. Malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se pohybují v disperzním prostředí v prostorách mezi síťovým disperzním podílu téměř stejně rychle jako v solu. Díky síťovité struktuře není difúzivita nízkomolekulárních iontů v gelech téměř ovlivňována mechanickým prouděním ani tepelnými konvekcemi. Kromě toho práce s gelem umožňuje přípravu vzorku o přesně definované velikosti a tvaru, což je nezbytné pro správný matematický popis transportních procesů.

Z uvedených důvodů byla v klíčové části předložené disertační práce navržena a optimalizována metodika pro studium difúze kovových (konkrétně měďnatých) iontů v huminovém hydrogelu. Tento hydrogel představuje nejen vhodné médium pro univerzální studium reaktivity HL, ale reprezentuje také zjednodušený model pro popis transportu konkrétních polutantů přirozeně se vyskytujícími huminovými matricemi s vysokým obsahem vody.

### **III.1 TEORETICKÝ ÚVOD**

#### **III.1.1 Obecná podoba bilanční rovnice pro transport hmoty**

Základní rovnice, z níž vychází popis přenosu hmoty, je bilance. Lokální bilance celkové hmotnosti soustavy má tvar

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0, \quad (8)$$

kde první člen představuje změnu hmotnosti v nehybném jednotkovém objemu za jednotku času a druhý člen reprezentuje přítok hmotnosti do objemu přes jeho povrch za jednotku času v důsledku konvekce. Hmotnostně zprůměrovaná, tzv. barycentrická rychlost  $\mathbf{v}$ , na níž jsou vztaženy rychlosti jednotlivých složek, představuje rychlost směsi jako celku a má význam rychlosti těžiště.

Bilance celkové hmotnosti však nevystihuje skutečnost, že v systému může probíhat chemická reakce spojená s přeměnou hmotnosti. Provedeme-li bilanci pro obecně  $k$ -tou složku v systému, dostaneme jednoduchým postupem

$$\frac{dm_k}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho_k dV = \int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV = - \int_A \rho_k \mathbf{v}_k dA + \sum_{j=1}^r \int_V v_{kj} \mathbf{j}_j dV, \quad (9)$$

kde  $v_{kj} \mathbf{j}_j$  vyjadřuje produkci  $k$ -té složky v jednotkovém objemu  $j$ -tou reakcí,  $v_{kj}$  je stechiometrický koeficient určující podíl  $k$ -té složky, vzniklé  $j$ -tou reakcí a  $\mathbf{v}_k$  je rychlost  $k$ -té složky. Aplikací Gaussovy věty získáme bilanci ve tvaru

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_k \mathbf{v}_k + \sum_{j=1}^r v_{kj} \mathbf{j}_j. \quad (10)$$

Rychlost transportu složky se tedy dá vystihnout rozdílem vhodně zvolených rychlostí. Tento rozdíl označujeme termínem *difúzní rychlost* a pomocí této rychlosti definujeme *difúzní tok* (resp. jeho intenzitu)  $k$ -té složky ve smyslu hmoty prošlé jednotkou plochy za jednotku času:

$$\mathbf{j}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \quad (11)$$

přičemž platí, že součet všech difúzních toků v soustavě je roven nule

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{j}_k = 0. \quad (12)$$

Protože platí (z rov. (11))

$$\rho_k \mathbf{v}_k = \mathbf{j}_k + \rho_k \mathbf{v} \quad (13)$$

a zároveň

$$\operatorname{div} \rho_k \mathbf{v}_k = \operatorname{div} \mathbf{j}_k + \operatorname{div} \rho_k \mathbf{v}, \quad (14)$$

můžeme psát bilanční rovnici ve tvaru

$$\sum_{j=1}^r v_{kj} \mathbf{j}_j = \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_k \mathbf{v} + \operatorname{div} \mathbf{j}_k = \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \rho_k \operatorname{div} \mathbf{v} + \mathbf{v} \operatorname{grad} \rho_k + \operatorname{div} \mathbf{j}_k. \quad (15)$$

Z této rovnice vyplývá, že časová změna hmotnosti v nehybném jednotkovém objemu směsi je vyvolána lokálním konvektivním tokem  $\rho_k \mathbf{v}$ , difúzním tokem  $\mathbf{j}_k$  a chemickými reakcemi. Konvektivní přenos hmotnosti souvisí s pohybem směsi jako celku, tj. objemovým tokem, difúzní (~ molekulární) přenos je podmíněn přítomností gradientu (např. koncentrace), který je hnací silou tohoto procesu.

Difúzní toky je v případě homogenní isotropní směsi bez vnějšího silového působení možné vyjádřit vztahem

$$\mathbf{j}_k = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj} \operatorname{grad} w_j - D_{Tk} \operatorname{grad} T - D_{pk} \operatorname{grad} p, \quad (16)$$

kde první člen vyjadřuje tok  $k$ -té složky způsobený gradientem koncentrace jednotlivých složek směsi (tzv. *koncentrační difúze*), druhý člen udává tok v důsledku gradientu teploty (tzv. *termodifúze*) a třetí člen charakterizuje tok vyvolaný gradientem tlaku, úměrným gradientu hustoty (tzv. *barodifúze*). Jednotlivým tokům odpovídá i význam příslušných koeficientů.  $D_{kj}$  jsou difúzní koeficienty zahrnující vliv koncentrace  $j$ -té složky na difúzní tok  $k$ -té složky směsi.  $D_{Tk}$  je termodifúzní koeficient a  $D_{pk}$  je barodifúzní koeficient. Tyto koeficienty nejsou konstanty, jsou obecně závislé na teplotě, tlaku a koncentraci, v některých případech je v praxi uvažována i závislost na některých technologických proměnných, jako je pórovitost materiálu, přídavek elektrolytu apod. Koeficienty však nejsou závislé na gradientech uvedených proměnných. V případě, kdy by na směs působilo i vnější silové pole (např. gravitační, elektrické, odstředivé apod.), rovnice (15) by obsahovala i člen vyjadřující tzv. *nucenou difúzi*.

Dosud zmíněné bilance byly provedeny pro hmotu látky vyjádřenou pomocí hustoty a difúzní tok vztahovaný relativně k rychlosti konvekce dané rychlostí těžiště směsi. V další části textu budeme používat vyjádření jiné, kde za rychlost konvekce budeme pokládat průměrnou molární rychlost  $\mathbf{v}^0$ , danou vztahem

$$\mathbf{v}^0 = \frac{1}{c} \sum_{k=1}^n c_k \mathbf{v}_k, \quad (17)$$

kde  $c$  je celková molární koncentrace směsi,  $c_k$  je molární koncentrace  $k$ -té složky směsi, daná vztahem

$$c_k = \frac{\rho_k}{M_k} \quad (18)$$

( $M_k$  je molární hmotnost složky) a molární difúzní tok bude definován vztahem

$$\mathbf{j}_k = c_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^0). \quad (19)$$

Člen charakterizující příspěvek chemických reakcí budeme pro jednoduchost označovat

$$\dot{r}_k = \sum_{j=1}^r v_{kj} \mathbf{j}_j. \quad (20)$$

Zavedeme-li nyní předpoklad nestlačitelné dvousložkové směsi (konstantní hustota směsi v prostoru a čase), platí

$$\rho = \text{konst.}; \quad \text{grad} \rho = 0; \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (21)$$

a současně  $\text{div} \mathbf{v} = 0$ . Pro odvození bilance použijeme vztah pro molární tok

$$\mathbf{j} = -cD \text{ grad } x_1 - cD_T \text{ grad } T - cD_p \text{ grad } p \quad (22)$$

a bilanci dostáváme ve tvaru

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\text{div}(c_1 \mathbf{v}^0) + \text{div}(cD \text{ grad } x_1 + cD_T \text{ grad } T + cD_p \text{ grad } p) + \dot{r}_k. \quad (23)$$

Tato rovnice představuje zákon zachování hmotnosti dvousložkové směsi pro složku 1 a musí tedy platit i pro složku 2. Sečtením příslušných rovnic zachování pro obě složky bychom dostali rovnici zachování hmotnosti pro soustavu jako celek.

Rovnice (23) nepředpokládá konstantnost  $\rho$ ,  $c$ , a  $\mathbf{v}^0$ . V případě konstantní celkové koncentrace  $c$  je možné přepsat vztah (22) na

$$\mathbf{j} = -D \text{ grad } c_1 - D_T \text{ grad } T - D_p \text{ grad } p \quad (24)$$

a bilance má tvar

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\mathbf{v}^0 \text{grad } c_1 + \text{div}(D \text{grad } c_1 - D_T \text{grad } T - D_p \text{grad } p) + \dot{r}_k. \quad (25)$$

Uvedené odvození bylo přejato s úpravami z reference [96]. Toliko složité matematiky, nyní přejdeme k důsledkům uvedné bilance.

Jak bylo v předchozích odstavcích vysvětleno, základem obecné podoby rovnice pro bilanci složky je tedy logická bilance:

|                                                            |   |                                                          |   |                                                                               |
|------------------------------------------------------------|---|----------------------------------------------------------|---|-------------------------------------------------------------------------------|
| množství látky 1<br>akumulované<br>v objemovém<br>elementu | = | tok látky 1 do<br>elementu minus tok<br>látky z elementu | + | množství látky 1<br>vyprodukované<br>v elementu homogenní<br>chemickou reakcí |
|------------------------------------------------------------|---|----------------------------------------------------------|---|-------------------------------------------------------------------------------|

Nejčastěji se matematická podoba rovnice pro případ izotermicko – izobarické difúze (tento předpoklad bude společný pro všechny následující případy) uvádí ve vektorovém značení [97]

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \nabla^2 c_1 - \nabla \cdot c_1 \mathbf{v}^0 + \dot{r}_1, \quad (26)$$

kde  $\dot{r}_1$  je rychlost chemické reakce. První člen na pravé straně charakterizuje difúzi, druhý odpovídá příspěvku konvekce. V běžném případě konstantní hustoty se výraz zjednoduší na

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \mathbf{v}^0 \cdot \nabla c_1 = D \nabla^2 c_1 + \dot{r}_1. \quad (27)$$

Tato rovnice je obecným základem řešení difúzních a konvekčních problémů. Její použitelnost je omezena na systémy, v nichž se nevyskytují elektrické nebo magnetické síly, nebo kde jejich vliv zanedbáváme. Odvození rovnice, její formy pro různé souřadnicové systémy, resp. příklady použití jsou uvedeny např. v [99]. Analogie mezi přestupem hmoty a tepla je patrná srovnáním rovnice (27) s rovnicí teplotního pole pro nestlačitelné tekutiny [97]

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}^0 \cdot \nabla T = a \nabla^2 T + \frac{\dot{q}}{\rho c_v}, \quad (28)$$

která opět zahrnuje člen pro konvekci, tok tepla a tepelný zdroj ( $c_v$  představuje isochorickou tepelnou kapacitu materiálu). Analogie vyplývá také z běžného označení konstanty  $a$  – *termická difúzivita*.

### III.1.2 Princip difúze

Přestup látky, který se uskutečňuje jako relativní mikroskopický transport částic některé složky směsi určitým směrem v navenek nehybné fázi (tj. ve fázi, která se jako celek nepohybuje), je důsledkem přirozeného pohybového stavu částic a nazývá se *molekulová difúze*, zkráceně *difúze* [97]. Ta je způsobena neuspořádaným pohybem molekul; molekuly v nehybném roztoku mění svoji pozici na základě *Brownova pohybu*. Přestože je základním rysem tohoto pohybu fakt, že molekula se nepohybuje po žádné preferované trajektorii, makroskopicky je pohyb pozorován vždy z oblasti vyšší koncentrace molekul do oblasti nižší koncentrace. Pro vysvětlení uvažujme horizontální rozhraní mezi dvěma stejně velkými objemovými elementy o různé koncentraci dané látky v rozpouštědle (koncentrace v dolním elementu nechť je vyšší [98]). Přestože není možné přesně popsat pohyb jedné molekuly v daném časovém intervalu, můžeme předpokládat, že určitá frakce molekul přejde z dolního elementu do elementu horního. Stejně velká frakce molekul ovšem musí přejít v opačném

směru, z horního do dolního objemového elementu. Vidíme, že jednoduše proto, že v dolním elementu je více molekul sledované látky, musí přejít více těchto molekul do elementu horního než v opačném směru. Makroskopicky proto sledujeme pohyb látky ve směru její klesající koncentrace. Přirozenou vlastností látek tedy je, že pokud se její částice mohou pohybovat, rozptylují se do celého prostoru, kterého mohou dosáhnout, a postupně ve všech jeho částech vyrovnají svou koncentraci.

Hnací silou přestupu látky v nehybné fázi je tedy rozdíl koncentrace transportované složky ve dvou místech, mezi kterými se transport uskutečňuje. Obecně platí, že při konstantní teplotě a tlaku je  $dw = d\mu$  maximální práce (jiná než objemová), kterou může vykonat jeden mol látky při transportu z místa s chemickým potenciálem  $\mu$  do místa s potenciálem  $\mu + d\mu$ . V systému, kde je chemický potenciál funkcí prostorové souřadnice  $x$ , dostáváme

$$dw = \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} dx \quad (29)$$

a po porovnání s obecným teoretickým vyjádřením práce

$$dw = -Fdx, \quad (30)$$

kde  $F$  je síla působící v opačném směru; je patrné, že směrnice poklesu chemického potenciálu podél prostorové souřadnice může být reprodukována jako síla, působící na 1 mol částic:

$$F = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T}. \quad (31)$$

Tato síla vyjadřuje spontánní tendenci částic k rozptýlení. Její podstata je podle druhého termodynamického zákona v tom, že chemický systém vždy zvyšuje svou entropii neboli míru neuspořádanosti, čímž dospěje ke stavu s nejnižší vnitřní energií.

V běžném případě dvousložkového systému tvořeného rozpouštědlem a rozpouštěnou látkou nedifunduje jen jedna složka do druhé. Proces je pro látku a rozpouštědlo vzájemný. Hovoříme v tomto případě o *binární difúzi*. Protože ale tepelný pohyb probíhá i v čistých látkách a rovnovážných směsích, definuje se také tzv. *samodifúze*, kterou je charakterizován pohyb molekuly v prostředí o nulovém koncentračním gradientu. Je-li koncentrace studované látky v rovnovážném roztoku nízká, mluvíme o tzv. *difúzi označených molekul* (souvisí s častým měřením difúze radioaktivně označených molekul látky v roztoku). Samodifúze je vhodným prostředkem pro experimentální studium transportních jevů, protože měření probíhá ve směsích, v nichž už bylo dosaženo rovnováhy.

V plynech se difúze děje s rychlostí řádově  $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , v kapalinách okolo  $0,05 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  a v pevných látkách s rychlostí pouze  $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  [99]. Rychlost difúze v roztocích polymerů leží mezi rychlostí v kapalinách a rychlostí v pevných látkách. Rychlost samodifúze závisí především na teplotě, tlaku, velikosti pohybující se molekuly a viskozitě prostředí. V nerovnovážných systémech je rychlost transportu látky do oblasti nižší koncentrace dána především velikostí koncentračního gradientu. Obecně se dá říct, že je tento děj méně závislý na teplotě ve srovnání s jinými procesy probíhajícími na molekulární úrovni.

### III.1.3 Fickovy zákony

Jak už bylo několikrát řečeno, podstatu difúze tvoří neuspořádaný molekulární pohyb. Stejný pohyb stojí také v pozadí vedení tepla. Mezi oběma jevy existuje již zmíněná analogie, kterou jako první rozeznal Adolf Fick. Ten ve svém prvním díle, zabývajícím se difúzí, uvádí: „Difúze rozpuštěné látky... je způsobena molekulárními silami, založenými na stejném principu... jako vedení tepla ve vodiči. Tento princip byl úspěšně aplikován i v teorii vedení elektřiny...“ (Fick, 1855) (převzato z [99]).

Na základě experimentálního ověření této hypotézy Fick vytvořil matematický aparát pro popis difúzních procesů přepisem známých rovnic pro analogické jevy – Fourierovým zákonem pro vedení tepla a Ohmovým zákonem pro vedení elektřiny. Definoval celkový jednorozměrný difúzní tok  $J_1$  (v  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) jako

$$J_1 = A j_1 = AD \frac{\partial c_1}{\partial x}, \quad (32)$$

kde  $A$  je velikost plochy, přes kterou látka difunduje,  $j_1$  je tok přes jednotkovou plochu,  $c_1$  je koncentrace a  $x$  je vzdálenost. Koeficient  $D$  udává míru mobility molekul v dané látce; označuje se *difúzní koeficient* nebo *difúzivita* a má rozměr  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Jak už bylo řečeno, nikdy nedifunduje jen jedna látka do druhé, difúze se vždy týká všech látek, které se v systému mohou pohybovat. Stejně tak i rovnice, které budou v následujícím textu vyjádřeny pro jednu difundující látku, nepopisují celý systém. Pokud uvažujeme soustavu tvořenou dvěma látkami, dostaneme tedy dvě rovnice, z nichž každá vyjadřuje difúzní tok jedné z látek. Difúzní toky obou látek jsou však vzájemně spřažené; platí, že existuje-li koncentrační gradient složky 1, který způsobuje její difúzní tok, musí v soustavě existovat stejně velký koncentrační gradient složky 2, který v opačném směru způsobí difúzní tok látky 2 o stejné velikosti. Proto není nutné explicitně vyjadřovat všechny rovnice pro obě dvě složky.

Difúzní koeficient obvykle závisí na složení směsi. U dvousložkových soustav je v ideálním případě (např. plyn za nízkých tlaků) možné tzv. *difúzní koeficient vzájemné difúze* vypočítat jako vážený průměr *difúzních koeficientů označených molekul* (popisují pohyb obou látek nezávisle na sobě) podle vztahu

$$D = \frac{c_2 D_1^* + c_1 D_2^*}{c_1 + c_2} = y_2 D_1^* + y_1 D_2^*, \quad (33)$$

kde  $y_1$  a  $y_2$  jsou molární zlomky látek 1 a 2 ve směsi [99]. Vztahy pro vzájemné přepočty difúzních koeficientů u složitějších případů uvádí [98].

Obecně je tzv. *První Fickův zákon*, který Fick odvodil ve tvaru (32), možné zapsat jako

$$\mathbf{j}_1 = -D \cdot \text{grad } c_1 = -D \nabla c_1, \quad (34)$$

kde difúzní tok má charakter vektorové veličiny a odpovídá množství látky přenesené přes jednotkový objem za jednotku času (rozměr veličiny je  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Jak je patrné, rovnice (32) a (34) neobsahují žádný člen charakterizující tok látky 1 konvekci. Difúze látky však vždy způsobuje také její tok konvekci. Ve zředěných roztocích je tento příspěvek zanedbatelný vůči toku difúznímu, kdežto v koncentrovaných roztocích konvekce celkový tok látky ovlivňuje výrazně a rovnice pro matematický popis transportních procesů jsou komplikovanější. Rovnice (34) tedy popisuje difúzi ve zředěných roztocích.

Je také třeba zmínit, že předchozí rovnice jsou odvozeny pro izotropní medium, kdy strukturní a difúzní vlastnosti jsou v blízkosti libovolného bodu stejné ve všech směrech. V některých složitějších, ovšem především v živých organismech poměrně častých, případech je však difúzní tok anizotropní veličina. Tehdy má  $\mathbf{D}$  tenzorovou povahu a k jeho získání je třeba měření v šesti nezávislých směrech.

Paralelou k Fourierovu zákonu konzervace tepla Fick odvodil vztah, nazývaný často *Druhý Fickův zákon*. Ten vyjadřuje časovou změnu koncentrace difundující látky při nestacionární difúzi. Logický postup pro odvození tohoto vztahu je velmi jednoduchý: z vrstvy omezené rovinami v místech  $x$  a  $x + dx$  vybereme objemový element o průřezu  $A$  a napíšeme vztah pro akumulaci látky 1 v tomto elementu. Ta je dána rozdílem mezi počtem molekul, které do elementu přidifundovaly přes plochu v místě  $x$ , a počtem těch, které oddifundovaly z elementu přes plochu v místě  $x + dx$ , děleného objemem elementu  $A dx$ , jak je patrné z rovnice

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{j_1(x)A - j_1(x+dx)A}{A dx} = \frac{j_1(x)A - \left[ j_1(x) + \frac{\partial j_1}{\partial x} dx \right] A}{A dx} \quad (35)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) = -\frac{\partial j_1}{\partial x} \quad (36)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}. \quad (37)$$

Obecná forma Druhého Fickova zákona je

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad } c_1) = D \cdot \text{div grad } c_1, \quad (38)$$

pokud  $D \neq D(c)$ .

Rovnice (38) je nezávislá na souřadnicovém systému; může být vyjádřena pro karteziánský, sférický nebo cylindrický souřadnicový systém [97] i pro další speciální systémy souřadnic. Transformací souřadnicového systému se může zjednodušit matematický popis soustavy. Pro jednorozměrnou nestacionární difúzi ve směru souřadnice  $x$  při zanedbání nucené konvekce se vztah (38) zjednoduší na formu

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) \quad (39)$$

a je-li plocha  $A$  konstantní, bude mít výsledný výraz podobu (37).

### III.1.4 Řešení Fickových rovnic pro jednoduché případy difúze

Analytické řešení rovnic (37) a (38) pro dané podmínky je často velmi komplikované. Vzhledem k existenci velkého množství publikací shrnujících řešení pro transport tepla (např. [100]), řada vědců působících v této oblasti postupuje tak, že po vyhledání řešení Fourierovy rovnice pro dané okrajové podmínky je po jednoduché úpravě použijí pro transport látek. Řešení Fickových rovnic pro celou řadu modelů a okrajových podmínek publikoval Crank v [98].

Nejčastěji se pro ilustraci uvádí dvě jednoduchá řešení, která stojí na okrajích širokého spektra všech základních difúzních problémů: model difúze skrz tenký film a difúze do média v jednom směru nekonečně dlouhého (často se používá označení *volná difúze*). Název těchto modelů může být mírně zavádějící, vždy totiž při volbě vhodného modelu k aplikaci na experiment závisí nejen na rozměrech média, v němž difúze probíhá, ale také na délce trvání difúze. První model odpovídá ustálené (časově neměnné) difúzi, druhý difúzi neustálené.

### III.1.4.1 Difúze skrz tenký film

Model předpokládá jednosměrnou difúzi mezi dvěma dobře míchanými roztoky o různé koncentraci stejné látky skrz tenkou difúzní bariéru, která probíhá dostatečně dlouho. V tomto případě nedochází v difúzním filmu k akumulaci látky, tok látky do filmu je stejný jako tok z filmu a difúze je tedy ustálená. Rovnice (37) přejde pro konstantní  $D$  do tvaru

$$0 = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}. \quad (40)$$

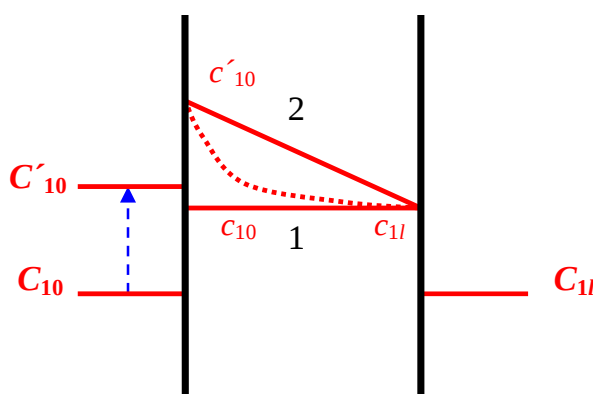
Integrací tohoto výrazu pro film o tloušťce  $l$  a pro okrajové podmínky koncentrací ve filmu  $c_1 = c_{10}$  pro  $x = 0$  a  $c_1 = c_{1l}$  pro  $x = l$  se získá velmi jednoduché řešení [99]:

$$c_1 = c_{10} + (c_{1l} - c_{10}) \frac{x}{l} \quad (41)$$

$$j_1 = -D \frac{\partial c_1}{\partial x} = \frac{D}{l} (c_{10} - c_{1l}). \quad (42)$$

Z rovnic (40) a (41) vyplývá, že koncentrační profil ve filmu je lineární a závisí pouze na okrajových koncentracích a tloušťce filmu (nikoliv na jeho  $D$ ).

Protože difúzní tok není časově závislý, celkové množství látky, transportované skrz tenkou vrstvu, roste s časem lineárně [99].



Obr. 28 Membránová difúze. Koncentrační profil 1 odpovídá membránové rovnováze. Po zvýšení koncentrace roztoku na jedné straně difúze nejprve probíhá neustáleně (přerušovaná čára) až se postupně ustálí a vytvoří se lineární koncentrační profil 2.

Existuje-li rovnováha mezi koncentrací látky ve filmu a v roztoku na rozhraní, popsaná rozdělovacím koeficientem  $\varepsilon$  (např. při membránové difúzi), okrajové podmínky je možné zapsat  $c_1 = \varepsilon C_{10}$  pro  $x = 0$  a  $c_1 = \varepsilon C_{1l}$  pro  $x = l$ , kde  $C_{10}$  a  $C_{1l}$  jsou koncentrace roztoků oddělených difúzní bariérou. Rovnice (41) a (42) přejdou poté do tvarů

$$c_1 = \varepsilon C_{10} + \varepsilon(C_{1l} - C_{10}) \frac{x}{l} \quad (43)$$

$$j_1 = \frac{\varepsilon D}{l} (C_{10} - C_{1l}). \quad (44)$$

### III.1.4.2 Volná difúze

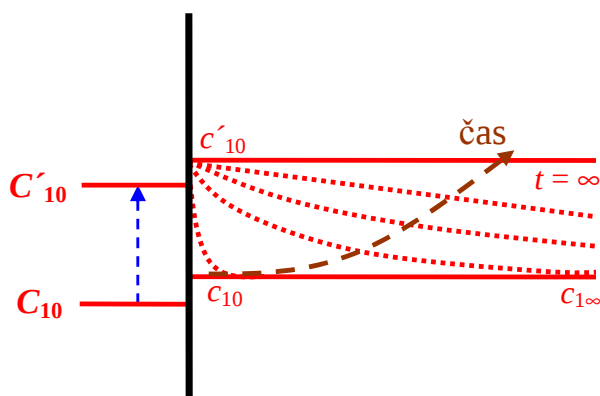
V tomto modelu předpokládáme medium, které začíná rozhraním a je velice dlouhé, takže částice difundující skrz rozhraní do média v měřeném čase nedosáhne jeho konce. Takovým médiem může být plyn, kapalina i pevná látka.

Na počátku obsahuje médium konstantní koncentraci látky 1. Náhlým zvýšením její koncentrace na rozhraní však dojde ke vzniku koncentračního gradientu a látka začíná difundovat hlouběji do média. Jak je patrné z Obr. 28, při velmi nízkých časech se takto chová látka i při difúzi skrz membránu (předchozí model je tedy limitou difúze v daném uspořádání pro dlouhé časy).

Změna koncentrace na rozhraní tedy způsobí vznik časově proměnného koncentračního profilu látky 1 v médiu. Cílem řešení problému je zjistit, jak se mění koncentrační profil difundující látky se změnou její koncentrace na rozhraní a s časem [99].

Řešení se získá z diferenciální rovnice (37) pro okrajové podmínky

|         |              |                     |
|---------|--------------|---------------------|
| $t = 0$ | všechna $x$  | $c_1 = c_{1\infty}$ |
| $t > 0$ | $x = 0$      | $c_1 = C_{10}$      |
|         | $x = \infty$ | $c_1 = c_{1\infty}$ |



Obr. 29 Volná difúze. Na začátku je v médiu konstantní koncentrace  $c_{1\infty}$ . Po zvýšení koncentrace roztoku na rozhraní dochází k vytvoření časově proměnného koncentračního profilu.

metodou „kombinace proměnných“ (zavede se substituce  $\zeta = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$ , detail řešení v [98, 99]) ve tvaru

$$\frac{c_1 - c_{10}}{c_{1\infty} - c_{10}} = \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (45)$$

$$j_1 = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} e^{-(x^2/4Dt)} (c_{10} - c_{1\infty}). \quad (46)$$

Z výsledků je patrné, že tok je funkcí polohy i času. Stejně jako v případě tenkého filmu, zdvojnásobením koncentračního rozdílu dojde ke zdvojnásobení toku, zdvojnásobením difúzního koeficientu však tok rozhraním vzroste pouze na svůj  $\sqrt{2}$  násobek, zatímco v případě tenkého filmu by vzrostl 2krát. Dále integrací rovnice (46) pro  $x = 0$  mezi časy 0 a  $t_0$  dostaneme

$$n_1 = \sqrt{\frac{4Dt_0}{\pi}} (c_{10} - c_{1\infty}), \quad (47)$$

z čehož vyplývá, že celkové množství látky přenesené přes rozhraní je funkcí odmocniny z času a pro jeho zdvojnásobení tedy musí být doba difúze čtyřnásobná. Čas, který dané místo v médiu potřebuje k dosažení určité koncentrace, je úměrné druhé mocnině jeho vzdálenosti od rozhraní a obrácené hodnotě jeho difúzního koeficientu.

V [98] je možné najít odvození rovnic i pro případy měnící se koncentrace na rozhraní (případy, kdy  $c_{10} = kt$ ,  $c_{10} = kt^{0,5}$  a další).

Jak už bylo zmíněno, oba modely tvoří dva limitní pohledy na stejné uspořádání difúzního experimentu, jeden pro krátké a druhý pro dlouhé časy. Odhad toho, který z modelů bude vhodnější pro popis systému v definovaném čase, poskytuje jednoduché kritérium

$$\frac{(\text{vzdálenost})^2}{\left( \frac{\text{difúzní}}{\text{koeficient}} \right) (\text{čas})}, \quad (48)$$

je-li toto kritérium mnohem větší než 1, můžeme předpokládat volnou difúzi, je-li kritérium  $\ll 1$ , jedná se o difúzi ustálenou. V případě, že je kritérium přibližně rovno 1, je k nalezení vhodného difúzního modelu třeba hlubší analýzy problému.

### III.1.5 Složitější případy difúzních soustav

V této kapitole budou zmíněny tři vybrané běžně se vyskytující komplikovanější difúzní systémy: difúze v kompozitním médiu (složeném ze dvou prostředí o různých difúzivitách), difúze interagujících částic a difúze v porézním prostředí.

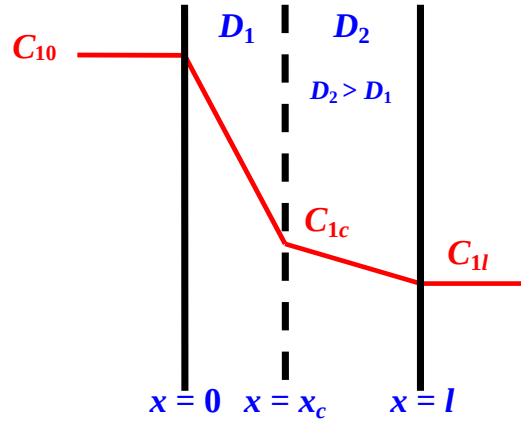
#### III.1.5.1 Difúze v kompozitním médiu

V tomto případě uvažujeme difúzi v systému, obsahujícím dvě různá média [99]. V jednoduchém případě ustálené difúze můžeme tuto situaci modelovat systémem, v němž difúze probíhá skrz membránu, složenou ze dvou vrstev různé difúzivity. Okrajové podmínky

řešení takového systému jsou naznačeny na Obr. 30. Řešením rovnice (40) pro každé médium zvlášť dostáváme

$$j_1 = \frac{D_1}{x_c} (c_{10} - c_{1c}) = \frac{D_2}{l - x_c} (c_{1c} - c_{1l}) = \frac{D_1 (c_{10} - c_{1c}) + D_2 (c_{1c} - c_{1l})}{l}. \quad (49)$$

Jak je patrné z Obr. 30, v obou částech této dvojvrstvy se vytvoří lineární profil; pokles koncentrace bude strmější ve vrstvě s nižším difúzním koeficientem.



Obr. 30 Difúze skrz kompozitní film. Z obrázku je patrná větší strmost koncentračního profilu v oblasti s nižším difúzním koeficientem (a tedy s vyšším odporem vůči toku). V obrázku uvažujeme  $\varepsilon = 1$ .

V případě volné difúze je řešení opět složitější. Předpokládejme, že v oblasti  $x > 0$  se vyskytuje látka s difúzním koeficientem  $D_1$ , zatímco v oblasti  $x < 0$  s koeficientem  $D'_1$ . V nejjednodušším případě je na počátku difúze v oblasti  $x > 0$  uniformní koncentrace látky 1 o hodnotě  $c_{10}$ , zatímco v oblasti  $x < 0$  je koncentrace této látky nulová. Označíme-li jako  $c_1$  koncentraci látky v oblasti  $x > 0$  a  $c'_1$  koncentraci v oblasti  $x < 0$  v daném čase  $t$ , bude okrajová podmínka dána rovnováhou na rozhraní (poměr koncentrací v obou médiích bude na rozhraní konstantní):

$$\frac{c'_1}{c_1} = \varepsilon \quad \text{pro } x = 0, \quad (50)$$

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = D'_1 \frac{\partial c'_1}{\partial x} \quad \text{pro } x = 0, \quad (51)$$

Druhá podmínka připomíná, že nedochází k žádné akumulaci látky 1 na rozhraní mezi oběma oblastmi. Řešením rovnice (37) pro tyto okrajové podmínky získáváme rovnice

$$c_1 = \frac{c_{10}}{1 + \varepsilon \sqrt{D'_1 / D_1}} \left( 1 + \varepsilon \sqrt{D'_1 / D_1} \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4D_1 t}} \right) \quad (52)$$

$$c'_1 = \frac{\varepsilon c_{10}}{1 + \varepsilon \sqrt{D'_1 / D_1}} \operatorname{erfc} \frac{|x|}{\sqrt{4D'_1 t}}. \quad (53)$$

Z tohoto řešení vyplývá, že v průběhu difúze zůstává na rozhraní konstantní nejen poměr koncentrací, ale i samotné koncentrace

$$c_1 = \frac{c_{10}}{1 + \varepsilon \sqrt{D'_1 / D_1}}, \quad c'_1 = \frac{\varepsilon c_{10}}{1 + \varepsilon \sqrt{D'_1 / D_1}} \quad \text{pro } x = 0. \quad (54)$$

Porovnáním vztahu (54) se vztahy (45) a (46) můžeme odvodit rovnici pro celkové látkové množství látky, transportované skrz rozhraní do oblasti  $x < 0$  za čas  $t_0$

$$n_1 = \frac{\varepsilon c_{10}}{1 + \varepsilon \sqrt{D'_1 / D_1}} \sqrt{\frac{4D'_1 t_0}{\pi}}. \quad (55)$$

V [98] je uvedeno také řešení pro případ, kdy rozhraní jeví odpor vůči toku nebo kdy jedna z obou oblastí konečná (*polo– nekonečné kompozitní médium*).

### III.1.5.2 Difúze v porézních médiích

Difunduje-li látka porézním systémem [99, 101], jehož pevná fáze je neprostupná a póry jsou naplněny tekutým prostředím, difúze probíhá pouze v pórech a to po klikaté trajektorii. Celková dráha, kterou molekuly vykonají, je tedy v porézním médiu vyšší než v homogenním prostupném materiálu. Protože je pevná fáze nepřístupná difúzi, klesá dále celková plocha, skrz kterou difúze probíhá. Tyto efekty jsou nejčastěji spojeny v definici nového *efektivního difúzního koeficientu*  $D_{\text{eff}}$

$$D_{\text{eff}} = \phi \frac{D}{\tau}, \quad (56)$$

kde  $D$  je difúzní koeficient v homogenním prostředí,  $\phi$  je volný objem prostředí a  $\tau$  určuje *křivolakost prostředí*. Ta vyjadřuje vliv prodloužení dráhy molekuly, hodnota se většinou pohybuje mezi 2 a 6, průměrně okolo 3. To je možné vysvětlit tak, že látka difunduje ve třech směrech, namísto v jednom směru jako je tomu v případě homogenního prostředí. Proto musí molekula většinou překonat přibližně třikrát delší dráhu.

Vztah (56) je velmi cenný především pro studium difúze v gelu, protože difúzní experiment může poskytnout cenné informace o jeho struktuře a naopak znalost strukturních charakteristik gelu a jeho difúzních vlastností umožňuje předpovídat rychlost difúze v homogenním médiu.

### III.1.5.3 Difúze spřažená s chemickou reakcí

Až doposud jsme předpokládali, že prostředí, do nějž látka difunduje, je vůči této látce chemicky inertní. Často se však setkáváme s problémem, kdy difundující látka reaguje rychle a reverzibilně s okolním materiálem, který je nehybný. Jedná se například o soustavy, kdy jsou některé difundující látky v průběhu difúze imobilizovány, nebo o reakční systémy, kdy je kinetika chemické reakce výrazně ovlivněna zásobováním reakčního centra některým z reaktantů jeho difúzí (např. reakce v polymerních systémech). V takovéto situaci je třeba vyjádřit časovou změnu koncentrace sledované látky při jednodimenzionální difúzi vztahem

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \dot{r}, \quad (57)$$

kde  $\dot{r}$  je rychlost chemické reakce vyjádřená jako

$$\dot{r} = \frac{dc_1}{dt}. \quad (58)$$

Následující řešení jsou přejata s úpravami z [99].

V případě ustálené difúze skrz tenký film platí, že vratná chemická reakce nemá žádný efekt. Vysvětlení tohoto překvapivého jevu přináší následující bilance:

V ustáleném stavu platí

$$0 = -\frac{\partial}{\partial x} j_1 - \dot{r}. \quad (59)$$

Reakce způsobuje chemickou přeměnu látky 1 na látku 2, jejíž bilance je obdobně

$$0 = -\frac{\partial}{\partial x} j_2 + \dot{r}. \quad (60)$$

Protože je však produkt reakce – látka 2 – imobilizovaná v membráně, je její tok  $j_2$  nulový a nulová tedy podle rovnice (60) musí být i rychlost reakce. Fyzikální vysvětlení jevu spočívá v tom, že v ustáleném stavu je lokální koncentrace difundujícího reaktantu v jakékoliv části membrány v rovnováze s množstvím reakčního produktu. Protože se lokální koncentrace s časem nemění (koncentrační profil je lineární a konstantní), nemění se ani množství produktu. Difúze tedy probíhá nerušeně.

Model ustálené difúze s vratnou chemickou reakcí je však jediným případem, kdy reakce neovlivní průběh difúze. V ostatních případech může být difúzní koeficient výrazně odlišný, než bez přítomnosti reakce (v případě ireverzibilní reakce může rozdíl dosáhnout i několika řádů).

V případě volné difúze přítomnost reakce výrazně ovlivňuje rychlost difúze snížením hodnoty zdánlivého difúzního koeficientu a zvýšením toku látky přes rozhraní.

Pro reakce 1. řádu je rychlost reakce přeměny reaktantu 1 na produkt 2 definovaná vztahem

$$\dot{r} = \frac{\partial c_2}{\partial t} = k_r c_1, \quad (61)$$

$k_r$  je rychlostní konstanta reakce 1. řádu. Rovnici (60) je poté možné transformovat do tvaru

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - k_r c_1. \quad (62)$$

Předpokládáme-li, že reakce, v jejímž důsledku dochází k imobilizaci difundující látky, probíhá velmi rychle v porovnání s rychlostí difúze, můžeme stejně jako v předchozím případě uvažovat vznik lokální rovnováhy mezi volnými a imobilizovanými frakcemi difundující látky

$$c_2 = K c_1 \quad (63)$$

a rovnice (62) přechází do tvaru

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - K \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (64)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D}{K+1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}, \quad (65)$$

což je obdoba rovnice, vyjadřující druhý Fickův zákon. Substitucí

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{K+1} \quad (66)$$

dostaneme vztah pro tzv. *efektivní difúzní koeficient*, což je zdánlivý difúzní koeficient, v němž je zahrnut vliv chemické reakce. Vztahy (45) – (47) zůstávají stejné, pouze namísto  $D$  se použije  $D_{\text{eff}}$ . Je tedy vidět, že chemická reakce v tomto případě nemění matematický popis volné difúze, pouze ovlivňuje velikost difúzního koeficientu. Komplikované řešení rovnic prvního řádu s nelineární reakční izotermou ( $c_2 = Kc_1^n$ ), rovnic s reakcí vyšších řádů nebo rovnic vratných či bimolekulárních uvádí [98].

### III.1.6 Difúzní koeficient

Běžné hodnoty difúzních koeficientů se pohybují od okolo  $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro difúzi v plynech, až do velmi malých hodnot pro difúzi v pevných látkách, kde hodnota difúzního koeficientu závisí výrazně na teplotě a průměrně se pohybuje v řádu  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Difúzní koeficienty roztoků a tavenin se pohybují v řádu  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Výjimku tvoří roztoky polymerů, kde difúze běžně probíhá až 100krát pomaleji. Pomalý průběh difúze kapalin ve srovnání s plyny způsobuje omezení rychlosti některých jevů, probíhajících v kapalném prostředí (kapalné reakční systémy, koroze).

V kapalném prostředí se často projevuje závislost difúzního koeficientu na koncentraci difundující látky. Pro vysvětlení (blíže viz [102]) je třeba se vrátit až ke vztahu (31). Síla  $F$  je hybná síla difúze, vztažená na jeden mol molekul. Z definice chemického potenciálu látky 1 ( $a_1$ )

$$\mu_1 = RT \ln a_1, \quad (67)$$

pro tuto sílu vztaženou na jednu molekulu plyne

$$F = -\frac{1}{N_A} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_{p,T} = k_B T \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial x} \right)_{p,T}. \quad (68)$$

Rychlost pohybu roste s velikostí hybné síly  $F$  a klesá s rostoucím odporem prostředí. Brzdná síla prostředí je pro libovolný pohyb vyjádřena pomocí frikčního koeficientu  $f$ .

$$F_b = -v \cdot f, \quad (69)$$

kde  $v$  je rychlost pohybu a  $f$  je frikční koeficient.

Protože se brzy po začátku difúze ustaví ustálený stav, v němž se obě síly vyrovnají, platí pro difúzní tok

$$j_1 = v \cdot c_1 = \frac{F}{f} c_1. \quad (70)$$

Po dosazení z rovnice (68) získáváme

$$j_1 = \frac{k_B T}{f} \left( \frac{\partial a_1}{\partial x} \right)_{p,T} = \frac{k_B T}{f} \left( \frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{p,T} \left( 1 + c_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial c_1} \right)_{p,T}. \quad (71)$$

$$j_1 = \frac{k_B T}{f} \left( \frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{p,T} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} \right)_{p,T}. \quad (72)$$

Srovnáním s Prvním Fickovým zákonem dostáváme

$$D = \frac{k_B T}{f} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} \right)_{p,T} = D_0 \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} \right)_{p,T}. \quad (73)$$

Tato rovnice vyjadřuje závislost difúzního koeficientu na koncentraci.  $D_0$  je hodnota difúzního koeficientu ve zředěných roztocích, kde může být druhý člen součtu v závorce zanedbán, jeho hodnota je

$$D_0 = \frac{k_B T}{f}. \quad (74)$$

Vztah (74) se často nazývá *Einsteinova rovnice*. Spojením se vztahem pro frikční koeficient kulovitých částic, který odvodil Stokes ve tvaru

$$f = 6\pi\eta_0 R_0, \quad (75)$$

kde  $\eta_0$  je dynamická viskozita prostředí a  $R_0$  je poloměr difundující kulové částice, získáváme rovnici *Stokes–Einsteinovu*

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_0}. \quad (76)$$

Pro koncentrované roztoky se zavádí korekce ve tvaru

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_H}, \quad (77)$$

kde  $R_H$  je tzv. hydrodynamický poloměr částice (zahrnuje i vliv interakcí, jako je např. solvatace), nebo korekce na objemový zlomek látky  $\phi_1$ . Podle Batchelora je např.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_0} [1 + 1,5\phi_1 + \dots]. \quad (78)$$

### III.1.7 Vybrané metody stanovení difúzního koeficientu

Přestože je přesné stanovení difúzního koeficientu obtížné, stanovení hodnoty s chybou 5 – 10 % je dosažitelné poměrně jednoduchými a nenákladnými metodami. Seznam použitelných metod by byl velmi dlouhý; níže uvedené metody se vyznačují tím, že jsou snadné, přesné, nebo mají nějakou specifickou výhodu.

Použitá analytická metoda souvisí s charakterem difundující látky a obvykle vychází z běžně používaných detekčních metod pro danou sloučeninu. Pravděpodobně nejčastější je využití spektroskopických metod a to nejen optických [103 – 105]; v referenci [106] je například

zmíněno využití Augerovy elektronové spektroskopie ke studiu difúze stříbra skrz nanokrystalový měďený film, Shi a kol. studoval v [107] difúzi chloridů pomocí impedanční spektroskopie s použitím střídavého proudu. Často se také využívá metody rozptylu světla, potenciometrických měření a existuje i řada sofistikovaných metod, založených na ozáření vzorku laserem nebo iontovým paprskem s následným měřením složitými nukleárními metodami (RBS, NMR, ERDA ad.) [108, 109].

Velmi dobrý souhrn laboratorních metod k určení  $D$  nabízí reference [110, 111].

### III.1.7.1 Metoda konstantního zdroje

V tomto případě (příklady viz [110, 111]), hojně se vyskytujícím v praktických technických úlohách (např. rozpouštění pevných látek ve viskózních kapalinách) je dostatečně velké difúzní médium v kontaktu se zdrojem difundující látky o neměnné koncentraci  $c_0$ . V praxi je neměnná koncentrace zajištěna např. přidáním dostatečné zásoby látky do jejího nasyceného roztoku, rozpouštění v průběhu experimentu vynahrazuje oddifundované množství a udržuje koncentraci na konstantní hodnotě nasyceného roztoku.

Okrajové podmínky jsou v tomto případě

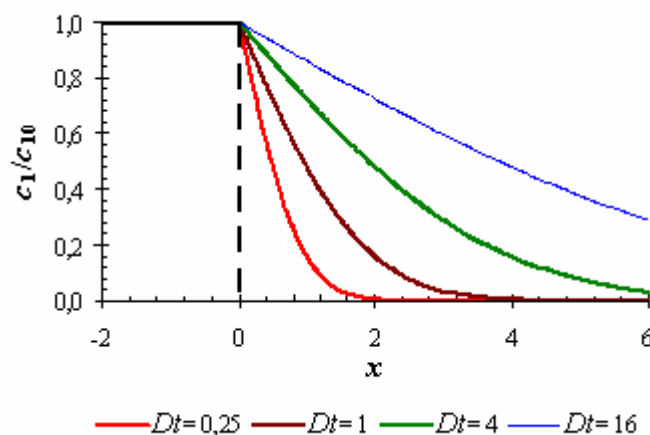
$$\begin{array}{lll} t = 0 & x > 0 & c_1 = 0 \\ & x = 0 & c_1 = c_{10} \\ t > 0 & x = 0 & c_1 = c_{10} \end{array}$$

Řešení Druhého Fickova zákona má v tom případě tvar

$$\frac{c_1}{c_{10}} = \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (79)$$

a celkové množství látky, prošlé rozhraním o jednotkové ploše za čas  $t$ , je poté

$$n_1 = 2c_{10} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (80)$$



Obr. 31 Rozdělení koncentrací pro difúzi z konstantního zdroje do nekonečného difúzního média ( $\varepsilon = 1$ )

Ze vztahu (80) je možné určit difúzní koeficient látky. Jestliže původní koncentrace v médiu není nulová, ale má hodnotu  $c_{11}$ , mění se řešení na tvar

$$\frac{c_1 - c_{11}}{c_{10} - c_{11}} = \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4Dt}}.$$

Model nekonečného média předpokládá, že v průběhu experimentu difundující látka nedosáhne konce difúzního média.

### III.1.7.2 Metoda okamžitého plošného zdroje

Při použití této metody je malé množství látky nanášeno v podobě tenkého filmu na rovinný povrch difúzního prostředí nebo mezi dvě stejné difúzní prostředí [110, 111]. Takový systém je realizován např. pokud filtrační papír namočený do zředěného roztoku difundující látky vložíme mezi dvě trubky naplněné difúzním prostředím, nebo pokud sklíčko s tenkým filmem silně rozpustného zředěného roztoku položíme na rovinnou plochu difúzního prostředí.

V takovém případě je šířka počátečního koncentračního pulzu infinitesimálně malá, takže má charakter Diracovy funkce. Počáteční podmínky jsou tedy

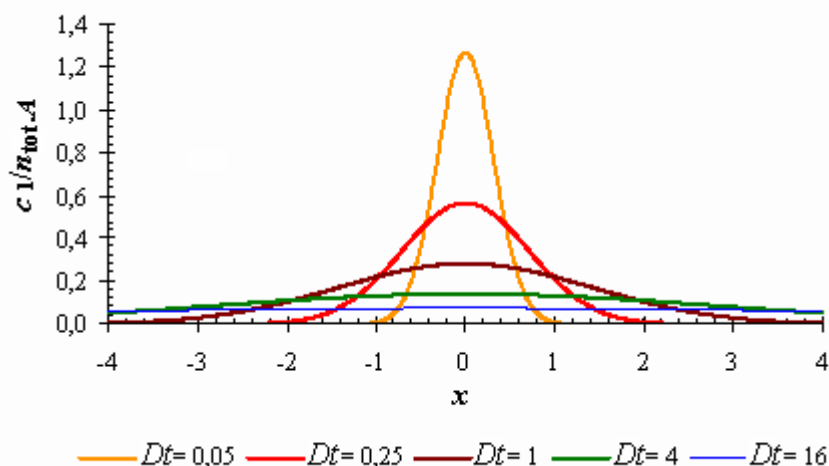
$$t = 0 \quad x = 0 \quad c_1 = \frac{n_{\text{tot}}}{\delta(x)A}$$

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

Symbol  $n_{\text{tot}}$  v tomto případě nepředstavuje celkový difúzní tok, ale celkové látkové množství difundující látky ve zdroji na počátku experimentu. Po určité době  $t$  bude koncentrační profil dán při difúzi pouze v jednom směru vztahem

$$c_1 = \frac{n_{\text{tot}}}{A\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (81)$$

nebo při symetrické difúzi do dvou stejných médií vztahem



Obr. 32 Rozdělení koncentrací pro difúzi z okamžitého plošného zdroje.

$$c_1 = \frac{n_{\text{tot}}}{2A\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (82)$$

kde  $n_{\text{tot}}$  je množství látky 1 nanesené v čase  $t = 0$  na rozhraní ( $x = 0$ ).

Při experimentálně stanoveném rozdělení koncentrace v čase  $t$  je možné vyhodnotit difúzní koeficient zlogaritmováním vztahu (82).

$$\ln c_1 = \ln \frac{n_{\text{tot}}}{A\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (83)$$

a vynesáním  $\ln c_1$  v závislosti na  $x^2$  získáme přímkou o směrnici  $\text{tg } \alpha = \frac{1}{4} Dt$ . Aby bylo možné použít řešení pro nekonečný systém, musí být délka vzorku dostatečná na to, aby bylo množství difundující látky, které by se dostalo za konečný rozměr systému, zanedbatelné vůči celkovému množství. Pokud jako zanedbatelné množství uvažujeme 0,1 % celkového množství, poté volíme délku vzorku

$$x' \approx 4\sqrt{Dt}. \quad (84)$$

### III.1.7.3 Difúze v rovinné desce

V tomto případě je difundující látka původně soustředěna v oblasti tvaru desky o tloušťce  $2l$  a její počáteční koncentrace zde je  $c_{10}$ , zatímco koncentrace v okolním prostředí je původně nulová [110, 111]. Pro difúzi do nekonečného média poté platí vztah

$$c_1 = \frac{1}{2} c_{10} \left[ \text{erf} \frac{l-x}{\sqrt{4Dt}} + \text{erf} \frac{l+x}{\sqrt{4Dt}} \right]. \quad (85)$$

Je patrné, že řešení je symetrické, proto je možné tentýž výraz použít také pro polonekonečné řešení, například, probíhá-li difúze z vrstvy roztoku o konečné tloušťce převrstveného nekonečným prostředím.

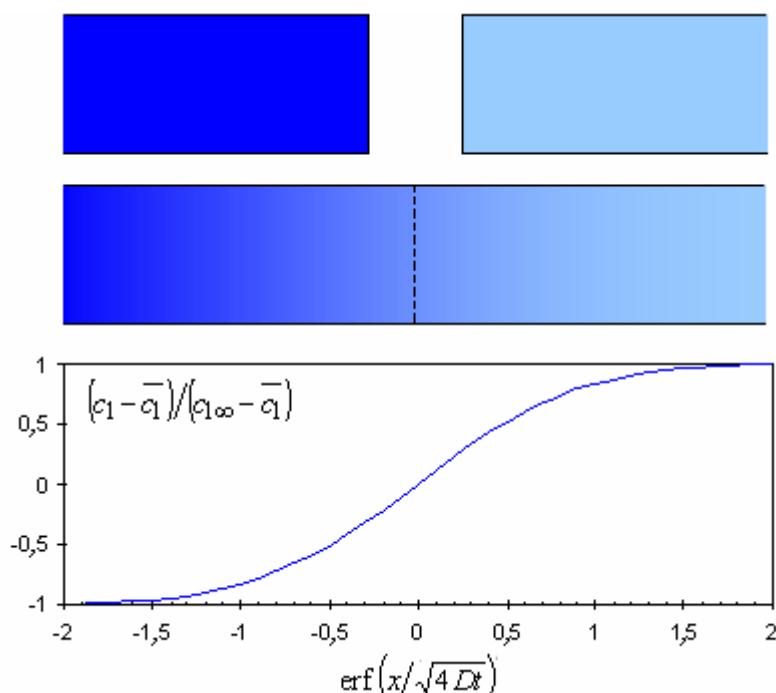
### III.1.7.4 Metoda nekonečného difúzního páru

Použitelnost této metody je omezena na pevné látky. Vzorek se skládá ze dvou částí o různé koncentraci difundující látky [98, 99, 110, 111]. Na začátku experimentu jsou obě části spojeny a rychle zahřáty na teplotu experimentu. Po zvoleném čase jsou části rozpojeny a v obou je změřena koncentrace látky v různých polohách. Z tvaru takto zjištěného koncentračního profilu numericky a z celkového množství transportovaného skrz rozhraní mezi vzorky analyticky je možné určit hodnotu difúzního koeficientu (viz III.1.4.2). K tomu se použijí vztahy

$$\frac{c_1 - \bar{c}_1}{c_{1\infty} - \bar{c}_1} = \text{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (86)$$

$$n_1 = \sqrt{\frac{4Dt_0}{\pi}} (\bar{c}_1 - c_{1\infty}), \quad (87)$$

kde  $c_{1\infty}$  je původní koncentrace v přijímací části,  $\bar{c}_1$  je konečná koncentrace na rozhraní (daná aritmetickým průměrem  $c_1$  a  $c_{1\infty}$ )  $n_1$  je celkové množství transportované skrz rozhraní za čas  $t_0$ .



Obr. 33 Metoda nekonečných párů.

Hall navrhl také metodu, kdy je méně přesné grafické a numerické zpracování koncentračního profilu nahrazeno jeho linearizací. Způsob linearizace a následný výpočet difúzního koeficientu z parametrů regresní přímky je uveden v [98].

### III.1.7.5 Metoda Stokesovy diafragmové cely

Tato metoda je poměrně přesná (dá se dosáhnout snížení chyby až na 0,2 %) a levná, proto se běžně volí za startovní metodu při výzkumu difúzního chování kapalin nebo plynů a při studiu difúzních vlastností membrán. Nevýhodou je potřeba poměrně velkých objemů studovaných látek.

Diafragmová cela obsahuje dvě častěji vertikálně uspořádané cely oddělené skleněnou fritou nebo porézní membránou, naplněné roztoky o různé koncentraci difundující látky ( $c_{\text{horní}} < c_{\text{dolní}}$ ). Vhodnou analytickou metodou se měří koncentrace v obou celách v jednom nebo více časech a difúzní koeficient je vypočten ze vztahu

$$D = \frac{1}{\beta t} \ln \left[ \frac{(c_{1,\text{dolní}} - c_{1,\text{horní}})_0}{(c_{1,\text{dolní}} - c_{1,\text{horní}})_t} \right], \quad (88)$$

kde  $\beta$  ( $\text{v cm}^{-2}$ ) je konstanta aparatury

$$\beta = \frac{A\varepsilon}{l} \ln \left( \frac{1}{V_{\text{horní}}} + \frac{1}{V_{\text{dolní}}} \right), \quad (89)$$

kde  $A$  je plocha, přes kterou látka difunduje,  $\varepsilon$  rozdělovací koeficient na rozhraní,  $l$  je efektivní tloušťka membrány a  $V$  je objem cely. Tuto konstantu je třeba najít experimentálně, protože výrazně závisí na vlastnostech membrány, jako je velikost jejích pórů apod. Vhodné je použití menších pórů, které snižují nebezpečí konvekčního míchání v membráně.

Hlavní nároky jsou kladeny na přesnost chemické analýzy a na správnou volbu délky experimentu. Pro přesný experiment je lepší zvolit skleněnou fritu nebo speciální membránu a

délku experimentu několik dní; při laboratorních zkouškách však může postačit filtrační papír a experiment o trvání pouze několika hodin. V případě studia difúze plynu stačí namísto membrány úzká dlouhá kapilára. Pro přesnost experimentu je důležité vertikální uspořádání experimentu, které snižuje příspěvek spontánní konvekce k celkovému toku [99].

I přes menší přesnost se v literatuře setkáváme poměrně často také s použitím vertikální membrány (horizontálně uspořádané difúzní cely). Např. Lakatos a kol. v [103, 104] použil aparaturu tvořenou dvěma celami (v jedné byl umístěn roztok iontu a ve druhé destilovaná voda) a vzorek gelu tvořil difúzní bariéru mezi oběma celami.

## III.2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

### III.2.1 Metody studia difúze v gelové fázi

Jak bylo zmíněno v úvodu k této kapitole, gelová fáze je velmi výhodná pro studium transportních jevů; proto se studiu difúze v gelovém prostředí věnuje celá řada autorů [112 – 125].

Podrobné pojednání o difúzi v polymerních roztocích, gelech a pevných fázích poskytuje reference [112]. Autoři zde nabízejí několik modelů popisujících transportní jevy v jednotlivých fázích, které jsou založeny na různých fyzikálních konceptech, jako jsou bariérové efekty, volný objem nebo hydrodynamické interakce. Vycházejí přitom z experimentálního studia difúze s využitím rozličných instrumentálních metod (fluorescenční metody, gravimetrie, radioaktivní značení). Kromě zajímavého srovnání různých modelů a teorií je zde na příkladech ilustrována aplikovatelnost jednotlivých přístupů v rozličných systémech.

Autoři v [113] se věnují difúzi iontů 15 prvků (alkalických kovů, prvků alkalických zemin a přechodných kovů) v prostředí chitosanu. Propustnost chitosanových membrán stoupá v pořadí  $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ag}^+$ , což kopíruje klesající schopnost daných prvků tvořit s chitosanem stabilní cheláty. Výsledky těchto měření dávají chitosanu potenciál využití v oblasti ochrany prostředí před škodlivými vlivy těžkých kovů. NMR metody využívají ke studiu transportních jevů autoři [114]. Ling a kol. [115] využili jednoduché optické metody ke sledování kinetiky difúze a komplexace roztoku  $\text{NH}_4^+$  v EDTA v transparentním iontoměniči s imobilizovanými  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  ionty; fotograficky zaznamenávali ostré barevné rozhraní, které se iontoměničem pohybovalo a oddělovalo oblasti uvolněného a imobilizovaného měďnatého iontu. Při vyhodnocení výsledků zjistili, že difúze mobilních iontů v iontoměniči je řídicím krokem celého komplexního děje.

Lakatos a kol. studovali v [103, 104] difúzi  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{D}_2\text{O}$  (deuterované vody) resp. iontů  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$  v komplexních polymerně–silikátových gelech se zaměřením na vliv geometrie a kompozice gelu na sledované veličiny (difúzní koeficienty, retenční kapacity a čas transportu skrz vzorek). Použili k tomu metodu ustálené difúze a aparaturu, skládající se ze dvou horizontálních cel oddělených vzorkem gelu. Ke stanovení koncentrace v roztocích využili atomovou absorpční spektrometrii. Výsledky naměřených dat mimo jiné dokázaly nevýrazně nižší hodnotu difúzního koeficientu v gelu oproti roztoku (rozdíl mezi oběma hodnotami je úměrný hydrodynamickému průměru iontu) a v případě iontů chromu mnohem vyšší retenční kapacitu gelu (nižší difúzní koeficient) pro ionty  $\text{Cr}^{3+}$ , které podléhají reakci s gelovou fází. Difúzní koeficienty  $\text{Cr}^{3+}$  v gelu se také lišily pro různé anionty chromité soli. Také složení

gelu výrazně ovlivňuje transportní charakteristiky systému. Změna podílu komponenty gelu, která zodpovídá za retenci  $\text{Cr}^{3+}$  iontů (podstupuje reakci s iontem), výrazně ovlivní difúzní koeficient iontu v gelu. Obecně platí, že se zvyšujícím se pevným podílem gelu roste jeho relativní retenční kapacita a klesá difúzní koeficient iontu. Na základě naměřených dat a zmíněných závěrů autoři vytvořili matematický model pro popis difúze v gelu v závislosti na jeho strukturních parametrech (na pórovitosti, propustnosti, apod). Podle jimi odvozené rovnice (90), která vznikla jednoduchou transformací Prvního Fickova zákona, je možné pomocí difúzních měření získat informace o struktuře gelu a naopak.

$$J = -D_{\text{eff}} A_R \frac{dc}{dx} = -D \frac{A_R \phi}{\tau^2} \frac{dc}{dx} = -D_{\text{eff}} \frac{A_{R,\text{eff}}}{\tau^2} \frac{dc}{dx} \quad (90)$$

V uvedeném vztahu je  $A_R$  plocha fázového rozhraní ( $A_{R,\text{eff}}$  je její efektivní hodnota),  $\phi$  je pórovitost gelu a  $\tau$  křivost (tortuozita) gelu. Pórovitostí gelů, připravených radikálovou polymerací, a možností jejího ovlivnění vhodným postupem přípravy gelu, se zabírali autoři v [101].

V referenci [116] se autoři věnují studiu difúzních koeficientů kovových iontů a jejich komplexů v hydrogelech na bázi polyakrylamidu, a to opět za použití horizontální difúzní cely. Studovány byly gely, určené k aplikaci v analytické metodě difúzních gradientů v tenkých filmech (DGT) a sledován byl vliv tloušťky gelu, iontové síly roztoku a velikosti ligandu na difúzní koeficienty iontů. Stejně jako Lakatos a kol. také zde autoři ověřili nezávislost difúzních koeficientů na tloušťce gelu. Difúzní koeficienty Pb, Ni, Cu a Cd v jednoduchých anorganických roztocích nebyly závislé na iontové síle v oblasti  $1 - 100 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; výjimku tvořila oblast velmi malých iontových sil ( $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), kde byly hodnoty difúzních koeficientů o 50 % nižší. Tento jev je způsoben ovlivněním Donannovy rovnováhy na rozhraní roztok/gel. Dále autoři zjistili, že difúzní koeficient olovnatých komplexů klesá s rostoucí velikostí ligandu. Mezi zkoumanými komplexotvornými sloučeninami byly také huminové a fulvinové kyseliny.

Obecně se dá říct, že použití horizontální difúzní cely je zřejmě nejčastější laboratorní metodou určení difúzního koeficientu studované látky v daném gelu. Krom již zmíněných referencí se s tímto experimentálním uspořádáním setkáváme např. v [117]. Krom toho však existuje celá řada jiných jednoduchých metod určení difúzivitu v gelu či pevné fázi. Metodu okamžitého plošného zdroje využívají autoři např. v [118] k určení difúzního koeficientu chloridových aniontů v betonech s kontrolovaným obsahem vody. V této metodě se difúzní koeficient určuje linearizací koncentračních profilů v pevné fázi zjištěných v určitých časových intervalech. V pevné fázi, narozdíl od hydrogelu, který většinou obsahuje výrazný podíl vody, je k nalezení takového profilu nutné zvolit řádově mnohem delší trvání experimentu, v uvedeném případě až 1 rok.

Při studiu volné difúze se většinou sleduje celkový (kumulativní) difúzní tok jako funkce času a při stanovení difúzního koeficientu se poté vychází ze vztahu (47). V referenci [119] však autoři používají k určení difúzního koeficientu některých solí, cukrů, aminokyselin a proteinů v agarovém gelu neobvyklou linearizaci koncentračního profilu v gelovém vzorku. Tato linearizace je matematicky podstatně komplikovanější ve srovnání s metodou okamžitého plošného zdroje.

Vynikající souhrn metod určení difúzního koeficientu látek v pevné fázi nebo v gelu, spolu s přehledným shrnutím odpovídajících matematických relací, uvádí García-Gutiérrez v [110],

kde při aplikaci na difúzi neutrálních (HTO) i iontových ( $\text{Cl}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) částic v pevném jílovitém materiálu (tzv. FEBEX bentonit) diskutuje výhody a omezení jednotlivých metod, uvedených v kap. III.1.7.

Počítačové modelování difúzních procesů v gelech na molekulární úrovni se v poslední době stalo středem pozornosti fyzikálních chemiků po celém světě, což je zapříčiněno nejen obrovským rozvojem kvality a dosažitelnosti výpočetní techniky, ale také specifiky vlastního gelového prostředí [120]. Komplikovaná porézní struktura gelů bývá často jen velmi obtížně experimentálně studovatelná; povaha spojných oblastí gelu, tvar pórů a další nesnadno stanovitelné charakteristiky se proto určují na základě srovnání experimentálně zjištěných difúzních parametrů s výsledky softwarové simulace transportního procesu. Netz a Dorfmueller [121] použili simulaci metodou Monte Carlo při objasnění experimentálně zjištěného anomálního charakteru difúze nízkomolekulárního traceru v polyakrylamidovém gelu, který na základě této studie vysvětlují jako důsledek čistě geometrických parametrů systému – velikostí a koncentrace pórů a velikosti difundující látky – při zanedbání vlivu mobility monomerních úseků a uzlů gelu. Z výsledků jejich simulací vyplývá, že pro vysoké koncentrace a velikosti pórů je zanedbatelný také vliv velikosti difundujícího traceru; k tomuto závěru dospěli také autoři [122]. Naopak, pokud poloměr traceru dosahuje přibližně 80 % velikosti středního poloměru póru, difúze jeví silně anomální charakter. V následné práci Netz s Dorfmuellerem studovali odlišnosti difúzního chování modelového homogenního a heterogenního porézních struktur [123]. Výsledky své práce shrnují do tvrzení, že znalost rozdělení pórů a zábran ve struktuře gelu umožňuje velmi přesnou predikci difúzních charakteristik v širokém rozsahu velikostí difundující látky. Opačný směr – tedy předpověď charakteristik porézního prostředí na základě znalosti jeho difúzního chování – je podle nich vhodnou metodou nepřímého studia struktury takových materiálů.

Klíčovou podmínkou relevantních výsledků difúzních experimentů je vždy výběr správného matematického modelu pro interpretaci experimentálních dat. Ten musí odpovídat geometrii systému i konkrétním počátečním a okrajovým podmínkám. Také zde se numerické modelování ukazuje jako velmi dobrý nástroj jak pro kontrolu správnosti použitého analytického matematického modelu, tak také pro přímou interpretaci experimentálních dat všude tam, kde jsou zjištěny anomálie proti Fickovskému chování a kde jednoduché analytické řešení nelze použít. Existuje řada softwarů, zaměřených na numerické řešení parciálních diferenciálních rovnic, které umožňují jednoduchý výpočet bilance tepla, hmotnosti nebo hybnosti i v systémech s velice komplikovanou geometrií a strukturou. Jedním z takových programů je COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> (dříve FEMLAB), který použili např. autoři [124] při simulaci jedno- a dvoudimenzionálních difúzně – konvektivních procesů.

### III.2.2 Difúze v systémech s obsahem huminových kyselin

Publikované studie, zaměřené na difúzi v systémech s obsahem HK, jsou poměrně ojedinelé. Wang a kol. [126] při studiu efektu HK na volnou difúzi  $\text{Eu}^{3+}$  v bentonitu zjistili, že vznik komplexů HK – Eu na povrchu bentonitu vedl ke zpomalení migrace iontů materiálem. Naopak Wold a Eriksen [127], kteří provedli experiment zaměřený na difúzi  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  iontů skrz vzorek bentonitu, zjistili, že přítomnost koloidní formy HK difúzní koeficient iontů výrazně zvyšuje, HK potlačují sorpci iontů v bentonitu a působí jako „přenašeče“  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$ . Z toho je patrné, že interakce iontů s koloidní formou HK má velmi komplexní vliv na jejich

mobilitu pevným prostředím, rozhodujícími faktory jsou samozřejmě charakter HK a difúzního prostředí, ale také zvolená difúzní metoda. Lead a kol. [128] se věnovali stanovení difúzních koeficientů pěti různých HK ve vodě a v agarosovém gelu. Paralelně použili dvě metody: fluorescenční korelační spektroskopii a klasickou metodu difúzních cel. Souhlas mezi výsledky obou metod byl velmi dobrý. Autoři také sledovali vliv pH na transport HK v gelu. Výsledky jejich měření mimo jiné naznačily, že pro většinu experimentálních podmínek měly všechny studované HK velmi podobný difúzní koeficient (řádově  $0,9 - 2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), jehož hodnota mírně klesala se vzrůstající hydrofóbností HK a vykazovala jen nepatrný pokles při použití gelového prostředí ve srovnání s difúzí v roztoku. Autoři také doporučují použití gelových metod pro *in-situ* stanovení interakce HK např. s kovovými polutanty.

Uvedené studie se zaměřují na vliv HK v rozpuštěné koloidní formě; HK zde představuje (ko)difundují složku, nikoliv difúzní prostředí. Naproti tomu, v referenci [129] se autoři věnují difúzi těkavých organických látek (VOC) v discích lisovaných z práškových HK. Kinetika sorpce a desorpce VOC byla sledována prostřednictvím váhové změny disku v průběhu experimentu; difúzní model velmi dobře vyhovuje kinetickému popisu probíhajícího děje. Jak bylo zjištěno, při sorpci VOC na HK se zapojují dva mechanismy: první stupeň, kdy je sorpční kapacita HK poměrně nízká a druhý, kdy dojde k výraznému vzrůstu kapacity. K popisu tohoto děje se využívá modelů difúze v polymerech. V první fázi musí dojít k překonání aktivační energetické bariéry, aby mohlo dojít k intra- a intermolekulovým změnám, vedoucím k vytvoření volného objemu dostupného pro difundující částice. Druhá fáze je poté kontrolována difúzí VOC huminovou maticí. Vypočtené hodnoty difúzních koeficientů VOC v discích HK se pohybovaly v rozsahu od  $4,4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro aceton až do  $18,3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro hexan při 25°C. Ve srovnání s jinými polymery je tato hodnota poměrně nízká. Jak autoři uvádějí, běžná velikost diskretních částic půdní organické hmoty (SOM) je v rozsahu 30 – 1000 nm, výsledkům studie by tedy měla odpovídat celková délka sorpce i desorpce VOC v půdě několik sekund, což však nekoresponduje s reálnou situací. Z toho autoři usuzují, že pomalá sorpce VOC v půdách není důsledkem difúze v pevných částicích HL. V půdě je podle nich rychlost transportu ovlivněna výskytem přirozených konstituentů, jako jsou huminy, rostlinné zbytky apod.

Výsledky prvních jednoduchých difúzních experimentů v gelech HK diskutují práce [30, 36, 105, 130]. V práci [30] autorka určila difúzní koeficient měďnatých iontů v gelu HK pomocí metody difúzního páru; výsledná hodnota byla  $7,19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Při tomto experimentu použila gel, do něhož byla měď inkorporována z roztoku  $\text{CuCl}_2$  o koncentraci 5 M a gel HK bez přítomnosti iontů. Experiment zopakovala také pro gel vzniklý srážením roztoku HK roztokem  $\text{CuCl}_2$  o koncentraci 5 M; v tomto případě byla stanovená hodnota difúzivity podstatně nižší ( $4,41 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Hodnotu difúzních koeficientů neověřovala jinou difúzní metodou.

### III.2.3 Difúzní koeficient $\text{Cu}^{2+}$ v hydrogelech

Publikovaná hodnota difúzivity  $\text{Cu}^{2+}$  ve vodě je podle Lideho [131]  $1,43 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Co se týká difúze měďnatých iontů v reaktivních polymerních gelech, zde jsou literární zdroje poměrně bohaté. Již ve 30. letech minulého století stanovili Eversole a Doughty [132] difúzní koeficient  $\text{Cu}^{2+}$  ve 2 % agarovém gelu ( $2,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Garmo a kol. [133] určili

difúzivitu 55 prvků ve dvojvrstevném gelu pro DGT analýzu, který se skládal z difúzního agarosopolyakrylamidového gelu a chelatačního iminodiacetátového iontoměniče. Efektivní difúzní koeficient  $\text{Cu}^{2+}$  se pohyboval v rozmezí  $5,5 - 6,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro rozsah pH 4,7 – 5,9. Autoři v [109] studují difúzi měďnatých iontů v alginátovém gelu. Alginátový gel patří do skupiny polysacharidových gelů, které se vyznačují podobnou afinitou k iontům těžkých kovů jako gely HK. Ke sledování transportu iontů autoři využili NMR mikroskopie. Z NMR dat určili difúzní koeficienty mědi pro gely o různém obsahu pevného podílu a aktivační energii difúze. Pro ilustraci, hodnota difúzního koeficientu pro gel s obsahem sušiny 3 % byla  $1,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Také v již zmiňované práci Scallyho [116] byl stanoven difúzní koeficient  $\text{Cu}^{2+}$ . V tomto případě byl pevný podíl použitého agarosu sesítovaného polyakrylamidového gelu podobný jako ve studovaném huminovém gelu (15 hm. %) a hodnoty difúzivity se pohybovaly v rozmezí  $6,30 - 6,45 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro různé hodnoty iontové síly (odpovídající různému přídávku  $\text{NaNO}_3$ ) ve zdrojovém roztoku  $\text{Cu}^{2+}$ .

### III.3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části zaměřené na difúzní procesy v hydrogelech HK byla adaptována optimalizovaná metodika určení difúzního koeficientu s použitím metod uvedených v kap. III.1.7 a dále byla blíže studována volná difúze  $\text{Cu}^{2+}$  z roztoku do gelové fáze.

#### III.3.1 Stanovení difúzního koeficientu $\text{Cu}^{2+}$ v huminovém gelu

K určení difúzního koeficientu  $\text{Cu}^{2+}$  v huminovém gelu byly použity modifikované postupy následujících difúzních metod: difúze z konstantního zdroje, z okamžitého plošného zdroje, válcového zdroje, difúze v difúzním páru dvou nekonečných médií a metoda difúzních (Stokesových) cel.

##### III.3.1.1 Příprava gelových vzorků

Izolace HK a příprava huminového gelu byla podrobně popsána v kapitolách I.3.1 a I.3.2. Pro difúzní experimenty byly použity válcové vzorky gelu připravené manuálním plněním gelu do plastových nebo skleněných trubiček o známé hmotnosti, délce (30 mm, resp. 50 mm) a vnitřním průměru (9 mm, resp. 10 mm).

Vzorky gelu H2 o konstantní koncentraci předem nadifundovaných  $\text{Cu}^{2+}$ , nezbytné pro metody difúzního páru a konečného válcového zdroje, byly připraveny difúzí iontů z roztoku  $\text{CuCl}_2$  o koncentraci 1 M do trubičky naplněné gelem H1.

##### III.3.1.2 Difúzní experimenty

Při studování *difúze z konstantního zdroje* difundující látky byla trubička, naplněná gelem H1, ponořena do 50 ml nasyceného roztoku  $\text{CuCl}_2$ , do něhož byla přidána lžička (cca 2 g) nerozpuštěné měďnaté soli. Rychlé rozpouštění přidané krystalické soli zajišťovalo udržování koncentrace roztoku během experimentu na konstantní hodnotě. Pro každou studovanou dobu difúze byl experiment proveden celkem třikrát. Po zvoleném čase byl experiment ukončen, trubička s gelem byla vyjmuta z roztoku a její povrch byl omyt destilovanou vodou. Vzorek gelu byl plastovým pístem postupně vytlačován z trubičky a ocelovou strunou plátkován na plátky o délce cca 5 mm. Každý plátek byl zvážen a samostatně luhován ve známém objemu (5 – 10 ml) 0,025 M roztokem  $\text{NH}_4\text{EDTA}$  po dobu 24 hod. na třepačce. Extrakční

roztok byl následně po dobu 10 min. odstředěn při  $4000 \text{ min}^{-1}$  a zbytky pevného podílu byly přefiltrovány přes stříkačkový filtr Milipore (velikost pórů  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ ). Obsah  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v extraktu byl určen z UV–VIS absorpčního spektra, změřeného na dvoupraprskovém spektrofotometru Hitachi U3300; kalibrační křivka závislosti absorpce na koncentraci mědi byla předem stanovena pro vlnovou délku  $810 \text{ nm}$ . Hlavní sledované veličiny představovaly celkový difúzní tok, tedy množství  $\text{Cu}^{2+}$  transporované od počátku experimentu přes difúzní rozhraní, a dále koncentrační profil měďnatých iontů podél vzorku gelu.

*Okamžitý plošný zdroj*  $\text{Cu}^{2+}$  iontů byl realizován tenkým proužkem filtračního papíru, namočeným na 1 min. do roztoku  $\text{CuCl}_2$  o koncentraci 1 M. Proužek byl po vyjmutí z roztoku mírně osušen proudem teplého vzduchu a následně uveden do těsného kontaktu s jednou kruhovou stranou trubičky se vzorkem gelu H1. Oba okraje trubičky byly dále utěsněny plastovým proužkem, trubička byla zabalena do neprodyšné izolační fólie a uložena v horizontální poloze. Pro každý zvolený čas byl experiment proveden celkem dvakrát. Po zvoleném čase byl experiment ukončen, plátek filtračního papíru byl ponořen do 5 ml 1 M HCl a gel byl podroben proceduře uvedené v předchozím odstavci s tím rozdílem, že jako extrakční činidlo byl použit 1 M roztok kyseliny chlorovodíkové a nebylo nutné extrakt odstřeďovat.

Při metodě *konečného válcového zdroje* byl vzorek gelu H2 ponořen do 100 ml destilované vody v plastové kádince. Po zvoleném čase byla trubička s gelem z roztoku vyjmuta, gel byl naplátkován a z UV–VIS spekter extraktů byl určen obsah měďnatých iontů v jednotlivých plátcích. Kromě toho byl pomocí UV–VIS spektrofotometrie stanoven obsah iontů uvolněných během experimentu z gelu do vodného roztoku.

*Difúzní pár* byl realizován spojením dvou válcových vzorků gelů. Jeden válec byl naplněn huminovým gelem H1, druhý gelem H2. Po uplynutí zvolené doby trvání difúzního experimentu byly tyto dvě části páru odděleny, každá z nich byla naplátkována a byla stanovena koncentrace iontů v jednotlivých plátcích podle výše uvedeného postupu.

Experiment zaměřený na ustálenou difúzi v *difúzní cele* byl nejprve proveden v aparatuře vlastní výroby; trubička s gelem H1 o délce 3 cm byla umístěna mezi dvěma celami. Jedna z nich byla naplněna 200 ml destilované vody, druhá zdrojovým roztokem – 1M roztok  $\text{CuCl}_2$  ve vodě. Trubička s gelem byla utěsněna v aparatuře pomocí silikonové zátky s otvorem tak, aby tato ležela ve vodorovné poloze. Obě cely byly kontinuálně míchány magnetickým míchadélkem (rychlost míchání byla  $430 \text{ min}^{-1}$ ). Ve vhodně zvolených časových intervalech bylo měřeno pH, vodivost a teplota roztoků v obou celách a absorbance cílového roztoku (původně čistá voda).



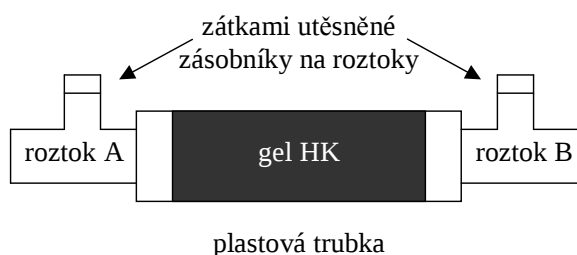
Obr. 34 Difúzní cela dodávaná společností PermeGear, Inc.

Po ukončení experimentu byl válecek gelu vyjmut z trubičky, naplátkován strunou a každý plátek byl samostatně luhován 24 hodin při třepání ve 20 ml 0,025 M roztoku  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ . Měřením UV–VIS spekter výluhů byl opět určen koncentrační profil  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu. Celý experiment byl dále zopakován s drobnými úpravami v komerčně dodávané horizontální difúzní cele (viz obr. Obr. 34), vyráběné společností PermeGear, Inc. Dávkování roztoků bylo v tomto případě 65 ml, koncentrace zdrojového roztoku  $\text{CuCl}_2$  byla 0,1 M a vzorek gelu H1 měl podobu válcové vrstvy o tloušťce 1 cm a průměru 4 cm.

### III.3.2 Studium neustálené difúze $\text{Cu}^{2+}$ z roztoku do huminového gelu

Z hlediska modelování bariérových schopností huminových materiálů má velký význam studium transportu modelového polutantu ve vícefázovém systému tvořeném zdrojovým vodným roztokem difundující látky a modelovou huminovou fází. Proto byla značná pozornost věnována podrobnějšímu studiu difúze měďnatých iontů z roztoku do huminového gelu, a to především v závislosti na koncentraci a fyzikálních vlastnostech (pH, iontová síla) zdrojového roztoku.

Aparatura, v níž byly provedeny vlastní difúzní experimenty, je uvedena na Obr. 35. Plastové trubky měly délku 7 cm, průměr 9 mm a známou hmotnost. Gel H1 byl nanesen v délce 5 cm, 1 cm od každého kraje trubky. Do zásobníků se dávkovaly  $2\text{ cm}^3$  roztoků. Celá aparatura byla utěsněna a upevněna ve vodorovné poloze.



Obr. 35

Aparatura použitá při studiu volné difúze

Experimentální postup byl obdobný jako v předchozím případě; ve zvoleném čase byl vzorek gelu oddělen od roztoků, naplátkován a každý plátek byl separátně extrahován roztokem amonné soli EDTA. Každý experiment byl opět proveden třikrát. Při sledování vlivu dalších fyzikálních vlastností gelu bylo složení roztoku upraveno přidávkem NaCl (vliv iontové síly), použitím různých krystalických měďnatých solí (vliv protiiontu), resp. rozpouštěním soli v různě koncentrované HCl namísto ve vodě (vliv pH).

### III.3.3 Difúzní experimenty kombinované s frakční extrakcí $\text{Cu}^{2+}$

Znalosti vyplývající z výsledků extrakčních experimentů, uvedených v kapitole II.4.2, umožnily kombinovat běžné difúzní experimenty s frakční extrakcí a výrazně tak rozšířily možnosti experimentálního sledování transportu měďnatých iontů v huminovém gelu.



Obr. 36 Ilustrace spojení trubiček s gelem

V dalším experimentu byla proto sledována difúze mobilní iontově – výměnné frakce  $\text{Cu}^{2+}$  iontů. Jako vhodné činidlo pro frakční extrakci byl zvolen 1 M roztok  $\text{MgCl}_2$ , který měl nejmenší vliv na konzistenci gelu. Difúzní experiment byl proveden následujícím způsobem: tři skleněné trubičky s gelem H3 o délce i vnitřním průměru 1 cm byly luhovány ve 20 ml 1 M  $\text{MgCl}_2$  po dobu 24 hodin, luhování bylo dvakrát zopakováno vždy pro čerstvý roztok  $\text{MgCl}_2$  (viz Obr. 27 a jeho diskuze). Poté byly trubičky spojeny za sebe a byly k nim připojeny tři kusy trubek naplněné původním, neluhovaným gelem. Spojené trubičky byly zabaleny do neprodyšné izolační fólie. Difúze probíhala 3, 12, 24, 48 a 72 hodin. Po ukončení difúze byly trubičky odděleny a každá byla opět zvlášť luhována třikrát v  $\text{MgCl}_2$  po dobu 1 dne. Absorbance všech získaných výluhů před a po difúzi byla změřena na UV–VIS spektrometru. Původní koncentrace mobilní frakce v gelu byla stanovena jako průměr vyluhovaného množství ze tří trubiček, které nebyly použity k difúznímu experimentu.

### III.4 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Difúzní experimenty, přestože zdánlivě poskytují makroskopické charakteristiky daného materiálu, umožňují ve skutečnosti získat poměrně přesnou představu o procesech probíhajících ve studovaném systému na molekulární úrovni. Z hlediska přiblížení interakcí mezi difundující látkou a difúzním prostředím se jako nejcennější difúzní parametry, které v sobě zahrnují jejich vliv, jeví především efektivní difúzní koeficient a také koeficient  $\varepsilon$  (viz rovnice (50)) který popisuje rovnováhu na rozhraní ve vícefázových difúzních systémech. Z tohoto důvodu byla hlavní pozornost věnována právě návrhu a optimalizaci vhodné metodologie určení difúzního koeficientu  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu HK a také difúzi ve dvoufázovém systému roztok – gel.

V následujících kapitolách jsou uvedeny výsledky celé řady difúzních experimentů. Ve všech případech, kde bylo pro zvýšení přesnosti měření opakováno, je reprodukovatelnost průměrných hodnot v grafech, zobrazujících závislosti celkového difúzního toku, ilustrována chybovými úsečkami, které představují interval 95% spolehlivosti dané hodnoty. Naproti tomu, graficky zobrazené koncentrační profily představují vybraný příklad naměřeného profilu, proto zde chybové úsečky uvedeny nejsou, stejně jako v případech měření (difúze iontů z gelu do vody, difúze v difúzním páru nebo v difúzních celách), která byla z časových důvodů nebo kvůli náročnosti experimentálního postupu provedena pouze jednou.

### III.4.1 Stanovení difúzního koeficientu $\text{Cu}^{2+}$ v huminovém gelu

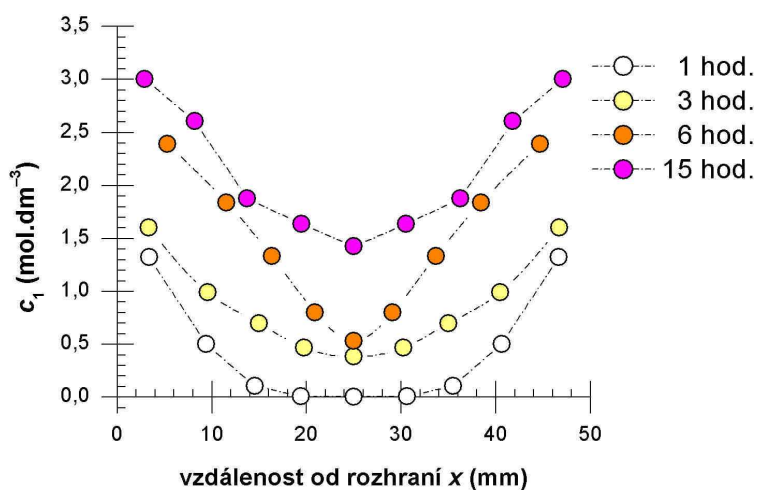
Všechny uvedené metody se osvědčily jako laboratorně nenáročné nástroje pro stanovení velmi cenného fyzikálně-chemického parametru studovaného systému. Každá z metod má svoje specifika – hlavní rozdíly představují celkové množství a lokální koncentrace difundované látky, ustálený, resp. neustálený charakter procesu, časová náročnost experimentu a jedno- případně vícefázový charakter daného systému.

#### III.4.1.1 Difúze z konstantního zdroje

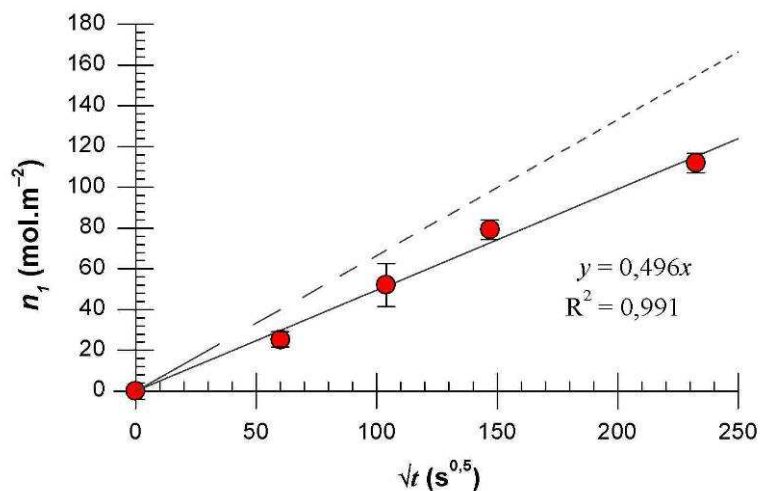
Na počátku experimentu je koncentrace difundujících iontů v huminovém gelu nulová a koncentrace na rozhraní mezi roztokem a gelem je po celou dobu experimentu považována za konstantní. Pro časovou závislost celkového difúzního toku  $\text{Cu}^{2+}$  iontů do gelu skrz jedno fázové rozhraní platí pro tyto podmínky rovnice (80) a tok by měl proto splňovat lineární závislost na odmocnině z času. Protože difúze probíhá přes rozhraní na obou koncích válcového vzorku, měly by mít koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů podél vzorku gelu symetrický tvar s minimem v jeho středu.

Matematický aparát (viz kap.III.1.7.1), který se běžně využívá při interpretaci difúzních experimentů s použitím konstantního zdroje difundující látky, je založen na modelu difúze do nekonečně dlouhého média. V konkrétním případě transportu do válcového vzorku skrz dvě kruhové plochy je tedy předpokládáno, že difundující složka po čas experimentu nepronikne do bodu uprostřed vzorku. Jak je patrné z Obr. 37, v našem případě tento předpoklad splněn není. Množství  $\text{Cu}^{2+}$  prošlé do protější poloviny vzorku způsobuje lokální změnu koncentračního gradientu a pro dostatečně vysoké časy by teoreticky mohla vést až k zakřivení původně lineární závislosti celkového toku na odmocnině času a tedy také k zatížení vypočtené hodnoty difúzního koeficientu chybou.

Nicméně, jak je patrné z Obr. 38, linearita závislosti celkového toku na odmocnině z času zůstala pro uvedený experiment dobrá až po bod, odpovídající době difúze 15 hod., ačkoliv pro tento čas naměřená koncentrace uprostřed vzorku odpovídá již asi 20% extrapolované koncentrace na rozhraní.



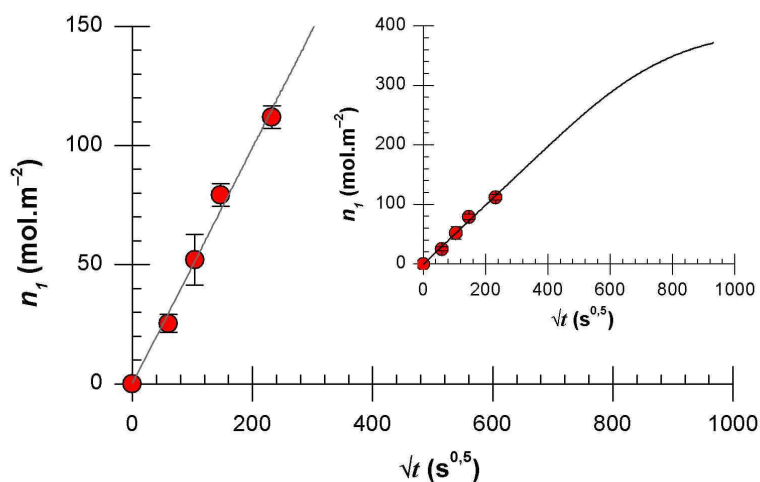
Obr. 37 Příklady koncentračních profilů  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu po různé době difúze z konstantního zdroje



Obr. 38 Závislost celkového difúzního toku  $\text{Cu}^{2+}$  do gelu HK na odmocnině z času; přerušovaná čára představuje vypočtenou závislost pro difúzi do vody

Při zanedbání tohoto rozporu s předpokladem nekonečného média umožňuje lineární regrese závislosti celkového difúzního toku na odmocnině času výpočet efektivního difúzního koeficientu podle vztahu (80); vypočtená hodnota činí  $7,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a spolu s výsledky ostatních metod bude blíže diskutována v kap. III.4.1.6. Hodnota koncentrace difundující látky na rozhraní byla stanovena extrapolací naměřených koncentračních profilů za použití chybové funkce.

V [98] je uvedeno analytické řešení Druhého Fickova zákona také pro případ difúze do média o konečné délce  $l$ , na jehož okrajích je udržována konstantní koncentrace difundující látky. V tomto případě odpadá předpoklad nekonečného média, a tento model tudíž lépe odpovídá použitému experimentálnímu uspořádání. Časová závislost difúzního toku je vyjádřena poměrně složitým vztahem



Obr. 39 Srovnání experimentálně stanovených celkových difúzních toků s teoretickým modelem difúze do média o konečné délce.

$$\frac{n_1(t)}{n_1(\infty)} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{eff}} t}{l^2}\right], \quad (91)$$

kde  $n_1(t)$  a  $n_1(\infty)$  reprezentují celkový difúzní tok v čase  $t$ , resp. v nekonečném čase (odpovídá toku do ustavení konstantní koncentrace difundující látky podél vzorku o délce  $l$ ). Při dosazení výše uvedené hodnoty difúzivity, stanovené metodou difúze do nekonečně dlouhého média, do vztahu (91) můžeme srovnat výsledky tohoto modelu s naměřenými daty; na Obr. 39 vidíme dobrou shodu mezi experimentálními výsledky a vypočítanou závislostí. Z toho je patrné, že zanedbání vlivu  $\text{Cu}^{2+}$  iontů prošlých středem vzorku, skutečně nezatížilo vypočtenou hodnotu difúzivity výraznější chybou. Na Obr. 39 je také ilustrováno zakřivení původně lineární závislosti celkového toku na odmocnině z času pro vyšší časy při difúzi do konečného difúzního média.

Pro lepší soulad uvedeného experimentálního postupu s teoretickými předpoklady nekonečného média by bylo třeba postup upravit, čehož můžeme dosáhnout dvěma způsoby: zkrácením doby experimentu, resp. použitím delšího vzorku. Plnění vzorku do delší trubičky s sebou samozřejmě nese vyšší spotřebu HK, resp. huminového gelu. Zkrácení experimentu přináší ještě větší komplikace; použití časů kratších než 1 hod. není vhodné. V tom případě by se totiž výrazněji projevil čas, potřebný na další zpracování vzorku, především na plátkování. Pokud nejsou kladeny vysoké požadavky na přesnost stanovené hodnoty  $D_{\text{eff}}$ , je proto vhodnější aplikovat uvedený postup bez dalších modifikací.

Obr. 38 naznačuje také řešení vypočtené pro publikovanou hodnotu difúzního koeficientu měďnatých iontů ve vodném roztoku. Právě „zpomalení“ transportu ve studované fázi, charakterizované změnou sklonu uvedené časové závislosti, ilustruje souhrnný efekt všech obstrukcí, které omezují tok látky v prostředí (sterické, chemické a fyzikální interakce).

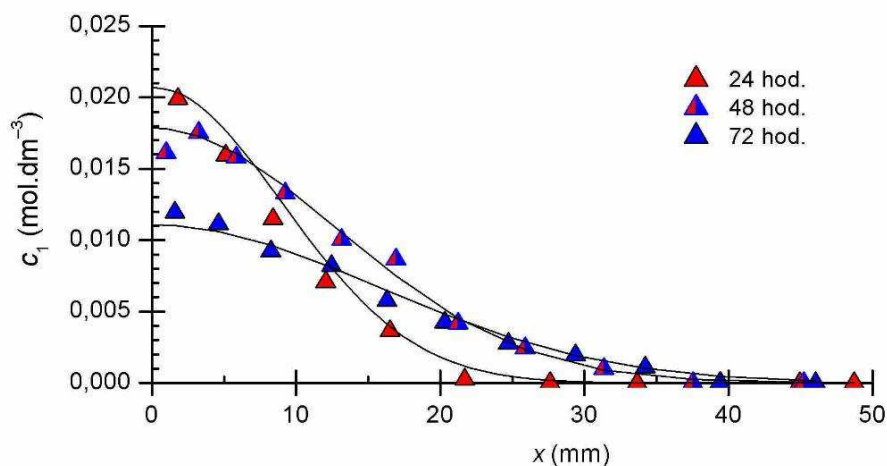
### III.4.1.2 Difúze z okamžitého plošného zdroje

Narozdíl od ostatních metod, při interpretaci výsledků difúzních experimentů s použitím okamžitého plošného zdroje je difúzní koeficient primárně odvozován z tvaru koncentračního profilu, nikoliv z časové závislosti celkového difúzního toku.

Na počátku experimentu je v gelu koncentrace měďnatých iontů nulová a šířka počátečního koncentračního pulzu v plátku filtračního papíru je považována za infinitezimálně malou; řešení Fickova zákona pro tyto počáteční podmínky uvádí rovnice (81), resp. v linearizované formě rovnice (83). Na Obr. 40 jsou uvedeny experimentálně stanovené koncentrační profily po třech různých časech difúze.

Lineární regrese experimentálních dat, vynesných ve tvaru  $\ln c_1 = f(x^2)$ , poskytuje empirickou rovnici  $\ln c_1 = B - Ax^2$  a jejím srovnáním s rovnicí (83) nacházíme fyzikální význam regresních koeficientů  $A$  (směrnice závislosti) a  $B$  (průsečík s osou pořadnic):

$$A = \frac{1}{4D_{\text{eff}} t}, \quad B = \ln \frac{n_{\text{tot}}}{A\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}}. \quad (92)$$

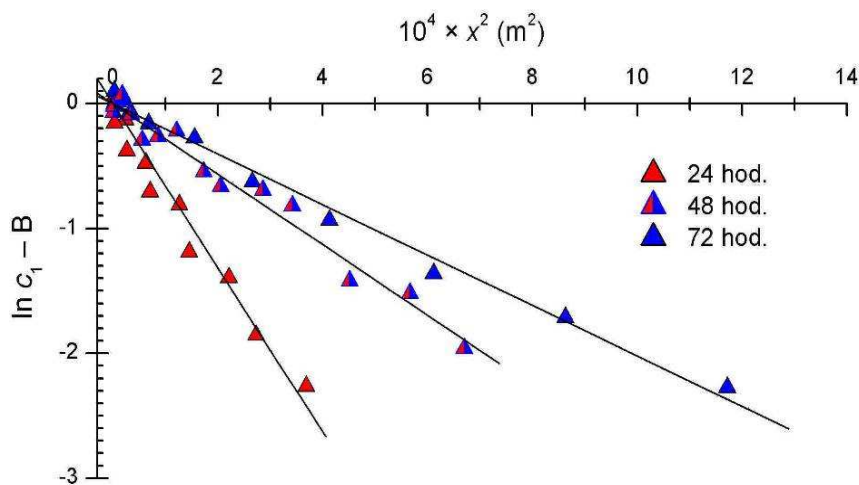


Obr. 40 Srovnání experimentálně stanovených koncentračních profilů  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu HK s profily vypočtenými pro stanovenou hodnotu difúzního koeficientu  $D_{\text{eff}}$  (1)

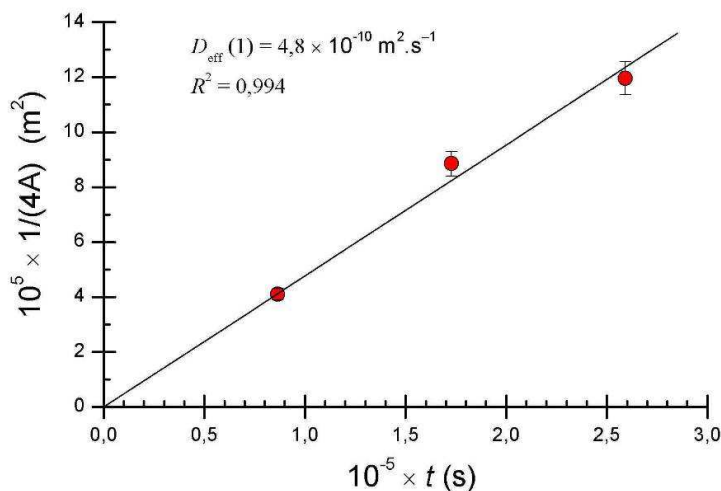
Linearizované profily pro tři studované časy difúze uvádí Obr. 41; pro větší přehlednost grafu je závislost upravena tak, aby všechny tři závislosti vycházely z počátku souřadnic. Z rovnic (83) a (92) je patrné, že difúzivitě měďnatých iontů v gelu HK je možné určit jak ze směrnice, tak také z úseku vynesené lineární závislosti. Na Obr. 42 je uvedena závislost funkce  $1/(4A)$  na čase; směrnice této závislosti je přímo rovna hodnotě efektivního difúzního koeficientu měďnatých iontů v gelu HK. Při určení efektivní difúzivity iontů v gelu z úseků linearizovaných profilů byla nejprve zavedena následující substituce:

$$Y = \frac{1}{\pi} \left( \frac{n_{\text{tot}}}{A} \right)^2 \exp(2B). \quad (93)$$

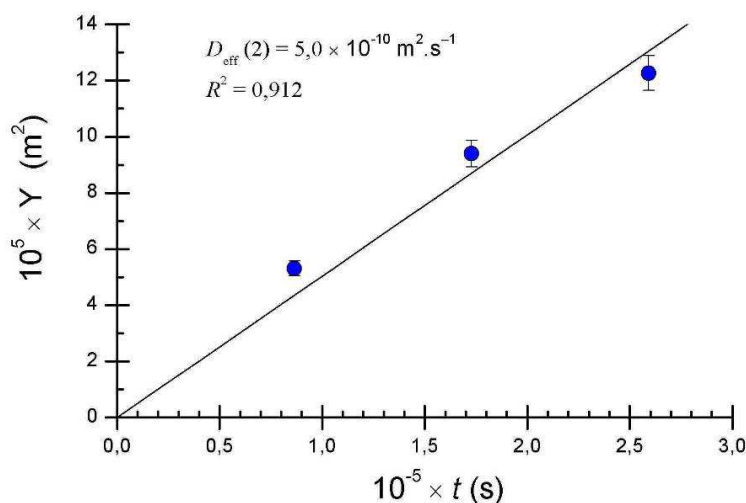
Ze srovnání rovnic (92) a (93) je patrné, že  $Y = D_{\text{eff}} t$ . Difúzní koeficient  $D_{\text{eff}}$  proto opět představuje směrnici regresní přímky uvedené závislosti (vypočtená hodnota viz Tab. 2). Znalost stanovené hodnoty  $D_{\text{eff}}$  nám umožňuje výpočet teoretických koncentračních profilů difundujících iontů v gelu pro různé časy; z Obr. 40 je patrná dobrá shoda mezi



Obr. 41 Linearizované koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu HK po difúzi z okamžitého plošného zdroje



Obr. 42 Stanovení efektivního difúzního koeficientu  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu HK z časové závislosti směrnic linearizovaných koncentračních profilů

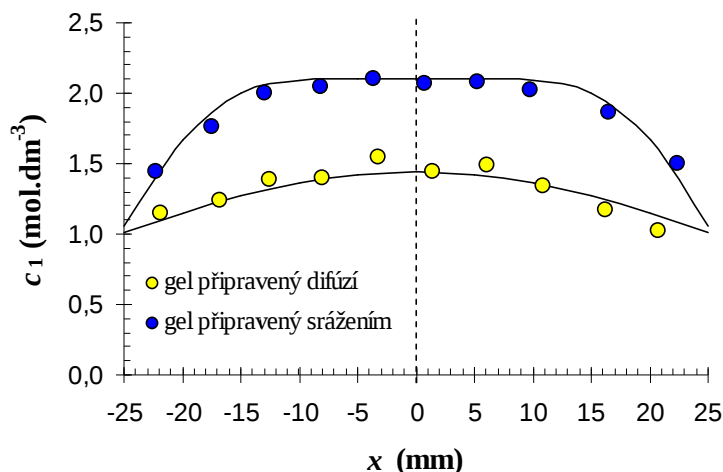


Obr. 43 Stanovení efektivního difúzního koeficientu  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu HK z časové závislosti úseků linearizovaných koncentračních profilů

experimentálními a vypočtenými koncentračními profily. Při kalkulaci byla použita hodnota difúzivity, odvozená ze směrnic linearizovaných koncentračních profilů (linearita závislosti je vyšší a hodnota je proto zatížena menší chybou).

#### III.4.1.3 Difúze měďnatých iontů z gelu do vody

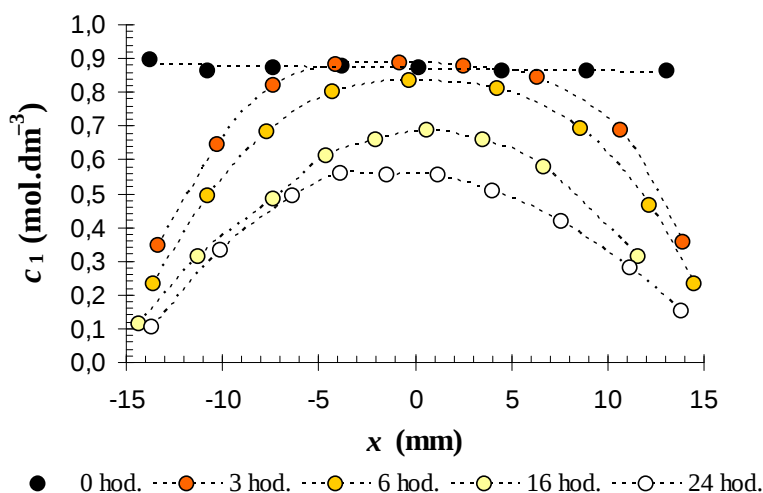
Při následujícím experimentu bylo studováno „vymývání“ měďnatých iontů ze vzorku gelu o původně konstantní koncentraci do vody. V tomto případě je obtížné přiřadit konkrétní geometrii systému správný matematický model, protože je obtížné sledovat koncentraci iontů ve vodném roztoku v blízkosti fázového rozhraní. V kapitole III.1.7.3 je uveden velmi často používaný vztah (85), který předpokládá vytvoření rovnováhy na rozhraní a nerušené utváření koncentračního profilu v roztoku. V práci [30] autorky luhovaly vzorky gelů HK s  $\text{Cu}^{2+}$  inkorporovanou jak předchozí difúzí z roztoku, tak také srážením HK z roztoku přímo roztokem  $\text{Cu}^{2+}$ . K luhování použily nízkou podélnou nádobu naplněnou 50 ml destilované



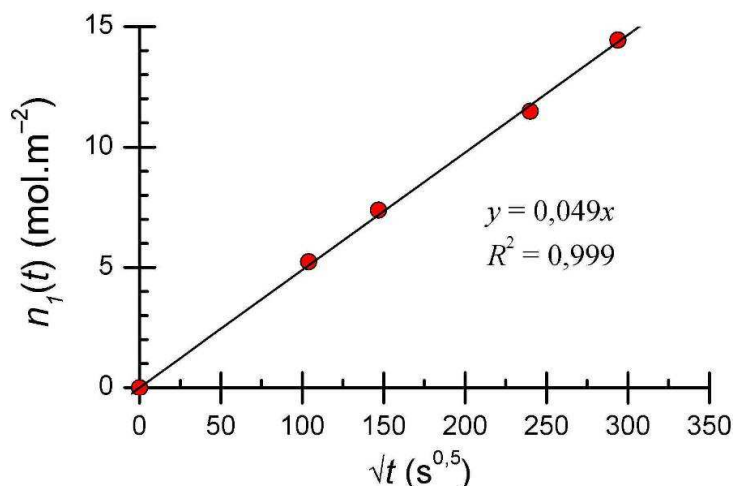
Obr. 44 Srovnání naměřených koncentračních profilů  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelech HK (body) s profily vypočtenými ze vztahu (85).  
Převzato z [135]

vody a vzorek gelu o délce 5 cm. Na Obr. 44 jsou uvedeny koncentrační profily iontů v gelech po 5 dnech difúze. Všimněme si, že koncentrace měďnatých iontů na rozhraní je udržována na poměrně vysoké hodnotě (cca 50 % z původní koncentrace). Jak je dále z obrázku patrné, naměřené hodnoty velmi dobře korespondují s profily vypočtenými s použitím vztahu (85); za hodnotu difúzivity byla dosazena hodnota získaná metodou difúzního páru ( $7,19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [30].

V rámci experimentální části předkládané disertační práce byl uvedený experiment zopakován pro gel s měďnatými ionty nadifundovanými z 1 M roztoku  $\text{CuCl}_2$  a mírně upravenou geometrii systému. Především byl zvýšen poměr objemu roztoku a gelu; vzorek gelu o délce 3 cm byl luhován ve 100 ml destilované vody. Gel byl také luhován ve vysoké kádince, kde se nedá očekávat nerušené vytvoření koncentračního profilu ve směru difúze skrz rozhraní. Na obr. Obr. 45 jsou uvedeny naměřené koncentrační profily. Je velmi dobře vidět zcela odlišný tvar profilů ve srovnání s Obr. 44, koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v blízkosti rozhraní zde, narozdíl od předchozího případu, limitně směřuje k nule; v tomto případě uvedený matematický model neodpovídá reálnému uspořádání experimentu.



Obr. 45 Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu HK po různé době difúze do vody; body označené „0 hod.“ odpovídají původní koncentraci iontů ve vzorku gelu



Obr. 46 Celkový difúzní tok  $\text{Cu}^{2+}$  ze zdrojového gelu do vody

K interpretaci naměřených dat byl proto použit jiný matematický model, běžně používaný při experimentálním studiu uvolňování aktivních látek z nosičových systémů. Tento model je podrobně popsán např. v [98] nebo [134] a vychází z předpokladu jednosměrné Fickovské difúze do systému, jehož koncentrace je udržována na konstantní (nulové) hodnotě.

Řešení takového systému vychází z okrajových podmínek

$$\begin{array}{lll}
 t = 0 & -l < x < l & c_1 = c_{10} \\
 & \text{zbylé } x & c_1 = 0 \\
 t > 0 & x = \pm l & c_1 = 0
 \end{array}$$

a běžně se uvádí v následujícím tvaru

$$\frac{n_1(t)}{n_1(\infty)} = \sqrt{\frac{4D_{\text{eff}}t}{l^2}} \left( \pi^{-0,5} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \text{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{D_{\text{eff}}t}} \right). \quad (94)$$

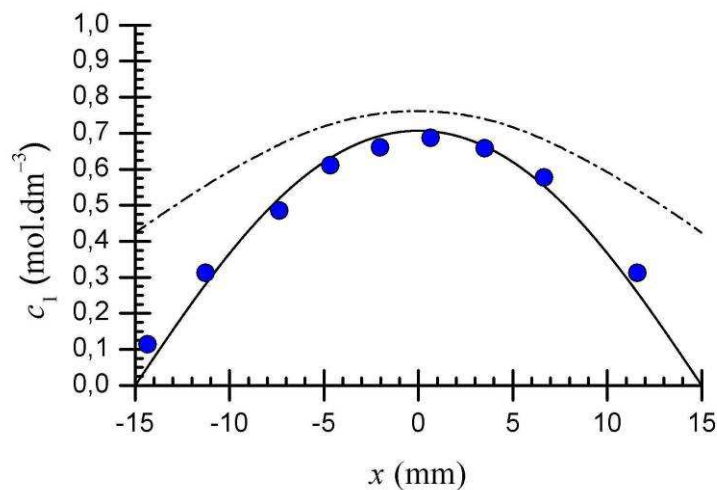
kde  $n_1(t)$  celkový difúzní tok látky za čas  $t$  a  $n_1(\infty)$  je celkový difúzní tok v nekonečném čase. Pro nízké časy (nízké hodnoty bezrozměrného kritéria  $4D_{\text{eff}}t/l^2$ ) se druhý člen závorky v rovnici (94) limitně blíží nule a je možné použít následující aproximaci

$$\frac{n_1(t)}{n_1(\infty)} = \sqrt{\frac{4D_{\text{eff}}t}{\pi l^2}}. \quad (95)$$

Člen  $n_1(\infty)$  roven podílu celkového látkového množství, vyskytujícího se na počátku experimentu ve vzorku gelu, a plochy fázového rozhraní. Difúzní koeficient je opět možné stanovit ze směrnice závislosti celkového difúzního toku  $\text{Cu}^{2+}$  iontů na odmocnině z času (viz Obr. 46).

Hodnota vypočtené difúzivity je opět uvedena v Tab. 2; její použití umožňuje výpočet teoretického koncentračního profilu pro daný čas difúze. Řešení odpovídající výše uvedeným počátečním podmínkám, poskytuje rovnici

$$c_1 = c_{10} - c_{10} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ \text{erfc} \frac{(2n+1)l-x}{\sqrt{4D_{\text{eff}}t}} + \text{erfc} \frac{(2n+1)l+x}{\sqrt{4D_{\text{eff}}t}} \right\}, \quad (96)$$



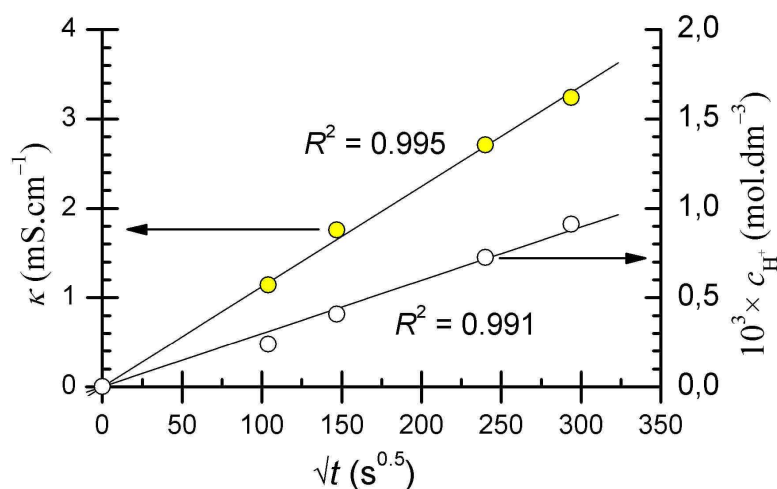
Obr. 47 Srovnání experimentálně stanoveného koncentračního profilu (body) s profilem vypočtenými podle rovnic (85) (čerchovaná čára), resp. (97) (plná čára); doba difúze do vody 16 hod.

která se pro nízké časy opět zjednoduší do formy

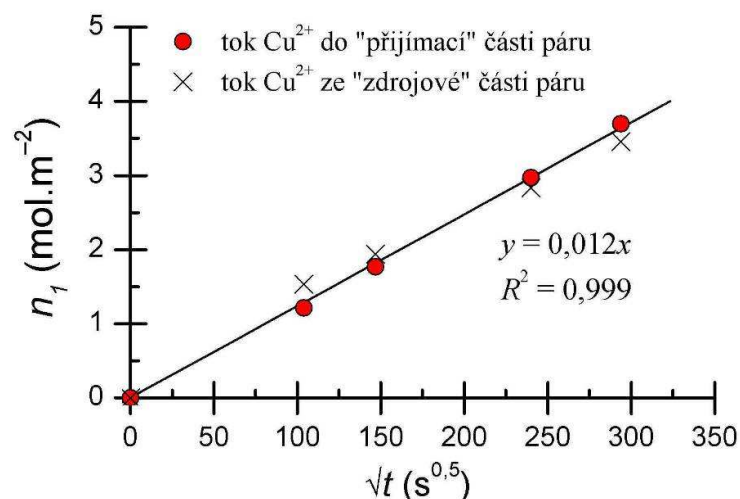
$$c_1 = c_{10} - c_{10} \left( \operatorname{erfc} \frac{l-x}{\sqrt{4D_{\text{eff}} t}} + \operatorname{erfc} \frac{l+x}{\sqrt{4D_{\text{eff}} t}} \right). \quad (97)$$

Na Obr. 47 je patrná velmi dobrá shoda experimentálně stanoveného koncentračního profilu s profilem vypočteným podle rovnice (97). Pro úplnost je uveden také profil, vypočtený podle rovnice (85), který, jak už bylo zmíněno, s experimentálními daty nesouhlasí z důvodu nedodržení počátečních a okrajových podmínek použitých při odvození aplikovaného vztahu.

Také měření vodivosti a pH roztoků v průběhu experimentu poskytuje zajímavá experimentální data. Kontinuální vzrůst vodivosti a současný pokles pH s časem je možné interpretovat právě na základě difúzního transportu měďnatých iontů (spolu s odpovídajícím protiiontem) z gelu do roztoku a jejich kyselé hydrolyzy v něm. Difúzní podstatě děje



Obr. 48 Měrná vodivost  $\kappa$  a koncentrace vodíkových iontů v roztocích po ukončení difúzního experimentu v závislosti na odmocnině z času

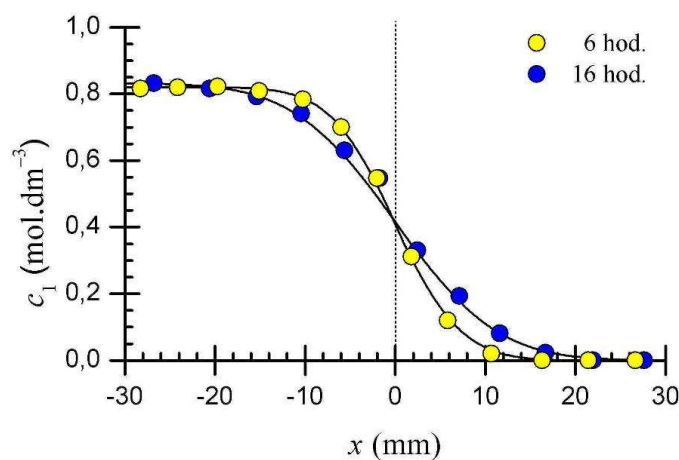


Obr. 49 Celkový difúzní tok  $\text{Cu}^{2+}$  v difúzním páru

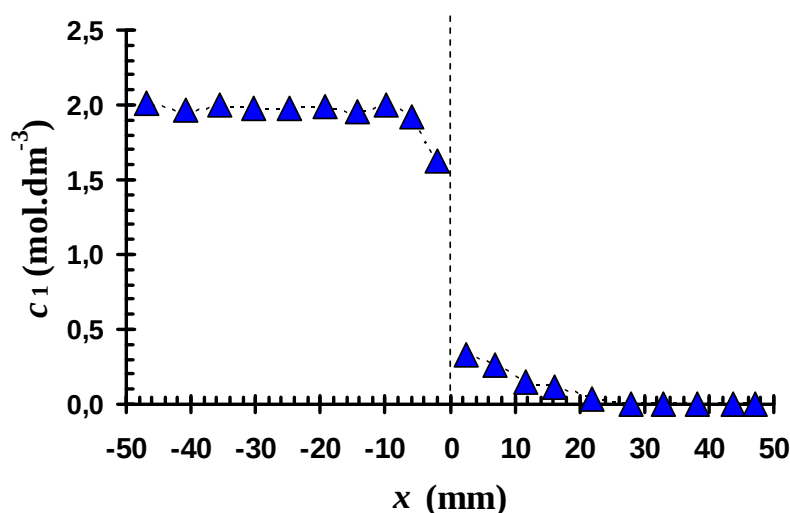
napovídá také přímková závislost na odmocnině z času jak vodivosti, tak také koncentrace  $\text{H}^+$  iontů v roztoku vypočtené z naměřených hodnot pH (viz Obr. 48).

#### III.4.1.4 Difúze měďnatých iontů v difúzním páru

Difúzní pár byl připraven spojením cylindrického vzorku gelu bez přítomnosti  $\text{Cu}^{2+}$  iontů s gelem, do nějž byly ionty inkorporovány předcházející difúzí z roztoku  $\text{CuCl}_2$ . Počáteční konstantní koncentrace iontů podél „zdrojové“ části difúzního páru byla opět experimentálně ověřena. Ve zvoleném čase byl difúzní pár rozpojen a byl stanoven celkový difúzní tok rozhraním a koncentrační profil difundujících iontů v obou částech páru. Na Obr. 49 je uvedena lineární závislost celkového difúzního toku na odmocnině z času. Ze směrnice této závislosti je možné vypočíst hodnotu efektivního difúzního koeficientu měďnatých iontů v gelu HK podle vztahu (87); protože je počáteční koncentrace difundujících iontů v „přijímací“ části difúzního páru nulová, hodnota  $c_{1\infty}$  je rovna 0. Celkový tok v daném čase byl vypočten jako sumární obsah iontů v „přijímací“ části a také jako úbytek iontů ze



Obr. 50 Příklady experimentálně stanovených (body) a vypočtených (křivky) koncentračních profilů pro dvě doby difúze v difúzním páru



Obr. 51 Koncentrační profil v difúzním páru tvořeném gelem s inkorporovanými  $\text{Cu}^{2+}$  ionty srážením HK roztokem  $\text{CuCl}_2$  ( $x < 0$ ) a gelem bez přítomnosti  $\text{Cu}^{2+}$  ( $x > 0$ ) podle [135]. Doba difúze 3 dny

„zdrojové“ části. Jak je patrné z Obr. 49, takto vypočtené hodnoty si poměrně dobře odpovídají. Hodnota difúzního koeficientu byla vypočtena lineární regresí hodnoty toku, určeného z části „přijímací“, pro níž je UV-VIS spektroskopické stanovení koncentrací přesnější (pohybujeme se v řádu nižších koncentrací) a linearita závislosti na odmocnině z času je lepší. Vypočtená hodnota difúzivity je uvedena v Tab. 2. Dosazením této hodnoty do vztahu (86) je možné vypočítat teoretické koncentrační profily difundujících iontů pro jednotlivé experimentální doby difúze. Příklad dobré shody mezi takto vypočtený a experimentálně stanoveným profilem uvádí Obr. 50.

Z grafu je patrné, že při přechodu přes rozhraní ze zdrojové ( $x < 0$ ) do přijímací ( $x > 0$ ) oblasti difúzního páru se koncentrace difundujících iontů mění spojitě. Navíc je koncentrace na rozhraní udržována na konstantní hodnotě rovné polovině původní koncentrace ve zdrojové části, což je obecný jev, vyplývající ze srovnání vztahů (80) a (87); přijímací část difúzního páru se chová stejně jako prostředí, v němž probíhá difúze z konstantního zdroje. Zmíněné vlastnosti koncentračních profilů vychází z totožné povahy obou částí difúzního páru. První krok přípravy gelů je totožný, na síťování gelové struktury se tudíž podílí stejné funkční skupiny; měďnaté ionty následně při přípravě gelu s konstantní koncentrací  $\text{Cu}^{2+}$  vstupují do již vytvořené struktury a interagují se stejným typem volných funkčních skupin, které jsou k dispozici i v gelu, tvořícím přijímací část difúzního páru.

Experimenty zaměřené na difúzi  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v difúzním páru do gelu HK se zabývala také Klučáková v [135]. Jako zdrojovou část páru použila gel, do něhož byla měď inkorporována srážením roztoku humátu pomocí roztoku  $\text{CuCl}_2$  o koncentraci 5 M. Koncentrační profil má v tomto případě zcela jiný charakter, jak je patrné z Obr. 51. Struktura gelu, tvořícího zdrojovou část difúzního páru, je zcela odlišná. V kapitole II byly tyto odlišnosti diskutovány podrobně. Zkráceně řečeno, ionty  $\text{Cu}^{2+}$  zde tvoří nedílnou součást síťovité struktury gelu. Co se týká členění podle síly vazeb, ionty se v gelu vyskytují v několika frakcích, mezi nimiž platí obdoba dynamické rovnováhy. Transport  $\text{Cu}^{2+}$  do gelu HK proto podléhá zcela odlišnému mechanismu. Systém se chová dvoufázově (viz koncentrační skok na rozhraní

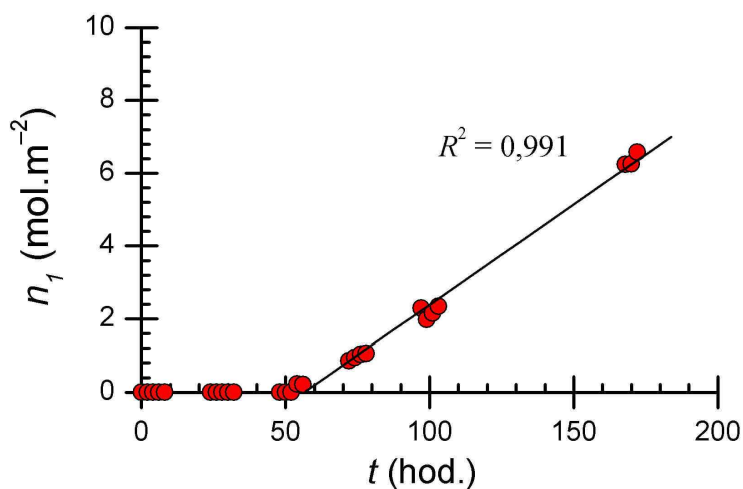
na Obr. 51). Pro matematický popis daného systému je proto nutné použít soustavu rovnic (50) až (55). Hodnota difúzního koeficientu, vypočtená ze směrnice závislosti celkového difúzního toku na odmocnině z času (podle rovnice (55)), byla v tomto případě výrazně nižší ( $4,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Kromě difúzního koeficientu byla vypočtena také hodnota rovnovážné konstanty na rozhraní  $\varepsilon$  (0,248), z ní plyne, že ze strany zdrojového gelu je na rozhraní udržována cca 4krát vyšší koncentrace než na straně přijímacího gelu. Nižší hodnota difúzivity může být kromě stérických efektů, způsobených vyšším obsahem inkorporované mědi, vysvětlena také již několikrát zmiňovanou dynamickou rovnováhou mezi různými frakcemi mědi ve zdrojovém gelu. Volné a slabě vázané (mobilní) ionty, postupně odstraňované difúzí do přijímací části páru, jsou pomalu doplňovány uvolňováním silněji vázaných frakcí. Tato relaxace systému se tak může stát řídicím dějem, určujícím výslednou rychlost transportu iontů v difúzním páru.

### III.4.1.5 Difúze v difúzních celách

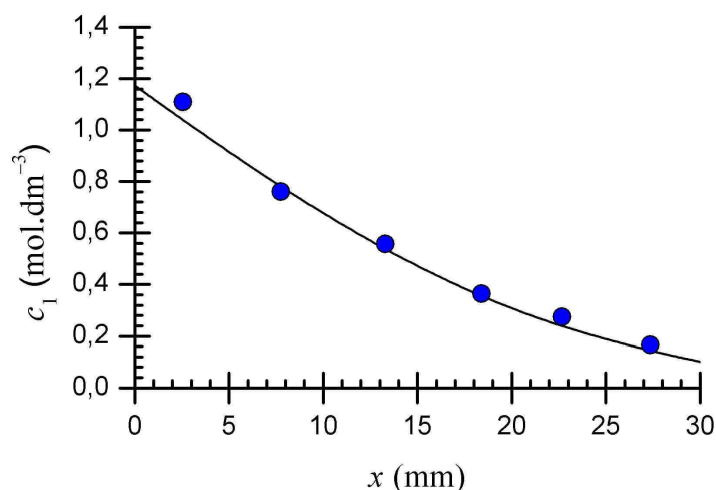
Metoda difúzních cel přináší celou řadu výhod. Aparatura je velice jednoduchá, komerčně dostupná, a protože difúze probíhá skrz studovaný materiál mezi dvěma roztoky, umožňuje sledování jinak obtížně dostupných doplňkových parametrů, jako jsou pH nebo vodivost v systému.

První experimentální aplikace dané metody byla provedena v systému, kde difúze probíhala skrz válcový vzorek gelu o délce 30 mm a průměru 10 mm z roztoku o vysoké koncentraci  $\text{Cu}^{2+}$  iontů (1 M). V tomto případě je rozdíl koncentrací v obou celách tak vysoký, že je možné jej pokládat v průběhu experimentu za konstantní. Tomu napomáhají také velké objemy obou roztoků (200 ml). Za předpokladu konstantního koncentračního gradientu je konstantní také difúzní tok systémem. Matematický aparát k dané problematice je uveden v kap. III.1.4.1; efektivní difúzní koeficient je v tomto případě určen ze vztahu

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{dn_1}{dt} \right) \cdot \left( \frac{l}{\Delta C_{10}} \right), \quad (98)$$



Obr. 52 Časová závislost celkového difúzního toku do přijímací cely.



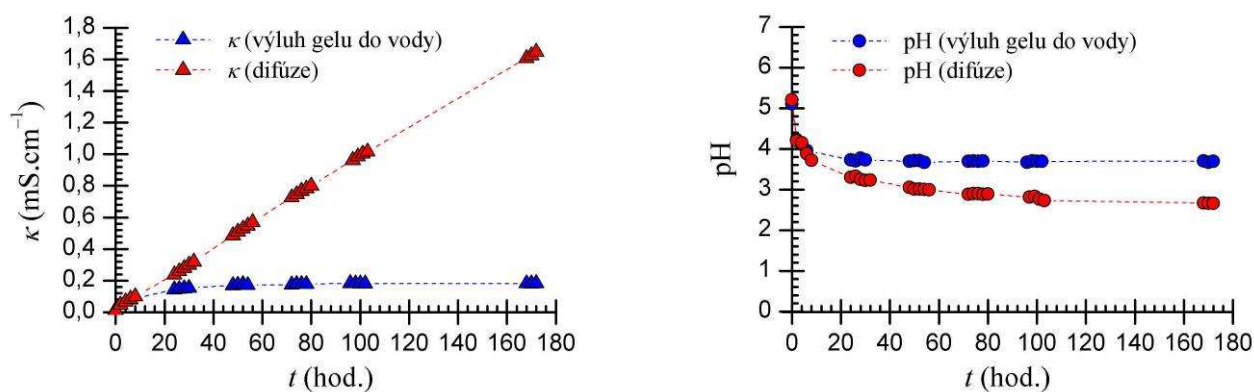
Obr. 53 Experimentálně stanovený koncentrační profil měďnatých iontů v gelu HK po ukončení experimentu. Čarou je naznačena komplementární chybová funkce (erfc) použitá k extrapolaci profilu na rozhraní.

kde  $dn_1/dt$  reprezentuje směrnici lineární části časové závislosti celkového difúzního toku do přijímací cely (viz (54)),  $l$  je délka gelu a  $\Delta C_{10}$  konstantní hodnota koncentračního rozdílu difundující látky mezi celami. Hodnota rovnovážného koeficientu  $\varepsilon$  ( $= 1,17$ ), reprezentujícího koncentrační skok na rozhraní, byla vypočtena extrapolací experimentálně stanoveného koncentračního profilu v gelu po ukončení experimentu. Vypočtená hodnota difúzního koeficientu je opět uvedena v Tab. 2.

V případě platnosti předpokladů, uvedených při odvození rovnic (59) a (60) (jednoduchá imobilizace produktu reakce difundující látky v systému), by difúze v systému měla ustálený charakter. Po určitém čase by proto mělo dojít k vytvoření lineárního koncentračního profilu iontů v gelu, který se s časem nemění. Jak je však patrné z Obr. 53, experimentálně stanovený koncentrační profil nevykazoval očekávaný lineární charakter; to indikuje neustálený charakter difúze v daném systému. Ta zřejmě souvisí s již několikrát zmiňovaným komplexním charakterem interakce mezi difundujícími ionty a gelem HK. I když je prostá imobilizace iontů často používaným a v mnoha případech cenným předpokladem, umožňujícím použít jednoduchý matematický aparát ke studování komplikovaných systémů, v případě experimentu v difúzních celách by tento předpoklad mohl vést k mylné úvaze, že hodnota difúzního koeficientu vypočtená z lineární části závislosti na čase není ovlivněna reakcí mezi  $\text{Cu}^{2+}$  a HK v gelové fázi (viz kap. III.1.5.3).

Při posuzování ustáleného, resp. neustáleného charakteru difúze v daném systému se často používá bezrozměrného kritéria podle rovnice (48). Po dosazení vypočteného difúzního koeficientu můžeme snadno vypočíst, že i pro konečný čas měření je kritérium stále vysoké (cca 3,2) což znovu potvrzuje domněnku, že v průběhu experimentu nebylo dosaženo uspořádaného stavu transportního děje.

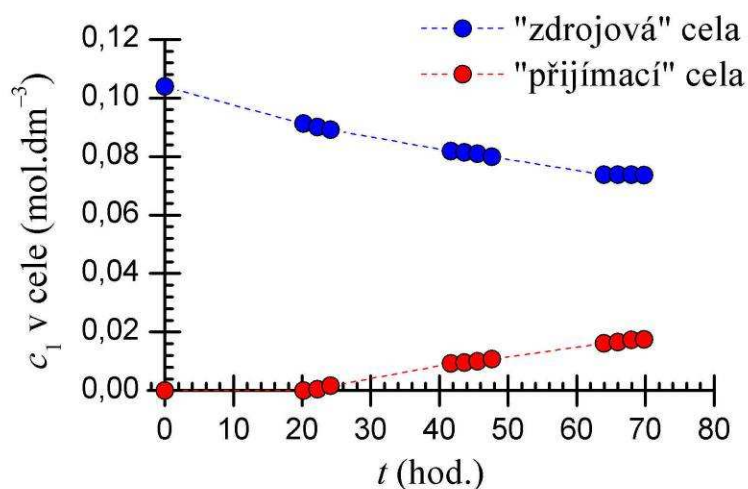
Cenné informace o chování systému poskytuje sledování změn pH a vodivosti v obou celách po čas difúzního experimentu. Jak je patrné z grafu, vodivost cílového roztoku stoupala od počátku měření lineárně s časem. Tento nárůst je způsoben uvolňováním vodíkových iontů



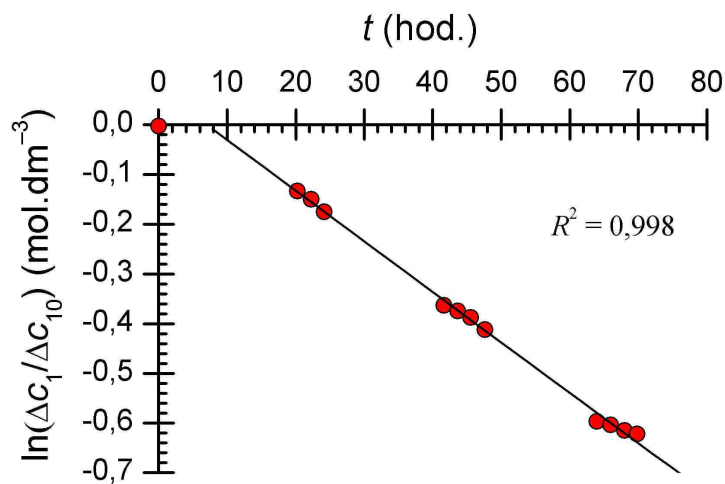
Obr. 54 *pH a vodivost roztoku v přijímací cele při difúzním roztoku a při srovnávacím měření*

při vazbě měďnatých iontů na kyselé skupiny HK a proniknutím difundujících iontů skrz gel do „přijímacího“ roztoku. Směrnice vzrůstu vodivosti se v průběhu měření nemění, a to ani v okamžiku, kdy byly v cílovém roztoku detekovány první stopy měďnatých iontů. To může být způsobeno jednak nižší limitní molární vodivostí  $\text{Cu}^{2+}$  ve srovnání s vodíkovými ionty, ale také vysokým obsahem kyselých skupin v HK, k jejichž nasycení měďnatými ionty zřejmě nebyla délka experimentu dostatečná. Lineární závislost na čase vykazuje také koncentrace vodíkových iontů v cílovém roztoku vypočtená z naměřených hodnot jeho pH. Pro srovnání bylo provedeno i „slepé“ měření, při němž byly obě cely naplněny vodou a bylo tak sledováno luhování gelu HK bez  $\text{Cu}^{2+}$  iontů do vody. Výsledky měření elektrochemických vlastností zdrojového roztoku nevykazují z důvodu nízké počáteční hodnoty pH a vysoké počáteční vodivosti žádné interpretovatelné tendence.

Experiment byl následně s úpravami zopakován v komerčně dodávané aparatuře. V tomto případě byla koncentrace ve zdrojovém roztoku natolik nízká, aby bylo možné sledovat její změny v čase. Na Obr. 55 jsou uvedeny koncentrační změny v obou roztocích. Při výpočtu difúzního koeficientu nebylo tentokrát možné předpokládat konstantní hodnotu koncentračního rozdílu mezi celami; proto je třeba použít vztah (88). Jelikož byla šířka vzorku gelu pouze 1 cm a nebylo možné experimentálně stanovit koncentrační profil,



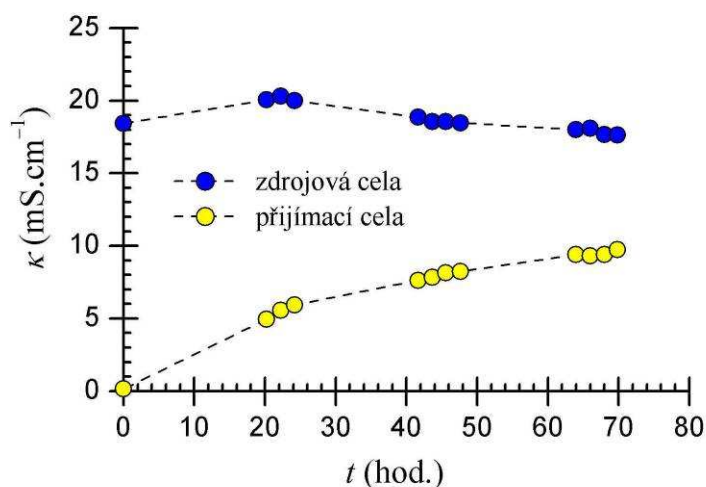
Obr. 55 *Časová změna koncentrace v difúzních celách (experiment s časově proměnlivým koncentračním rozdílem mezi celami)*



Obr. 56 Lineární závislost použitá při výpočtu difúzního koeficientu pro transport v difúzních celách s proměnlivým koncentračním rozdílem

za hodnotu koeficientu  $\varepsilon$  byla dosazena hodnota, stanovená v předchozím experimentu. Další možnost představuje odhad hodnoty  $\varepsilon$  z rozdílu úbytku množství iontů ze zdrojového roztoku a množstvím iontů v cílovém roztoku, který zůstal po celou dobu experimentu přibližně konstantní. Za předpokladu, že koncentrační profil v gelu je lineární a směrnice této přímky je rovná podílu počátečního koncentračního rozdílu v celách a tloušťky gelu, dostáváme hodnotu  $\varepsilon = 1,15$ , což velmi dobře odpovídá dříve stanovené hodnotě ( $\sim 1,17$ ). Obr. 56 uvádí lineární závislost logaritmu okamžitých rozdílů koncentrací v čase. Směrnice této závislosti byla použita při výpočtu difúzivity iontů v gelu; hodnota koeficientu (viz Tab. 2) je vyšší než v předchozím případě a lépe koresponduje s ostatními stanovenými hodnotami.

Extrapolací časové závislosti koncentrace na nulovou hodnotu lze opět stanovit dobu, za niž difundující ionty pronikly do přijímací cely. Tato hodnota (19 hod.) odpovídá bezrozměrnému kritériu podle rovnice (48) o hodnotě 2, což je nižší hodnota než u předchozího experimentu (kritérium  $\sim 10$ ). Ke konci měření navíc kritérium kleslo až pod hodnotu 1 ( $\sim 0,5$ ), kde už se předpoklad ustálené difúze stává reálným, i když byla celková délka experimentu zkrácena více než na polovinu. Toto experimentální uspořádání se proto jeví vhodnějším pro sériové laboratorní měření.



Obr. 57 Vodivost v difúzních celách v průběhu experimentu s proměnlivým koncentračním rozdílem

Také při tomto experimentu byla sledována vodivost a pH v obou celách; pH se velmi rychle v obou celách ustálilo na konstantní hodnotě ( $\sim 2,3$ ). To je zřejmě způsobeno malou tloušťkou vzorku a vysokou pohyblivostí volných  $H^+$  v gelu, což vede k jejich rychlému uvolňování do obou roztoků. Naproti tomu vodivost vykazuje zajímavou tendenci: konduktivita zdrojového roztoku ze začátku experimentu roste, dosahuje maxima a následně soustavně klesá (viz Obr. 57). Vodivost v přijímací cele roste po celou dobu experimentu, ovšem v okamžiku maxima na křivce vodivosti pro zdrojovou celu se na této rostoucí závislosti objevuje patrný zlom. Tento jev je zřejmě způsoben jinou geometrií vzorku oproti předchozímu experimentu. Větší průřez a naopak menší tloušťka vzorku zřejmě vedou k vyčerpání volných kyselých funkčních skupin v gelu, ve zmíněném okamžiku se tak vodíkové ionty přestávají uvolňovat do roztoku, vodivost v celách se mění již pouze v důsledku transportu  $Cu^{2+}$ .

#### III.4.1.6 Srovnání vypočtených hodnot difúzivity

Všechny vypočtené hodnoty difúzního koeficientu uvádí Tab. 2. Hodnoty se řádově shodují s hodnotami difúzivity  $Cu^{2+}$  iontů v dalších reaktivních hydrogelech (viz kap. III.2.3); ve srovnání s publikovanou hodnotou pro difúzi  $Cu^{2+}$  ve vodě jsou však zřetelně nižší. Právě pokles hodnoty difúzivity v gelu ve srovnání s difúzí v roztoku představuje nejzajímavější parametr ilustrující komplexní vliv gelové fáze na transport studované látky. Jak už bylo několikrát uvedeno, tento vliv vzniká kombinací efektu porézní struktury gelu (a s ní spojených stérických obstrukcí) a dále všech chemických i fyzikálních interakcí difundovaného iontu s pevným podílem gelu.

Tab. 2 *Difúzní koeficienty měďnatých iontů v huminovém gelu (gel H1) vypočtené s použitím různých laboratorních metod. Průměrné hodnoty jsou uvedeny s intervalem 95 % spolehlivosti.*

|                                                                           |                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <i>Difúze z konstantního zdroje</i>                                       | $(7,9 \pm 0,6) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Difúze z okamžitého plošného zdroje <math>D_{\text{eff}}(1)</math></i> | $(4,8 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Difúze z okamžitého plošného zdroje <math>D_{\text{eff}}(2)</math></i> | $(5,0 \pm 1,4) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Difúze v difúzním páru</i>                                             | $(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Difúze z gelu do vody</i>                                              | $(6,5 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Difúze v difúzních celách – konstantní koncentrační rozdíl</i>         | $(3,9 \pm 0,6) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Difúze v difúzních celách – proměnlivý koncentrační rozdíl</i>         | $(6,3 \pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Průměrná hodnota</i>                                                   | $(5,9 \pm 1,3) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Difúze ve vodném roztoku *</i>                                         | $14,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$          |

\* převzato z [131]

Nicméně, mezi jednotlivými hodnotami jsou patrné významné odlišnosti. Nejvyšší zápornou odchylku od průměrné hodnoty vykazují difúzní koeficienty stanovené pomocí metody okamžitého plošného zdroje, zatímco nejvyšší hodnota difúzivity byla získána metodou konstantního zdroje. Tyto výsledky dobře kopírují koncentrační meze použitých metod. V případě okamžitého plošného zdroje bylo transportováno podstatně menší celkové množství iontů a také jejich lokální koncentrace v gelu byla nižší. Naopak, nejvyšší zdrojová koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  byla použita v případě difúze z nasyceného roztoku. Závislost difúzního koeficientu na koncentraci je všeobecně známým a často publikovaným jevem [99].

Naproti tomu, výrazně nízká hodnota prvního experimentu, provedeného v difúzních celách, je hůře interpretovatelná. Použitá koncentrace je v tomto případě řádově totožná jako u ostatních technik, koncentrační závislost difúzivity tedy zřejmě v tomto případě vinu nenese. Pravděpodobnější je vliv použitého matematického aparátu. Protože nebylo možné spektrofotometricky sledovat změnu koncentrace ve zdrojovém roztoku iontů (kvůli jejich vysoké koncentraci a z toho vyplývající neměřitelné absorbanci), předpokládaný konstantní koncentrační rozdíl mezi celami nebylo možné experimentálně ověřit a jeho platnost je sporná. Toto vysvětlení podporuje následující test: matematický aparát, odvozený pro konstantní koncentrační rozdíl mezi celami, byl aplikován i ve druhém experimentálním provedení difúze v difúzních celách, při němž byla experimentálně ověřena neplatnost tohoto předpokladu (viz Obr. 55). Vypočtená hodnota difúzivity byla v tom případě  $4,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , což poměrně dobře odpovídá diskutované hodnotě získané v prvním experimentu v difúzních celách ( $4,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Obecně platí, že rychlost difúze je určena výslednicí hnací síly a veškerých jevů, které transportu brání. Jak naznačuje hodnota rozdělovacího koeficientu  $\varepsilon$ , která byla v případě difúze v difúzních celách větší jak 1, ionty  $\text{Cu}^{2+}$  mají při transportu z roztoku do gelu HK tendenci na rozhraní zvyšovat svojí koncentraci na straně gelu. Gel tedy jeví ve srovnání s vodným roztokem vyšší afinitu k transportovaným iontům a tím je zvýšena také hnací síla difúze. Tento vliv odpadá v případě experimentů, probíhajících v jednofázovém systému (difúze v difúzním páru, metoda okamžitého plošného zdroje). Zvýšení sil bránících transportu iontů v gelové fázi je logické. Jednak je způsobeno interakcemi s pevným podílem gelu, které mohou vést až k imobilizaci iontů na HK, jednak také již mnohokrát zmiňovanými stérickými obstrukcemi v pórovité gelové struktuře.

Podívejme se nyní (velmi zjednodušeně) na pokles difúzivity  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu HK ve srovnání s vodnými roztoky. Při interpretaci vlivu pórovité struktury média předpokládáme platnost vztahu (56). Při prvním přiblížení je pro popis interakcí s HK možné použít modelový případ jednoduché imobilizace a vztah (66). Spojením uvedených vztahů dostáváme

$$D_{\text{eff}} = \frac{\phi D}{\tau(K+1)}, \quad (99)$$

přičemž tortuozitu  $\tau$  můžeme v našem případě malého poloměru difundujících iontů a gelu s vysokým obsahem vody považovat za blízkou jedné. Po dosazení publikované hodnoty difúzního koeficientu  $\text{Cu}^{2+}$  ve vodě za  $D$  a průměrné hodnoty stanovených efektivních difúzivit za  $D_{\text{eff}}$ , dostáváme hodnotu  $K = 1,05$ . Ta indikuje, že v každém místě gelu je po rychlém ustavení rovnováhy cca 48 % z přítomných iontů v imobilizované formě. To poměrně dobře souhlasí s výsledky frakční extrakce (viz kap. II.4.2, Obr. 22), při difúzi z 0,6 M roztoku  $\text{CuCl}_2$  bylo v gelu stanoveno cca 45 % iontů v pevně vázané frakci.

Obecně se dá říci, že každá ze studovaných metod se osvědčila jako cenný experimentální nástroj pro studium interakce měďnatých iontů s gelem HK, konkrétně pro určení efektivní hodnoty difúzního koeficientu iontu v tomto prostředí. Každá technika nabízí individuální výhody (např. malé, resp. velké množství transportované látky, rychlý, resp. dlouhodobý experiment) a při aplikaci musí být specifika konkrétní metody vzata v úvahu především při výběru matematického aparátu, použitého při interpretaci experimentálních dat.

### III.4.2 Volná difúze měďnatých iontů v huminovém gelu z vodného roztoku

Co se týká modelování bariérových schopností přírodních huminových maticí s použitím hydrogelů HK, zvláštní pozornost je třeba věnovat sledování difúze ve dvoufázovém systému gel – vodný roztok. Ta se běžně studuje aplikováním modelu volné difúze v polo-nekonečném kompozitním médiu (viz III.1.5.1). Jak je patrné z rovnice (55), hlavními experimentálně nastavitelnými proměnnými, určujícími hodnotu celkového difúzního toku, jsou v tomto případě počáteční koncentrace roztoku a samozřejmě doba difúze.

Možnosti experimentálního uspořádání difúzní aparatury jsou rozmanité. Klučáková v [90] provedla jednoduchá měření, při nichž naplnila trubičku gelem, ponořila ji do roztoku  $\text{Cu}^{2+}$  iontů a sledovala celkový difúzní tok do gelu. Ten byl, podle očekávání, lineární funkcí počáteční koncentrace iontů v roztoku a odmocniny času.

V rámci předkládané disertační práce byly experimenty provedeny v aparatuře, jejíž schéma je zobrazeno na Obr. 35 a snímek během experimentu uvádí Obr. 58. Ta obsahovala podstatně menší objem zdrojového roztoku (2 ml) a byla uspořádána tak, aby byl co nejvíce zachován jednorozměrný charakter toku. Pro kontrolu případného prostupu difundujících iontů vzorkem gelu byla za trubičku umístěna nádržka s 2 ml destilované vody.

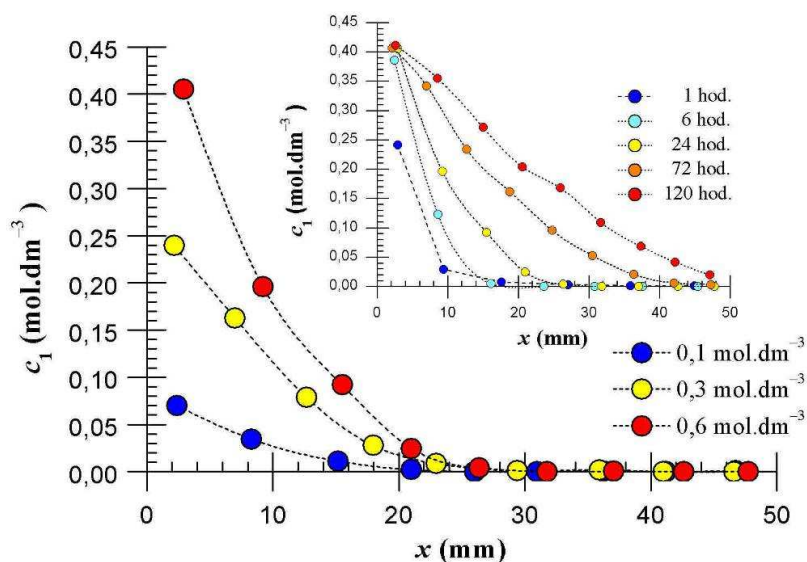


Obr. 58 *Snímek aparatury pro studium neustálené difúze z roztoku do gelu v průběhu experimentu*

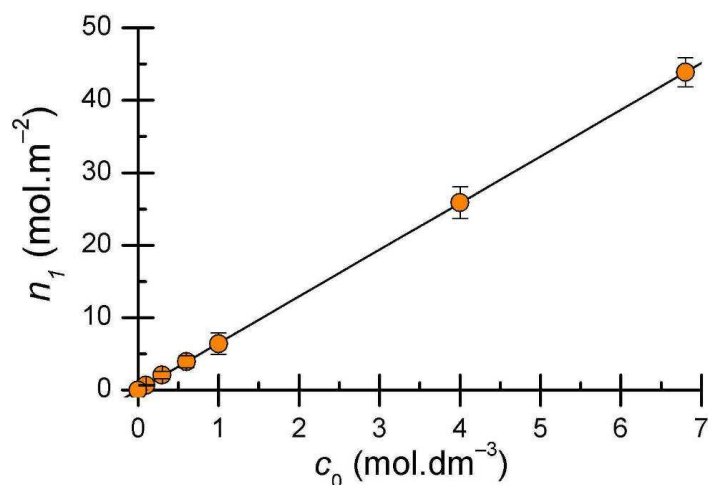
### III.4.2.1 Vliv počáteční koncentrace roztoku a času

Hlavním cílem experimentů, zaměřených na neustálenou difúzi  $\text{Cu}^{2+}$  z roztoku do gelu HK, bylo nejprve ověření použitelnosti uvedeného matematického aparátu na konkrétní uspořádání experimentu a v další fázi především bližší studium rovnováhy na fázovém rozhraní systému prostřednictvím určení hodnoty rozdělovacího koeficientu  $\varepsilon$ .

Protože z použitých metod stanovení hodnoty difúzního koeficientu měďnatých iontů v gelu nejlépe studovanému systému odpovídá metoda konstantního zdroje, kde byl také studován neustálený transport iontů z jejich vodného roztoku, ve všech následujících výpočtech byla použita hodnota difúzivity určená právě touto metodou. Na Obr. 59 jsou uvedeny experimentálně stanovené koncentrační profily odpovídající různým počátečním koncentracím roztoku a různé doby difúze. Z celkového množství měďnatých iontů vyluhovaných z plátků gelu byl opět určen celkový difúzní tok do gelu odpovídající danému času a koncentraci roztoku. Zjištěné hodnoty difúzního toku byly srovnány s tokem vypočteným z úbytku iontů ze zdrojového roztoku a byla nalezena dobrá shoda odpovídajících hodnot ( $\sim 98\%$ ). Jak je patrné z Obr. 60, celkový difúzní tok je lineární funkcí počáteční koncentrace roztoku, a to pro celý relevantní koncentrační rozsah (konče koncentrací nasyceného roztoku). Pro podrobnější studium byl vybrán rozsah počátečních koncentrací roztoku do  $0,6 \text{ mol.dm}^{-3}$ , v němž ještě nebyl měřením UV-VIS spekter roztoku v nádržce za vzorkem gelu (původně obsahující čistou vodu) zjištěn žádný průnik difundujících iontů skrz gel. Pro tento interval koncentrací se dá nejlépe předpokládat platnost zvoleného matematického modelu. Z Obr. 61 plyne, že lineární závislost celkového toku na původní koncentraci roztoku je zachována pro všechny následně studované doby trvání experimentu.



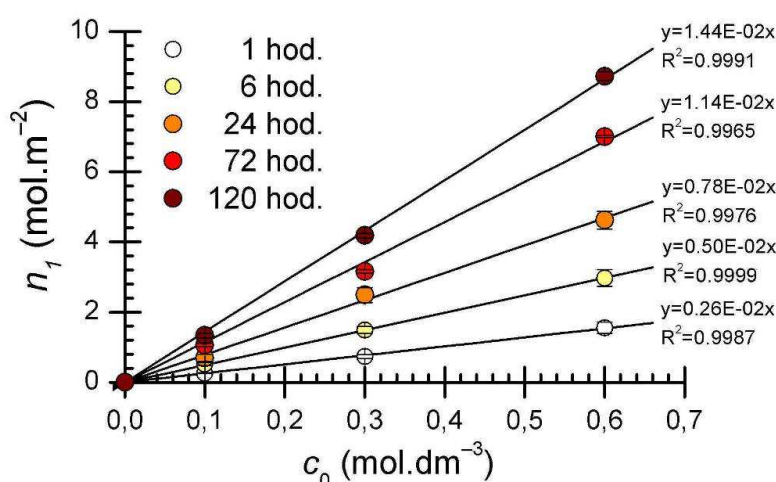
Obr. 59 Příklad naměřených koncentračních profilů pro 24 hod. difúze a různou počáteční koncentrací roztoku (větší obrázek) a pro difúzi z roztoku o počáteční koncentraci  $0,6 \text{ mol.dm}^{-3}$  a různé doby difúze (menší obrázek)



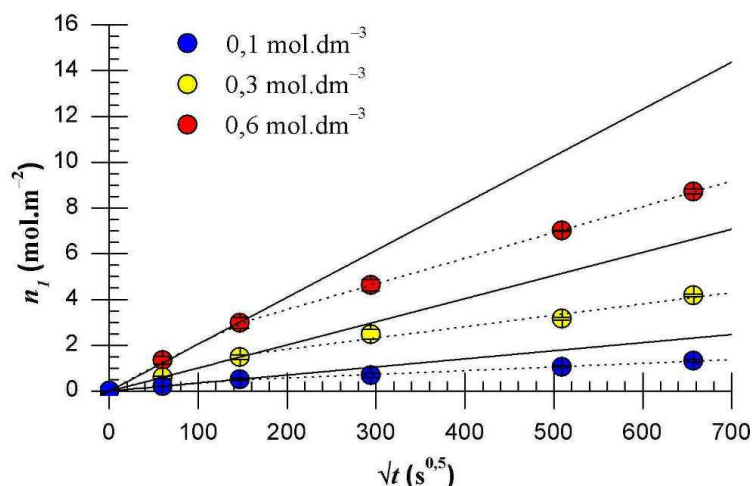
Obr. 60 Lineární závislost celkového difúzního toku na počáteční koncentraci roztoku  $\text{CuCl}_2$  v širokém koncentračním rozsahu.

Časová závislost celkového difúzního toku vykazuje podstatně komplikovanější tendenci. Jak je patrné z Obr. 62, v oblasti velmi nízkých časů vykazuje závislost toku na odmocnině z času očekávaný lineární charakter, směrnice této přímky lineárně roste s počáteční koncentrací roztoku. V čase blízcím se hodnotě 6 hod. však náhle dochází k výraznému zakřivení závislosti. Pokles hodnoty celkového toku oproti hodnotě očekávané z původního trendu je přibližně úměrný odmocnině z času, proto i po zmíněném zlomu roste tok zhruba lineárně.

Vysvětlení tohoto jevu není na první pohled zřejmé, nicméně naznačuje neshodu předpokladů, aplikovaných při odvození použitého matematického modelu, s reálným uspořádáním experimentu. Tyto předpoklady byly spjaty především se třemi efekty: s interakcí mezi difundujícími ionty a gelovým prostředím, s ději, probíhajícími na fázovém rozhraní roztok – gel a konečně s geometrií použitého systému.



Obr. 61 Lineární závislost celkového difúzního toku na počáteční koncentraci roztoku  $\text{CuCl}_2$  ve vybraném koncentračním rozsahu pro různé doby difúze

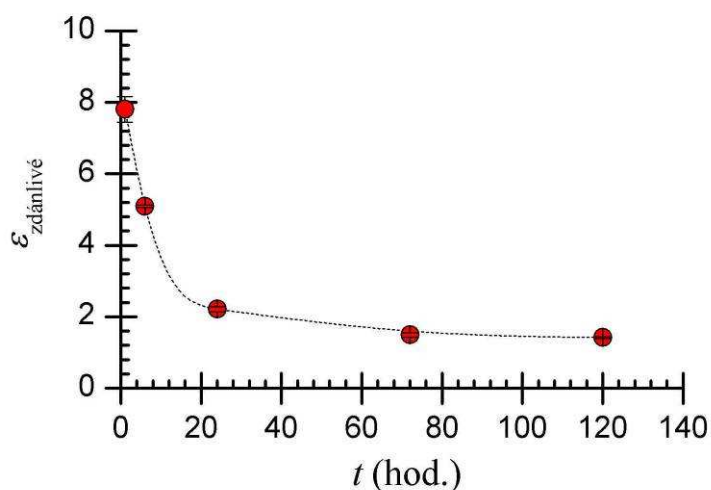


Obr. 62 Závislost celkového difúzního toku na odmocnině z času pro různé počáteční koncentrace zdrojového roztoku  $\text{CuCl}_2$

Při bližším pohledu na předpoklady týkající se vlivu chemických a fyzikálních interakcí mezi difundující látkou a prostředím vidíme, že jsme při odvození použitých matematických vztahů veškeré účinky těchto reakcí soustředily do efektivní hodnoty difúzního koeficientu. Toto zjednodušení je možné použít všude tam, kde difúze splňuje Druhý Fickův zákon. Naopak ve všech případech, kde není možné vyjádřit časovou změnou lokální koncentrace transportované látky rovnicí

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (100)$$

s konstantní hodnotou difúzivity, např. splňuje-li probíhající reakce složitější kinetickou rovnici, není možné použít jednoduché analytické řešení Fickova zákona. Tehdy je většinou

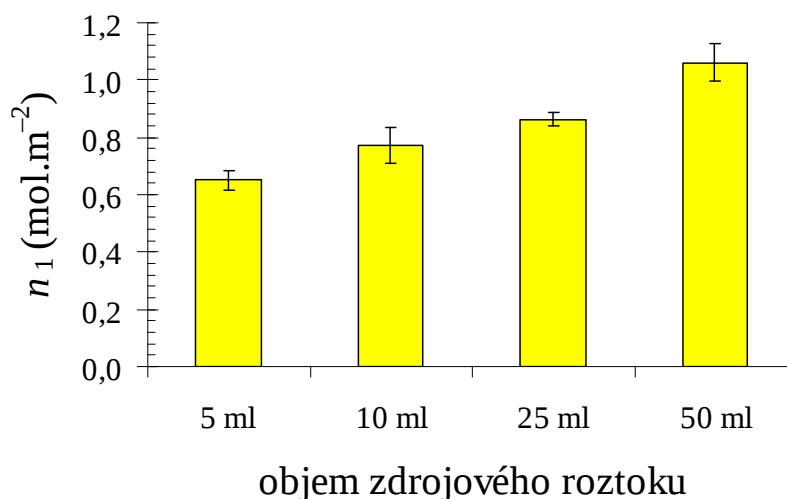


Obr. 63 Vypočtené hodnoty koeficientu  $\varepsilon$  ze směrnic závislostí celkového toku na počáteční koncentraci roztoku pro jednotlivé doby difúze

nezbytné řešit získané rovnice numericky. Nicméně, všechny metody stanovení difúzního koeficientu měďnatých iontů v gelu HK, konkrétně i ty, při nichž difúze probíhala z vodného roztoku, prokázaly Fickovský charakter transportu (celkový tok byl vždy funkcí odmocniny z času).

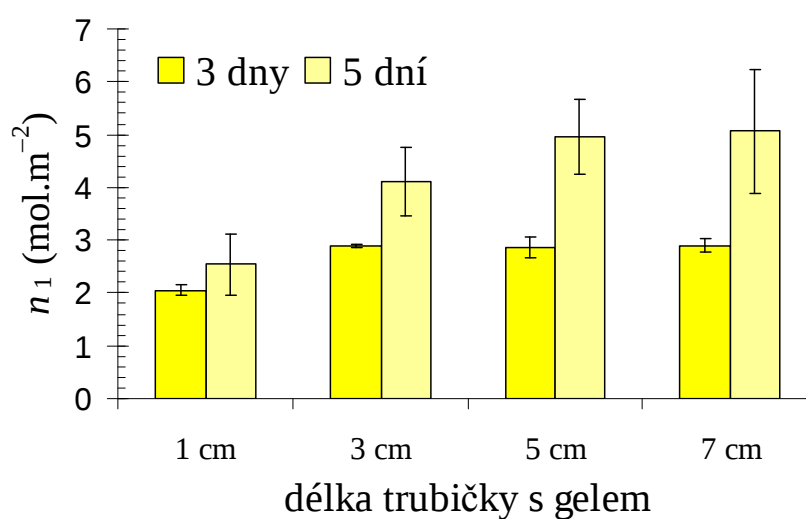
Dalším předpokladem byla rovnováha na rozhraní, reprezentovaná konstantním poměrem měďnatých iontů v gelu a v roztoku v těsné blízkosti fázové hranice. Matematicky tento předpoklad odpovídá konstantní hodnotě rozdělovacího koeficientu  $\varepsilon$ . Ze směrnic závislosti celkového toku do gelu na počáteční koncentraci roztoku je možné vypočítat „zdánlivou“ hodnotu tohoto koeficientu za podmínky, že nepředpokládáme platnost matematického modelu jako celku, ale pouze platnost vztahu (55) pro konkrétní čas. Jak je patrné z Obr. 63, hodnoty  $\varepsilon$  vypočtené pro jednotlivé časy experimentu jsou v takovém případě výrazně závislé na čase. Použitý model také předpokládá, že nejen poměr, ale i samotné koncentrace na rozhraní jsou nezávislé na čase; naproti tomu, u naměřených koncentračních profilů bylo pozorováno protnutí profilů, odpovídajících stejné počáteční koncentraci a různým časům, mimo fázové rozhraní (viz menší graf na Obr. 59). Pokud by časový posun hodnoty koeficientu  $\varepsilon$  odpovídal reálnému stavu difundujících iontů na okraji gelu, bylo by velmi obtížné tento dynamický charakter mezifázového rozhraní interpretovat. Jako možné vysvětlení by se v tom případě nabízel časově proměnný Donannův potenciál mezi záporně nabitou sítí gelu a roztokem. Jak uvádí Scally a kol. [116], Donnanův potenciál způsobuje lokální zvýšení koncentrace kationtů v blízkosti rozhraní polyaniontového gelu a tím zvyšuje koncentrační gradient v gelu a tedy také difúzní tok. Postupná neutralizace kyselých skupin gelu difundujícím iontem však snižuje záporný náboj gelu, a tím také uvedený potenciálový rozdíl a difúzní tok. Protože je Donannův potenciál úměrný toku, je diskutovaný efekt nejvýraznější v případě vysokých toků, což dobře koresponduje se zjištěným největším zakřivením časové závislosti toku v případě difúze z 0,6 M roztoku  $\text{CuCl}_2$ . Je také nutné brát na zřetel fakt, že přestože pro zjednodušení po celou dobu hovoříme o difúzi  $\text{Cu}^{2+}$ , je tento děj neoddelitelně spjatý s transportem protiiontu, tedy  $\text{Cl}^-$  iontů. Akumulace chloridových iontů v disperzním prostředí gelu může také výrazně ovlivnit charakter interakce HK s měďnatým kationtem, např. ovlivněním hydrolýzy mědi změnou vnitřního pH gelu (viz diagram na Obr. 15, str. 28).

Poslední možné vysvětlení neshody experimentálních výsledků s použitým matematickým modelem uvažuje vliv použité aparatury, resp. její geometrie. V kapitole III.4.1.1 bylo diskutováno, jak může výsledky difúzních experimentů ovlivnit špatná volba rozměrů difúzního média. Tento vliv se může projevit také v diskutovaném experimentu. Jak už bylo zmíněno, na rozdíl od experimentu Klučákové, v němž studovaná difúze splňovala Fickovskou lineární závislost celkového difúzního toku na odmocnině z času, byl v tomto případě použit daleko menší objem zdrojového roztoku. V takovém případě nemusí mít studovaný systém charakter polonekonečného média, jak bylo uvažováno při odvození rovnic (52) až (55).

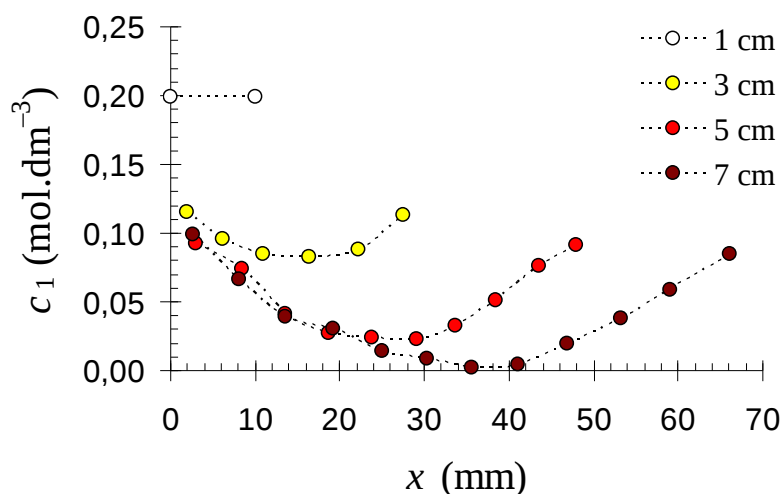


Obr. 64 Závislost celkového difúzního toku do trubičky s gelem o délce 1 cm na objemu zdrojového roztoku

Protože je vliv geometrie systému možné poměrně snadno experimentálně ověřit, bylo provedeno několik doplňujících pokusů, zaměřených na vliv objemu zdrojového roztoku a délky trubičky s gelem na celkový difúzní tok [136]. Experimenty nebyly tentokrát provedeny v uvedené aparatuře, ale jednoduchým ponořením trubičky naplněné gelem H1 se dvěma otevřenými okraji do roztoku  $\text{CuCl}_2$ . Na Obr. 64 je uvedena závislost celkového difúzního toku do trubičky o délce 1 cm z roztoku  $\text{CuCl}_2$  o koncentraci 0,1 M a různém objemu. Jak je patrné, difúzní tok s objemem roztoku výrazně vzrůstá, pro daný případ tedy nemůžeme použít model nekonečných médií. Také délka vzorku gelu ovlivňuje tok  $\text{Cu}^{2+}$  do gelu HK; na Obr. 65 jsou uvedeny výsledky experimentu, při němž měďnaté ionty difundovaly z 50 ml roztoku  $\text{CuCl}_2$  o koncentraci 0,1 M do trubiček různé délky. Je patrné, že pro obě studované doby difúze celkový tok s délkou trubičky vzrůstá a postupně se ustaluje na konstantní hodnotě. Při době difúze tři dny bylo tohoto ustálení dosaženo od délky 3 cm, pro dobu difúze



Obr. 65 Závislost celkového difúzního toku na délce trubičky s gelem



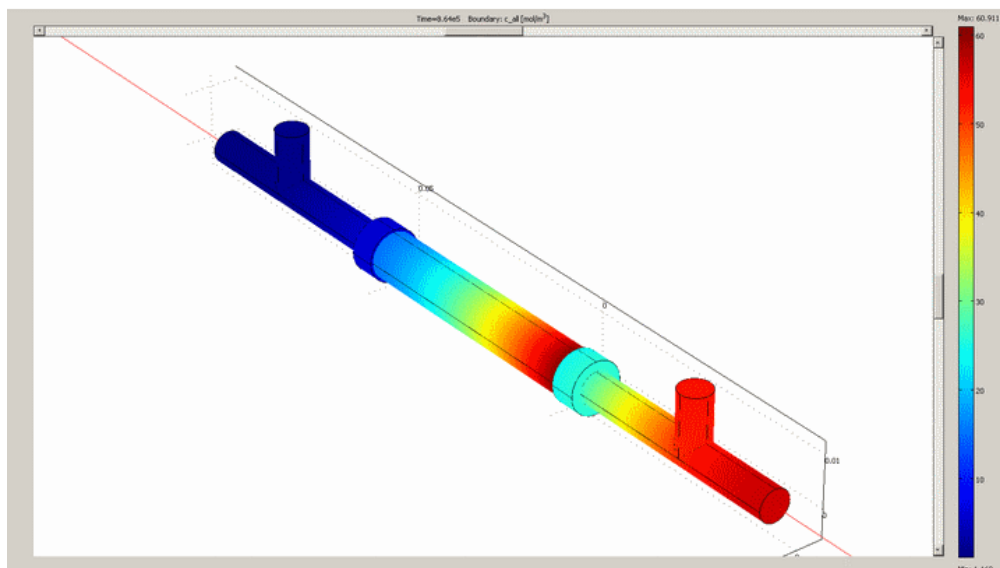
Obr. 66 Koncentrační profily pro difúzi do trubiček různé délky

5 dní až od délky 5 cm. Na Obr. 66 jsou také uvedeny koncentrační profily pro dobu difúze 3 dny; z výsledků je patrné, že profily odpovídající stejné hodnotě celkového toku (od 3 cm výše) mají obdobný tvar, charakterizovaný sklonem závislosti u rozhraní a liší se pouze hodnotou minima uprostřed vzorku gelu.

Uvedené výsledky naznačily, že nestandardní časová závislost difúzního toku, uvedená na Obr. 62, je pravděpodobně skutečně způsobena nevhodnou geometrií použité aparatury. Vypočtené hodnoty  $\varepsilon$  (viz Obr. 63) neposkytují reálný pohled na děje probíhající na fázovém rozhraní. V tomto případě nejsme schopni použít odpovídající analytické řešení difúzních rovnic, které by umožnilo relevantní interpretaci naměřených experimentálních dat.

Naproti tomu metody numerické analýzy, umožňující řešení parciálních diferenciálních rovnic, které transportní děje popisují, poskytují cenný nástroj při modelování difúze v konkrétním systému o známé geometrii. Proto byl použit software COMSOL Multiphysics®, který řeší parciální diferenciální rovnice metodou konečných prvků; tento program má předdefinované systémy rovnic pro celou řadu fyzikálně-chemických dějů, mimo jiné právě pro difúzní procesy. Při modelování systému byla definována difúze bez konvektivního toku s použitím hodnoty difúzního koeficientu stanoveného experimentálně metodou konstantního zdroje (vysvětlení viz výše) bez dalších jinak specifikovaných vlivů, ať už interakcí mezi difundující látkou a systémem, nebo efektů způsobených jeho strukturou. Také rovnováha na rozhraní byla brána v úvahu; modelování bylo provedeno pro sadu koeficientů  $\varepsilon$  v rozsahu od 1 do 10 s krokem po 0,5. Řešení poskytlo časové závislosti celkového difúzního toku pro všechny modelové systémy, ty byly následně porovnány s experimentálně stanovenými závislostmi a metodou nejmenších čtverců byla zjištěna hodnota  $\varepsilon$ , která poskytuje nejlepší shodu simulace s experimentálními daty.

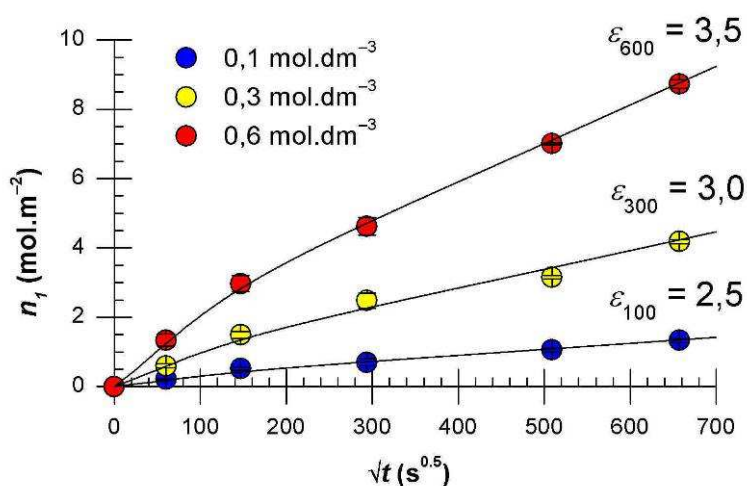
Zmíněná simulace byla provedena pro všechny tři experimentálně studované počáteční koncentrace zdrojového roztoku. Jak vyplývá z Obr. 68, hodnoty  $\varepsilon$  se pro různé počáteční koncentrace mírně liší (v rozsahu 2,5 – 3,5), modelové výsledky však velmi dobře kopírují abnormální tvar časové závislosti difúzního toku. Získané hodnoty koeficientu  $\varepsilon$  poskytují



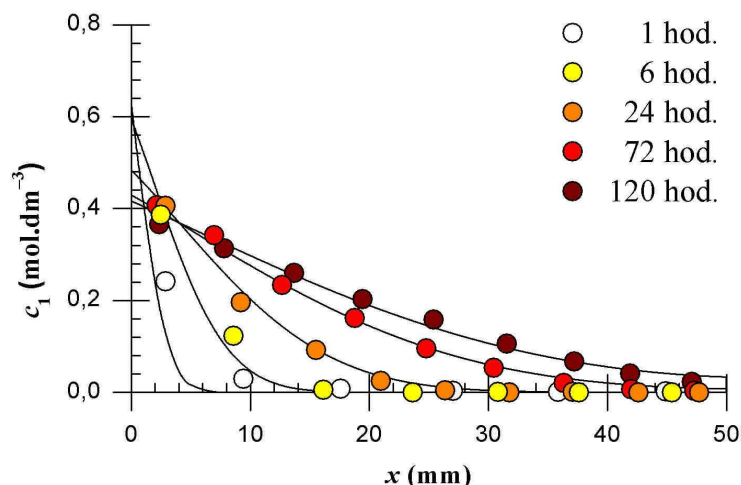
Obr. 67 Model aparatury, použité pro studium volné difúze měďnatých iontů z roztoku do gelu HK, v programu COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>. Barevná škála znázorňuje rozsah koncentrací  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v aparatuře.

daleko lepší představu o rovnováze na rozhraní. Je patrné, že koncentrace na rozhraní je vždy ze strany gelu přibližně třikrát vyšší než ze strany roztoku, což opět reprezentuje vysokou afinitu gelu HK k transportovaným iontům. Kromě toho výsledky naznačují, že přestože tomu naměřená data na první pohled neodpovídají, Fickovský charakter difúze zůstal zachován a veškeré interakce, které v systému probíhají, jsou zahrnuty pouze v efektivní hodnotě difúzivity.

Počítačová simulace difúzního děje v konkrétním systému tak v tomto případě umožnila jiným způsobem nedosažitelnou interpretaci experimentálních dat. Obr. 69 také uvádí srovnání experimentálně stanovených koncentračních profilů v systému s profily, získanými simulací pomocí COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>. Výsledky počítačové simulace se velmi dobře shodovaly s experimentálními daty v celém rozsahu koncentrací i časů.



Obr. 68 Srovnání experimentálně stanovené závislosti celkového difúzního toku na odmocnině z času (body) s výsledky počítačové simulace pro uvedené hodnoty koeficientu  $\varepsilon$  (čára)

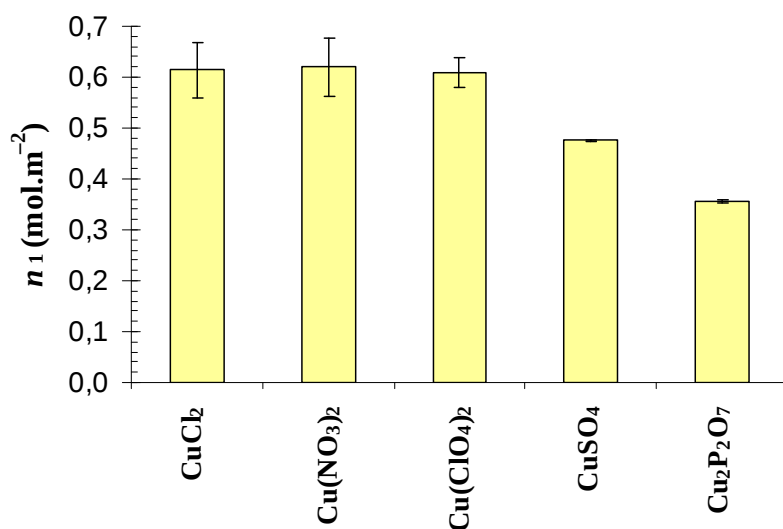


Obr. 69 Srovnání experimentálně stanovených koncentračních profilů pro difúzi z roztoku o původní koncentraci 0,6 M (body) s výsledky počítačové simulace pro hodnotu  $\varepsilon = 3,0$  (křivky).

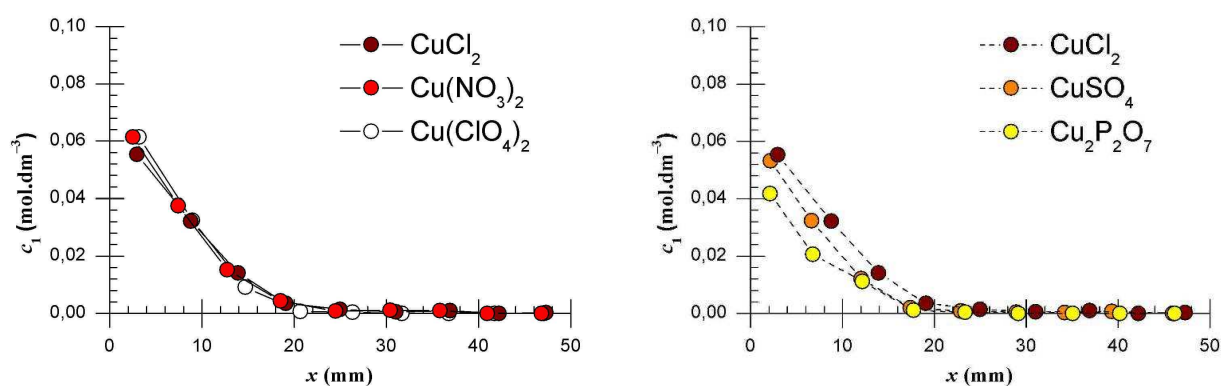
#### III.4.2.2 Vliv dalších fyzikálně-chemických vlastností zdrojového roztoku

Protože jsou HK látky kyselé povahy, jsou jejich sorpční schopnosti výrazně ovlivněny parametry systému, jako jsou pH nebo iontová síla [34]. Tento efekt je v gelové fázi ještě zesílen ovlivněním vnitřní struktury gelu, především jeho botnání. Proto byla věnována pozornost také vlivu těchto parametrů na studované transportní procesy v gelu H1.

Autoři v [103] zmiňují odlišné difúzní chování chromitých iontů v přítomnosti různé aniontové formy soli. Také proto bylo jako další část práce zvoleno studium difúze měďnatých iontů v huminovém gelu pro vodné roztoky různých měďnatých solí. Studium bylo provedeno opět v aparatuře, v níž byl sledován vliv koncentrace roztoku a doby difúze.



Obr. 70 Celkový difúzní tok  $\text{Cu}^{2+}$  z roztoků různých měďnatých solí (doba difúze 24 hod., počáteční koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v roztoku 0,1 M)



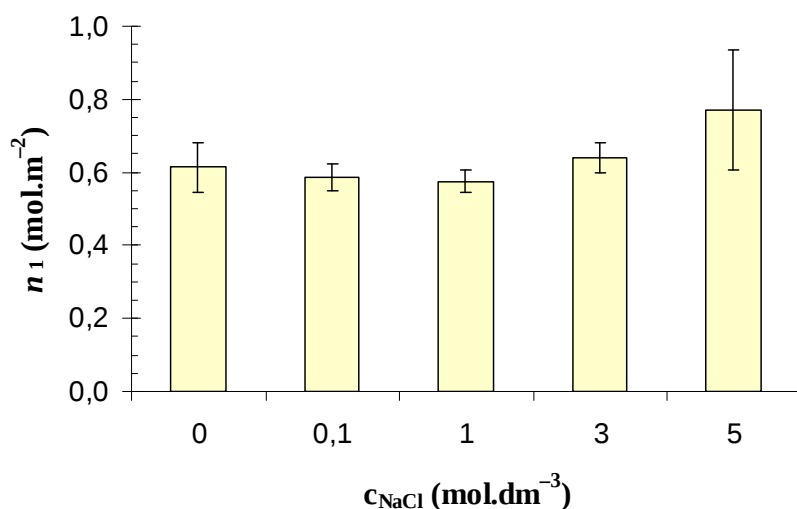
Obr. 71 Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu HK po difúzi z roztoku různých měďnatých solí (doba difúze 24 hod., počáteční koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v roztoku 0,1 M)

Byly zvoleny následující soli: chlorid měďnatý ( $\text{CuCl}_2$ ), dusičnan měďnatý ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), chloristan měďnatý ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ), síran měďnatý ( $\text{CuSO}_4$ ) a difosforečnan měďnatý ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ); roztoky byly připraveny tak, aby počáteční koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  iontů byla vždy stejná (0,1 M).

Jak je patrné z Obr. 70, mezi celkovým difúzním tokem z roztoku různých měďnatých solí byly nalezeny výrazné odlišnosti. Celkový difúzní tok měďnatých iontů se při difúzi z roztoku chloridu, dusičnanu a chloristanu měďnatého prakticky neliší, zatímco v případě síranu a difosforečnanu měďnatého je patrný pokles difúzního toku. Ten je možné pozorovat také na koncentračních profilech, uvedených na Obr. 71. Při diskusi výsledků experimentu není možné vysvětlit rozdíly v celkovém difúzním toku velikostí aniontu. Velikost iontu  $\text{Cl}^-$  a  $\text{ClO}_4^-$  se výrazně liší, celkový difúzní tok iontů  $\text{Cu}^{2+}$  v přítomnosti těchto aniontů však zůstává prakticky nezměněn. Při difúzi měďnatých kationtů z roztoku difosforečnanu hrálo roli také nízké pH roztoku (viz dále), ovšem při srovnání s difúzí  $\text{Cu}^{2+}$  z roztoku  $\text{CuCl}_2$  v 0,5 M HCl, který měl prakticky totožné pH, je pokles difúzního toku z roztoku  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  více než dvojnásobný. Jak dokazují výsledky uvedené dále, takto výrazný pokles není možné vysvětlit ani jako důsledek mírného zvýšení iontové síly v případě roztoků  $\text{CuSO}_4$  resp.  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Dá se předpokládat, že pokles difúzního toku měďnatých iontů způsobuje vyšší náboj aniontů. Všechny soli, obsahující jednomocné anionty ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ), vykazují prakticky stejný celkový difúzní tok  $\text{Cu}^{2+}$  do gelu HK, pokles toku byl zjištěn pouze pro sůl s dvojmocným síranem a čtyřmocným difosforečnanem. Tento efekt je možné spojovat se změnou vnitřní struktury gelu, způsobenou přítomností vícemocného iontu; přestože nebylo možné v průběhu experimentu tento jev sledovat, dá se očekávat, že v případě polyelektrolytového gelu způsobuje přítomnost nízkomolekulárního iontu s vyšším nábojem odbotnání gelu, tento efekt by samozřejmě ovlivnil i transportní vlastnosti takového materiálu.

Studium vlivu iontové síly bylo realizováno různým přidavkem nízkomolekulárního elektrolytu (NaCl) do zdrojového roztoku. Přidávky byly voleny tak, aby se celková koncentrace soli v roztoku měnila v rozsahu 0,1 – 5 M. Výsledky sorpčních experimentů, uvedené v práci [74], ukazují pokles nasorbovaného množství  $\text{Cu}^{2+}$  na pevné HK s koncentrací přidaného chloridu sodného v rozsahu do 0,2 M NaCl. Zvýšení iontové síly by podle předpokladů mělo výrazně ovlivnit transport  $\text{Cu}^{2+}$ ; například odbotnání gelu v důsledku

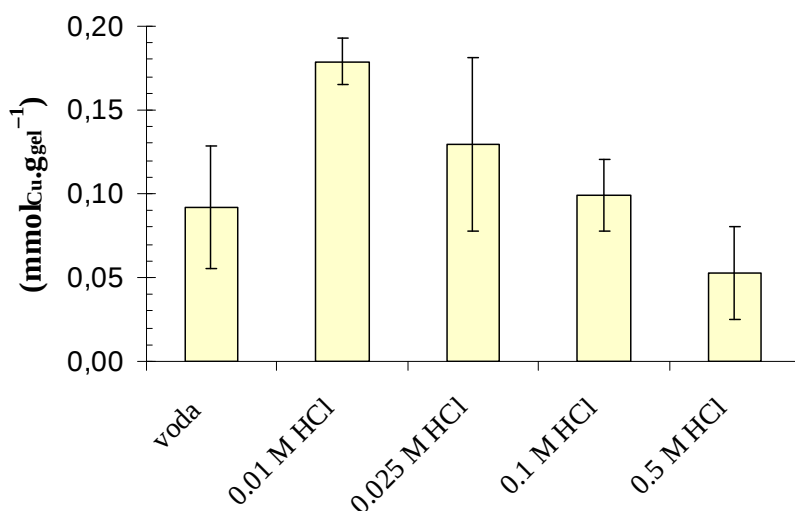


Obr. 72 Celkový difúzní tok  $\text{Cu}^{2+}$  z roztoku o různé koncentraci přidaného NaCl (doba difúze 24 hod., počáteční koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  v roztoku 0,1 M)

přidání elektrolytu by mohlo vést k menší permeabilitě gelu. Přidaná sůl také zvyšuje koncentraci protiiontů měďnaté soli ( $\text{Cl}^-$ ) v roztoku, což by mohlo ovlivnit hydrolyzu difundující měďnaté soli. Jak uvádí [137], chlorid měďnatý se ve svých vodných roztocích vyskytuje v celé řadě iontových forem ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ), jejichž zastoupení výrazně ovlivňuje charakter interakce s funkčními skupinami HK a je samozřejmě určeno koncentrací  $\text{Cl}^-$  v roztoku. Nicméně, v rámci provedených experimentů se žádné výrazné odlišnosti difúzního chování systému v závislosti na přidané soli neprojeví, jak demonstruje Obr. 72. Vliv jednomocných iontů na chování polyelektrolytových gelů je zřejmě mnohem menší než v případě iontů s vyšší valencí, jak naznačuje už přechodný experiment (vliv protiiontu). Také koncentrační profily iontů  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu nevykazovaly v závislosti na přidaném NaCl žádné výrazné odlišnosti.

Nejpodrobněji byl studován vliv pH roztoku na difúzi iontů do gelu HK [138]. Počáteční hodnota pH byla upraveno rozpouštěním  $\text{CuCl}_2$  v různě koncentrované HCl namísto ve vodě. Již první jednoduchý experiment, při němž byl studován transport  $\text{Cu}^{2+}$  z 10 ml 0,1 M roztoku  $\text{CuCl}_2$  do cca 0,5 g gelu bez plnění do trubičky, prokázal jednoznačnou závislost množství  $\text{Cu}^{2+}$  odstraněného z roztoku na jeho počátečním pH (viz Obr. 73). Krom markantního poklesu inkorporovaného množství mědi do gelu HK se vzrůstajícím přídatkem HCl je zajímavá také změna této tendence v případě vodného roztoku bez přídatku kyseliny. Protože nebyl gel plněn do trubičky, ale navážené množství bylo volně vloženo do odpovídajícího roztoku, vzorky se vyznačovaly daleko větším fázovým rozhraním. To v kombinaci s poměrně vysokým pH roztoku  $\text{Cu}^{2+}$  ve vodě ( $\sim 4$ ) zřejmě způsobuje daleko výraznější rozpouštění HK do vodného roztoku a poutání iontů  $\text{Cu}^{2+}$  touto rozpuštěnou formou. Naproti tomu, pH roztoků  $\text{Cu}^{2+}$  v 0,01 – 0,5 M HCl spadá do oblasti, kde je rozpouštění HK výrazně potlačeno ( $\text{pH} < 2$ ). Poměrně vysoká chyba měření je způsobena tím, že každému sloupci v grafu odpovídá průměrná hodnota, určená měřeními pro tři vzorky, pro něž nebylo možné experimentálně dosáhnout stejné plochy rozhraní ani obdobného tvaru.

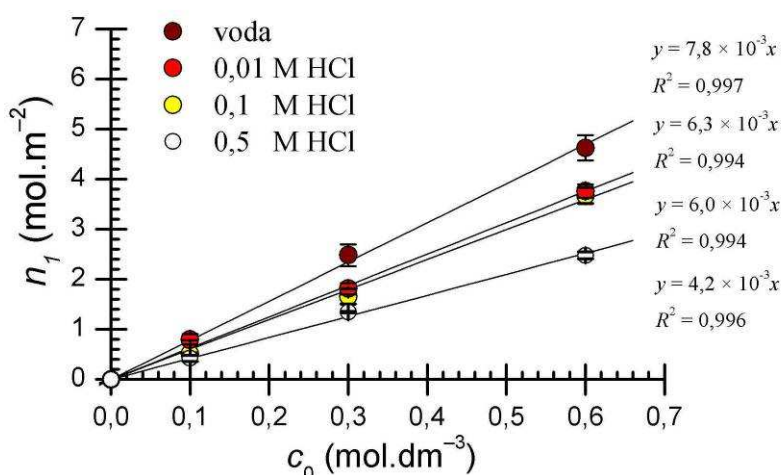
Hlavní část experimentů byla opět provedena ve stejné aparatuře jako předchozí experimenty zaměřené na neustálenou difúzi. Byl stanoven difúzní tok odpovídající



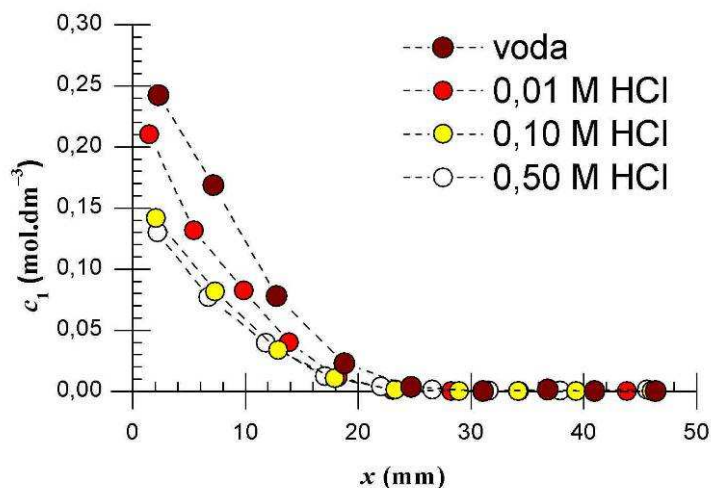
Obr. 73 Celkové množství  $\text{Cu}^{2+}$  inkorporované do gelu HK při kontaktu gelu s roztokem  $\text{CuCl}_2$  v různě koncentrované kyselině

24hodinové difúzi z roztoku o různé počáteční koncentraci  $\text{CuCl}_2$  v různě koncentrované HCl. Jak je patrné z Obr. 74, linearita závislosti na původní koncentraci difundujících iontů je sice pro jednotlivé roztoky zachována, ale směrnice této závislosti se se zvyšující kyselostí roztoku výrazně snižuje. Tato tendence může z hlediska difúzních parametrů souviset jednak se změnou difúzních koeficientů v roztoku a v gelu, jednak s posunem rovnováhy iontů na rozhraní.

Změna difúzního koeficientu měďnatých iontů v obou prostředích je velmi pravděpodobná, a to z celé řady důvodů. Jak uvádí diagram na Obr. 15, hydrolyza měďnatých iontů je silně závislá na aktuální aciditě prostředí. Mimoto, přidavkem HCl opět ovlivňujeme aktuální koncentraci  $\text{Cl}^-$  v prostředí, a je tedy třeba znovu brát v úvahu také měnící se zastoupení jednotlivých chloridoměďnatých iontových forem (viz výše). Tyto efekty budou hrát hlavní



Obr. 74 Závislost celkového difúzního toku  $\text{Cu}^{2+}$  iontů do gelu HK na původní koncentraci měďnatých iontů v roztoku pro různé koncentrace kyseliny v roztoku



Obr. 75 Koncentrační profily pro difúzi (24 hod.) z roztoků  $\text{CuCl}_2$  o počáteční koncentraci měďnatých iontů  $0,3 \text{ M}$  a různé počáteční koncentraci přidané kyseliny

roli především při transportu iontů ve zdrojovém roztoku. V gelovém prostředí zase přichází na řadu strukturní závislost záporně nabitě gelové matrice na aktuálním pH. A především, jelikož efektivní difúzní koeficient zahrnuje vliv veškerých interakcí mezi  $\text{Cu}^{2+}$  ionty a gelem a závislost reaktivity a sorpčních schopností HK na pH je široce známým jevem, musí se jakékoliv zesílení resp. potlačení těchto interakcí změnou pH projevit na difúzivitě iontů v daném prostředí.

Klasické sorpční experimenty mnohokrát potvrdily snížení vazebných schopností pevných nebo rozpuštěných HK při vzrůstající kyselosti prostředí [29, 34, 66, 73]. Tento jev je poměrně snadno vysvětlitelný potlačením disociace kyselých funkčních skupin a tím také omezením elektrostatickými silami řízené chemisorpce. Nicméně, pokud v difúzních experimentech uvažujeme tyto interakce jako „brzdící“ sílu, která zpomaluje transport difundujících iontů prostředím, jak je jednoduše vyjádřeno např. v definici efektivní difúzivity podle rovnice (66) (se vzrůstající rovnovážnou konstantou  $K$  klesá difúzivita látky), představují výsledky uvedené na Obr. 74 neočekávaný paradox. A právě zde se projevuje velká výhoda použití difúzních experimentů při modelování chování reálných huminových systémů imobilizovaných v libovolné síťové struktuře. Oproti klasickým sorpčním experimentům se zde výrazně projevuje důležitost nejen samotné interakce studované látky s HK, ale také transportu této látky k aktivním vazebným centrům. Kromě simulace reaktivity HK tedy v těchto experimentech modelujeme také jejich vliv na strukturní změny reálných komplexních systémů, v nichž jsou huminové složky obsaženy. Přestože tedy může být v důsledku snížení pH interakce prostředí s transportovanou látkou výrazně potlačena, souhrnný vliv všech dalších efektů způsobených sníženou disociací HK může vést např. k silnému odbotnání systému a tím také k omezení jeho permeability pro sledovanou látku.

Jak naznačují příklady koncentračních profilů uvedených na Obr. 75, také rovnováha na fázovém rozhraní je ovlivněna změnou acidity. Zvýšení kyselosti roztoku vede ke snížení koncentrace iontů  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu v blízkosti fázového rozhraní. Souvislost mezi poměrem koncentrací iontů na rozhraní a jejich „afinitou“ k danému prostředí byla už několikrát

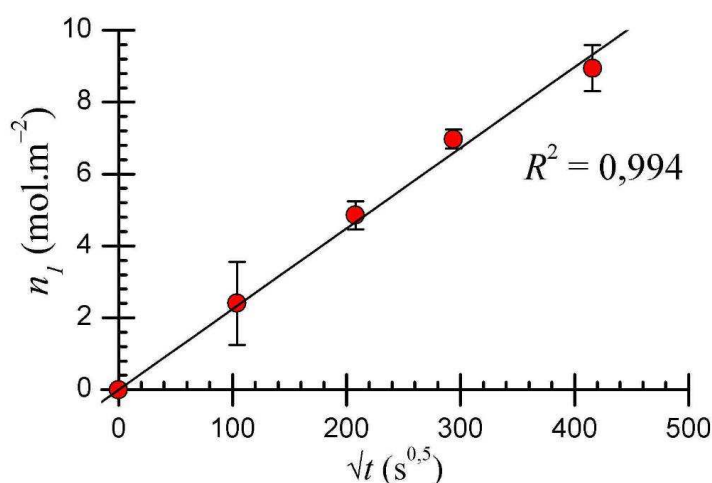
zmiňována; tuto tendenci tedy můžeme interpretovat jako omezení sklonu iontů pronikat do daného prostředí z vodného roztoku.

### III.4.3 Studium difúze mobilní frakce $\text{Cu}^{2+}$ v gelu

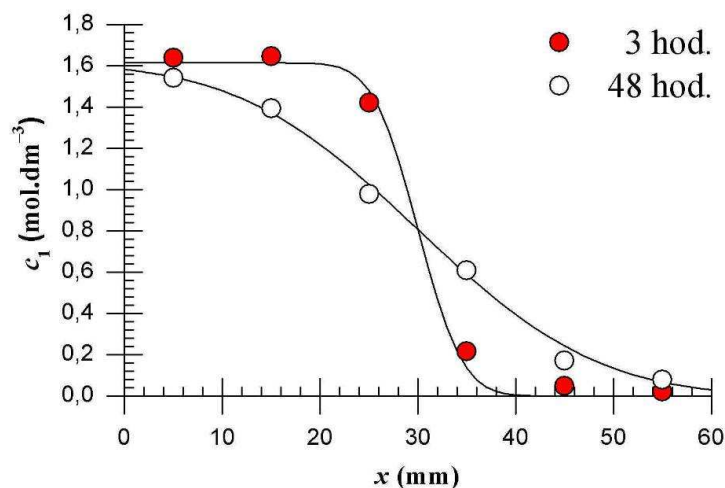
V kapitole II.4.2 byla značná pozornost věnována frakční extrakci měďnatých iontů z gelů HK. Bylo zjištěno, že v gelu H3, do nějž byly ionty inkorporovány již při jeho přípravě srážením roztoku HK roztokem  $\text{Cu}^{2+}$ , jsme schopni poměrně dobře frakcionovat ionty podle síly jejich poutání v gelu. Proto byl proveden pilotní experiment, zaměřený na možnosti adaptace těchto frakcionačních postupů v jednoduchých difúzních metodách.

Byla použita technika difúzního páru. Protože bylo třeba jednotlivé části gelu podrobit opakované extrakci (některé ještě před vlastním difúzním experimentem), nebyla k nalezení koncentračního profilu využita technika plátkování gelu strunou. Jako zdrojová část byla místo toho použita trojice za sebou zapojených trubiček, naplněných gelem H3 a jako část přijímací trojice trubiček, z nichž byla před vlastním experimentem extrahována mobilní frakce pomocí 1 M roztoku  $\text{MgCl}_2$ . Po spojení těchto částí probíhal po přesně definovanou dobu difúzní experiment, po jehož ukončení byly trubičky rozpojeny a další extrakcí pomocí  $\text{MgCl}_2$  stanoven obsah mobilní frakce  $\text{Cu}^{2+}$  v každé trubičce zvlášť. Takto se získalo šest bodů, z nichž byl zkonstruován koncentrační profil mobilní fáze  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu.

Obr. 76 uvádí závislost celkového toku skrz rozhraní mezi zdrojovou a přijímací částí na odmocnině z času. Tok byl vypočten jako průměr toku ze zdrojové a do přijímací části páru. Na obrázku jsou uvedeny také odpovídající intervaly 95% spolehlivosti. Jak bylo několikrát zmíněno v kap. II, použitý gel představuje dynamický systém, v němž dochází k neustálé redistribuci iontů mezi jednotlivými frakcemi. Nicméně, jak je z grafu na Obr. 76 patrné, tok iontů rozhraním vykazuje závislost typickou pro Fickovskou difúzi. Řídícím dějem je tedy opět transport mobilní frakce iontů způsobený jejich koncentračním gradientem. Pohyb je řízený efektivní hodnotou difúzního koeficientu, který v sobě opět zahrnuje vliv reakce, tentokrát nikoliv imobilizace, ale naopak uvolňování původně pevně vázaných iontů



Obr. 76 Časová závislost celkového toku mobilní frakce iontů v gelu H3



Obr. 77 Srovnání experimentálně stanovených (body) a vypočtených (čáry) koncentračních profilů mobilní frakce  $\text{Cu}^{2+}$  iontů

v gelu H3. Jeho hodnota byla vypočtena ze vztahu (87) a činila  $6,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Tato difúzivita je výrazně vyšší než hodnota stanovená Klučákovou v [135] ( $4,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pro difúzi ze „sráženého“ gelu (odpovídá gelu H3) do gelu bez přítomnosti  $\text{Cu}^{2+}$  (gel H1), a naopak velmi blízká difúzivitě v gelu H1 bez inkorporované  $\text{Cu}^{2+}$ , získané zprůměrováním jednotlivých koeficientů z Tab. 2 ( $5,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). To je poměrně zajímavé zjištění. Jak bylo stanoveno frakční extrakcí iontů difundovaných do gelu s nulovým počátečním obsahem  $\text{Cu}^{2+}$  (viz Obr. 22 na str. 39), relativní podíl mobilní (nevázané) frakce iontů z jejich celkové koncentrace je v tomto gelu vysoký a vypočtená hodnota efektivní difúzivity je tudíž obrazem především pohyblivosti právě této frakce. Difúzivita mobilní frakce iontů je tedy podobná v gelech H1 i H3, i když jejich struktura, definovaná např. obsahem sušiny, je rozdílná (sušina gelu H3 je cca dvakrát vyšší).

Jedna z možných interpretací tohoto jevu je následující: přestože bychom ve sráženém gelu H3 očekávali v důsledku nižšího volného objemu nižší hodnotu  $D_{\text{eff}}$  (viz (56)), je tento pokles ve skutečnosti kompenzován uvolňováním původně imobilizovaných  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v gelu. V případě gelu H1 je situace opačná; vyšší obsah vody zvyšuje hodnotu efektivní difúzivity, ale tento vzrůst je vyrovnáván imobilizací části difundujících iontů. Výsledná pohyblivost mobilních iontů je proto nakonec podobná v obou gelech.

Na obrázku Obr. 77 je zobrazena dobrá shoda mezi experimentálně stanovenými koncentračními profily mobilní frakce  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu a profily vypočtenými s použitím stanovené hodnoty efektivní difúzivity.

### III.5 ZÁVĚR

V této části disertační práce byla otestována celá řada jednoduchých laboratorních technik pro určení difúzního koeficientu jako univerzálního hodnotícího parametru pro transport měďnatých iontů v huminovém hydrogelu, včetně ověření platnosti odpovídajícího matematického aparátu, nezbytného pro relevantní vyhodnocení experimentálních dat. Každá z metod vykazuje jistá specifika, ať už se jedná o až řádové odlišnosti v celkových difúzních tocích (a z nich vyplývající nároky na zásobu difundované látky a také možné ovlivnění

hodnoty stanovené difúzivity její koncentrační závislosti) nebo o měření v jednofázovém, resp. vícefázovém systému (voda – gel). Výsledné hodnoty difúzního koeficientu se poměrně dobře shodovaly s hodnotami publikovanými pro transport měďnatých iontů v jiných reaktivních hydrogelech.

Pro ilustraci bariérových schopností přírodních huminových systémů byla velká pozornost věnována studiu difúze  $\text{Cu}^{2+}$  iontů z roztoku do gelu HK. Kromě vlivu počáteční koncentrace a doby difúze jako klíčových parametrů, určujících celkový difúzní tok přes fázové rozhraní, byly studovány také kvantitativně ne tolik výrazné, ačkoli neméně zajímavé, efekty dalších fyzikálních vlastností roztoku, jako jsou pH nebo typ aniontu použité měďnaté soli. Právě tyto výsledky naznačily největší odlišnosti transportního přístupu od tradičních sorpčních experimentů. Obecně byla pozorována vysoká afinita huminového hydrogelu k měďnatým iontům charakterizovaná zvýšenou koncentrací iontů na rozhraní ze strany gelu v rovnovážném stavu a nižší koncentrací ze strany roztoku. Při kvantitativním vyhodnocení naměřených dat jsme se také setkali s jedním z limitujících atributů všech difúzních experimentů – s nezbytností správné volby geometrie a počátečních podmínek experimentu tak, aby bylo možné použít analyticky odvozený matematický aparát. Tento problém byl vyřešen použitím vhodného softwarového nástroje pro numerické řešení základních transportních rovnic.

Kromě toho byla představena kombinace frakční extrakce a jednoduché difúzní techniky jako zajímavý a užitečný nástroj pro studium transportu iontů s definovanou silou poutání v daném systému.

Jak ukazují výsledky této části disertační práce, difúzní experimenty ve spojení s vhodně připravenou hydrogelovou formou huminového materiálu nabízí zcela nové možnosti studia a modelování transportu a interakce nízkomolekulárních látek v přírodních systémech s vysokým obsahem imobilizovaných huminových sloučenin. Kromě toho je možné tuto metodiku použít jako univerzální nástroj pro srovnávání různých HL mezi sebou (různé frakce HL, HL extrahované různými chemickými metodami nebo následně fyzikálně či chemicky modifikované) a také s vhodně zvoleným referenčním materiálem (např. s některým jiným biopolymerem s lépe prostudovanou reaktivitou).

## **IV.kapitola:**

# **Příprava směsných polyelektrolytových hydrogelů s obsahem huminových kyselin**

V předcházejících kapitolách byla hlavní pozornost věnována především základnímu výzkumu HK, pochopení jejich fungování v přírodních systémech a možností jeho ovlivnění. Několikrát byl však také zmíněn ohromný potenciál využití huminových sloučenin, izolovaných z jejich bohatých alternativních zdrojů, v ochraně životního prostředí, v průmyslu i v zemědělství.

Pro tyto potřeby je však třeba dát tomuto materiálu vhodnou aplikační formu; HK jsou ze svých rozličných zdrojů izolovány téměř bez výjimek v podobě práškového materiálu s nízkou afinitou k vodě. Přímá aplikace takové suroviny např. na půdy vykazuje velkou řadu nevýhod, především malou schopnost takové formy inkorporovat se do vnitřní struktury půdy a tím zapříčiněnou nízkou odolnost proti vodní či větrné erozi. Aplikace rozpustných forem HL např. ve formě různých postřiků také potlačuje řadu výhodných vlastností huminových sloučenin, např. schopnost pozitivně ovlivňovat texturu půd. Proto se celá řada autorů věnuje různým způsobům přípravy vhodnějších koloidních forem HL, ať už imobilizací na rozmanité nosiče nebo fyzikální či chemickou modifikací HL.

Protože molekuly HK v alkalickém roztoku vykazují vysokou hustotu záporného náboje, nabízí se jako elegantní způsob jejich imobilizace neutralizační reakce s vhodným kationaktivním polymerem. Poslední část disertační práce se proto věnuje možnostem přípravy aplikačně výhodných směsných polyelektrolytových hydrogelů reakcí HK s jediným známým přirozeným kationtovým biopolymerem – s chitosanem.

## **IV.1 TEORETICKÝ ÚVOD**

Protože z aplikačního hlediska patří mezi nejdůležitější vlastnosti (hydro)gelových materiálů kromě zachování požadované aktivity (reaktivity, bioaktivity) pevného podílu především jejich interakce s rozpouštědlem (vodou) a mechanické vlastnosti, byly také připravené hydrogely charakterizovány především obsahem pevného podílu, botnacími a reologickými charakteristikami.

### **IV.1.1 Botnání polyelektrolytových gelů**

Botnání, tedy vnikání rozpouštědla do síťové polymerní fáze, je jevem v mnoha ohledech podobným osmóze. Protože předpokládáme, že pevný podíl gelu tvoří pevnou síť, může procházet pouze rozpouštědlo do gelové fáze a nikoliv pevný podíl (polymer) do roztoku rozpouštědla. Běžně používané teorie, popisující botnací rovnováhu, vychází z klasického rovnovážného předpokladu rovnosti chemického potenciálu rozpouštědla v gelu i okolním roztoku. Chemický potenciál rozpouštědla obsaženého v gelu je tvořen dvěma příspěvky: elastickou retrakční silou, která je důsledkem zvětšení objemu gelu, a tendencí rozpouštědla mísit se s polymerem. Tyto dva efekty působí proti sobě. Matematické vyjádření této teorie reprezentuje tzv. *Floryho-Rehnerova rovnice* [102, 139], která umožňuje numericky určit pro dané parametry (interakční parametr rozpouštědlo – polymer, koncentrace řetězců sítě,

molární objem rozpouštědla) vypočíst rovnovážný objemový zlomek polymeru v nabotnalém gelu. Z rovnice mimo jiné vyplývá, že stupeň nabotnání roste s kvalitou rozpouštědla a naopak klesá s hustotou síťování gelu a s molárním objemem rozpouštědla.

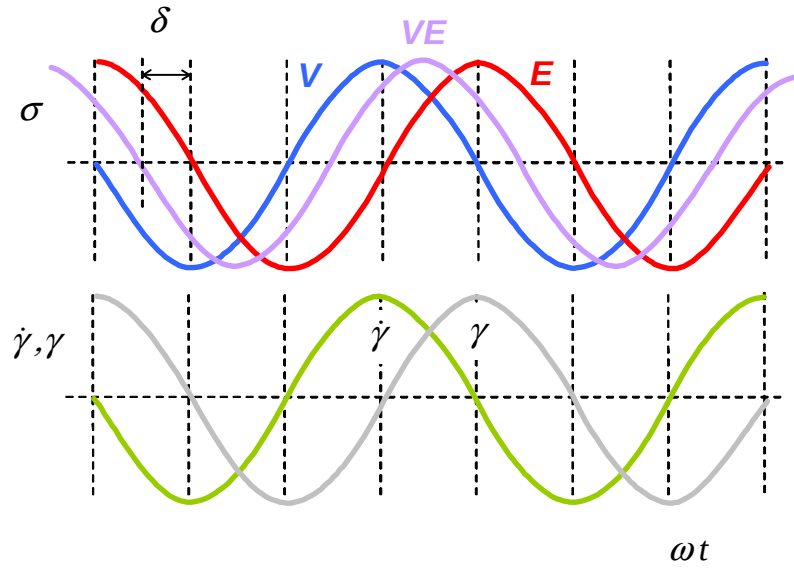
Pokud je disperzní podíl gelu tvořen sesíťovaným elektrolytem, jsou při nabotnání čistou vodou v mezerách sítě přítomny kromě molekul vody také protiionty vzniklé disociací gelu. Chování těchto iontů je stejné jako v případě membránových (Donnanových) rovnováh; ionty snižují chemický potenciál vody zachycené gelem, avšak, protože podmínka elektroneutality zabráňuje iontům pronikat do okolní vody, zvyšuje se naopak tendence vody vnikat do gelu a tím vyrovnat svůj potenciálový rozdíl mezi oběma fázemi. Nabotnání polyelektrolytového gelu je proto ve srovnání se stejnou, ovšem nedisociovanou sítí, podstatně vyšší. Přídavek soli do botnacího rozpouštědla ovšem 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 stejné jako v případě nedisociovaného gelu. V případě gelů amfolytických (polyelektrolytových komplexů) je obsah disociovaných skupin, a tedy také stupeň nabotnání gelu, výrazně závislý na pH. Nejmenšího stupně nabotnání je dosaženo v izoelektrickém bodě. Komplexaci polymerních kyselin s polymerními bázemi se na konkrétní dvojici poly(ethylenglykol) a poly(methakrylát) věnují Scranton a kol. [140]. Botnání ionogenních gelů obecně studuje celá řada autorů [139 – 144].

Atypické botnání některých iontových gelů je velmi často průmyslově využíváno. Existují gely, u nichž i při malé změně fyzikálních podmínek (teplota, pH, přídavek dobrého resp. špatného rozpouštědla) dochází k náhlé (řádově jednotky až desetiny sekund) a mnohonásobné změně stupně nabotnání. Takové botnání má charakter fázového přechodu prvního řádu. Toto chování je využitelné např. v separační technice, při managementu vody v živých i neživých prostředích atd. Podle stimulu, který vede k této změně rozlišujeme gely termocitlivé, citlivé na rozpouštědlo, iontovou sílu, pH a elektrické pole, biochemicky citlivé gely a materiály citlivé na deformaci [141]. Přehledné review konkrétních aplikací takovýchto gelů přináší např. [145, 146].

#### IV.1.2 Studium viskoelastických vlastností gelů

Gely, přestože jsou tvořeny převážně kapalným disperzním prostředím, mají díky své síťovité struktuře mnohé vlastnosti typické pro pevné látky. Jedním ze základních znaků gelů je jejich viskoelasticita. Viskoelastické látky v sobě zahrnují kombinaci mechanických vlastností viskózní tekutiny a elastické pevné látky. U viskózních tekutin se při působení napětí deformace v závislosti na čase lineárně zvyšuje. Naopak u elastických látek závisí deformace jen na velikosti napětí.

Koncepce *lineární viskoelasticity* využívá jednoduchý matematický aparát k popisu široké třídy reologických jevů za předpokladu lineární odezvy materiálu. Předpokládá lineární autonomní systém; *autonomita* značí nezávislost vlastností systému na čase (odezvy systému na dvě stejné buzení, z nichž druhé bude opožděné, budou stejné, pouze druhá odezva bude také opožděná). *Linearita* předpokládá, že systém bude na lineární kombinaci buzení reagovat lineární kombinací odezev. Předpoklad lineární odezvy v reologii viskoelastických materiálů bývá splněn pro dostatečně malé amplitudy nebo dostatečně nízké rychlosti deformace.



Obr. 78 Odezva napětí při kinematically buzených oscilacích. V je Newtonská kapalina, E Hookovský materiál a VE materiál viskoelastický (převzato z [148]).

Při zkoumání mechanických vlastností gelů a jejich vnitřní struktury se nejčastěji využívá dynamických viskoelastických testů. Podstatou většiny těchto testů je aplikace cyklického napětí a měření odezvy materiálu ve smykových oscilacích s kontrolovanou amplitudou napětí, smyku nebo smykové rychlosti. Harmonické průběhy těchto signálů jsou reprezentovány pomocí příslušných komplexních amplitud rovnicemi (fyzikální význam mají jen reálné části):

$$\gamma(t) = \gamma^* \exp(i\omega t) = \gamma' \cos(\omega t) + \gamma'' \sin(\omega t), \quad (101)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}^* \exp(i\omega t) = \dot{\gamma}' \cos(\omega t) + \dot{\gamma}'' \sin(\omega t), \quad (102)$$

$$\sigma(t) = \sigma^* \exp(i\omega t) = \sigma' \cos(\omega t) + \sigma'' \sin(\omega t), \quad (103)$$

kde  $\gamma(t)$  představuje harmonický průběh smyku,  $\dot{\gamma}(t)$  smykového napětí a  $\sigma(t)$  smykového napětí.

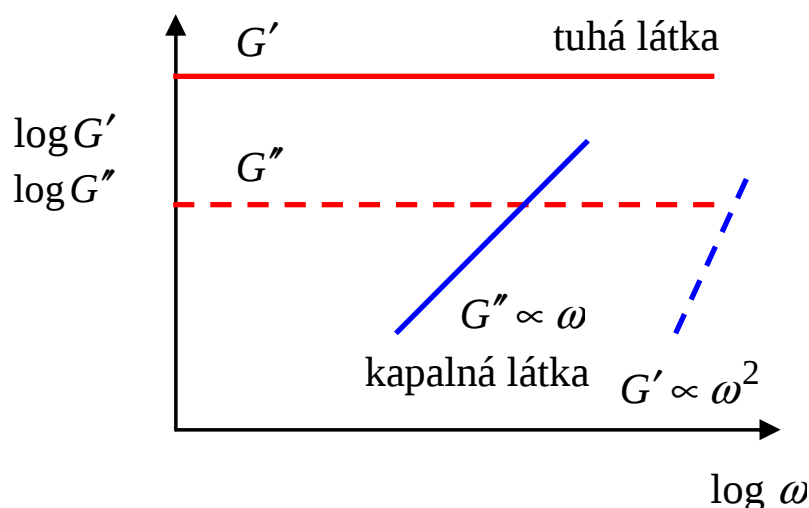
Odezvy charakterizují příslušné impedance, nejčastěji

komplexní modul  $\sigma^* / \gamma^* \equiv G^*(\omega) = G' + iG'', \quad (104)$

a komplexní viskozita  $\sigma^* / \dot{\gamma}^* \equiv \eta^*(\omega) = \eta' - i\eta'' = G^* / (i\omega), \quad (105)$

Při znalosti odezvy materiálu na dynamický budící signál můžeme jednoduše předpovědět také jeho odezvu při statickém relaxačním testu. Při něm je materiál deformován konečným smykem, který je udržován po neomezenou dobu na stejné hodnotě  $\gamma = \gamma_0$ . Amplituda napět'ové odezvy je přímo úměrná amplitudě  $\gamma_0$  vzruchu; odezvovou funkci relaxačního testu představuje tzv. *relaxační modul*

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0}. \quad (106)$$



Obr. 79 Frekvenční závislost ztrátového a paměťového modulu pro modelové kapalně a tuhé viskoelastické materiály.

Pro dostatečně malou amplitudu deformace  $\gamma_0$  (typicky  $\gamma_0 \ll 1$ ), kdy není struktura materiálu deformací příliš narušena a měřené napětí je řízeno rychlostí spontánního přeuspořádání (*relaxace*) materiálu, platí, že

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)]. \quad (107)$$

Člen úměrný  $G'(\omega)$  je ve fázi s deformací (se smykem) a nazývá se *elastický modul*, zatímco člen úměrný  $G''(\omega)$  je ve fázi s rychlostí smyku a nazývá se *viskózní modul*. Elastický modul souvisí s konzervací elastické energie, zatímco modul viskózní reprezentuje její disipaci. Veličinou, často užívanou pro vyjádření poměru vazké k elastické komponentě dynamické odezvy, je *ztrátový úhel*  $\delta$ , definovaný vztahem

$$\tan(\delta) = G''/G' = \eta'/\eta'', \quad (108)$$

tangenta tohoto úhlu je vysoká pro materiály vazké, nízká pro materiály tuhé.

Obr. 78 uvádí odpovídající průběhy vstupních a odezvových signálů, jejichž statistickým zpracováním se zmíněné materiálové funkce stanovují. Je patrné, že napěťová odezva Newtonské kapaliny je ve fázi s budícím  $\dot{\gamma}(t)$ , Hookovského tělesa s  $\gamma(t)$  a signál viskoelastického materiálu je posunut od odezvy elastického materiálu o  $-\delta$ .

Rozdíl mezi chováním modelového viskoelastického tělesa kapalného (*liquid-like*) a tuhé (*solid-like*) charakteru se při použití dynamických testů projevuje v modulech lineární viskoelastické  $G'(\omega)$  a  $G''(\omega)$ .

Frekvenční charakteristiky elastického a viskózního modulu pro takovéto modelové viskoelastické materiály kapalného a tuhé charakteru zobrazuje Obr. 79. Je patrné, že pro materiál kapalného charakteru je elastický modul mnohem nižší než modul viskózní, ale roste úměrně s druhou mocninou frekvence, zatímco modul viskózní roste s její první mocninou. Pro materiál o charakteru tuhé tělesa je  $G'(\omega) \gg G''(\omega)$  a nezávislý na frekvenci.

Chování reálného viskoelastického materiálu tvoří přechodový stav mezi oběma modelovými případy. Při nízkých frekvencích má takováto látka charakter kapaliny

( $G' \ll G''$ ), zatímco tuhé chování s  $G' > G''$  se projevuje při vysokých frekvencích. Teorii studia reologických vlastností gelů nebo jejich využití při charakterizaci konkrétních materiálů se věnuje celá řada autorů [43, 147 – 151].

## IV.2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

### IV.2.1 Metody imobilizace huminových kyselin

Imobilizace huminových sloučenin na pevných nebo gelových nosičích je vhodným prostředkem studia sorpčních schopností HL, jejich katalytické účinnosti, ba dokonce i jejich struktury. V praxi se takto upravené HL mohou použít jako průmyslové nebo zemědělské sorbenty. Funkční skupiny HK, které jsou zodpovědné za jejich imobilizaci na pevné nosiče, jsou především skupiny karboxylové, fenolové a aminoskupiny. Mezi chemické reakce způsobující imobilizaci patří alkylace, acylace a polykondenzace. Imobilizaci HK se podrobně věnují Klavins a Eglite. V [73] tyto autoři srovnávají různé metody imobilizace HK: imobilizace na pryskyřici Merrifield (chlormethylovaný kopolymer styrenu a divinylbenzenu), na epoxypopylsilice, epoxypopylcelulóze, pomocí karbodiimidů a polykondenzací s formaldehydem. Všechny takto upravené HK se vyznačovaly hydrolytickou stabilitou; největší sorpční kapacita byla zjištěna u polykondenzovaných HK. Sorpčním schopnostem takto připravených huminových sorbentů se titíž autoři hlouběji věnují v [152]. Výsledky ukazují, že sorpční vlastnosti takto imobilizovaných HL ovlivňují především vlastnosti nosiče, jako je jeho pórovitost, specifický povrch, hydrofilita, resp. hydrofobita, velikost částic apod.

HL jsou v přírodě velmi často vázány na jílovité a minerální matrice (viz úvod ke kap. II.) Autoři [153] připravili pro studium sorpce na HK modelový gel vzniklý kovalentní vazbou HK na aktivovaný epoxysilikagel. Původcem kovalentní vazby HK na tuto matrici je silanizace křemíkového povrchu reakcí s organosiloxanem následovaná nukleofilním atakem fenolových skupin HK na epoxyskupiny. Pomocí měření FT-IR spekter původních HK a takto vzniklého materiálu autoři zjistili, že během povrchové vazby se struktura HK nemění. Takto kovalentně vázané HK nepodléhají desorpci, proto autoři doporučují jejich aplikaci ve vsádkových nebo kolonových sorpčních experimentech.

Santosa a kol. v [154] syntetizovali nové typy hybridních huminových materiálů čtyřmi různými metodami imobilizace HK na chitin; nejstabilnější materiál (stabilní v oblasti pH 2 – 11) následně použili k sorpci  $\text{Cr}^{3+}$  iontů. Sorpce byla velmi rychlá (rovnováhy bylo dosaženo během cca 20 min.) a zvýšená přítomností HK. Navázané množství bylo výrazně závislé na pH, klesalo s rostoucí aciditou roztoku. K interpretaci rovnovážných sorpčních experimentů aplikovali autoři model Langmuirovy izotermy. V [155] provedli autoři roubování HK karbamidem ve formaldehydu. Jako hlavní parametry, ovlivňující polymerizaci, se projeví teplota, pH a poměr koncentrace HK/karbamid. Produkt polymerace se vyznačoval vynikající termickou stabilitou a absorpčními vlastnostmi a tedy velmi dobrou perspektivou praktického využití.

Metoda vrstvení nanostrukturovaných filmů (*layer-by-layer*) byla použita při imobilizaci HK pomocí poly(allylamin hydrochloridu) [156]. Vzniklý film o nízké hrubosti a tloušťce jedné dvojvrstvy okolo 1 nm vykazoval přesně definovanou elektroaktivitu s úzkým redukčním píkem v oblasti ~ 0,675 V (měřeno proti argentochloridové elektrodě) a redukčním proudem rostoucím lineárně s počtem dvojvrstev filmu. Tuto aktivitu modifikovaných

huminových sloučenin je možné využít např. při přípravě upravených uhlíkových elektrod a senzorů pro detekci kovových iontů nebo pesticidů ve vodných roztocích. Laor a kol. [157] aplikovali klasický sol – gel proces používaný při zesklňování tetramethylsiloxanu k imobilizaci HK v pórovité struktuře tohoto materiálu. Po vysušení, nadrcení a promytí použili vzniklý materiál pro sorpční experimenty, při nichž studovali interakci HK se čtyřmi organickými kontaminanty o různé hydrofobicitě. Výsledky rovnovážných experimentů dobře korespondovaly s modelem Freundlichovy izotermy a naznačily, že HK, imobilizované uvedeným způsobem, si zachovaly svoji sorpční schopnost. Sorbované množství rostlo se zvyšující se hydrofobicitou polutantu a bylo nejvyšší pro půdní HK. Autoři dále dokazují, že HK jsou ve vzniklém pórovitém materiálu poutány fyzikálními vazbami.

Ruští autoři v [158] připravili vodorozpustné deriváty HK schopné samovolné adheze k minerálním nosičům. Motivací této práce bylo využití sorpčních schopností HK při přípravě propustných reaktivních bariér pro čištění odpadních vod, což by výrazně zefektivnilo a zároveň zlevnilo přípravu těchto membrán. Modifikace byla založena na reakci karboxylových skupin HK s aminosilanovou sloučeninou; vzniklé materiály vykazovaly kontrolovatelný obsah modifikovaných karboxylových skupin a dobrou schopnost adheze ke křemenným materiálům.

Velmi perspektivní a rychle se rozvíjející oblastí výzkumu HL je směsná polymerace nebo gelace HK za použití biopolymerů. Japonští autoři [159] se věnují přípravě kompozitních biopolymerních adsorbentů za použití HK a alginátu sodného. Vytvořili postup pro přípravu kulových sorbentů i membrán. U připravených sorbentů studovali autoři kinetiku sorpce olověných iontů.

Protože má HK v roztoku charakter polyaniontu, jeví se jako ideální proces vedoucí ke gelaci těchto látek reakce s polykationtem. Velký potenciál v této oblasti nabízí chitosan, polysacharid vzniklý částečnou deacetylací chitinu ((1→4) N-acetyl glukosaminu). Chitosan se díky výskytu volných aminoskupin v kyselých vodných roztocích vyskytuje ve formě polykationtu a vyznačuje se velkou a dobře prostudovanou schopností gelace polyaniontových sloučenin, jako jsou xanthan [160], alginát [161] apod. Kromě toho je chitosan biokompatibilní materiál s výhodnými fyzikálně chemickými a biochemickými vlastnostmi jako jsou hemostatická a bakteriostatická schopnost nebo vysoká sorpční kapacita k aniontovým i kationtovým polutantům [162]. V [161] se autoři věnují použití směsných chitosanových gelů v oblasti agrochemie při přípravě nosičů s kontrolovaným uvolňováním aktivní látky. Konkrétní aplikace chitosanu různých hospodářských oblastech shrnuje celá řada prací, velmi dobré přehledy nabízí např. reference [163 – 169].

Reakci různých materiálů obsahujících chitosan s huminovými sloučeninami se věnují např. práce [170 – 174]. Autoři [170] dospěli k názoru, že chitosan je velmi efektivním flokulantem HK, nejúčinnějším v rozsahu pH 6,5 – 7,5. Hlavní aplikační možnosti autoři nalézají v čištění odpadních vod od HL, potenciálnímu využití cílené přípravy směsných koloidů chitosan/HK se ovšem nevěnují. Dále je zde studována samostatná, sekvenční a simultánní sorpce HL a olovnatých iontů na perly chitosanového hydrogelu. Autoři zjistili, že sorpce olova je více závislá na pH než sorpce HK v oblasti neutrálního pH (pH = 5 – 7,5). Hlavní roli při sorpci těchto látek hrají volné aminoskupiny chitosanu. Sorpce HK na povrch perel způsobuje vzrůst sorpční kapacity k olovnatým iontům, zatímco povrchová sorpce  $Pb^{2+}$  snižuje schopnost perel vázat HK. Při souběžné sorpci obou látek je celkové sorbované množství nižší než v případě separátních sorpcí, což je způsobeno reakcí HK a  $Pb^{2+}$  v roztoku.

Autoři [171] se zaměřili na adsorpci HK z vodného roztoku na hydrogelových perlách připravených síťováním chitosanu epichlorhydrinem. K charakterizaci interakce mezi perlami a sorbujícími se HK použili metodu FT–IR spektroskopie. Zjistili tak, že HK se na sorpční perly váží pomocí fyzikálních vazeb. Přesto je síla poutání poměrně vysoká, pouze 61% nasorbovaného množství se desorbuje do roztoku 1 M HCl. Výsledky sorpčních experimentů jsou dobře popsány Freundlichovou izotermou a kinetickým modelem pseudo – prvního řádu.

Hlavní úlohu dusíkatých skupin při sorpci huminových sloučenin na chitosan dokázali autoři [172]. Ti studovali kinetiku sorpce fulvinových kyselin na hydrogelové perly chitosanu. Mimo jiné dospěli k názoru, že sorpce FK je silně závislá na pH (to ovlivňuje náboj povrchu chitosanu a FK) a iontové síle roztoku (určuje konformaci FK v roztoku) a může být uvažována jako dvoustupňový proces, sestávající se z (1) filmové difúze na rozhraní, kdy je rychlost sorpce určená rychlostí transportu FK z roztoku k rozhraní a (2) mezičásticové difúze, kdy dochází k výraznému zpomalení sorpce způsobené elektrostatickým odpuzováním nasorbovaných a transportovaných FK a nedostatkem protonovaných  $-NH_3^+$  skupin. Isoelektrický bod povrchu chitosanových perel byl stanoven na hodnotu 9,9. Autoři [175] připravili různou gelací chitosanu několik typů hydrogelových nosičů a sledovali uvolňování lidokainu z nich. Gelace dosáhli prostřednictvím acetylce (buď N – acetylce, nebo částečně N – a částečně O – acetylce) roztoku chitosanu v 10 % kyselině octové různým přídatkem acetanhydridu.

Gelace chitosanu se také často provádí přídatkem vícemocných aniontů. Rayment a Butler diskutují použití chitosanových nosičů připravených gelací přídatkem trifosforečnanu sodného (často označován jako tripolyfosfát)[176]. Gelace tripolyfosfátem se využívá především pro přípravu nosičů pro gastrointestinální trakt a pro oftalmologii. Další zajímavou možností gelace chitosanu bez přídatku chemických síťovacích činidel představuje alkalická gelace viskózního roztoku chitosanu pomocí par amoniaku podle [177].

### IV.3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Chitosan (o obchodním označení *medium molecular weight*) dodala firma Sigma-Aldrich. Roztok chitosanu byl připraven postupem použitým pro přípravu směsných gelů chitosanu s xanthanem v [160]; 6,5 g chitosanu bylo rozpuštěno v 300 ml 0,1 M HCl, pH bylo upraveno pomocí 0,2 M roztoku NaOH na hodnotu 5,6 a roztok byl doplněn destilovanou vodou na objem 1000 ml.

Roztok HK byl připraven rozpuštěním pevných HK v 0,5 M NaOH v poměru 8 g na 1000 ml. pH roztoku bylo ještě před doplněním na výsledný objem upraveno pomocí HCl. Oba roztoky byly před použitím promíchány po dobu 4 dnů a poté uskladněny v ledničce.

Hydrogel byl připraven smícháním obou roztoků v objemovém poměru 1:1, a to tím způsobem, že roztok HK byl vždy pomalu přiléván do kontinuálně míchaného roztoku chitosanu. Po 10 min. neustálého míchání vzniklé směsi byl hydrogel oddělen od matečného roztoku, v našem případě vždy centrifugací (15 min. při  $4000\text{ min}^{-1}$ ), ale byla ověřena i možnost ofiltrování hydrogelu na Büchnerově nálevce přes odpovídající textilní filtr. Opakovaným promytím destilovanou vodou a následným odstředěním roztoku byly odstraněny přebytečné polymerní reagenty.

Tab. 3 Označení jednotlivých připravených hydrogelů a xerogelů

| Označení gelu | příprava gelu                                    |
|---------------|--------------------------------------------------|
| G1            | referenční hydrogel bez přídavku dalších činidel |
| G2            | koncentrace NaCl v gelační směsi 0,3 hm. %       |
| G3            | koncentrace NaCl v gelační směsi 3,0 hm. %       |
| G4            | koncentrace TPP* v gelační směsi 0,02 hm. %      |
| G5            | koncentrace TPP* v gelační směsi 0,10 hm. %      |
| G6            | koncentrace TPP* v gelační směsi 0,50 hm. %      |
| G7            | koncentrace glycerolu v gelační směsi 5 obj. %   |
| G8            | koncentrace glycerolu v gelační směsi 17 obj. %  |
| X1            | Xerogel připravený z hydrogelu G1                |
| X3            | Xerogel připravený z hydrogelu G3                |
| X7            | Xerogel připravený z hydrogelu G7                |

\* trifosforečnan sodný

Pevný obsah gelu byl stanoven vážením gelu před a po sušení při 110 °C po dobu 24 hod. Tab. 3 uvádí souhrn označení hydrogelů, které je použito v dalším textu.

Příprava hydrogelových perel byla založena na postupu publikovaném v [170]. Roztok chitosanu byl připraven rozpuštěním 3,3 g práškového chitosanu ve 100 ml 5 % kyseliny octové. Takto vzniklý viskózní roztok byl před použitím 4 dny promícháván na magnetické míchačce. Perly byly získány přikapáváním takto připraveného roztoku do roztoku alkálie, a to buď čistého 0,5 M NaOH (chitosanové perly), nebo roztoku HK v NaOH (směsné perly chitosanu a HK).

## IV.4 DISKUSE VÝSLEDKŮ

Směsné hydrogely, vzniklé reakcí roztoků chitosanu a HK, jsou typickým příkladem polyelektrolytových komplexů. Vlastnosti takových materiálů se dají velmi dobře modulovat změnou podmínek jejich přípravy. Disociace reaktivních skupin je výrazně ovlivněna hodnotou pH roztoku, na konformaci polymerního řetězce s obsahem disociovaných kyselých nebo zásaditých skupin v roztoku má velký vliv také přídavek nízkomolekulárního elektrolytu. Kromě toho existují činidla (soli poskytující vícemocné ionty) se specifickým síťovacím účinkem na řetězec chitosanu. Cílem této kapitoly bylo proto otestovat uvedené efekty na vlastnosti vznikajícího hydrogelu a optimalizovat jeho přípravu s ohledem na objevené procesní nebo materiálové nedostatky (konzistence, trvanlivost gelu apod.).

### IV.4.1 Vliv pH a iontové síly gelační směsi na vlastnosti vzniklých hydrogelů

Při optimalizaci metody přípravy směsných polyelektrolytových hydrogelů HK s chitosanem byla nejprve věnována pozornost výběru vhodného pH roztoku HK. Byly

Tab. 4 Vliv počátečního pH roztoku HK na parametry gelace

| pH zdrojového roztoku HK                          | 7,00   | 8,40   | 12,60  |
|---------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| pH vnitřní gelu                                   | 7,01   | 6,83   | 12,70  |
| pH supernatantu                                   | 8,30   | 6,50   | 13,30  |
| výtěžek gelace ( $g_{\text{GEL}}/g_{\text{HA}}$ ) | 27,86  | 56,22  | 28,86  |
| obsah sušiny (hm. %)                              | 4,91 % | 2,90 % | 4,70 % |

testovány tři různé roztoky HK: roztok použitý při přípravě všech fyzikálně vázaných hydrogelů HK, diskutovaných v předchozí částech práce (gely H1 – H3, viz I.3.2), který byl připraven rozpuštěním HK v NaOH bez úpravy pH (pH tohoto vysoce alkalického roztoku bylo 12,6), a roztoky, v nichž bylo pH upraveno přidavkem HCl na hodnoty 7,0 resp. 8,4 (v tomto roztoku by měla koncentrace  $\text{OH}^-$  přibližně odpovídat koncentraci  $\text{H}^+$  v roztoku chitosanu). Hydrogely byly připraveny smícháním 50 ml obou roztoků a odděleny od matečného roztoku centrifugací.

Jak je patrné z Tab. 4, nejvyšší obsah vody vykazoval hydrogel připravený z roztoku HK o hodnotě pH rovné 8,4. S vysokým obsahem vody se podle očekávání zvýšila také výtěžnost gelace charakterizovaná množstvím gelu připadajícím na 1 g použitých HK. Jak dokázalo měření pH supernatantu po odstředění gelu a vnitřního pH gelu (měřeno pomocí vpichové elektrody Sentron), pouze u gelu připraveného z roztoku HK o pH 8,4 jsou obě hodnoty blízké neutrálnímu pH  $\sim 7$ . Právě neutrální vnitřní pH gelu představuje jednu z výrazných aplikačních výhod vzniklého materiálu ve srovnání s gely připravenými kyselou koagulací roztoků HK. Vybrané optimum pH roztoku HK (8,4) bylo použito při všech následujících experimentech.

Na tvar makromolekulárního klubka v roztoku polyelektrolytu mají klíčový vliv elektrostatické interakce řetězce s protiionty vyskytujícími se v roztoku v okolí makroiontu. Tyto protiionty mohou vznikat disociací funkčních skupin polyelektrolytu, nebo mohou být do roztoku přidány. Možnost takového ovlivnění vlastností vznikajícího hydrogelu byla studována přidavkem indifferenčního elektrolytu NaCl. Gelační směs byla připravena smícháním 150 ml roztoku chitosanu se 150 ml roztoku HK o pH  $\sim 8,4$ , v němž bylo předem

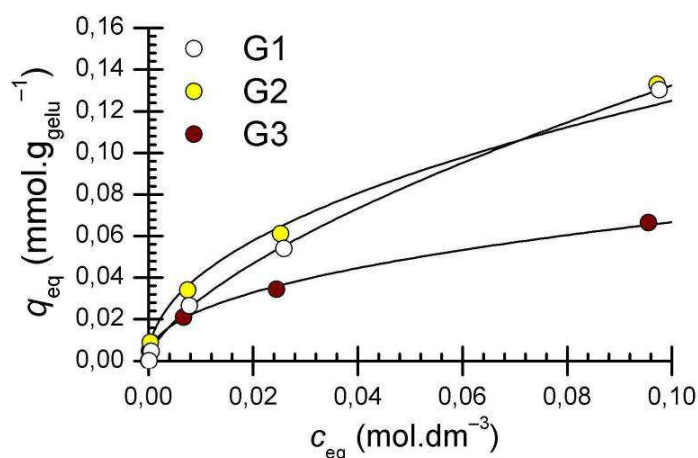


Obr. 80 Změna konzistence směsného hydrogelu HK a chitosanu po přidavku NaCl (zleva gely G1 a G3)

rozpuštěno 0 g (referenční hydrogel G1), 1 g (gel G2), resp. 10 g NaCl (gel G3). Přídavek NaCl do reakční směsi se projevil změnou konzistence vzniklého hydrogelu, která byla u gelu s vyšším přídatkem soli velmi dobře patrná již na první pohled (viz Obr. 56).

Změna konzistence je úzce spjata s poklesem obsahu vody v gelu G3. Zatímco sušina gelu G2 je mírně nižší než v případě gelu G1, u gelu G3 hmotnostní obsah pevného podílu drasticky stoupá na hodnotu cca 11 %. Protože výtěžek gelu a obsah sušiny jsou veličiny vzájemně závislé, skutečnou výtěžnost gelace je možné lépe definovat pomocí výtěžku sušiny. Ta byla nejvyšší u referenčního gelu G1 a v důsledku přídavku NaCl byla u gelů G2 a G3 snížena na 36 %, resp. 58 %. Vliv přidané soli je možné interpretovat na základě konformačních změn v roztoku polyelektrolytu způsobených změnou iontové síly. V alkalickém roztoku ponese molekuly HK záporný náboj o vysoké hustotě a v důsledku elektrostatických repulzí mezi náboji stejného znaménka budou mít tendenci zaujímat co nejvíce nataženou konformaci. Přidáním nízkomolekulárního elektrolytu však dochází k odstínění náboje disociovaných skupin HK kationtem soli ( $\text{Na}^+$ ) a konformace řetězce se mění směrem k neuspořádanému klubku. Tím se mění také dostupnost reaktivních míst pro vazbu HK s chitosanem a tedy také např. počet vazeb ve vzniklém hydrogelu na jednu molekulu vázané HK.

Protože je jednou z aplikačně nejdůležitějších vlastností obou použitých materiálů jejich velmi dobrá sorpční schopnost, byly provedeny také jednoduché sorpční experimenty s použitím  $\text{Cu}^{2+}$  iontů jako modelového těžkého kovu. Vzorek hydrogelu byl naplněn do skleněných trubiček o délce i průměru 1 cm. Každá naplněná trubička byla umístěna do 20 ml roztoku  $\text{CuCl}_2$ . Po 5 dnech, kdy byla ustanovena rovnováha, byly trubičky z roztoků vyjmuty. Množství  $\text{Cu}^{2+}$  iontů, které bylo gelem nasorbováno, bylo spektrofotometricky (UV–VIS) stanoveno jako pokles koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  oproti původní hodnotě. Jak je patrné z Obr. 81, závislost úbytku  $\text{Cu}^{2+}$  z roztoku na rovnovážné koncentraci roztoku splňuje typickou Freundlichovu závislost. Freundlichova izoterma definuje celkové množství absorbované látky jako exponenciální funkci rovnovážné koncentrace roztoku dle rovnice (5), kde  $q_{\text{eq}}$  je v našem případě transportované množství  $\text{Cu}^{2+}$  iontů vztažené na 1 g hydrogelu nebo sušiny,  $K_d$  je distribuční koeficient ilustrující sorpční schopnost a  $n$  je parametr definující tvar závislosti,  $c_{\text{eq}}$  udává koncentraci v roztoku po ustavení rovnováhy.



Obr. 81 Závislost úbytku  $\text{Cu}^{2+}$  z roztoku na jeho rovnovážné koncentraci. Čáry představují Freundlichovy izotermy vypočtené pro zjištěné hodnoty koeficientů  $K_d$  a  $n$ .

Tab. 5 Parametry Freudlichovy izotermy pro interakci gelů s  $\text{Cu}^{2+}$

| gel | úbytek v roztoku v $\text{mol.g}_{\text{gelu}}^{-1}$ |      |       | úbytek v roztoku v $\text{mol.g}_{\text{sušiny}}^{-1}$ |      |       |
|-----|------------------------------------------------------|------|-------|--------------------------------------------------------|------|-------|
|     | $K_d(\text{gel})^*$                                  | $n$  | $R^2$ | $K_d(\text{sušina})^*$                                 | $n$  | $R^2$ |
| G1  | $5,86 \times 10^{-4}$                                | 1,55 | 0,999 | $1,19 \times 10^{-2}$                                  | 1,55 | 0,999 |
| G2  | $3,77 \times 10^{-4}$                                | 2,09 | 0,997 | $1,54 \times 10^{-2}$                                  | 2,09 | 0,997 |
| G3  | $1,83 \times 10^{-4}$                                | 2,37 | 0,999 | $0,44 \times 10^{-2}$                                  | 2,37 | 0,999 |

\*jednotka závislá na hodnotě parametru  $n$  ( $\text{mol}^{(n-1)/n} \cdot \text{dm}^{(3/n)} \cdot \text{g}^{-1}$ )

Parametry Freudlichovy závislosti (viz Tab. 5) byly vypočteny z lineární regrese linearizované formy  $\ln q_{\text{eq}} = f(\ln c_{\text{eq}})$ , kde směrnice odpovídá výrazu  $1/n$  a úsek na ose pořadnic logaritmu  $K_d$ .

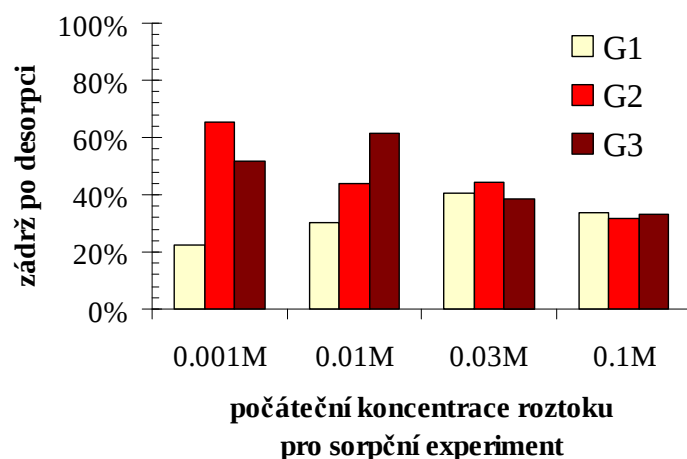
Hodnota  $n$  se ve srovnání s gelem G1 u vzorků s přídavkem NaCl mírně zvyšuje. Tato skutečnost je charakterizována změnou zakřivení sorpční izotermy (viz Obr. 81) a ukazuje na mírně odlišné mechanismy transportu a imobilizace iontů  $\text{Cu}^{2+}$ . Jak už bylo zmíněno, vyšší iontová síla roztoku vede ke změně konformace polyelektrolytu. Vzniklé polyelektrolytové komplexy se pak liší zřejmě především četností iontových interakcí, a tedy zároveň i počtem volných kyselých i bazických skupin, které se následně mohou podílet na sorpci a imobilizaci  $\text{Cu}^{2+}$ . Parametr  $K_d$  se také pro jednotlivé gely mírně liší. Přídavek NaCl vede ke snižování  $K_d$ , což reprezentuje snižování celkové kapacity  $\text{Cu}^{2+}$ , kterou může gel inkorporovat. Nejvýrazněji je tato tendence patrná u gelu G3, kde je celkové inkorporované množství  $\text{Cu}^{2+}$  podstatně nižší, jak je už na první pohled patrné z Obr. 81. Z Tab. 5 je patrné, že při vynesení uvedené izotermální závislosti pro inkorporované množství  $\text{Cu}^{2+}$  vztažené na 1 g pevného podílu gelu se parametr  $n$  nemění a parametr  $K_d$  splňuje relaci

$$\frac{K_d(\text{gel})}{K_d(\text{sušina})} = w, \quad (109)$$

kde  $w$  odpovídá hmotnostnímu zlomku pevného podílu gelu.

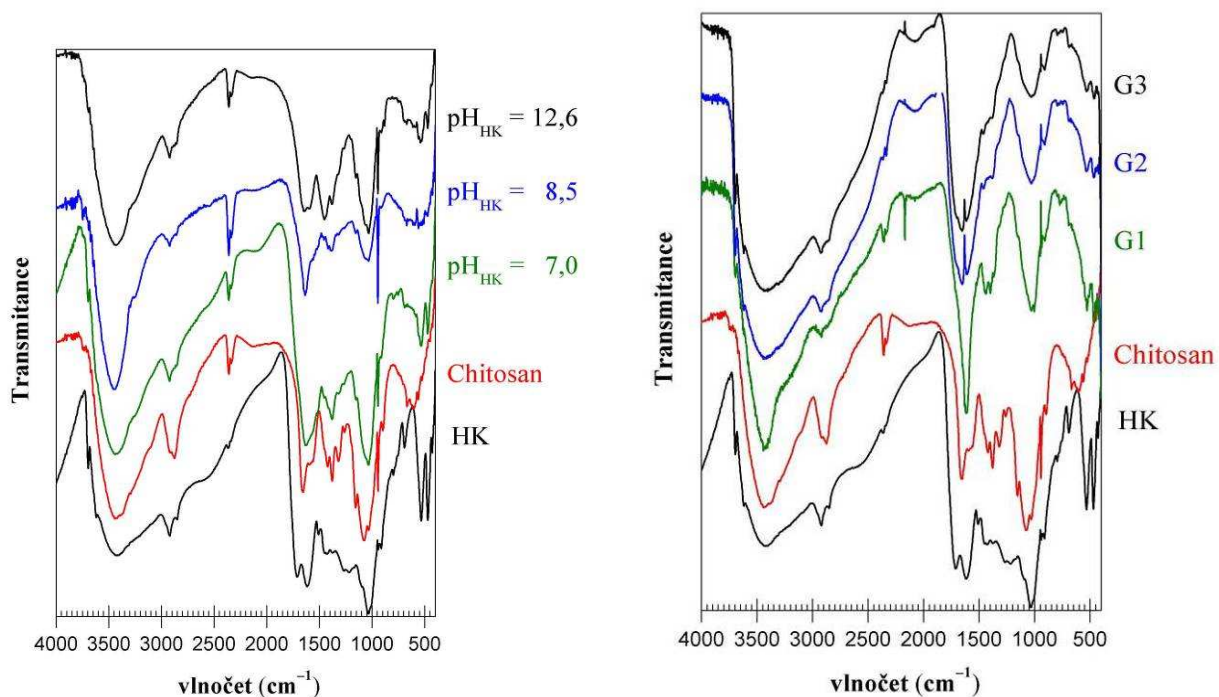
Vzorky gelu s měďnatými ionty, inkorporovanými v průběhu sorpčního experimentu, byly následně podrobeny luhování v destilované vodě až do znovuuustavení rovnováhy. Z porovnání úbytku koncentrace měďnatých iontů v roztoku v průběhu sorpčního experimentu s odpovídajícím množstvím iontů uvolněným do vody byla stanovena „zádrž“  $\text{Cu}^{2+}$  ve vzorku gelu. Jak je patrné z Obr. 82, je toto množství kromě typu gelu závislé také na původně inkorporovaném množství mědi. Pro nízký obsah  $\text{Cu}^{2+}$  přídavek NaCl ke gelační směsi zádrž iontů v gelu zvyšuje, při vysokém obsahu se rozdíl mezi jednotlivými gely minimalizují a procentuální retence iontů v gelu klesá.

Měřeními vibračních spekter pevných zbytků gelů (po sušení v sušárně při 50 °C) v KBr tabletě na FT-IR spektrometru byly ilustrovány strukturní změny probíhající v průběhu gelace. Jak je patrné z Obr. 83, zajímavé změny oproti spektrům výchozích látek jsou patrné především ve spektrální oblasti 2000 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Vymizení píku při 1720  $\text{cm}^{-1}$ , který reprezentuje absorpci karboxylových skupin, se současným zesílením absorpce karboxylátového aniontu okolo 1620  $\text{cm}^{-1}$  ilustruje podíl karboxylových skupin HK



Obr. 82 Výsledky desorpčního experimentu. Zádrž představuje podíl původního množství  $\text{Cu}^{2+}$  v gelu, který nebyl zpětně vyluhován do vody.

při gelaci. Intenzita píků odpovídající amidovým skupinám chitosanu ( $1660$ ,  $1550$ ,  $1430$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$ ) se také dle očekávání gelací snižuje. Spektra jednotlivých směsných hydrogelů se mezi sebou liší jen nepatrně, což naznačuje zachování stejného mechanismu síťování pro všechny metody přípravy gelu. Pouze v případě hydrogelu, připraveného při vysokém pH ( $\sim 12,6$ ), je ve spektru patrný zřetelně vyšší podíl disociovaných kyselých skupin HK. Přídavek NaCl při gelaci intenzitu důležitých spektrálních pásů neovlivňuje.



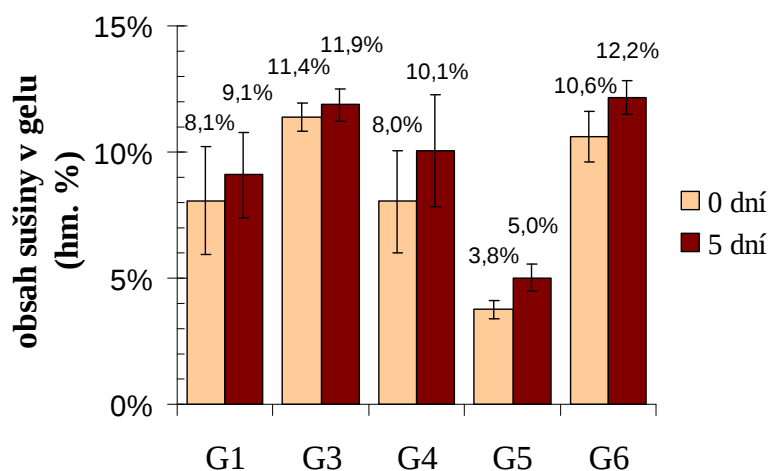
Obr. 83 FT-IR spektra vysušených gelů a výchozích reaktantů

#### IV.4.2 Vliv přidavku vícemocného aniontu na síťování hydrogelů

Síťování chitosanu pomocí polyfosfátu je dobře známý a široce publikovaný způsob přípravy chitosanových gelů a filmů (velmi dobré review různých způsobů síťování chitosanu uvádí [178]) a trifosforečnan sodný (TPP) je nejčastěji používanou látkou pro tyto účely. Proto byl studován vliv přidavku TPP ke gelační směsi (konkrétně k roztoku HK před smícháním roztoků). V referenci [179] je patentována příprava nosičů aktivních látek na bázi síťovaného chitosanu; autoři používají koncentraci TPP v reakční směsi rovnou 0,02 hm.%. Pro přípravy směsných hydrogelů HK s chitosanem byly zvoleny koncentrace 0,02 hm.% (G4), 0,1 hm.% (G5) a 0,5 hm.% (G6). Pro kontrolu byly z použitých zásobních roztoků HK a chitosanu připraveny znovu také srovnávací vzorky gelů G1 a G3. Na Obr. 84 je uvedeno srovnání obsahu sušiny jednotlivých gelů. Nízký přírůstek TPP nijak výrazně neovlivnil obsah vody v gelu, efekt nejvyššího přidavku zase způsobil změnu konzistence velmi obdobnou extrémnímu přidavku NaCl (G3). V tomto případě byl efekt TPP zřejmě spjatý s nespecifickým zvýšením iontové síly roztoku a tím s výše diskutovanými konformačními změnami reagujících polymerních látek. Naproti tomu, koncentrace 0,1 hm. % vedla k výrazné změně konzistence, která nenachází žádnou analogii s přidavkem NaCl. Došlo až k dvojnásobnému nárůstu obsahu vody v gelu ve srovnání s referenčním gelem G1. Toto chování je zřejmě důsledkem specifického síťování řetězce chitosanu polyfosfátovým aniontem při uvedené optimální koncentraci TPP.

Obr. 84 také ilustruje proces stárnutí (synerese) polyelektrolytových hydrogelů. Po 5 dnech došlo k nezanedbatelnému úbytku vody v gelu, které se projevuje zvýšením procentuálního zastoupení sušiny. Nedochází k vysychání gelu vypařováním vody, ta je uvolněna do okolního prostředí v kapalně fázi. Synerese je známkou relaxace vnitřní struktury gelu, cca po 5 dnech od přípravy hydrogelu je ustaven rovnovážný stav a další projevy stárnutí gelu jsou výrazně potlačeny.

Vibrační spektra gelů připravených za přítomnosti TPP nevykazovala žádné odlišnosti oproti spektrům gelů G1 až G3. Na gelačním procesu se podílejí stejné funkční skupiny HK a chitosanu; signál odpovídající absorpci anorganických iontů je oproti silné absorpci organických strukturních skupin zanedbatelný.



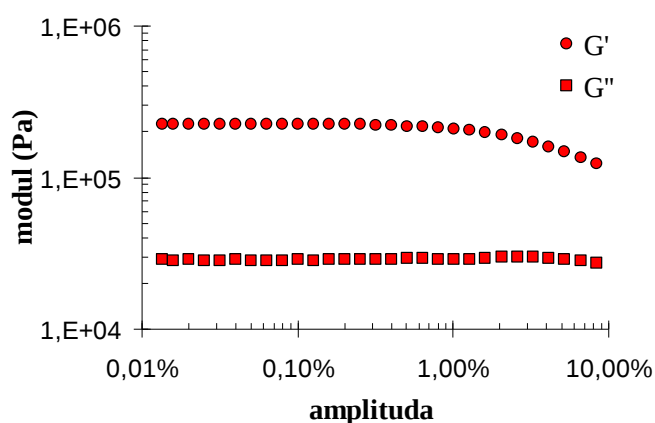
Obr. 84 Vliv přidavku elektrolytů a na sušinu gelu

#### IV.4.3 Viskoelastické chování připravených hydrogelů

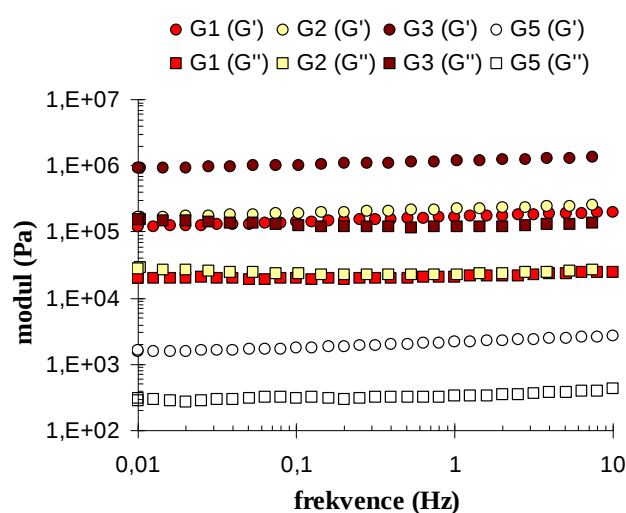
Zkoumání viskoelastických vlastností bylo prováděno reometrickým měřením při 25°C na přístroji ARG2 Rheometer (TA Instruments) za použití senzoru deska – deska. Nejprve byla stanovena oblast lineární viskoelasticity deformačním testem (viz Obr. 85); pro další měření byla zvolena amplituda deformace 0,1 %.

Na Obr. 86 jsou uvedeny frekvenční charakteristiky elastického a viskózního modulu připravených hydrogelů. Je patrné, že gely vykazují chování typické pro viskoelastická tělesa elastického charakteru (*solid-like*) s konstantní frekvenční závislostí obou modulů a s hodnotou elastického modulu řádově vyšší ve srovnání s modulem viskózním.

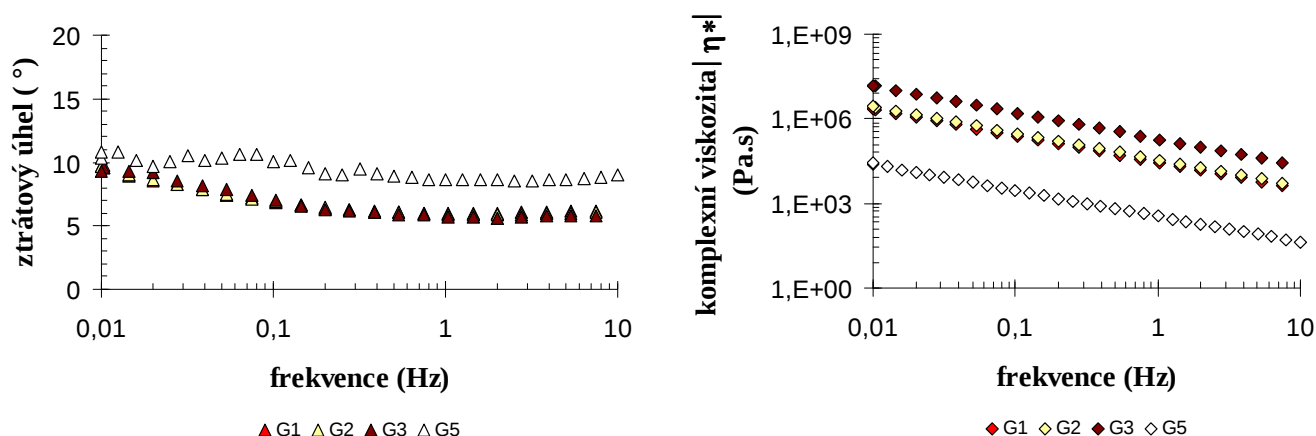
Jak už bylo uvedeno, nízký přírůstek NaCl ani TPP nevedl k vizuálně patrným změnám konzistence gelu. Z Obr. 86 je patrné, že ani hodnoty modulů nejsou u gelu G2 odlišné oproti gelu G1. Naproti tomu, velmi dobře je vidět odlišnost gelů G3 a G5. Vysoký přírůstek NaCl (G3) vedl ke vzniku gelu o vláknité konzistenci, gelu o nejvíce rigidní struktuře ze všech



Obr. 85 Výsledky deformačního dynamického testu pro gel G1



Obr. 86 Závislost elastického a viskózního modulu připravených hydrogelů na frekvenci dynamického smyku



Obr. 87 Frekvenční závislost ztrátového úhlu a komplexní viskozity směsných hydrogelů

studovaných materiálů. Tyto subjektivně pozorované vlastnosti gelu jsou při dynamickém reologickém testu reprezentovány řádově zvýšenými hodnotami obou modulů. Na druhou stranu, optimální přídavek TPP (G5) vede ke vzniku gelu o nejvyšším obsahu vody. Tento gel, jak je indikováno nejnižšími hodnotami modulů, má naopak nejméně elastický charakter. Srovnáním těchto výsledků s Obr. 20 na str. 37 pozorujeme, že oba moduly jsou v případě směsných polyelektrolytových gelů řádově vyšší oproti fyzikálně síťovaným gelům gelům H1 – H3.

Uvedené odlišnosti mechanických vlastností gelů G3 a G5 jsou ještě lépe patrné při vynesení frekvenční závislosti komplexní viskozity (viz Obr. 87), kde je velmi dobře vidět o poznání nižší viskozita gelu s přídavkem TPP a naopak vyšší komplexní viskozita gelu s vysokým přídavkem NaCl do gelační směsi. I přes vysoký obsah vody je vidět, že komplexní viskozita materiálu je extrémně vysoká a, jak je typické pro plně síťované gely, lineárně klesá s frekvencí deformace. Ztrátový úhel, který je definován rovnicí (108), reprezentuje poměr obou složek mechanického chování materiálu – složky elastické a viskózní. Závislost této veličiny na frekvenci je pro gel referenční i pro oba gely s přídavkem NaCl prakticky totožná, což indikuje stejný způsob síťování v těchto gelech, hlavní odlišnost vnitřní struktury gelu je třeba hledat v počtu spojných oblastí, ne v jejich povaze. Naproti tomu v případě gelu s optimálním přídavkem TPP, kde dochází k síťování řetězců chitosanu nejen reakcí s HK, ale také působením polyfosfátového aniontu, má závislost ztrátového úhlu odlišnou tendenci.

Výsledky studia viskoelastického chování připravených gelů je možné shrnout do následujících závěrů: komplexace chitosanu s HK poskytuje vysoce elastické hydrogelové materiály, které vykazují reologické chování plně síťovaných gelů (konstantní frekvenční závislost modulů,...). Přídavek NaCl ke gelační směsi se neprojevuje změnou povahy síťování, narozdíl od přítomnosti polyfosfátového iontu, který vede k výraznému zvýšení viskózního podílu chování materiálu.

#### IV.4.4 Příprava xerogelových forem směsných komplexů huminových kyselin a chitosanu

Jak už bylo několikrát zmíněno, začlenění HK do trojrozměrné sítě je spojeno s celou řadou aplikačních výhod. Nicméně, také hydrogelová forma s sebou přináší některé problémy a limitace. Uskladnění, přeprava a přímá aplikace hydrogelů je poměrně neefektivní, protože

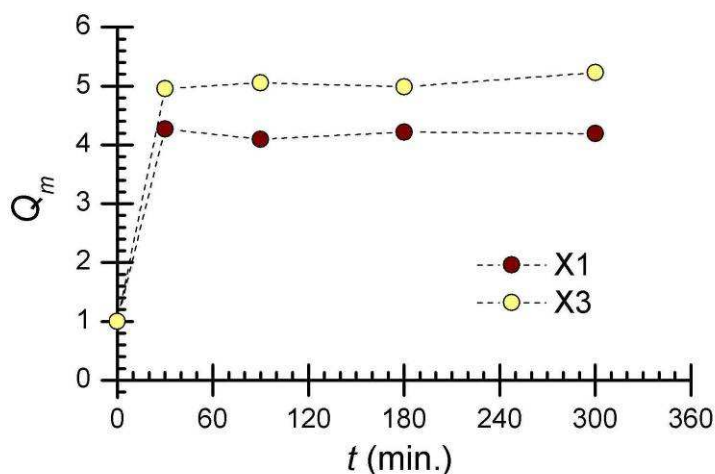


Obr. 88 Xerogel X1 připravený lyofilizací referenčního hydrogelu

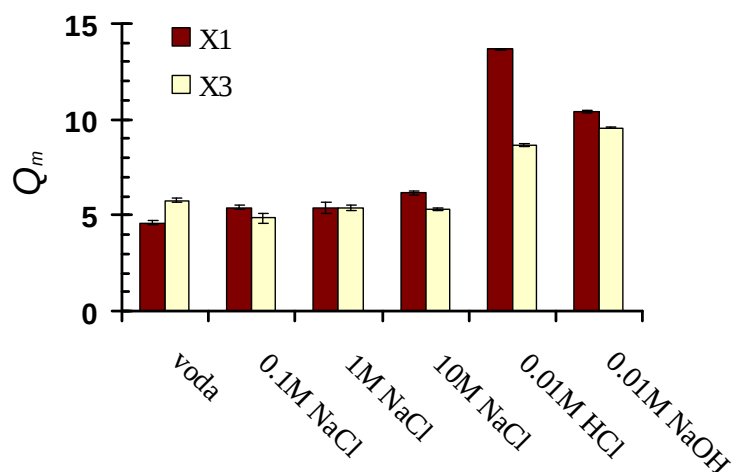
převážná většina hmotnosti je tvořena z aplikačního hlediska bezcennou vodou. Dlouhodobé uskladnění hydrogelů je také limitováno jejich nízkou trvanlivostí a vysokou náchylností k plesnivění. Synereze gelu, jak už bylo uvedeno výše, může také poměrně významně měnit vlastnosti připraveného materiálu. Postupné sušení takového hydrogelu chitosanu s HK, stejně jako u podobných látek s vysokým obsahem hydrofóbních skupin, je spojeno s pomalým smršťováním struktury, které umožňuje vznik hydrofóbních interakcí mezi řetězci gelu a značně tím omezuje schopnost vznikajícího materiálu znovu botnat.

Laboratorní řešení tohoto problému představuje lyofilizace gelu, založená na vymražení vody a jejím následném odsublímování. To bylo provedeno na komerčně dodávaném lyofilizátoru Labconco FreeZone 4.5 Liter Benchtop. Xerogely byly připraveny z gelů G1 (xerogel byl označen X1, viz Obr. 88) a G3 (X3). Na Obr. 89 jsou uvedeny výsledky experimentu, zaměřeného na studium kinetiky botnání takto vzniklých xerogelů. Hmotnostní stupeň botnání je definován jako podíl hmotnosti nabotnalého gelu a hmotnosti původního xerogelu:

$$Q_m = \frac{m}{m_0} . \quad (110)$$



Obr. 89 Botnání xerogelů X1 a X3 ve vodě



Obr. 90 Rovnovážný stupeň nabotnutí gelu v různém rozpouštědle

Z uvedených výsledků vyplývá, že rovnováha je ustavena velmi rychle (do 30 min). Obsah vody v rovnovážném hydrogelu je nižší než v případě původních gelů (70 – 80 %). Xerogel, vzniklý lyofilizací hydrogelu, při jehož přípravě byl použit vysoký přírůstek NaCl do gelační směsi, vykazuje vyšší rovnovážný stupeň nabotnutí.

Na Obr. 90 je uvedeno chování xerogelů v různých rozpouštědlech. Z tohoto grafu je dobře patrný vysoký stupeň nabotnutí v kyselém i zásaditém roztoku, což je jev typický pro amfoterní polyelektrolytové sítě. Naopak, různá koncentrace soli v botnacím roztoku se na stupni nabotnutí neprojevila.

Hlavním handicapem připravených xerogelů byla jejich křehkost; větší kusy se snadno rozpadaly na menší části, které se při botnutí už nebyly schopny znovu spojit v kompaktní gel o původním objemu. Při řešení tohoto problému je opět možné nalézt celou řadu podnětů v literatuře. Srinivasa a kol. [180] studovali vliv plastifikátorů a mastných kyselin na mechanické vlastnosti a propustnost chitosanových membrán. Mezi nejběžněji používané plastifikátory patří glycerol, jehož hlavní výhody představují jeho biokompatibilita a poměrně nízká cena. Vliv přídatku glycerolu na vlastnosti alginátových membrán je studován v referenci [181]. Proto byly připraveny hydrogely, při jejichž přípravě bylo ke 100 ml reakční směsi přidáno 5 ml (G7), resp. 20 ml (G8) glycerolu.



Obr. 91 Xerogel X8 připravený lyofilizací hydrogelu s přídatkem glycerolu jako změkčovadla

Vliv přidavku glycerolu na obsah vody v čerstvém hydrogelu je zanedbatelný. Také reologické vlastnosti jsou ovlivněny jen mírně; komplexní viskozita gelu, stanovená dynamickými oscilačními testy, je mírně vyšší než v případě gelu G1. Frekvenční závislost ztrátového úhlu je pro gely G7 a G8 totožná, konkrétní hodnoty jsou opět mírně zvýšeny oproti gelu G1, což indikuje viskóznější charakter mechanických vlastností gelu. Vliv glycerolu na mechanické vlastnosti xerogelu byl však skutečně pozitivní. Jak je patrné ze srovnání Obr. 88 a Obr. 91, kompaktnost xerogelu X8 je patrná již na první pohled. Xerogel byl pružnější a lépe odolával mechanickému namáhání. Daň za zvýšenou pevnost představuje omezení botnací schopnosti xerogelu; rovnovážný obsah vody v gelu po nabotnutí xerogelu X8 činil 62 %.

#### IV.4.5 Další hydrogelové formy komplexů huminových kyselin a chitosanu

Hydrogelové perly připravené gelací chitosanu jsou předmětem zájmu celé řady autorů, kteří studují především jejich sorpční schopnosti pro potenciální průmyslové využití ([182 – 187]). Wan Ngh se v [183, 184] věnuje studiu sorpce měďnatých iontů na chitosanových perlách. Kromě toho nás také seznamuje s jednoduchým způsobem přípravy směsných polyelektrolytových perel chitosanu a alginátu. Také směsné hydrogelové perly, připravené



Obr. 92 Perly čistého chitosanu před (vlevo) a po (vpravo) sorpci  $\text{Cu}^{2+}$  z roztoku  $\text{CuCl}_2$



Obr. 93 Směsné hydrogelové perly chitosanu s HK připravené kapáním roztoku chitosanu do alkalického roztoku HK (vlevo) a jejich xerogelová forma (vpravo)

gelací chitosanu roztokem HK, nebo sorpcí HK na předem připravené chitosanové perly, představují velmi slibnou materiálovou formu především pro zemědělské a průmyslové aplikace HK.

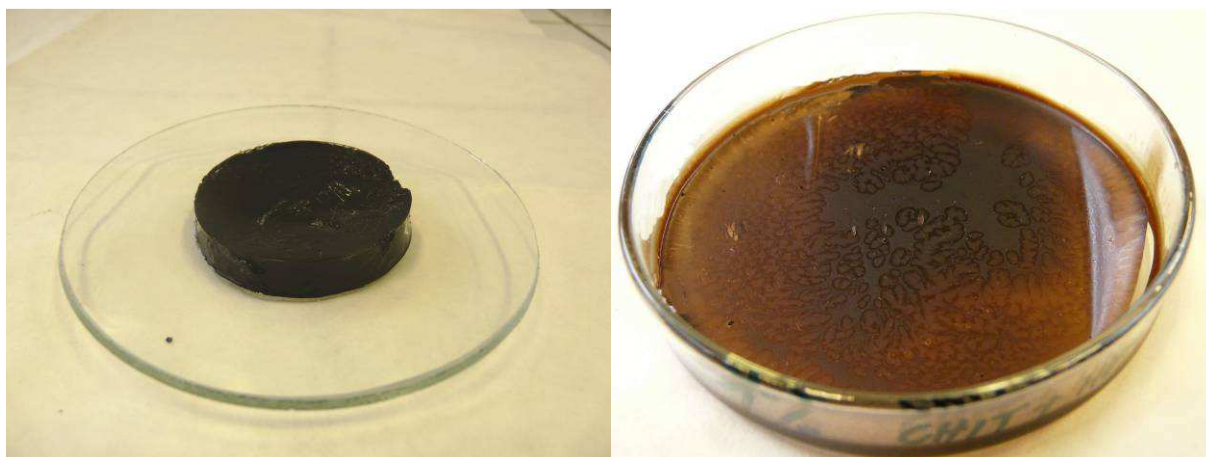
Perly byly připraveny přikapáváním viskózního roztoku chitosanu v kyselině octové do alkalického roztoku (viz kap. IV.3). Tímto způsobem byly připraveny čisté chitosanové perly (viz Obr. 92) a perly směsné (Obr. 93); další možností inkorporace HK do hydrogelu je sorpce HK z roztoku (byl použit roztok HK o pH ~ 8,4) na perly čistého chitosanu po dobu 24 hod.

Obsah vody v perlách byl nezávisle na způsobu přípravy opět vysoký (~ 96 hm. %). Zajímavé zjištění přinesl příčný řez perlami. Perly, které byly připraveny přikapáváním roztoku chitosanu do alkalického roztoku HK, byly tvořeny bezbarvým málo sesíťovaným jádrem, kolem kterého se nacházela úzká, černě zbarvená „krusta“, v níž se nacházely veškeré zreagované HK. Naopak původně čistě chitosanové perly, do nichž byly HK inkorporovány sorpcí, byly v celém průřezu homogenní, ať už se týká barvy nebo tvrdosti, což indikuje konstantní obsah HK a hustotu síťování v celém objemu perly.

Chitosanové hydrogelové perly jsou známé svojí mimořádnou sorpční schopností [183 – 187]. Experimentálně stanovená rovnovážná sorpční kapacita 1 g perel (odpovídá cca 40 ks perel) pro sorpci měďnatých iontů z roztoku  $\text{CuCl}_2$  o koncentraci 0,02 M činila 7,5 mg Cu. Perly čistého chitosanu s nasorbovanou mědí zobrazuje Obr. 92. Sorpční kapacita čistě chitosanových perel byla v případě směsných perel s HK snížena na cca 80 % pro obě metody přípravy, což je zřejmě způsobeno částečným stíněním funkčních skupin, které se podílejí na síťování chitosanu s HK a zároveň i na interakci obou látek s měďnatými ionty. Snížená sorpční schopnost směsných perel je vyvážena schopností postupného uvolňování huminové složky do roztoku, která je velmi cenná především v případě zemědělských aplikací těchto materiálů. Rozpuštěné huminové sloučeniny jsou v půdách nezbytné pro správné vstřebávání živin rostlinami a pro udržování optimálního pH půdních vod. Protože jsou parametry reakce mezi chitosanovou a huminovou složkou velmi dobře řízené změnou reakčních podmínek, je možné zvyšovat, resp. snižovat sílu vazby HK v gelu, a měnit takto jak sorpční schopnost, tak také rychlost uvolňování HK. Narozdíl od hydrogelů diskutovaných v předchozích kapitolách (G1 – G3) nemá v případě směsných perel přídavek NaCl do gelační směsi žádný patrný účinek na jejich konzistenci ani na sorpční schopnosti. Naproti tomu, přídavek TPP k roztoku HK před gelací vede k přípravě perel, které mají daleko pevnější jádro a naopak síla poutání huminové složky v okrajové vrstvě perly je nižší a dochází k jejímu rychlejšímu luhování do vody. Kombinací perel, připravených různě modifikovanou metodou gelace, je možné získat materiál o vysoké sorpční kapacitě a s řízeným uvolňováním HK, šitým na míru dané aplikaci.

Také v případě hydrogelových perel je možné lyofilizací získat xerogelovou formu, která má velmi dobrou botnací schopnost. Rovnovážný obsah vody po nabotnění xerogelu je asi 85 %.

Další možnosti tvorby hydrogelových i jiných koloidních forem chitosanu s HK umožňují vynikající filmotvorné schopnosti chitosanu; Montmbault [177] popsal gelaci roztoku chitosanu účinkem par amoniaku. Tento postup byl modifikován tak, že v roztoku chitosanu v 5% kyselině octové (viz příprava hydrogelových perel) byly rozmíchány pevné HK a vzniklá suspenze byla v petriho misce uzavřena v utěsněné skleněné nádobě spolu s nádržkou naplněnou koncentrovaným roztokem amoniaku. Jak je patrné z obr. Obr. 94, vzniklý gel



Obr. 94 Vrstva hydrogelu připravená gelací suspenze HK v roztoku chitosanu pomocí par amoniaku (vlevo) a fólie připravená pomalým vysušením tohoto gelu (vpravo)

v tomto případě velmi dobře kopíruje tvar nádoby a jeho povrch je hladký. Tato metoda je proto vhodná především pro přípravu gelů o přesně definovaném tvaru nebo pro *in-situ* gelaci.

Pomalým sušením uvedeného hydrogelu vznikla tenká fólie (viz Obr. 94), jejíž mechanické vlastnosti, botnáci schopnost i rychlost uvolňování HK do roztoku byly výrazně ovlivněny koncentrací HK v původní suspenzi.

## IV.5 ZÁVĚR

V poslední části disertační práce byla pozornost věnována hydrogelovým a xerogelovým formám HK připraveným jejich kombinací s další velmi cennou přírodní surovinou – s chitosanem. Hlavní výhodou přípravy polyelektrolytových komplexů HK s chitosanem představuje reverzibilní charakter vzniklých gelů umožňující jejich dlouhodobé uskladnění a aplikace v bezvodém stavu. V předloženém textu byly prezentovány jednoduché metody přípravy různých gelových materiálů; každá z uvedených forem nabízí specifické výhody a aplikační možnosti. Znalost efektů jednotlivých podmínek přípravy (pH, iontová síla, přítomnost dalších síťovacích činidel) na vlastnosti produkovaných gelů pak umožňuje optimalizovat proces tak, aby byl vytvořen materiál s parametry co nejlépe splňujícími požadavky dané aplikace. Připravené hydrogelové formy byly charakterizovány především prostřednictvím studia jejich chování ve vodném roztoku a také pomocí jednoduchých reologických měření jejich viskoelastických vlastností.

## Několik slov závěrem

Příroda nabízí celou řadu fascinujících materiálů a je úkolem člověka využít poznatků o vlastnostech, chování a možnostech těchto surovin a nalézt jejich co nejefektivnější aplikaci. Celá škála bohatě využitelných vlastností huminových materiálů je známá už velmi dlouhou dobu. Nezbytnou podmínkou pro jejich velkoplošné použití je jednak objasnění mechanismu jejich účinku v přirozeném prostředí, kromě toho je však také nutné dát této cenné surovině vhodnou aplikační formu.

Předkládaná disertační práce se zaměřuje na oba směry výzkumu huminových látek. Náplní její stěžejní části je návrh a optimalizace jednoduché metodiky pro experimentální studium transportních procesů probíhajících v modelovém médiu obsahující huminovou složku – v huminovém hydrogelu síťovaném fyzikálními silami. Práce prezentuje inovativní přístup k hodnocení kvality huminových látek pomocí objektivních parametrů popisujících difúzní transport sledovaných látek, jako jsou difúzní koeficient nebo koncentrační poměr látky na fázovém rozhraní. Uvedené experimenty jsou obecně použitelné pro pevné vzorky o definovaném tvaru a rozměrech, je tedy možné je aplikovat i v případě imobilizace huminových látek jiným způsobem než jejich gelací. V textu jsou blíže diskutována specifika jednotlivých použitých metod.

Aby bylo možné blíže diskutovat způsob, jakým se na výsledcích difúzních experimentů projevuje interakce mezi difundující látkou a huminovou složkou gelu, byly provedeny také nezávislé experimenty, studující vazbu sledovaného difundujícího iontu s huminovým gelem. Za tímto účelem byla realizována série extrakčních experimentů, které ilustrovaly sílu, jakou jsou jednotlivé frakce sledovaného iontu v hydrogelu poutány. Studovaný hydrogel se z tohoto pohledu projevil jako zajímavý dynamický systém, v němž dochází k nepřetržité relaxaci vazeb mezi reagujícími ionty a vazebnými místy huminové matrice.

Nicméně, práce představuje startovní bod pro další nezbytný výzkum, jehož cílem by měla být především podrobnější specifikace interakcí mezi difundující látkou a difúzním médiem pomocí standardních analytických metod, např. termických, resonančních apod. Korelace mezi výsledky těchto analýz a difúzními charakteristikami stanovenými z transportních experimentů by mohly přinést neocenitelný nástroj pro jednoduché studium interakcí na molekulární úrovni pomocí difúzních technik. Další zájmové pole pro následný výzkum představuje využití difúzních technik při studiu transportních vlastností kompletních přírodních maticí – půd, sedimentů apod., ať už izolovaných, nebo uměle namodelovaných z jejich jednotlivých složek.

Poslední kapitola práce se věnuje problematice nalezení vhodné aplikační formy huminových látek. Je v ní představeno několik metod směsné gelace huminových kyselin prostřednictvím jejich reakce s chitosanem. Přípravené materiály nabízejí celou řadu výhod oproti tradičním koloidním formám huminových látek. Definování transportních vlastností vzniklých gelů pomocí uvedené difúzní metodiky představuje vhodný rámec pro navazující výzkum.

## Použitá literatura

- [1] Jansen, S. A., Malaty, M. a kol.: Structural modeling in humic acids. *Mat. Sci. Eng. C*, 1996, vol. 4, no. 3, pp. 175 – 179.
- [2] Khairy, A.H.: *Acta Medica Empirica*, 1981, vol. 11, pp. 898.
- [3] Khairy, A.H.: *De Natura Rerum*, 1989, vol. 3, pp. 229.
- [4] Khairy, A.H., El-Gendi, S.S. and Bhagdadi, H.H.: *De Natura Rerum*, 1991, vol. 5, pp. 76.
- [5] Ghabbour, E. A. a kol. Isolation of humic acid from the brown alga *Pilayella littoralis*. *J. Appl. Phycol.* 1994, vol. 6, no. 5 – 6, pp. 459 – 468
- [6] Radwan, A. a kol.: Isolation of humic acid from the brown algae *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*, *Laminaria saccharina* and the marine angiosperm *Zostera marina*. *J. Appl. Phycol.*, 1996, vol. 8, no. 6, pp. 553 – 562
- [7] Piccolo, A., Humus and Soil Conservation. In *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Ed. A. Piccolo, Elsevier, Amsterdam, 1996. pp. 225-264
- [8] Stevenson, F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2<sup>nd</sup> ed., New York: Wiley–Interscience Publ., USA 1982.
- [9] Weber, J.: *Definition of soil organic matter, Humintech*. [online] poslední úprava 24. 10. 2004, citováno: 20. 12. 2007. Dostupné z <http://www.humintech.com/001/>
- [10] Piccolo A.: The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.*, 2001, vol. 166, pp. 810-832.
- [11] Peña- Méndez, E. M., Havel, J. a Patočka, J.: Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment and biomedicine. *J. Appl. Biomed.* 3 (2005), 13-24
- [12] Klöcking, R. a Helbig, B.: Medical Aspects and Applications of Humic Substances. In *Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications*. Ed. A. Steinbüchel a R. H. Marchessault, pp. 1 – 17, Willey – VCH Verlag, Weinheim, 2005.
- [13] Lotosh, T.D.: Experimental bases and prospects for the use of humic acid preparations from peat in medicine and agricultural production. (v ruštině). *Naucn. Dokl. Vyss. Skoly. Biol. Nauki*, 1991, vol. 10, pp. 91 – 103.
- [14] Žbáňková P., Klučáková M.: Lignitic Humic Acid as Aid in Soil Remediation. In *Proc. 8th International Conference on Environment and Mineral Processing*. Part I (Ed. P. Fečko, V. Čablík), pp. 263-8, VŠB-TU Ostrava, Ostrava 2004. ISBN 80-248-0559-6.
- [15] Kocabagli, N. a kol.: The effects of dietary humate supplementation on broiler growth and carcass yield. *Poult. Sci.*, 2002, vol. 81, pp. 227 – 230.
- [16] Schmeide, K. a kol.: Uranium(IV) sorption onto phyllite and selected minerals in the presence of humic acid. *Radiochim. Acta*, 2000, vol. 88, pp. 723 – 728.
- [17] Poerschmann, J. a kol.: Complexation–flocculation of organic contaminants by the application of oxyhumolite-based humic organic matter. *Chemosphere*, 2008, vol. 70, no. 7, pp. 1228 – 1237.
- [18] Ohlenbusch, G. a kol.: Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction. *Sci. Total. Environ.*, 2000, vol. 253, no. 1, pp. 63-74
- [19] Davies, G. a Ghabbour, E.A. (Ed.) *Humic substances, structures, properties and uses*. The RSC, Cambridge, 1999.
- [20] Singh, D., Daharwal, S. J., Rawat, M.: Hydrogels-A potent carter in wound healing. *Res. J. Pharm. Technol.*, 2008, vol. 1, no. 1, pp. 6 – 13.
- [21] Alaei, J.: Application of hydrogels in fuel drying operation. *Pet. Coal*, 2005, vol. 47, no. 3, pp. 32-37.
- [22] Park, H., Park, K.: Hydrogels in bioapplications. In *ACS Symposium Series*, no. 627 (Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications), Ed. R M. Ottenbrite, S. J. Huang a K. Park, pp. 2 – 10, Oxford University Press, 1996.

- [23] Park, K., Cooper, S. L., Robinson, J. R.: Bioadhesive hydrogels. *Hydrogels Med. Pharm.*, 1987, vol. 3, pp. 151-75.
- [24] Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P.: Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2008, vol. 60, pp. 1638-1649.
- [25] Brøndsted, H. a Kopeček, J.: pH-Sensitive Hydrogels, Characteristics and Potential. In *ACS Symposium Series*, no. 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), Ed. Harland, R. S. a Prud'homme, R. K., pp. 285-305. Maple Press, York, 1991.
- [26] Bartovská, L., Šišková, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, 2002
- [27] Bartovská L., Šišková M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Verze 1.0, 2005, staženo 30. 12. 2007, vydavatelství VŠCHT v Praze. Dostupné na webu [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/)
- [28] Fears, M. A. a kol.: Syneresis and rheology of weak colloidal particle gels. *Colloids Surf., A*, 2006, vol. 288, no. 1 – 3, pp. 170-179
- [29] Martyniuk, H., Wieckowska, J.: Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Process. Technol.*, 2003, vol. 84, pp. 23 – 36
- [30] Malenovská, M.: *Studium difúzních procesů v huminových gelech*. 55 stran. Diplomová práce na VUT, FCH Brno 2005. Vedoucí diplomové práce Ing. Martina Klučáková PhD.
- [31] Klučáková, M.: Huminový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech. *CHEMagazín*, 2004, roč. 14, č. 3, s. 8 – 9
- [32] Piccolo, A., Conte, P., a kol.: Effects of mineral and monocarboxylic acids on the molecular association of dissolved humic substances. *Eur. J. Soil Sci.*, 1999, vol. 50, no. 4, pp. 687-694.
- [33] Klučáková, M., Pelikán, P., Lapčík, L., Lapčíková, B., Kučerík, J., Kaláb, M.: Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. I. Properties and Reactivity of Humic and Fulvic Acids. *J. Polym. Mater.*, 2000, vol. 17, no. 4, p. 337-356.
- [34] Klučáková, M., Kaláb, M., Pekař, M., Lapčík, L.: Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. II. Complexation of Cu(II) Ions with Humic Acid Extracted from Lignite. *J. Polym. Mater.*, 2002, vol. 19, no. 3, pp. 287-294.
- [35] Klučáková, M., Pekař, M.: Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. III. Study of Complexation of Cu<sup>2+</sup> Ions with Humic Acid in Sols. *J. Polym. Mater.*, 2003, vol. 20, no. 2, pp.145-154.
- [36] Klučáková, M., Pekař, M.: Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. IV. Study of Interactions of Cu<sup>2+</sup> Ions with Humic Gels and Final Comparison, *J. Polym. Mater.*, 2003, vol. 20, no. 2, pp. 155-162.
- [37] Klučáková, M., Pekař, M.: Behaviour of partially soluble humic acids in aqueous suspension. *Colloids Surf., A*, 2008, vol. 318, no. 1, pp. 106-110.
- [38] Maciejewska, A., Kwiatkowska, J.: Fractional composition of humic acids and some physico-chemical properties of soil as a result of addition of brown coal fertilizer. In *Humic Substances in Ecosystems 5* (Gonet S.S., Zaujec A., Debska B.,Eds.), pp. 57 – 76, Polish Humic Substances Society, Duszniki Zdrój 2003, ISBN 83-919331-0-5.
- [39] Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M.: Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977, vol. 41, pp. 352 – 358.
- [40] Kumada, K.: The chemistry of soil organic matter. *Food Fertilization Technology Centre*, 1975, vol. 22, pp. 10-36.
- [41] Peuravuori, J., Zbankova, P., Pihlaja, K.: Aspects of structural features in lignite and lignite humic acids. *Fuel Process.Techno.*, 2006, vol. 87, no. 9, pp. 829-839.
- [42] Peuravuori, J., Simpson, A. J., Lam, B, Zbankova, P., Pihlaja, K.,. Structural features of lignite humic acid in light of NMR and thermal degradation experiments. *J. Mol. Struct.*, 2007, vol. 826, no. 2 – 3, pp. 131 – 142.
- [43] Larson, R. G.: *The structure and rheology of complex fluids*. Oxford 1999. ISBN 019512197X

- [44] Klučáková, M., Kotková, L.,. Acid-base Properties of Humic Acids in Various Dispersion Forms. In *11th Conference on Environment and Mineral Processing. Part II., Ostrava 31. 5. – 3. 6. 2007*, pp. 91 – 95, Vysoká škola báňská, Ostrava 2007. ISBN 978-80-248-1278-6.
- [45] Schnitzer, M., Kahn, S.U.: *Humic Substances in the Environment*. Dekker, New York 1972.
- [46] Dekker, L.W., Ritsema, C.J., Oostindie, K. and Boersma, O.H., Effect of drying temperature on the severity of soil water repellency. *Soil Sci.* 1998, vol. 163, no. 10, pp. 780–796.
- [47] Flaig, W.: Chemistry of humus materials. *Suomen Kemistilehti B*, 1960, vol. 33A, pp. 229-51.
- [48] Kickuth, R., Scheffer, F.: Constitutive and nutritive properties of the so-called pseudo-amide nitrogen from humic acids. *Agrochimica*, 1976, vol. 20, no. 4 – 5, pp. 373 – 386.
- [49] Leenheer, J. A. Progression from model structures to molecular structures of Natural Organic Matter components. *Ann. Environ. Sci.*, 2007, vol. 1, pp. 57 – 68
- [50] Sein, L. T. Jr., Varnum, J. M., Jansen, S. A.: Conformation Modeling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, vol. 33, pp. 546-552.
- [51] Sutton, R., Sposito, G.: Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, no. 23, pp. 9009 – 9015.
- [52] Havel, J. a kol. Recent developments in humic acid characterization. Acidobasic and complexation properties, separation and reliable fingerprints by capillary electrophoresis and MALDI-TOF mass spectrometry. In *Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments and Waters. 9th International Meeting of the IHSS*. Ed. R. S. Swift, K. M. Spark, pp. 77 – 82, Atlanta 2001.
- [53] Simpson, A. J. a kol. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwiss.*, 2002, vol. 89, pp. 84 – 88.
- [54] Langford C.H., Melton J.R.. When should humic substances be treated as dynamic combinatorial systems? In eds. *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation*. Ed. E. A. Ghabbour EA, G. Davies. pp. 65 – 78. Taylor & Francis, New York 2005. ISBN 1–59169–031–5
- [55] Martell, A.E., Calvin, M.: *Chemistry of Metal Chelate Compounds*. Prentice–Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952
- [56] Brye, K. R., Steele, K. F.: Soil and Water Contamination by Heavy Metals. In *Water Encyclopedia*, Volumes 1-5. Eds. J Lehr, J. Keeley, J. Lehr, pp. 275-282. John Wiley & Sons. 2005.
- [57] Hu, H.: Human Health and Heavy Metals Exposure. In *Life Support: The Environment and Human Health*. Ed. M. McCally. MIT press 2002.
- [58] Takeno, N.: *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, 2005.
- [59] Liang, Ch. a kol.: Equilibrium sorption of phenanthrene by soil humic acids. *Chemospher*, 2006, vol. 63, pp. 1961 – 1968
- [60] Tipping, E., Hurley, M. A. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, vol. 56 , pp. 3627 – 3641
- [61] Baruah, M. K., Upreti, M. C. Preferential uptake of Fe(III) by humic-acid extracted from lignite. *Fuel*, 1994, vol. 73, pp. 273 – 275.
- [62] Manunza B., Deiana S., Maddau V., Gessa C., Seeber R.: Stability Constants of Metal-Humate Complexes: Titration Data Analyzed by Bimodal Gaussian Distribution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1995, vol. 59, pp. 1570.
- [63] Randle, K., Hartmen, E.: Applications of the continuous-flow stirred cell (CFSC) technique. II: The adsorption behaviour of Na, Cs, Sr, Cu, Ni and Pb on humic acids. *Eur. J. Soil Sci.*, 1995, vol. 46, no. 2, pp 303 – 315.
- [64] Zhou, P., Yan, H., Gu, B.: Competitive complexation of metal ions with humic substances. *Chemosphere*, 2005, vol. 58, no. 10, pp. 1327 – 1337.
- [65] Wolf, A. a kol. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$ -ions on the absorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by humic substances. *Chemosphere*, 1977, vol. 6, no. 5, pp. 207 – 213.

- [66] Kerndorff, H., Schnitzer, M. Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44 (1980) 1701 – 1708.
- [67] Klučáková, M., Pekař, M.: New Model for Equilibrium Sorption of Metal Ions on Solid Humic Acids. *Colloids Surf., A*, 2006, vol. 286, no. 1 – 3, pp. 126 – 133.
- [68] Koopal, L. K. a kol.: Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA–Donnan model. *Colloids Surf., A*, 2005, vol. 265, no. 1 – 3, pp. 40 – 54.
- [69] Benedetti, M. F. a kol.: Metal Ion Binding to Humic Substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model. *Environ. Sci Technol.*, 1995, vol. 29, pp. 446 – 457
- [70] Válková, D., Klučáková, M., Pekař, M.: Models of complexation of humic acids. In V. *pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. Sborník příspěvků*, Ed. L. Trnková, P. Janderka, R. Kizek. pp. 96 – 7, Masarykova univerzita v Brně, Brno 2005. ISBN 80–210–3637–0.
- [71] Sh. M. Yu a kol. Effect of pH, ionic strength and fulvic acid on the sorption and desorption of cobalt to bentonite. *Appl. Radiat. Isot.*, 2006, vol. 64, pp. 455 – 461.
- [72] Christl, I. a kol. Effect of Humic and Fulvic Acid Concentrations and Ionic Strength on Copper and Lead Binding. *Environ. Sci Technol.*, 2005, vol. 39, pp. 5319 – 5326.
- [73] Klavins, M., Eglite, L., Zicmanis, A.: Immobilized humic substances as sorbents. *Chemosphere*, 2006, vol. 62, pp. 1500 – 1506.
- [74] Klučáková, M., Pekař, M.: Lignitic Humic Acids: Natural Active Immobilization System for Heavy Metals. In *Proc. 8<sup>th</sup> International Conference on Environment and Mineral Processing. Part I*. Ed. P. Fečko, V. Čablík, pp. 273–7, VŠB–TU Ostrava, Ostrava 2004. ISBN 80–248–0558–8.
- [75] Sauvé, S. a kol.: Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. *Environ. Sci Technol.*, 2000, vol. 34, no. 7, pp. 1125 – 1130.
- [76] Robertson, A. P. a kol.: Acid/Base, Copper Binding, and  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$  Exchange Properties of a Soil Humic Acid, an Experimental and Modeling Study. *Environ. Sci Technol.*, 1999, vol. 33, pp. 786 – 795.
- [77] Čežíková, J. a kol.: Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field: II. Metal-binding capacity under static conditions. *React. Funct. Polym.*, 2001, vol. 47, pp. 111 – 118.
- [78] Kyziol, J., Twardowska, I., Schmitt–Kopplin, Ph.: The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). *Chemosphere*, 2006, vol. 63, pp. 1974–1982.
- [79] Groenflaten, L. K.; Steinnes, E.: Comparison of Four Different Extraction Methods to Assess Plant Availability of Some Metals in Organic Forest Soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2005, vol. 36, pp. 2699 – 2718.
- [80] Hiraide, M.; Hommi, H. a Kawaguchi, H.: Diethyldithiocarbamate (DDTC) extraction of copper(II) and iron(III) associated with humic substances in water. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, vol. 342, pp. 387 – 390.
- [81] Sedláček, P.: *Difúze kovových iontů v huminových gelech*. Diplomová práce na FCH, VUT. Brno 2008. 47 str. Vedoucí diplomové práce Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [82] Siqueria, R. N. B. a kol.: Extracao selectiva de cadmio, chumbo, cobre e zinco pre-adsorvidos po acidos humicos. (v portugalsčině) *Quimica nova*, 1989, vol. 12, no. 1, pp. 9 – 13.
- [83] Tessier, A. a kol. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, pp. 844 – 850.
- [84] Zeien, H.; Bruemer, G. W. Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Berichte aus der Oekologischen Forschung* 6 (1991) 62 – 91.
- [85] Hseu, Zeng Yei a kol. Effects of chemical amendments on the HCl-extractability and the sequential extraction of Cu and Zn in a contaminated rice-growing soil. *Food Science and Agricultural Chemistry*, 2003, vol. 5, no. 2, pp. 66 – 71.
- [86] Jin, X., Bailey, G. W., Yu, Y. S., Lynch, A.T.: Kinetics of single and multiple metal ion sorption processes on humic substances; *Soil Sci.*, 1996, vol. 161, no. 8, pp. 509 – 520.
- [87] Bunzl, K., Schmidt, W., Sansoni, B.: Kinetics of ion exchange in soil organic matter. IV. Adsorption and desorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  by peat. *J. Soil Sci.*, 1976, vol. 27, pp. 32 – 41.

- [88] Vinod, V. P., Varghese, S., Anirudhan, T. S.: Adsorption performance of Zr-pillared montmorillonite for the removal of organic pollutants from aqueous phase. *Indian J. Chem. Technol.*, 2003, vol. 10, pp.201 – 210
- [89] Onganer, Y., Temur, C.: Adsorption Dynamics of Fe(III) from Aqueous Solution onto Activated Carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, vol. 205, pp. 241 – 244.
- [90] Klučáková, M., Pekař, M.: Physical and chemical kinetics in humic dispersions. In *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation*. Ed. E. A. Ghabbour, G. Davies, pp. 167 – 188, Taylor & Francis, New York 2005. ISBN 1–59169–031–5
- [91] Klučáková, M., Omelka, L.: Sorption of metal ions on lignite and humic acids. *Chem. Papers*, 2004, vol. 58, no. 3, pp. 170 – 175.
- [92] Křpatová, L.: *Interakce kovových iontů s huminovými gely*. 35 stran. Bakalářská práce na VUT, FCH Brno 2006. Vedoucí diplomové práce Ing. Martina Klučáková PhD.
- [93] Terkhi, M. C. a kol.: Fourier transform infrared study of mercury interaction with carboxyl groups in humic acids. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2008, vol. 198, no. 205 – 214.
- [94] Piccolo, A., Stevenson, F. J.: Infrared spectra of  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  complexes of soil humic substances. *Geoderma*, 1982, vol. 27, pp. 195 – 208.
- [95] Perminova, I. V.: *Conclusions, the 14th Meeting of IHSS*. [online pdf] dostupné z: <http://www.mgumus.chem.msu.ru/ihss-14/docs/IHSS-14-draft-conclusions-Sep-18.pdf>
- [96] Havrda, J.: *Silikátové inženýrství I*, 1. vydání, Praha 1987, VŠCHT v Praze, ,
- [97] Dojčanský, J., Longauer, J.: *Chemické inženýrstvo II*, 1. vydání, Bratislava 2000, PPA Bratislava, ISBN 80–967064–8–9.
- [98] Cranck, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford: Clarendon Press 1975.
- [99] Cussler, E.L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
- [100] Carslaw, H.S., Jaeger, J.C. *The Conduction of Heat in Solids*, 2nd Ed., Oxford 1986.
- [101] Tamagawa, H., Popovic, S., Taya, M.: Pores and diffusion characteristics of porous gels. *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 7201 – 7207.
- [102] Pouchlý, J. : *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, 2001
- [103] Lakatos, I., Lakatos–Szabó, J.: Diffusion of chromium ions in polymer/silicate gels. *Colloids Surf., A*, 1998, vol. 141, pp. 425 – 434.
- [104] Lakatos, I., Lakatos–Szabó, J.: Diffusion of  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  in polymer/silicate gels. *Colloids Surf., A*, 2004, vol. 246, pp. 9 – 19.
- [105] Klučáková, M., Pekař, M.: Study of Diffusion of Metal Cations in Humic Gels. In *Humic Substances: Nature's most Versatile Materials*. Ed. E. A. Ghabbour, G. Davies, p. 263 – 74, Francis & Taylor, New York, 2004.
- [106] Erdélyi, Z. a kol.: Determination of grain–boundary diffusion coefficients by Auger electron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, vol. 162–163, pp. 213 – 218.
- [107] Shi, M. a kol.: Determination of chloride diffusivity in concrete by AC impedance spectroscopy. *Cem. Concr. Res.*, 1999, vol. 29, pp. 1111 – 1115.
- [108] Moncoffre, N. a kol.: Diffusion studies using ion beam analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 1998, vol. 140, pp. 402 – 408.
- [109] Potter, K., McFarland, E. W.: Ion transport studies in calcium alginate gels by magnetic resonance microscopy. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1996, vol. 6, pp. 323 – 331.
- [110] García-Gutiérrez, M. a kol.: Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *J. Iberian Geol.*, 2006, vol. 32, no. 1, pp. 37 – 53.
- [111] Hlaváč, J. *Základy technologie silikátů*. Druhé upravené vydání. Praha 1988. SNTL – Nakladatelství technické literatury, n. p.
- [112] Masaro, L., Zhu, X. X.: Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, vol. 24, no. 5, pp. 731 – 775.

- [113] Krajewska, B.: Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes. *React. Funct. Polym.*, 2001, vol. 47, pp. 37 – 47.
- [114] Matsukawa, S.: Diffusion processes in polymer gels as studied by pulsed field–gradient spin–echo NMR spectroscopy. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, vol. 24, pp. 995 – 1044.
- [115] Ling, D. a kol.: Computer simulation of diffusion of metal ions in resins–phenomenological analysis of diffusion process. *React. Funct. Polym.*, 2004, vol. 61, pp. 81 – 90.
- [116] Scally, S., Davison, W., Zhang, H.: Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 2006, vol. 558, pp. 222 – 229.
- [117] Falk, B. a kol. : Diffusion coefficient of paracetamol in a chitosan hydrogel. *Mater. Lett.*, 2004, vol. 58, pp. 3261 – 3265.
- [118] de Vera, G., Climent, M. A. a kol.: A test method for measuring chloride diffusion coefficients through partially saturated concrete. Part II: The instantaneous plane source diffusion case with chloride binding consideration. *Cem. Concr. Res.*, 2002, vol. 32, pp. 1113 – 1123.
- [119] Schantz, E.J., Lauffer, M.A. : Diffusion measurements in agar gel. *Biochem.*, 1962, vol. 1, pp. 658 – 663.
- [120] Bandyopadhyay, S. a kol. : Fractal growth of copper in a gel medium. *Solid State Commun.*, 1996, vol. 99, pp. 835 – 838.
- [121] Netz, P. A., Dorfmueller, T.: Computer simulation studies of anomalous diffusion in gels: Structural properties and probe-size dependence. *J. Chem. Phys.*, 1995, vol. 103, no. 20, pp.9074 – 9082.
- [122] Babu, S., Gimel, J. C., Nicolai, T.: Tracer Diffusion in Colloidal Gels *J. Phys. Chem. B*, 2008, vol. 112, no. 3, pp 743 – 748.
- [123] Netz, P. A., Dorfmueller, T. : Computer simulation studies of diffusion in gels: Model structures *The J. Chem. Phys.*, 1997, vol. 107, no. 21, pp.9221 – 9233.
- [124] Yazdani, A., Shojai, L. : *Solution of a Scalar Convection-diffusion Equation using FEMLAB*. [pdf online] Citováno:1. 7. 2009 Dostupné z: <http://www.comsol.com/papers/1049/>
- [125] Kioussis, D. R. : Characterization of anion diffusion in polymer hydrogels used for wastewater remediation. *Polymer*, 2005, vol. 46, pp. 9342 – 9347.
- [126] Wang, X., Chen, Y., Wu, Y.: Diffusion of Eu(III) in compacted bentonite—effect of pH, solution concentration and humic acid. *Appl. Radiat. Isot.*, 2004, vol. 60, pp. 963 – 969.
- [127] Wold S., Eriksen T.: Diffusion of humic colloids in compacted bentonite. *Phys. Chem. Earth*, 2007, vol. 32, pp. 477 – 484.
- [128] Lead, J.R., Starchev, K. a Wilkinson, K. J.: Diffusion Coefficients of Humic Substances in Agarose Gel and in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, vol. 37, pp. 482-487.
- [129] Chang, M. L. a kol.: Diffusion of Volatile Organic Compounds in Pressed. Humic Acid Discs. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, vol. 31, pp. 2307-2312.
- [130] Burian, M., Klučáková, M., Pekař, M. Diffusion studies in humic gels. *Humic Substances in the Environment*, 2003, vol. 3, pp. 9–12.
- [131] Lide, D.R., 1995. *Handbook of chemistry and physics*. 76th Edn., CRC Press, New York.
- [132] Eversole, W. G., Doughty, E. W.: The Diffusion Coefficient and Apparent Radius of the Cupric Ion in Silica Gels. *J. Phys. Chem.*, 1936, vol. 40, pp. 55 – 60.
- [133] Garmo A., Røyset O., Steinnes E., Flaten T. P.: Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. *Anal. Chem.*, 2003, vol. 75, pp. 3573 – 3580.
- [134] Ritger, P. L., Peppas, N. A. A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *J. Control. Release*, 1987, vol. 5, no. 1, pp. 23 – 36.
- [135] Klučáková, M. a Pekař, M. Transport of copper(II) ions in humic gel – new results from diffusion couple. v edičním řízení: *Colloids Surf., A*
- [136] Kalina, M. *Difúze měďnatých iontů v huminovém gelu*. Bakalářská práce na FCH, VUT. Brno 2008. 36 str. Vedoucí diplomové práce Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

- [137] Brown, J. B.: The constitution of cupric chloride in aqueous solution *Transactions of the royal society of New Zeland*, 1948, vol. 77, no. 1, pp. 19 – 23.
- [138] Marvan, J.: *Vliv fyzikálních podmínek na difúzní procesy v huminových gelech*. Diplomová práce na FCH, VUT. Brno 2008. 47 str. Vedoucí diplomové práce Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [139] Oppermann, W. Swelling Behavior and Elastic Properties of Ionic Hydrogels. In *ACS Symposium Series*, no. 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), Ed. Harland, R. S. a Prud'homme, R. K., pp. 159 – 170. Maple Press, York, 1991.
- [140] Scranton, A. B., Klier, J. a Aronson, C. L. Complexation of Polymeric Acids with Polymeric Bases. In *ACS Symposium Series*, no. 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), Ed. Harland, R. S. a Prud'homme, R. K., pp. 170 – 189. Maple Press, York, 1991.
- [141] Tanaka, Toyochi. Phase transitions of Gels. 170 – 189. In *ACS Symposium Series*, no. 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), Ed. Harland, R. S. a Prud'homme, R. K., pp. 1 – 23. Maple Press, York, 1991.
- [142] Yin, De-Wei, Horkay, F., Douglas, J. F., de Pablo, J. J.: Molecular simulation of the swelling of polyelectrolyte gels by monovalent and divalent counterions. *J. Chem. Phys.*, 2008, vol. 129, no. 15, pp. 154902/1-154902/11.
- [143] Kokufuta, E.: Swelling characteristics of temperature-sensitive polyelectrolyte gels based on N-isopropylacrylamide. Role of fixed charges in the swelling. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 2003, vol. 28, no. 3, pp. 965 – 972.
- [144] Rubinstein, Michael a kol.: Elastic Modulus and Equilibrium Swelling of Polyelectrolyte Gels. *Macromolecules*, 1996, vol. 29, no. 1, pp. 398 – 406 .
- [145] Lowman, A. M. a Peppas, N. A. Hydrogels. In *Encyclopedia of Controlled Drug Delivery*. Ed. Mathiowitz, Volumes 1-2, pp. 397 – 418. John Wiley & Sons. 1999
- [146] Kwon, H. J., Osada, Y. a Gongo, J.P.: Polyelectrolyte Gels - Fundamentals and Applications. *Polym. J.*, 2006, vol. 38, no. 12, pp. 1211 – 1219.
- [147] Rude Payro, E. , Llorens Llacuna, J.: Rheological characterization of the gel point in sol-gel transition. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, vol. 352, no. 21 – 22, pp. 2220 – 2225.
- [148] Wein, O.: *Úvod do reologie*. Brno: Malé centrum, 1996
- [149] Dualeh, A. J., Steiner, C. A.: Structure and Properties of Surfactant- Bridged Viscoelastic Gels. In *ACS Symposium Series*, no. 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), Ed. Harland, R. S. a Prud'homme, R. K., pp. 42 – 52. Maple Press, York, 1991.
- [150] Hunkeler, D., Wu, X. Y. a Hamielec, A. E. Characterization of Polyelectrolytes. In *ACS Symposium Series*, no. 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), Ed. Harland, R. S. a Prud'homme, R. K., pp. 53 – 59. Maple Press, York, 1991.
- [151] Yin, Y. L., Prud'homme, R. K. a Stanley, F. Relation Between Poly(acrylic acid) Gel Structure and Synthesis. In *ACS Symposium Series*, no. 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), Ed. Harland, R. S. a Prud'homme, R. K., pp. 91 – 115. Maple Press, York, 1991.
- [152] Klavins, M., Eglite, L.: Immobilisation of humic substances. *Colloids Surf., A*, 2002, vol. 203, pp. 47 – 54.
- [153] Barbot, C. a kol. Characterization of a humic gel synthesized from an activated epoxy silica gel. *Radiochim. Acta*, 2002, vol. 90, no. 4, pp. 211 – 218.
- [154] Santosa, S. J. a kol. Synthesis and utilization of chitin–humic acid hybrid as sorbent for Cr(III). *Surf. Sci.*, 2007, vol. 601, no. 22, pp. 5148 – 5154.
- [155] Li Shanxiang, Chao Bing: Study on the modificaton of humic acid by graft polymerization with carbamide. *J. Fuel Chem. Technol.*, 1995, vol. 23, pp. 266 – 271.
- [156] Crespilho, F. N. a kol. Immobilization of Humic Acid in Nanostructured Layer-by-Layer Films for Sensing Applications. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, pp. 5385 – 5389..
- [157] Laor, Y., Zolkov, Ch., Armon, R.: Immobilizing Humic Acid in a Sol-Gel Matrix: A New Tool To Study Humic-Contaminants Sorption Interactions. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, vol. 36, pp. 1054 – 1060.

- [158] Karpouk, L., Perminova, I. a kol.: Synthesis of Alkoxysilylated Humic Derivatives with Different Modification Rate Capable of Self-Adhering to Mineral Surfaces. In *Proc. 14th Meeting of International Humic Substances Society. From Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances. Part I.*, Ed. I. Perminova a N. Kulikova, s. 521 – 524. Leninskie Gory 1-3 Moscow: Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 2008. ISBN: 80-248-0786-6.
- [159] Seki, H. a Suzuki, A.: Kinetic Study of Lead Adsorption to Composite Biopolymer Adsorbent *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, vol. 211, pp. 375 – 379.
- [160] Ruvalcaba- Martínez, A. a kol.: Viscoelastic properties of dispersed chitosan/xanthan hydrogels *Carbohydr. Polym.*, 2007, vol. 67, no. 4, pp. 586 – 589.
- [161] Teixeira, M. A. a kol.: Assessment of chitosan gels for the controlled release of agrochemicals. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, vol. 29, pp. 1205 – 1209.
- [162] Kofuji, K. a kol.: Relationship between physicochemical characteristics and functional properties of chitosan *Eur. Polym. J.*, 2005, vol. 41, pp. 2784 – 2791.
- [163] Koide, S. S.: Chitin-Chitosan: Properties, Benefits and Risks. *Nutr. Res.*, 1998, vol.18, no. 6, pp. 1091 – 1101.
- [164] Dodane, V. a Vilivalam, V. D.: Pharmaceutical application of chitosan. *PSTT*, 1998, vol. 1, no. 6, pp. 246 – 253.
- [165] Kurita, K.: Chitin and chitosan: Fuctional Biopolymers from Marine Crustaceans. *Mar. Biotechnol.*, 2006, vol. 8, pp. 203 – 226.
- [166] Khor, E. a Lim, L. Y.: Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials* 24 (2003), 2339 – 2349
- [167] Synowiecki, J., Ali Al-Khateeb, N.: Production, Properties and Some New Applications of Chitin and Its Derivatives. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2003, vol. 43, no. 2, pp. 145 – 171.
- [168] Ravi Kumar, M. N. V.: A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.*, 2000, vol. 46, pp. 1 – 27.
- [169] Harish Prashanth, K. V. a Tharanthan, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential – an overview. *Trends Food Sci. Technol.*, 2007 vol. 18, pp. 117 – 131.
- [170] Yan, W.L. a Bai, R.: dsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads. *Water Res.*, 2005, vol. 39, pp. 688 – 698.
- [171] Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M., Yong, S.S.: Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan-epichlorhydrin beads: Kinetics and isotherm studies. *Colloids Surf., B*, 2008, vol. 65, pp. 18 – 24.
- [172] Wang, S. G. a kol.: Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: Behaviors and mechanisms. *Chem. Eng. J.*, 2008, vol. 142, no. 3, 239 – 247.
- [173] Zhang, X. a Bai, R.: Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, vol. 264, no. 1, pp. 30 – 38.
- [174] Chang, M. Q., Juang, R. S.: Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *J. Colloid Interface Sci*, 2004, vol.. 278, pp. 18 – 25.
- [175] Kristl, J. a kol. Hydrocolloids and gels of chitosan as drug carriers. *Int. J. Pharm*, 1993, vol.. 99, pp. 13 – 19.
- [176] Rayment, P., Butler, M. F.: Investigation of ionically crosslinked chitosan and chitosan-bovine serum albumin beads for novel gastrointestinal functionality. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, vol. 108, no. 5, pp. 2876 – 2885.
- [177] Montembault, A., Viton, C., Domard, A.: Rheometric Study of the Gelation of Chitosan in Aqueous Solution without Cross-Linking Agent. *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, pp. 653 – 662.
- [178] Janes, K.A., Calvo, P., Alonso, M.J.: Polysaccharide colloidal particles as delivery systems for macromolecules. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2001, vol. 47, pp. 83 – 97.
- [179] Alonso, F. a kol.: Application of nanoparticles based on hydrophilic polymers as pharmaceutical forms. *US 6649192 B2*. (2003)

- [180] Srinivasa, P.C. Ramesh, M.N. Tharanathan, R.N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 2007, vol. 21, no. 7, pp. 1113 – 1122.
- [181] Avella a kol.: Addition of glycerol plasticizer to seaweeds derived alginates: Influence of microstructure on chemical–physical properties. *Carbohydr. Polym.*, 2007, vol. 69, pp. 503 – 511.
- [182] Kaminski, W. a kol. Interactions of metal ions sorbed on chitosan beads. *Desalination*, 2008, vol. 218, pp. 281 – 286.
- [183] Wan Ngah, W.S., Fatinathan, S.: Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. *Chem. Eng. J.*, 2008, vol. 143, no. 1 – 3, pp. 62 – 72.
- [184] Wan Ngah, W.S., Endud, C.S., Mayanar, R.: Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *React. Funct. Polym.*, 2002, vol. 50, pp. 181 – 190.
- [185] Wan Ngah, W.S., Ab Ghani, S., Kamari, A.: Adsorption behavior of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresour. Technol.*, 2005, vol. 96, pp. 443 – 450.
- [186] Fan Zhao a kol. Preparation of porous chitosan gel beads for copper(II) ion adsorption. *J. Hazardous Mater.*, 2007, vol. 147, pp. 67 – 73.
- [187] Li Jin, Bai, R. Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads *Langmuir*, 2002, vol. 18, pp. 9765 – 9770.

## Seznam použitých zkratk

|                  |                                                                                               |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| APDC             | pyrrolidinthiokarbamát amonný                                                                 |
| DDTC             | dietyldithiokarbamátu                                                                         |
| DGT              | metoda difúzního gradientu v tenkém filmu                                                     |
| EDTA             | etylendiamintetraoctová kyselina                                                              |
| EPR              | elektronová paramagnetická rezonance                                                          |
| ERDA             | analýza detekcí zpětného elastického odrazu                                                   |
| FEBEX            | umělé experimentální bariérové materiály ( <i>Full-scale Engineered Barriers Experiment</i> ) |
| FK               | fulvinové kyseliny                                                                            |
| FT               | Fourierova transformace                                                                       |
| HK               | humínové kyseliny                                                                             |
| HL               | humínové látky                                                                                |
| HTO              | tritium ve formě vody                                                                         |
| HU               | huminy                                                                                        |
| IR               | infračervená oblast spektra elektromagnetického záření                                        |
| NMR              | nukleární magnetická rezonance                                                                |
| NOM              | přírodní organická hmota                                                                      |
| OAc <sup>-</sup> | octanový anion                                                                                |
| RBS              | Rutherfordův zpětný rozptyl                                                                   |
| SEC              | vylučovací chromatografie, gelová filtrace                                                    |
| SOM              | půdní organická hmota                                                                         |
| TPP              | trifosforečnan sodný                                                                          |
| UV               | ultrafialová oblast spektra elektromagnetického záření                                        |
| VIS              | viditelná oblast spektra elektromagnetického záření                                           |
| VOC              | těkavé organické látky                                                                        |

## Seznam použitých symbolů

V následující tabulce jsou uvedeny fyzikální významy použitých symbolů. U netradičních významů je pro větší přehlednost uveden také výskyt daného symbolu v textu. Specifikace symbolů pomocí indexů je vysvětlena vždy v odpovídající části textu.

| Symbol           | Význam symbolu                                          | Běžně používané jednotky                                                                       | Výskyt v textu |
|------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| $a$              | teplotní vodivost                                       | $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$                                                               | (28)           |
|                  | aktivita látky                                          | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$                                                               | (67)           |
| $A$              | plocha                                                  | $\text{m}^2$                                                                                   |                |
|                  | absorbance                                              |                                                                                                | Obr. 6         |
|                  | empirická konstanta                                     |                                                                                                | (1)            |
| $b$              | poměr rychlostních konstant sorpce a desorpce           |                                                                                                | (2, 3)         |
| $B$              | empirická konstanta                                     |                                                                                                | (1)            |
| $c$              | koncentrace látky (upřesňuje dolní index <sup>a</sup> ) | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , M                       |                |
| $c_p$            | měrná tepelná kapacita                                  | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$                                            | (28)           |
| $D$              | difúzní koeficient <sup>a, b</sup>                      | $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$                                                               |                |
| $D_{\text{eff}}$ | efektivní difúzní koeficient                            | $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$                                                               |                |
| erf              | chybová funkce                                          |                                                                                                |                |
| erfc             | komplementární chybová funkce                           |                                                                                                |                |
| $f$              | frikční koeficient                                      | $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$                                                                |                |
| $F$              | síla                                                    | N                                                                                              |                |
| $G$              | vodivost                                                | S                                                                                              |                |
|                  | modul                                                   | Pa                                                                                             |                |
| $h$              | koncentrace vodíkových iontů                            | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$                                                               |                |
| $j$              | difúzní tok (hustota difúzního toku) <sup>c</sup>       | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$                                           |                |
| $J$              | difúzní tok <sup>c</sup>                                | $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$                                                               |                |
| $k_r$            | rychlostní konstanta chemické reakce                    | $\text{s}^{-1}$ (I. řád),<br>$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (II. řád) |                |
| $k_B$            | Boltzmannova konstanta                                  | $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$                                                                 |                |
| $K$              | rovnovážná konstanta imobilizace iontů                  |                                                                                                |                |
|                  | afinitní koeficient                                     | $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$                                                               | (4)            |

|                  |                                                 |                                   |             |
|------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------|
| $K_d$            | rozdělovací koeficient Freundlichovy izotermy   | $\text{mol.g}^{-1}$               | (5)         |
| $l$              | délka vzorku, délka trubičky                    | m                                 |             |
| $m$              | hmotnost                                        | kg                                |             |
| $M$              | molární hmotnost                                | $\text{kg.mol}^{-1}$              |             |
|                  | empirická konstanta                             |                                   | (5)         |
| $n$              | celkový (kumulativní) difúzní tok               | $\text{mol.m}^{-2}$               |             |
|                  | empirická konstanta                             |                                   | (4)         |
|                  | sumační konstanta                               |                                   | (93, 95)    |
| $n_{\text{tot}}$ | celkové nanesené látkové množství               | mol                               | (81–83)     |
| $N$              | empirická konstanta                             |                                   | (5)         |
| $N_A$            | Avogadrova konstanta                            | $\text{mol}^{-1}$                 |             |
| $p$              | tlak                                            | Pa                                |             |
|                  | empirická konstanta                             |                                   | (4)         |
| $q$              | rovnovážné nasorbované množství                 | $\text{mol.g}^{-1}$               |             |
| $\dot{q}$        | vydatnost tepelného zdroje                      | $\text{J.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$   | (28)        |
| $Q_m$            | rovnovážný hmotnostní stupeň nabotnění          |                                   |             |
| $\dot{r}$        | rychlost chemické reakce                        | $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ | (23, 25)    |
| $R$              | poloměr částice                                 | m                                 |             |
| $t$              | čas                                             | s                                 |             |
| $T$              | teplota                                         | K                                 |             |
| $v$              | rychlost                                        | $\text{m.s}^{-1}$                 |             |
| $V$              | objem                                           | $\text{m}^3$                      |             |
| $w$              | práce                                           | N.m                               | (29, 30)    |
|                  | hmotnostní zlomek složky                        |                                   | (16, 108)   |
| $x$              | prostorová souřadnice, vzdálenost               | m                                 |             |
|                  | molární zlomek složky                           |                                   | kap.III.1.1 |
| $Y$              | procentuální množství kovu odstraněné z roztoku |                                   | (1)         |
| $y_0$            | počáteční koncentrace vazebných míst            | $\text{mol.m}^{-3}$               | (6, 7)      |

|                |                                                                   |                                     |          |
|----------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------|
| $\beta$        | konstanta aparatury                                               | $\text{m}^2, \text{cm}^2$           | (88, 89) |
| $\gamma$       | smyk                                                              |                                     |          |
|                | aktivitní koeficient                                              |                                     | (71–73)  |
| $\dot{\gamma}$ | smyková rychlost                                                  | $\text{s}^{-1}$                     |          |
| $\delta$       | ztrátový úhel                                                     | $^\circ, \text{rad}$                |          |
| $\varepsilon$  | poměr koncentrace iontu v gelu a v roztoku<br>na fázovém rozhraní |                                     |          |
| $\phi$         | pórovitost gelu, objemový zlomek                                  |                                     |          |
|                | substituční parametr                                              | $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | (6, 7)   |
| $\eta$         | viskozita                                                         | $\text{Pa} \cdot \text{s}$          |          |
| $\kappa$       | specifická vodivost, konduktivita                                 | $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$     |          |
| $\lambda$      | vlnová délka                                                      | $\text{nm}$                         |          |
| $\mu$          | chemický potenciál                                                | $\text{N} \cdot \text{m}$           | (29, 31) |
| $\pi$          | ludolfovo číslo                                                   |                                     |          |
| $\rho$         | hustota                                                           | $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$     |          |
| $\sigma$       | smykové napětí                                                    | $\text{Pa}$                         |          |
| $\tau$         | křivolakost (tortuosita) gelu                                     |                                     |          |
| $\nu$          | stechiometrický koeficient                                        |                                     |          |
| $\omega$       | frekvence                                                         | $\text{Hz}$                         |          |

---

<sup>a</sup> běžné indexování: 1 = mobilní forma difundující látky, 2 = imobilizovaná forma difundující látky)

<sup>b</sup> fyzikální význam a rozměr závisí na vyjádření, s výjimkou kap. III.1.1 se koeficient vztahuje ke koncentrační difúzi s uvedenou jednotkou

<sup>c</sup> fyzikální význam a rozměr závisí na vyjádření koncentrace (hmotnostní, molární, ...)

# Seznam publikací autora

## Článek v impaktovaném odborném časopise

Sedláček, P., Klučáková, M.: Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices. *Geoderma*, 2009. ISSN 0016-7061. Accepted for publication. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.07.002

Sedláček, P., Klučáková, M.: Diffusion experiments as a new approach to the evaluation of copper transport in humics-containing systems. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 2009. ISSN 0010-0765. Accepted for publication.

## Kapitola v knize

Klučáková, M., Sedláček, P., Ondruch, P. Preparation and Characterization of New Application Forms of Humic Acids. In *Recent Research Developments in Materials Science*. 8. Kerala, Research Signpost. 2009. pp. 59 - 80. ISBN 978-81-308-0353-1.

## Příspěvek ve sborníku z mezinárodní konference

Klučáková, M., Sedláček, P., Pilný, O. Rozpuštěnost huminových kyselin ve vodných roztocích. *ChemZi*. Tatranské Matliare. 2005. pp. 133 - 133. ISBN 1336-7242.

Klučáková, M., Sedláček, P. Possibilities of modelling of metal ions transport in nature. In *The Seventh European Meeting on Environmental Chemistry EMEC7*. Brno, Brno University of Technology. 2006. pp. 104 - 104. ISBN 80-214-3320-5.

Sedláček, P. Study of the copper(II) ions nonstationary diffusion in humic gel. In *Sborník soutěže Studentské tvůrčí činnosti Student 2006 a doktorské soutěže O cenu děkana 2005 a 2006*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2006. pp. 223 - 227. ISBN 80-214-3321-3.

Sedláček, P., Klučáková, M. Determination of diffusion coefficient of copper ions in humic gels. In *Chemie a společnost*. Brno, Vysoké učení technické v Brně. 2007. pp. 1 - 5. ISBN 978-80-214-3555-1.

Sedláček, P., Křpatová, L., Klučáková, M. Extrakce měďnatých iontů z gelu huminových kyselin. *ChemZi*. 2007. 3(1). pp. 76 - 77. ISSN 1336-7242.

Sedláček, P., Klučáková, M. Function of humic acids in heavy metal transport in nature. In *11th Conference on Environment and Mineral Processing. Part II*. Ostrava, VŠB-TU Ostrava. 2007. pp. 265 - 270. ISBN 978-80-248-1278-6.

Sedláček, P., Klučáková, M. Humic Gel as a Model Medium for Study of Metal Pollutants Transport. In *VII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. Sborník příspěvků*. Brno, PřF MU Brno. 2007. pp. 115 - 116. ISBN 978-80-210-4235-3.

Sedláček, P., Klučáková, M. Modeling of metal pollutant transport in natural humic environments. In *European Congress of Chemical Engineering - 6 EFCE Event Number 669 Conference CD*. Copenhagen, Technical University of Denmark. 2007. pp. 1 - 8. ISBN 978-87-91435-57-9.

Sedláček, P., Klučáková, M. Modeling of metal pollutant transport in natural humic environments. In *ECCE-6 Book of Abstracts. Volume 1*. Copenhagen, Technical University of Denmark. 2007. pp. 995 - 996. ISBN 978-87-91435-56-0.

Sedláček, P., Klučáková, M., Malenovská, M. Diffusivity of  $\text{Cu}^{2+}$  in the humic gel. In *Proc. 14th Meeting of International Humic Substances Society. From Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances. Part I*. Leninskie Gory 1-3 Moscow, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. 2008. pp. 465 - 468. ISBN 80-248-0786-6.

Sedláček, P., Klučáková, M., Ondruch, P. New Colloidal Systems made of Humic Acids. In *4th Meeting on Chemistry and Life. Book of Abstracts*. Brno University of Technology, Faculty of Chemistry. 2008. pp. 6.18 (1 p.). ISBN 978-80-214-3715-9.

Sedláček, P., Klučáková, M., Ondruch, P. New Colloidal Systems Made of Humic Acids. *Chemické listy*. 2008. 102(15). pp. s1115 (2 p.). ISSN 1213-7103.

Sedláček, P., Klučáková, M., Ondruch, P., Chytil, M. Preparation of Mixed Chitosan/Humic Acids Hydrogels. In *12th Conference on Environment and Mineral Processing, Part II*. 150. VŠB - Technical University of Ostrava, Publishing services department. 2008. pp. 137 - 142. ISBN 978-80-248-1776-7.

Sedláček, P., Klučáková, M., Malenovská, M. Simple Laboratory Methods for a Determination of the Effective Diffusion Coefficient in a Humic Gel. In *VIII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. Sborník příspěvků*. Brno, Přírodovědecká Fakulta MU Brno. 2008. pp. 87 - 174. ISBN 978-80-210-4525-5.

Sedláček, P., Klučáková, M., Bušinová, P. The use of humic gel in the simulation of pollutants transport in soils. In *Proceedings of the 9th Conference on Protection and Restoration of the Environment. Protection 2008*. 2008. (8 p.).

Sedláček, P., Klučáková, M. Combination of Laboratory Techniques and Computer Simulation in modeling Pollutants' Transport in Nature. In *13th Conference on Environment and Mineral Processing. Part III*. Ostrava, Czech Republic, VŠB - Technical University of Ostrava. 2009. pp. 121 - 126. ISBN 978-80-248-1996-9.

# Seznam příloh

Přílohy disertační práce tvoří vybrané publikace, které tématicky pokrývají klíčovou část diskutovaných experimentů. V Příloze č. 1 je uveden manuskript článku, který se zaměřuje na určení difúzního koeficientu  $\text{Cu}^{2+}$  v huminovém gelu. Příloha č. 2 se zaměřuje na studium volné difúze  $\text{Cu}^{2+}$  z vodného roztoku do gelu HK a Přílohu č. 3 tvoří kapitola v odborné knize, která představuje gely huminových kyselin jako zajímavou koloidní formu pro základní výzkum i aplikace HK. V této publikaci je věnován značný prostor přípravě hydrogelů komplexací HK s chitosanem.

## Příloha č. 1

Sedláček, P., Klučáková, M.: Diffusion experiments as a new approach to the evaluation of copper transport in humics-containing systems. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, ISSN 0010-0765. Accepted for publication.

## Příloha č. 2

Sedláček, P., Klučáková, M.: Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices. *Geoderma*, 2009. ISSN 0016-7061. Accepted for publication. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.07.002

## Příloha č. 3

Klučáková, M., Sedláček, P., Ondruch, P.: Preparation and Characterization of New Application Forms of Humic Acids. In *Recent Research Developments in Materials Science*. 8. Kerala: Research Signpost, 2009. s. 59-80. ISBN: 978-81-308-0353-1.

## **Příloha č. 1**

Sedláček, P., Klučáková, M.: Diffusion experiments as a new approach to the evaluation of copper transport in humics-containing systems. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, ISSN 0010-0765. Accepted for publication.

typ publikace:           článek v impaktovaném odborném časopise

**Article type:**

Full Paper

**Article title:**

DIFFUSION EXPERIMENTS AS A NEW APPROACH TO THE EVALUATION OF COPPER TRANSPORT IN HUMICS- CONTAINING SYSTEMS

**Authors:**

Petr Sedláček\* and Martina Klučáková

**Affiliation:**

Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry,  
Brno University of Technology, Purkyňova 118, 61200 Brno, Czech Republic

**Contact:**

e-mail: sedlacek-p@fch.vutbr.cz  
klucakova@fch.vutbr.cz

phone: +420541149488

fax: +420541149398

**ABSTRACT**

Diffusion measurements seem to provide a valuable approach to mapping studies on heavy metal transport in systems containing humic substances. The paper deals with the diffusion of cupric ions in a humic hydrogel. The diffusion coefficients of  $\text{Cu}^{2+}$  in this medium were determined using in- diffusion from the constant source, diffusion couple, and instantaneous planar source. The applicability of the experimental arrangements and mathematical description of metal ion transport are discussed in terms of the influence of complexation of  $\text{Cu}^{2+}$  with humic acids. All determined diffusion coefficients of  $\text{Cu}^{2+}$  in humic gel were lower but of the same order of magnitude compared with those obtained in water.

keywords: diffusion; heavy metals; humic; immobilization

Because of their complex nature, humic substances face an identification dilemma. A part of scientific community (mainly environmental scientists) recognizes humic acids as a component of natural organic matter (NOM) that plays a key role in such issues as global warming, carbon cycle in the nature or self-detoxification of soils and sediments, while the others consider this material one of the greatest sources of organic carbon for industry. Industrial applications of humic substances are encouraged by rich alternative natural sources – peat, young coal etc. – from which they can be obtained by simple and cheap methods of extraction and purification<sup>1</sup>. Humics are also chemically reactive. They contain a wide range of functionalities that could change when structural modifications are made to acquire desired properties<sup>2</sup>.

Due to a diffuse nature and diverse functionalities of humic substances, fundamental knowledge regarding their chemistry and properties is still missing. These substances are not well understood with regard to exact structure; it is hence necessary to develop an appropriate methodology in order to compare applicable properties of humic substances from different sources and to confront them with other materials (e.g. synthetic polymers and biopolymers). Therefore, systematic reactivity and biological activity mapping studies are needed.

Humic acids (HA) provide the outstanding ability to sorb common groups of pollutants such as metallic cations. Many works focused on sorption of different toxic chemicals on solid humic acid and/or humic sols<sup>3-9</sup> have been published. But it is also well known that the sorption ability depends strongly on the mobility and the transport of adsorbed ions (or molecules) into humic particles. Involvement of diffusion transport of a sorbate in a specific form of humic material is therefore necessary for modeling sorption on HA in their natural environments. It is necessary to study and understand both complex behavior of this natural system and the role of its constituents. Published studies of diffusion in humic systems are relatively scarce. Wang et al.<sup>10</sup> investigated the effect of HA on  $\text{Eu}^{3+}$  diffusion in compacted bentonite. They found that HA hinder the  $\text{Eu}^{3+}$  diffusion and migration because of a formation of Eu-HA complexes which precipitate at the surface of compacted bentonite. Consequently, only a small part of Eu exists as a free ion in the humics- containing system. Wold and Eriksen<sup>11</sup> carried out similar experiments with diffusion of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and humic colloids through compacted bentonite. Humic colloids diffused through the bentonite regardless its compaction. The apparent diffusivities of both metals increased significantly in the presence of humic colloids. Chang et al.<sup>12</sup> investigated the sorption kinetics of volatile organic compounds in dry, pressed humic acid disks by tracking the weight change of the sorbent with a microbalance. Kinetics of sorption and desorption are successfully described by a diffusion model.

Masaro et al.<sup>13</sup> present a detailed overview of diffusion in polymer solutions, gels and solids. Various theoretical descriptions of the diffusion processes are proposed. The theoretical models are based on different physical concepts such as obstruction effects,

free volume effects and hydrodynamic interactions. References therein illustrate an applicability of these models in treatment of diffusion data for various systems.

Our previous results confirmed that kinetics of metal-humic interactions are generally dependent on the colloidal state of HA<sup>14, 15</sup>. In natural state, HA are usually found in wet environments (water sediments, peat etc.) in swollen form, hence recent contributions focus on the study of HA in the hydrogel form<sup>15, 16</sup>. Besides good simulation of natural humic environment, the gel form of HA provides some additional benefits. The most valuable one is preparation of HA with defined size and shape, which is necessary for the evaluation of transport parameters by means of a mathematical model. Besides, the gel form of HA can be considered as a system which allows fixation of humic material while enabling interactions in its bulk. Consequently, not only these physicochemical interactions but also transport within the humic matrix can be studied. Humic hydrogels can also be prepared in a simple and cheap way using a method of controlled coagulation<sup>9</sup>.

The diffusion studies on humics could be utilized in easy characterization of the material. Parameters such as effective diffusion coefficients of common pollutants in hydrogel forms of humic acids can be used in discussing the quality of humic substances of different origin in comparison with other synthetic or natural materials regarding desired applications. Determination of diffusion coefficient of various substances in polymer gels is taken as a topic for numerous works<sup>17-29</sup>. Seki and Suzuki<sup>17</sup> prepared composite adsorbents containing humic acids entrapped in an alginate gel and carried out a kinetic study of lead adsorption on this gel. The shrinking core model was used to determine apparent lead diffusion coefficients in the gels. Scally et al.<sup>18</sup> derived diffusion coefficients of metal ions and metal–ligand complexes in polyacrylamide hydrogels at different ionic strengths using a diffusion cell. Effects of humic and fulvic acids as ligands were also studied.

Although the accurate measurement of diffusion coefficients usually needs expensive and sophisticated equipment, e.g. nuclear methods such as NMR, RBS Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) or Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA), simple laboratory techniques exist for determination with standard error below 10 %<sup>19</sup>. In general, measurement in diffusion cells is the method used most frequently in gel<sup>20, 21-25</sup>. Besides, several other simple methods for determination of diffusivity in solids and gels have been developed, such as a method of instantaneous planar source<sup>26, 27</sup> which differs from others by the fact that diffusion coefficient is calculated from a linearized concentration profile in the gel sample instead of using a time dependence of total diffusion flux. García-Guttierrez<sup>29</sup> provides in-depth summary of methods for the determination of diffusion coefficients in solids. Pros and cons of each method are discussed on the example of diffusion of both neutral (tritium) and ionic ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) substances in compacted bentonite.

The cupric ion is well known for its high affinity to humic substances<sup>1,9</sup> and the ability to form one of the strongest bonds with them. Due to the above and also because of easy quantification of  $\text{Cu}^{2+}$  content (e.g. by means of UV–VIS spectroscopy), cupric ions have been chosen as a model of heavy metal sorbate. The diffusivity of cupric ions in the humic gel is determined by their reduced mobility in a porous gel phase and by their interactions with HA. Mathematically, these effects are described by the following equation derived from conservation of mass:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{\text{eff}}^0 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - \dot{r}, \quad (1)$$

where  $c_1$  is the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  at time  $t$  and distance  $x$  in a humic gel.  $D_{\text{eff}}^0$  is the value the diffusion coefficient that embraces the influence of the porous phase. This coefficient is usually defined by the relation<sup>19</sup>

$$D_{\text{eff}}^0 = \phi \frac{D}{\tau} \quad (2)$$

where  $D$  is the diffusivity in dispersion medium (water in the case of hydrogel),  $\phi$  represents the porosity of the porous medium and  $\tau$  stands for its tortuosity. Tortuosity is related to longer diffusion pathway in three-dimensional network as compared with diffusion in an aqueous solution. For highly porous media, its value lies between 2 and 6, usually it is close to 3 as the substance diffuses in 3 directions instead of 1 and the pathway is consequently approximately three times longer. The second term of Eq. (1) represents the rate of chemical reaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and HA and it is defined as

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \dot{r} \quad (3)$$

This balance describes distribution of the fixed  $\text{Cu}^{2+}$  ions in time and space.

If fast immobilization with the presence of local equilibrium between mobile and immobilized  $\text{Cu}^{2+}$  is presumed, Eq. (1) is written now as

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{\text{eff}}^0 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - K \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (4)$$

and, consequently,

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D_{\text{eff}}^0}{1+K} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}, \quad (5)$$

where  $K$  is the proportionality constant between mobile ( $c_1$ ) and immobilized ( $c_2$ )  $\text{Cu}^{2+}$  ions defined as

$$c_2 = Kc_1. \quad (6)$$

Equation (5) defines a new effective diffusion coefficient:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_{\text{eff}}^0}{1+K}. \quad (7)$$

In this case, “the effective value” means the value in which effects of both chemical reaction and porous character of the gel are involved. From the analytical solution of Eq. (5), mathematical expressions for the concentration profiles of diffusing ions in the gel can be designed for corresponding experimental conditions (for more details, see ref. 14). The aforementioned simplification is often used wherever an interaction between a diffusing substance and a medium can be assumed fast enough in comparison with the diffusion itself. In practice, this condition is usually fulfilled if the macroscopic diffusion characteristics obey rules for the Fick’s diffusion (i.e. cumulative diffusion flux is directly proportional to square root of time).

## **EXPERIMENTAL**

### ***Isolation of humic acids***

HA were extracted from South-Moravian lignite by alkaline extraction. Lignite was stirred with the extractant (0.5 M NaOH and 0.1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) in the 20 g per 1 dm<sup>3</sup> ratio for 12 h. The formed suspension was kept standing overnight and the next day the solution was separated from the solid phase and acidified with 20 % hydrochloric acid to pH below 1. The solid residue was put into another 1 dm<sup>3</sup> of the extractant and after 1h stirring the extract was separated and acidified in the same way. The acid extracts were kept in refrigerator overnight. Precipitated HA were separated by centrifugation (4000 RPM), washed by deionized water several times and centrifuged again (until Cl<sup>-</sup> ions were removed) and dried at 50 °C. Before humic gel preparation, HA were washed by deionized water, centrifuged and dried once more.

### ***Characterization of HA***

Obtained HA were characterized by elemental analysis (CHNSO Microanalyser Flash 1112 Carlo Erba) and UV–VIS (Hitachi U 3300). For UV–VIS spectroscopic characterization, dry HA (7 mg) was diluted with 0.1 M NaOH and absorbance at wavelengths 200 nm – 900 nm was measured.

### ***Preparation of humic gel***

For the preparation of the humic gel, solid HA were dissolved in 0.5 M NaOH. The hydrogel was then obtained by precipitation of sodium humate after acidification with HCl to pH below 1. The formed mixture was kept overnight and the next day the mixture was centrifuged, the supernatant was discarded and the gel (labeled as ‘gel A’) was repeatedly washed with deionized water and centrifuged. Ca. 86 % of total weight of the resulting hydrogel is represented by water content.

### ***Diffusion experiments***

The paper compares three simple experimental methods for determination of  $D_{\text{eff}}$ . In all of them, non-stationary (transient) diffusion of  $\text{Cu}^{2+}$  is assumed. Each of the following experiments was done in triplicate; the individual diffusion flux was calculated as the arithmetic mean of the three corresponding values with determination of the standard error.

#### *In-diffusion from constant source*

The first diffusion experiment was focused on the diffusion from constant source of  $\text{Cu}^{2+}$ . This method is often used in determining diffusion coefficients in various solid samples<sup>29–31</sup>. The humic gel (gel A) was packed into cylinders (1cm internal diameter and 5 cm length). These cylindrical samples were put separately into 50 mL of saturated  $\text{CuCl}_2$  solution with ca. 2 g of crystalline  $\text{CuCl}_2$  added before. Because the rate of dissolution of the crystalline salt is assumed to be higher in comparison with the rate of diffusion, we can suppose that the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in solution is maintained at a constant value during diffusion experiments. In given times, gel samples were sliced and the slices were extracted separately with 0.025 M  $\text{NH}_4\text{EDTA}$  solution. Previous extraction experiments had confirmed the 100% effectiveness of the leaching of  $\text{Cu}^{2+}$  ions from humic gel to 1M HCl up to the 1M content in the gel. Acid extraction is advantageous because dissolved humic acids do not interfere with the UV–VIS signal of  $\text{Cu}^{2+}$  in extracts. Nevertheless, higher  $\text{Cu}^{2+}$  concentrations require the use of  $\text{NH}_4\text{EDTA}$  as the leaching agent. The  $\text{Cu}^{2+}$  content in each extract was quantified by UV–VIS spectrophotometry (Hitachi U3300). Consequently, the concentration profile was determined by assessing the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  determined from a slice from a corresponding position in the gel cylinder. Simultaneously, the cumulative diffusion flux was calculated from the sum of the  $\text{Cu}^{2+}$  contents over the whole cylinder.

#### *Diffusion pair*

Diffusion pair (also called Half-plugs method) is often used for determination of diffusivity in solids<sup>29, 32, 33</sup>. The measurement is carried out by connecting two samples (usually tubes filled with a studied material) which differ only in concentration of diffusing matter. This approach was implemented as follows. The humic gel with incorporated  $\text{Cu}^{2+}$  ions (gel B) was prepared by diffusing the ions into the humic gel described in the previous chapter (gel A). The gel A was gently pressed into a silicone tube with inner diameter 1 cm and length 3 cm and placed into 1 M  $\text{CuCl}_2$  solution (30 ml).  $\text{Cu}^{2+}$  ions were diffusing into the gel for 8 days, until a constant concentration in the tube was achieved. The diffusion pair was then realized by connecting two silicone tubes, one filled with the humic gel containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions (gel B) and the other filled with the humic gel without metal ions (gel A, tube length 5 cm).

In a given time, the samples were disconnected and the concentration of diffusing substance was found in different positions. For this purpose, gel-slicing was used again, determining the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in a separate slice after extraction with 1M HCl by UV–VIS spectrophotometry. Satisfactory effectiveness of this extraction in the particular region of  $\text{Cu}^{2+}$  concentrations in the gel was confirmed again. From the dependence of cumulative diffusion flux (total mass of substance transported through the interface of the diffusion pair) on time or from the shape of concentration profile of the diffusing substance in the sample, diffusion coefficient is then calculated.

#### *Instantaneous planar source*

For an instantaneous planar source of the diffusing matter, an infinitesimally small width of the initial concentration pulse is presumed<sup>26–29</sup>. This can be considered, e.g., when a filter paper tagged with a highly soluble substance is located at the end of a tube filled with the studied hydrogel. In the particular experiment, a circular slice of filter paper (1 cm in diameter) was immersed into 1M  $\text{CuCl}_2$  solution for 1 min. The humic gel (gel A) was packed into a plastic tube (1 cm inner diameter and 5 cm length) with the immersed filter paper placed at one end. At given times, gel samples were sliced and both paper and gel slices were extracted separately with 1M HCl. Concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in separate slices were determined using UV–VIS spectrophotometry.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### ***Characterization of HA***

Results of the HA elementary analysis illustrate the major content of H (42.12 mol. %) and C (41.16 mol. %); high content of O (15.64 mol. %) and the minor amount of N and S (0.91 and 0.17 mol. %, respectively). All values are normalized on dry ash-free HA. These results are in accordance with previous elementary analysis published for lignitic humic acids<sup>1, 7</sup>. From the UV–VIS spectrum of sodium humate, standard optical characteristics were calculated. They are very useful for the determination of the chemical structure of HA<sup>1</sup>. The absorption ratio  $A(280 \text{ nm})/A(465 \text{ nm})$ , which corresponds to the ratio between resistant lignin structures and HA with the low degree of humification<sup>34</sup>, was 3.75.  $A(465 \text{ nm})/A(665 \text{ nm})$  ratio ( $E4/6$ ) indicates the humification index and decreases with increasing molecular weight or degree of dispersion. Low  $E4/6$  (3.35) hence indicates high molecular weight of the applied humic acids. Kumada<sup>35</sup> connected the value of  $\Delta\log K$  ( $\Delta\log K = \log A_{400} - \log A_{600}$ ) with the degree of humification of HA. According to this value, the author distinguishes three basic types of the material: A–type ( $\Delta\log K$  up to 0.6), B–type (the value from 0.6 to 0.8) and R<sub>p</sub>–type (from 0.8 to 1.1); the higher the  $\Delta\log K$  value represents the higher humification degree. The used HA belongs to A – type ( $\Delta\log K = 0.57$ ) which indicates high degree of humification. Particular FT–IR, UV–VIS,

elemental,  $^1\text{H}$  and solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR characterization of used HA can be found in more details in Peuravuori et al.<sup>36</sup>

### ***Diffusion experiments***

Schematic representations of all methods described in the following section are shown in Fig. 1. Corresponding initial conditions are also implied.

#### ***In-diffusion from constant source***

Prior to the start of the experiment, homogeneous distribution of concentration of a diffusing substance is required. In our experiment, the diffusing species of interest are  $\text{Cu}^{2+}$  ions and the homogeneous concentration in the gel in time  $t = 0$  s is zero. When the phase boundary (a circular surface at the end of the gel cylinder) is kept at a constant concentration ( $x = 0$  m:  $c_1 = c_{x=0}$  for  $t > 0$  s), Eq. (5) can be easily processed by Laplace transformation. The time development of the concentration profile of diffusing substance in the gel can be calculated from the following equation<sup>19, 29, 37</sup>:

$$c_1 = c_{x=0} \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4 D_{\text{eff}} t}}. \quad (8)$$

A diffusion flux  $J$  can be expressed by Eq.(9)

$$J = -D_{\text{eff}} \left( \frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (9)$$

the derivative of the concentration profile incorporated in Eq. (9) gives the expression for the total amount of substance transported through the solution/gel interface (cumulative diffusion flux). From this flux,  $D_{\text{eff}}$  can be calculated,

$$m = 2 c_{x=0} \sqrt{\frac{D_{\text{eff}} t}{\pi}}. \quad (10)$$

In nonstationary diffusion of ions through two circular planes at both ends of the gel cylinder, concentration profiles of  $\text{Cu}^{2+}$  in the gel show a typical symmetrical shape with a minimum in the middle of the gel sample, as was verified experimentally (concentration profiles are not listed here). For constant concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  at solution/gel interface, the total diffusion flux dependence on the square root of time is assumed to be linear. As can be seen in Fig. 2, the agreement between this theory and experimental results is good. From the slope of the linear regression of this dependence, the value of diffusion coefficient of cupric ion in the humic gel was calculated using Eq.(10). Values of  $c_{x=0}$  are determined by extrapolation of concentration profiles. The resulting value of diffusion coefficient together with all the values determined by the following methods and the value published for diffusion in water are shown in Table 1.

### Diffusion pair

An example of the experimental concentration profile obtained for gel B in the diffusion pair with gel A is given in Fig. 3. It shows that concentrations at both sides of the A–B interface are equal or, in other words, no concentration jump is observed. The reason is clear; both gels are of the same material origin. First step of their preparation is the same; they differ just in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  in one of them when starting the experiment. These ions enter the final complete gel structure and can be consequently trapped only by functional groups of HA, not involved in the formation of primary gel structure. The nature, structure and properties of gel B are in this respect similar to those of the gel A.

A mathematical description of the diffusion in this diffusion pair is simple. When the diffusion starts, gel B has a constant concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions along the whole tube length ( $x < 0$  m:  $c_1 = c_0$  for  $t = 0$  s) whereas their concentration in the gel A is zero ( $x > 0$  m:  $c_1 = 0$  mol·m<sup>-3</sup> for  $t = 0$  s). These initial conditions were verified experimentally. The solution of second Fick's law is the same as in the previous case and leads to the concentration profile of  $\text{Cu}^{2+}$  in diffusion pair in the following form<sup>19, 29, 37</sup>:

$$c_1 = \frac{1}{2} c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4 D_{\text{eff}} t}}. \quad (11)$$

In Eq.(11), it can be seen that concentration of diffused component on the interface is time-independent and equal to  $c_0/2$ .

The total diffusion flux  $m$  which goes through the interface between gel B and the gel A ( $x = 0$ ) in time  $t$  can be calculated as

$$m = 2 c_0 \sqrt{\frac{D_{\text{eff}} t}{\pi}} \quad (12)$$

A comparison of Eqs. 9-10 with Eqs. 11-12 indicates that, in fact, diffusion in diffusion pair corresponds to that from constant source; the outer part of the pair serves as a source which ensures constant concentration of diffusing substance (equal to  $c_0/2$ ) at the interface with the “in” part.

Again, the dependence of experimentally determined  $m$  on  $\sqrt{t}$  is strongly linear (see Fig. 4). Therefore, Eq. (12) can be used for calculation of diffusion coefficient. The value of  $D_{\text{eff}}$  obtained for the  $\text{Cu}^{2+}$  diffusion from gel B into gel A is slightly lower than the value determined by diffusion from constant source (see Table 1) but the confidence interval is markedly more narrow.

To test the validity of calculated  $D_{\text{eff}}$ , Eq. 11 was used in order to calculate theoretical concentration profiles for different times. As it can be seen in Fig. 3, there is a good agreement between experimentally measured profile and the calculated one.

### *Instantaneous planar source*

The method of instantaneous planar source differs from the other methods mainly because that diffusion coefficient is primarily determined from the shape of measured concentration profiles of diffusing matter instead from the dependence of the total diffusion flux on time.

Instantaneous planar source involves an initial concentration pulse of infinitesimally small width. For this presumption and for the zero initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in the gel, the solution of the second Fick's law gives the following relationship for concentration profile<sup>19, 29, 37</sup>

$$c_1 = \frac{n_{\text{Cu}}}{S\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{\text{eff}} t}\right), \quad (13)$$

where  $n_{\text{Cu}}$  stands for total  $\text{Cu}^{2+}$  content in sample,  $x$  is the distance from the intercept between the gel and the paper filter and  $S$  is the cross-section area

Linearization of this equation provides Eq. (14),

$$\ln c_1 = \ln \frac{n_{\text{Cu}}}{S\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} - \frac{x^2}{4D_{\text{eff}} t}, \quad (14)$$

where can be seen that while the linear regression of  $\ln c_1 = f(x^2)$  is found in the form  $\ln c_1 = B - Ax^2$ , the effective diffusion coefficient influences both slope  $A$  and intersection point  $B$ :

$$A = \frac{1}{4D_{\text{eff}} t}, \quad B = \ln \frac{n_{\text{Cu}}}{S\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} \quad (15)$$

For a better readability, the linear regressions for all three times are listed starting from 0 in Fig. 5. As mentioned before, the effective diffusivity can be derived from both  $A$  and  $B$ . In Fig. 6, the value of  $D_{\text{eff}}$  is shown as a slope of time-dependence of  $1/(4A)$ . For the calculation of  $D_{\text{eff}}$  from intersection point  $B$ , the following substitution can be used

$$Y = \frac{1}{\pi} \left( \frac{n_{\text{Cu}}}{S} \right)^2 \exp(2B). \quad (16)$$

If compared with Eq. (15); it can be easily found, that  $Y = D_{\text{eff}} t$ .  $D_{\text{eff}}$  can be therefore calculated as the slope of time-dependence of  $Y$  (see Fig. 6).

Using the calculated diffusivity, the theoretical concentration profiles can be found. Fig. 5 shows the agreement between measured and theoretical profiles, calculated using the value of  $D_{\text{eff}}$  derived from slopes of the linearized profiles.

### ***Calculated diffusion coefficients***

All calculated values of the diffusivities are listed in Table 1. It can be seen that all values are of the same order of magnitude as that published for diffusion of  $\text{Cu}^{2+}$  in

water<sup>38</sup>. This finding is common for diffusion in hydrogels. These values are also in good agreement with published diffusivities of  $\text{Cu}^{2+}$  in various hydrogels. Already in 1930s, diffusion coefficient of  $\text{Cu}^{2+}$  was measured in silica gel (ca.  $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>39</sup> and in 2 % agar gel ( $2.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>40</sup>. Much more recently, Garino et al.<sup>41</sup> determined diffusion coefficients of 55 elements in DGT (Diffusive Gradients in Thin films) equipment which consisted of diffusive agarose polyacrylamide gel and iminodiacetate chelating resin. Effective coefficient of  $\text{Cu}^{2+}$  in this complex medium was in the range  $5.5 - 6.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  for pH 4.7 – 5.9. Scally et al.<sup>18</sup> studied transport of  $\text{Cu}^{2+}$  in the gels used for DGT method as well. They obtained values  $6.30 - 6.45 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  for agarose cross-linked polyacrylamide and  $4.18 - 4.81 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  for restricted polyacrylamide gel. The solid contents of both gels were very close to those of humic gel (~ 15 %). The range of diffusivity corresponds to various  $\text{NaNO}_3$  amounts added to source solutions of  $\text{Cu}^{2+}$ .

Table 1 shows good agreement between  $D_{\text{eff}}$  values determined by the methods of in-diffusion and diffusion pair. The relative difference between the highest and the lowest mean values is slightly above 10 %. These values correspond to about 50 % of diffusivity of  $\text{Cu}^{2+}$  in water. As expected,  $\text{Cu}^{2+}$  ion movement in the gel matrix is slower than in water regardless of a high content of the aqueous phase in the gel. The reaction of  $\text{Cu}^{2+}$  with the active sites of HA in combination with a tortuous pathway decelerates the transport of  $\text{Cu}^{2+}$  through the phase interface. In other words, the driving force for the diffusion may be the same but the resistance to ion movement is higher when diffusing in the gel.

Both values of  $D_{\text{eff}}$  determined experimentally with an instantaneous planar source are noticeably lower. This can be caused by a dependence of a diffusion coefficient on concentration of diffusing substance as is often referred to<sup>19</sup>. In the former experiments, considerably higher amounts of diffusing substance were used and the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in humic gel was always at least one order higher there and therefore an influence of the chemical reaction on the transport can be more pronounced. Because the value of  $D_{\text{eff}}$  is governed by the shapes of concentration profiles, the standard error of  $D_{\text{eff}}$ , characterized by the 95% confidence interval, is higher here. Nevertheless, this method possesses many advantages including low demands on supply of diffusing matter.

## CONCLUSIONS

For the various applications of humic acids utilizing the natural sorption ability, it is necessary to combine classical sorption experiments with modeling of the sorbate transport in humic material which simulates the natural forms of HA. For this reason, basic diffusion experiments were performed. They were focused on the  $\text{Cu}^{2+}$  transport in the humic gel and the main goal was to test the applicability of theoretical mathematical apparatus and simple laboratory methods to the study of the pollutant transport in materials that model natural humic environments.

In general, these diffusion measurements seem to provide a valuable method for reactivity and permeability mapping studies on materials containing humic substances. All methods proved themselves suitable for easy and quick description of transport phenomena. All experimental data fit theoretical calculations well. Specific parameters of each method (e.g. concentration of diffusing substance) must be taken into account when choosing an appropriate method for defined conditions. Consequently, either in-diffusion from a constant source or a diffusion pair can be utilized wherever the amount of the diffusing substance is not a limiting factor. In opposite cases, instantaneous planar source represents the method of choice.

As compared to diffusion of  $\text{Cu}^{2+}$  in water, the experimentally determined values of diffusion coefficient of  $\text{Cu}^{2+}$  in the humic gel were lower but of the same order of magnitude. This finding agrees with an increase in resistance to transport, which is well known for the reactive gels. The investigation of the diffusion behaviour of typical pollutants in the gel forms of humic acids (from various sources or methods of extraction and purification) can serve as an important tool for the evaluation and standardization of their usability in a large range of applications.

## LIST OF SYMBOLS

|                    |                                                                                                                       |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $c_0$              | initial concentration of diffusing substance in source gel ( <i>diffusion pair</i> ; $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) |
| $c_1$              | concentration of a diffusing substance ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )                                             |
| $c_2$              | concentration of an immobilized diffusing substance ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )                                |
| $c_{x=0}$          | constant concentration at the phase interface ( <i>constant source</i> ; $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )             |
| $D$                | diffusion coefficient in dispersion medium (water for hydrogels; $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )                     |
| $D_{\text{eff}}^0$ | effective value of diffusion coefficient excluding any reaction effect ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )             |
| $D_{\text{eff}}$   | effective value of diffusion coefficient including a reaction effect ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )               |
| erfc               | complimentary error function                                                                                          |
| $J$                | intensity of diffusion flux ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )                                      |
| $K$                | proportionality constant between mobile and immobilized form of diffusing substance (dimensionless)                   |
| $m$                | cumulative diffusion flux ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ )                                                          |
| $n_{\text{Cu}}$    | total amount of Cu applied in experiment ( <i>instantaneous source</i> ; mol)                                         |
| $S$                | cross-section area ( $\text{m}^2$ )                                                                                   |
| $t$                | time (s)                                                                                                              |
| $x$                | distance, dimension (m)                                                                                               |
| $\phi$             | porosity of a porous medium (dimensionless)                                                                           |
| $\tau$             | tortuosity of a porous medium (dimensionless)                                                                         |

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Ministry of Education, Youth and Sports (project MSM 0021630501).

## REFERENCES

1. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley–Interscience Publ., New York 1982.
2. Almendros G.: *Comm Soil Sci Plant Anal.* **1994**, 17(15-16), 2711
3. Klučáková M., Pelikán P., Lapčík L., Lapčíková B., Kučerík J., Kaláb M.: *J. Polym. Mater.* **2000**, 17, 337.
4. Kerndorff H., Schnitzer M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, 44, 1701.
5. Tipping E., Hurley M. A.: *Geochim. Cosmochim. Acta* **1992**, 56, 3627.
6. Klučáková M., Kaláb M., Pekař M., Lapčík L.: *J. Polym. Mater.* **2002**, 19, 287.
7. Klučáková M.; Pekař M.: *Colloids Surf., A* **2006**, 286, 126.
8. Klučáková M., Pekař M.: *J. Polym. Mater.* **2003**, 20, 145.
9. Martyniuk H., Wieckowska A.: *Fuel Process. Technol.* **2003**, 84, 23.
10. Wang X., Chen Y., Wu Y.: *Appl. Radiat. Isot.* **2004**, 60, 963.
11. Wold S., Eriksen T.: *Phys. Chem. Earth* **2007**, 32, 477.
12. Chang M. L. et al.: *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2307.
13. Masaro L., Zhu X. X.: *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24(5), 731.
14. Klučáková M., Pekař M.: in: *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation* (Ghabbour E.A., Davies G., Eds), p.167. Taylor & Francis, New York 2005.
15. Klučáková M., Pekař M.: *J. Polym. Mater.* **2003**, 20, 155.
16. Klučáková M., Pekař M.: in: *Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials* (Ghabbour E.A., Davies G., Eds), p.263. Taylor & Francis, New York 2004.
17. Seki H. and Suzuki A.: *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 211, 375.
18. Scally S., Davison W. and Hao Zhang: *Anal. Chim. Acta* **2006**, 558, 222.
19. Cussler E.L.: *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge 1984.
20. Lakatos I., Lakatos–Szabó J.: *Colloids Surf., A* **1998**, 141, 425.
21. Lakatos I., Lakatos–Szabó J.: *Colloids Surf., A* **2004**, 246, 9.
22. Potter K., McFarland E. W.: *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, 6 323.
23. Matsukawa S.: *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 995.
24. Tamagawa H., Popovic S., Taya M.: *Polymer* **2000**, 41, 7201.
25. Falk, B., Garramone S. and Shivkumar, S.: *Mater. Lett.* **2004**, 58, 3261.
26. Climent M. A., de Vera G. , Lopez J. F., Viqueira E. and Andrade C.: *Cem. Concr. Res.* **2002**, 32, 1113.

27. de Vera G., Climent M. A., Viqueira E., Antón C., Andrade C.: *Cem. Concr. Res.* **2007**, 37, 714.
28. Schantz E.J., Lauffer M.A.: *Biochemistry* **1962**, 1, 658.
29. García-Gutiérrez M., Cormenzana J. L., Missana T., Mingarro M. and Molinero J.: *J. Iberian Geol.* **2006**, 32, 37.
30. Cave L., Al T., Yan Xiang, Vilks P.: *J. Contam. Hydrol.* **2009**, 103, 1.
31. Suzuki K., Fukano T., Kataoka Y.: *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 2201.
32. Balcone-Boissard H., Baker D. R., Villemant B., Boudon G.: *Chem. Geol.* **2009**, 263, 89.
33. Paul A., Kodentsov A.A., van Loo F.J.J.: *J. Alloys Compd.* **2005**, 403, 147.
34. Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1977**, 41, 352.
35. Kumada K.: *Food Fertilization Technology Centre* **1975**, 22, 10.
36. Peuravuori J., Žbáňková P., Pihlaja K.: *Fuel Process. Technol.* **2006**, 87, 829.
37. Crank J.: *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford 1956.
38. Lide D.R.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 76<sup>th</sup> ed., CRC Press, New York 1995.
39. Eversole W. G., Doughty E. W.: *J. Phys. Chem.* **1936**, 40, 55.
40. Ricketts V. L., Culbertson J. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53, 4002.
41. Garmo A., Røyset O., Steinnes E., Flaten T. P.: *Anal. Chem.* **2003**, 75, 3573.

#### **TABLES:**

Table 1 Diffusion coefficients  $D_{\text{eff}}$  determined by different diffusion methods (with a 95% confidence interval)

|                                                          |                                                                 |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <i>In- diffusion method</i>                              | $(7.9 \pm 0.6) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Half-plugs method</i>                                 | $(7.1 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Instantaneous planar source (slopes)</i>              | $(4.8 \pm 0.4) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Instantaneous planar source (intersection points)</i> | $(5.0 \pm 1.4) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| <i>Diffusion in water<sup>b</sup></i>                    | $14.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$          |

<sup>b</sup> cited from Lide et al.<sup>38</sup>

|                                      |                   |                                                                                                                                                       |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| in-diffusion<br>from constant source | $t = 0 \text{ s}$ | <div> <math>\frac{c_1}{c_{x=0}} = 1</math> </div> <div> <math>\frac{c_1}{c_{x=0}} = 0</math> </div> <div> <math>\frac{c_1}{c_{x=0}} = 1</math> </div> |
|                                      | $t > 0 \text{ s}$ |                                                                                                                                                       |
| diffusion pair                       | $t = 0 \text{ s}$ | <div> <math>\frac{c_1}{c_0} = 1</math> </div> <div> <math>\frac{c_1}{c_0} = 0</math> </div>                                                           |
|                                      | $t > 0 \text{ s}$ |                                                                                                                                                       |
| instantaneous<br>planar source       | $t = 0 \text{ s}$ |                                                                                                                                                       |
|                                      | $t > 0 \text{ s}$ |                                                                                                                                                       |

Fig. 1 Schematic representation of the used diffusion methods

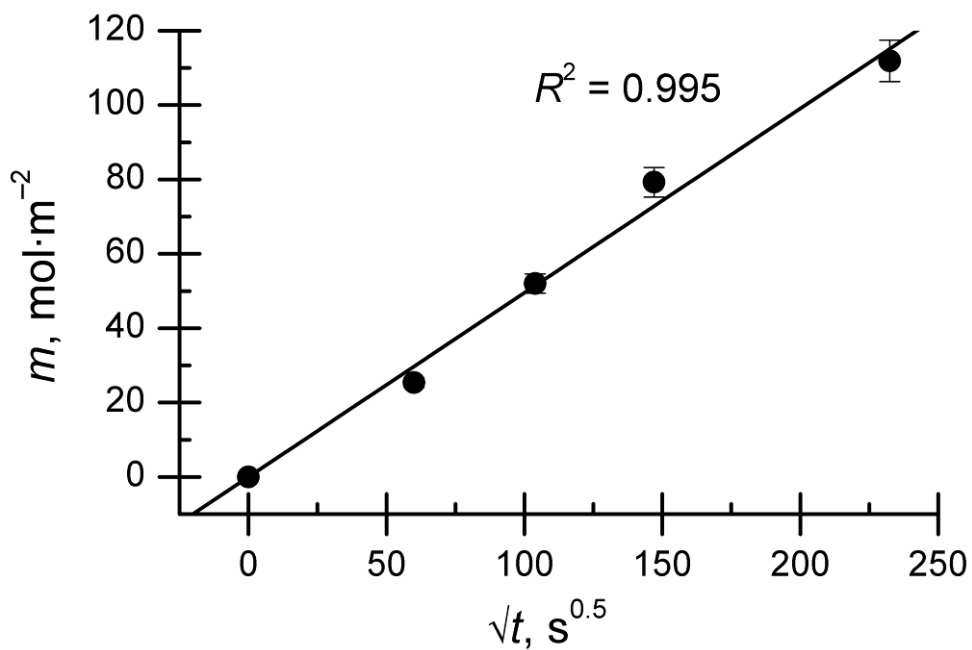


Fig. 2 Dependence of the total diffusion flux on the square root of time (in-diffusion from constant source).

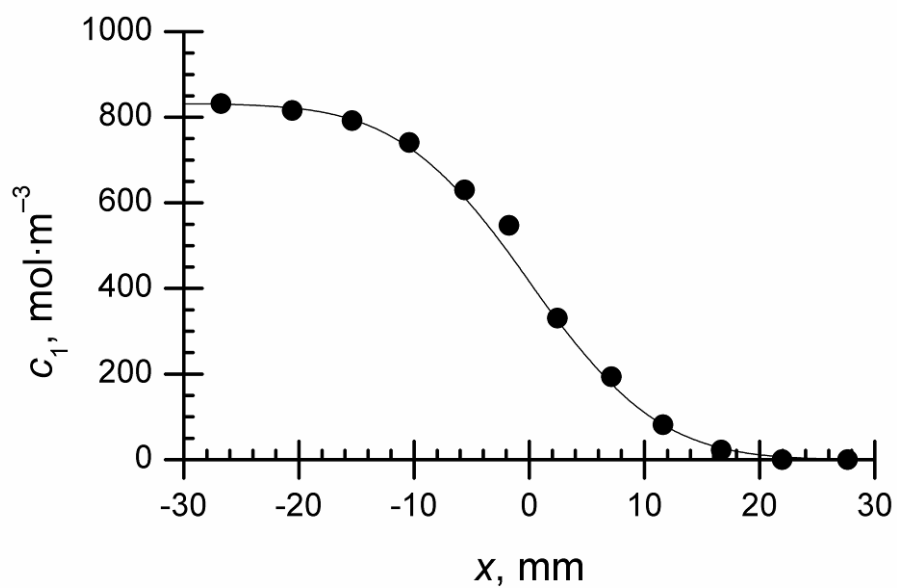


Fig. 3 Comparison of calculated (line) and measured concentration profile in diffusion pair after 16 h.

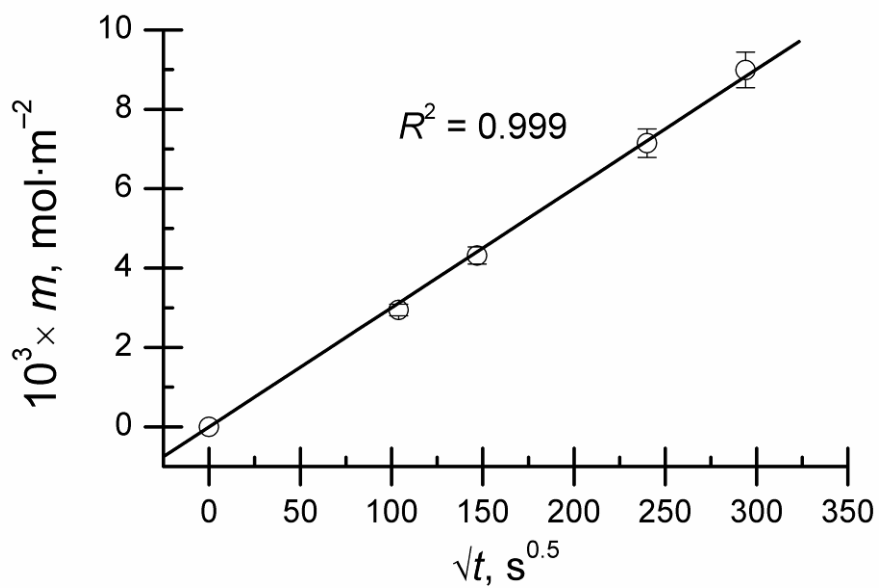


Fig. 4 Dependence of the total diffusion flux on the square root of time (diffusion pair).

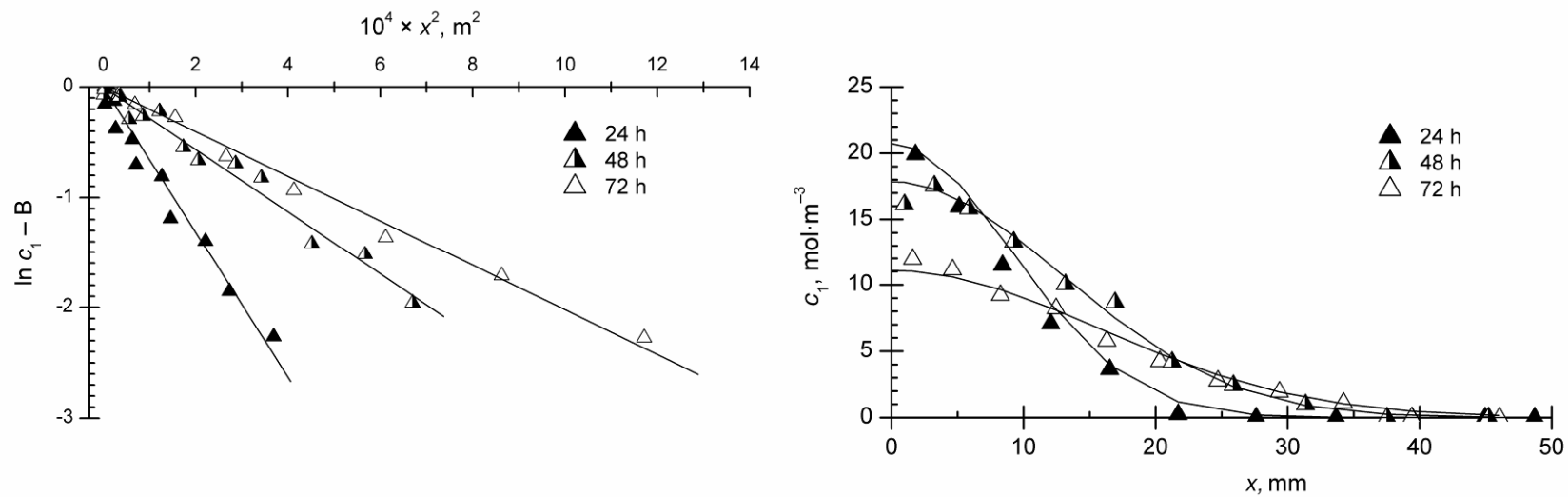


Fig. 5 Linearized concentration profiles of  $\text{Cu}^{2+}$  in humic gel (left) and a comparison of measured profiles (right) with those calculated using subsequently determined diffusion coefficient (right, lines).

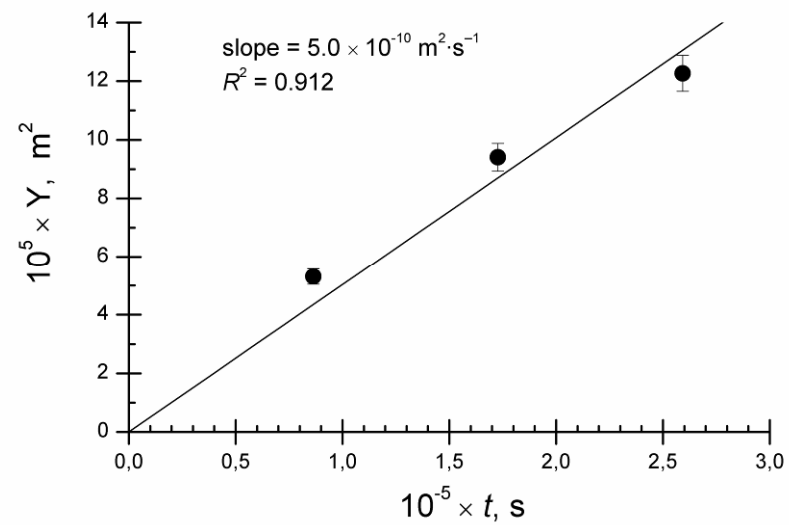
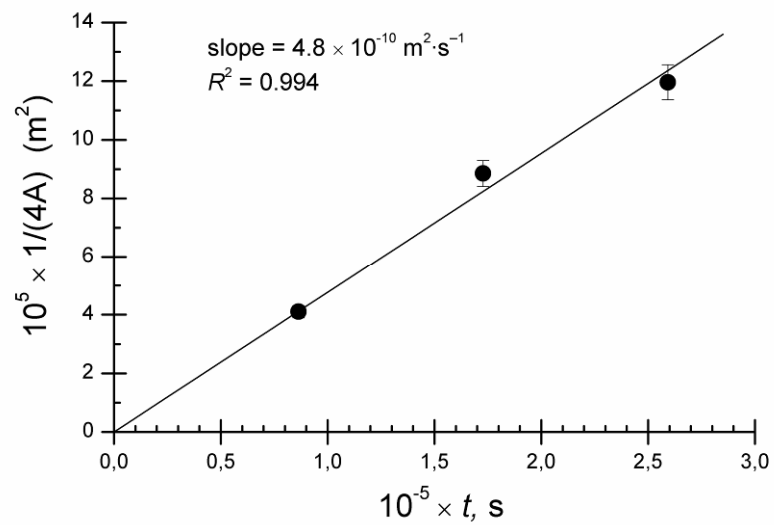
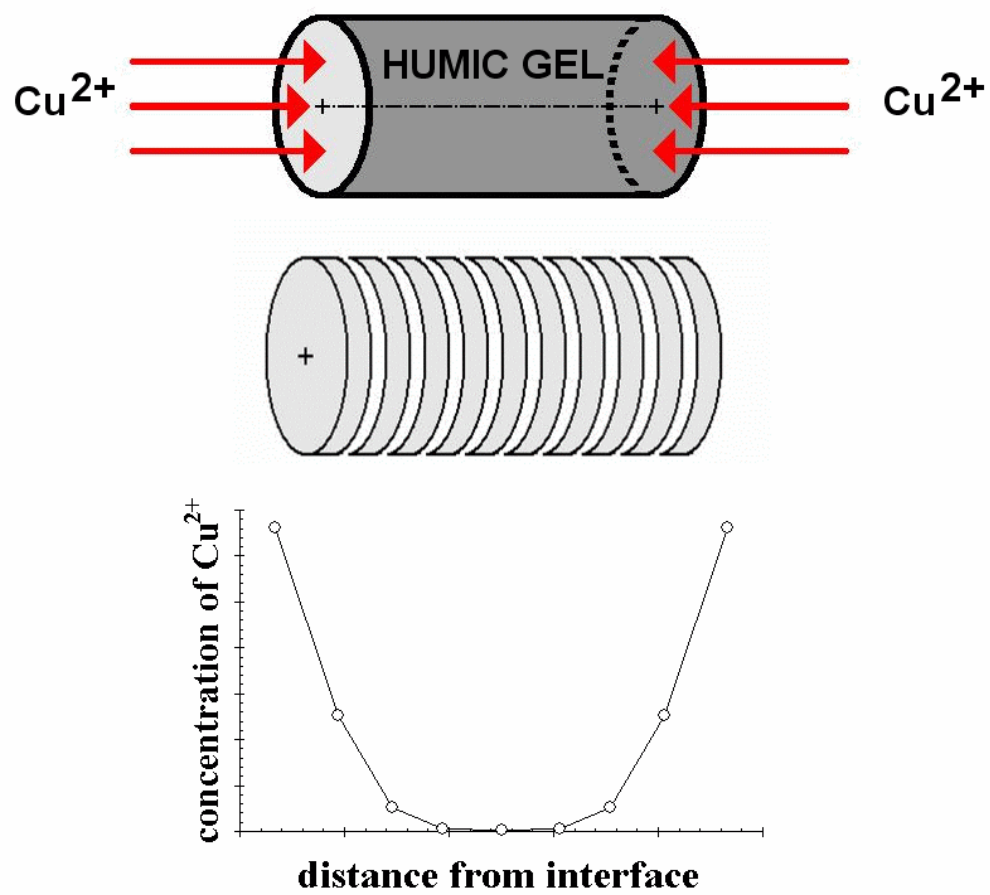


Fig. 6 Time dependence of the substituted slopes (left) and intersection points (right) of linearized concentration profiles.

## GRAPHIC ABSTRACT



## **Příloha č. 2**

Sedláček, P., Klučáková, M.: Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices. *Geoderma*, ISSN 0016-7061. Accepted for publication.

typ publikace:           článek v impaktovaném odborném časopise



Contents lists available at ScienceDirect

Geoderma

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/geoderma](http://www.elsevier.com/locate/geoderma)

# Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices

Petr Sedláček\*, Martina Klučáková

*Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic*

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 22 October 2008

Received in revised form 27 May 2009

Accepted 10 July 2009

Available online xxxx

### Keywords:

Diffusion

Heavy metal

Humic

Immobilization

## ABSTRACT

Humic acids play an important role in soil and natural water chemistry. Many works dealing with sorption of different toxic chemicals on both solid humic acids and humic sols have been published. This paper focuses on the transport and immobilization of  $\text{Cu}^{2+}$  in a humic gel. Use of humic acids in a gel form brings several advantages: it enables preparation of samples with defined size and shape and gives a true picture of natural form of humic acids in soils and sediments. Due to its high affinity for humic acids and a good stability of formed complexes copper was used as a model metal. The two following concepts of nonstationary diffusion were adopted: diffusion from constant source and diffusion from time-variable source of a diffusing matter. In the latter case, effects of time and of the initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions source were determined. Usability of an applied experimental arrangement and mathematical description of metal ions transport and immobilization are discussed.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The ability of soils and sediments to reduce the mobility of chemical pollutants or even to immobilize them represents their important natural feature. It affects biological uptake and bioaccumulation of toxic chemicals in plants as well as the pollution of the underground water supplies. Most of agricultural soils have gradually lost much of this ability which must be supported artificially now because the use of heavy machinery and synthetic fertilizers had replaced considerate soil utilization and natural fertilization.

As the most beneficial fraction of soil organic matter, responsible for mentioned natural detoxification of soils, humic acids (HAs) provide outstanding sorption ability towards common groups of pollutants. Humic substances can be gained from their rich alternative natural sources – peat, young coal etc. – from which they can be obtained by simple and cheap methods of extraction and purification (Stevenson, 1982). They are chemically reactive, and they possess a wide range of functionalities that could change when structural modifications are made to acquire desired properties. This makes HAs very promising for production of soil remediation agents.

Due to a diffuse nature and diverse functionality of humic substances, fundamental knowledge regarding their chemistry and properties is still missing. Because these substances are not well understood with regards to exact structure, it is necessary to develop an appropriate methodology in order to compare properties of humic substances from different sources and to confront them with other

materials (e.g. synthetic polymers and biopolymers). Therefore, systematic reactivity and biological activity mapping studies are needed.

Many works focused on sorption of different chemicals on solid humic acid and/or humic sols have been published (Kerndorff and Schnitzer, 1980; Tipping and Hurley, 1992; Klučáková et al., 2000, 2002; Klučáková and Pekař, 2003a,b, 2004, 2005, 2006). It is well known that sorption ability depends on size of humic particles strongly. One important reason is the transport of adsorbed ions (or molecules) into humic particles in order to bind with active centre. Involvement of diffusion transport of a sorbate in a specific form of humic material is therefore necessary for modeling of sorption on HAs in their natural environments.

In general, transport processes including diffusion play important role in soils and it is necessary to study and understand both complex behavior of this natural system and the role of its constituents. Diffusion studies on humics could be utilized in easy characterization of this reactive component of soils. Because parameters such as effective diffusion coefficients of common pollutants in various forms of different HAs are always markedly affected by an interaction between diffusing matter and a humic matrix, they can be used in discussing the quality of humic substances from different origin. Regarding desired applications, these quantitative parameters can also provide an easy comparison with other synthetic or natural materials and they possess the great potential in computer simulation of transport phenomena in natural environments.

Nevertheless, studies of diffusion in humic systems are relatively scarce. Wang et al. (2004) investigated the effect of HAs on  $\text{Eu}^{3+}$  diffusion in compacted bentonite. They found that HAs hinder the  $\text{Eu}^{3+}$  diffusion

\* Corresponding author. Tel.: +420 541149488; fax: +420 541149398.

E-mail address: [sedlacek-p@fch.vutbr.cz](mailto:sedlacek-p@fch.vutbr.cz) (P. Sedláček).

and migration because of formation of Eu–humic complexes which precipitate at the surface of compacted bentonite. Consequently, only a small part of Eu exists as a free ion. Wold and Eriksen (2007) carried out similar experiments with diffusion of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and humic colloids through compacted bentonite. Humic colloids diffused through the bentonite regardless its compaction. The apparent diffusivities of both metals increased significantly in the presence of humic colloids. Seki and Suzuki (1999) prepared composite adsorbents containing humic acids entrapped in an alginate gel and carried out a kinetic study of lead adsorption to this gel. The shrinking core model was used to determine apparent lead diffusion coefficients in the gels.

HAs are usually found in highly humid environments (water sediments, peat etc.) in swollen form, hence recent contributions focus on the study of HAs in a form of the hydrogel. Our previous results confirmed that kinetics of metal–humic interactions is generally dependent on the colloidal state of HAs (Klučáková and Pekař, 2005). The gel models a transport in highly wet substrates where molecular diffusion plays the major role in mass transport. It can stand for real substrates like highly wet sediments, mud etc. Further, coal is known to swell in aqueous media; applications of low-rank, humic-rich coal as soil conditioner and as a plant nutrition support are well known. Controlled release of nutrients from coal-derived amendment would be diffusion-controlled rather than dissolution-controlled and knowledge on diffusion in humic gels can be also important for the design of such systems. Even if the true state of humic materials in soils and sediments is far from mineral-free form of used HAs, the system is acceptable in terms of description of the transport affected by complex interaction with humic constituents; simple interactions with the mineral content are well-observed and described by basic adsorption kinetics (a detailed review is given in McBride, 1991).

Besides good simulation of natural humic environments, the gel form of HAs provides some additional benefits. The most valuable one is the possibility of preparation of samples with defined size and shape, which is necessary for mathematical description of the observed processes. The gel form of HAs can be considered a system allowing fixation of humic material while enabling interactions in its whole volume. Consequently, not only physicochemical interactions but also transport within humic matrix can be studied. Humic hydrogel can be prepared in a simple and cheap way using a method of guided coagulation (Martyniuk and Wieckowska, 2003). Therefore, humic hydrogel is proposed as a suitable colloid form of humic acids for diffusion experiments.

Cupric ion is well known for both its high affinity for humic substances (Stevenson, 1982) and ability to form one of the strongest bonds with them. Due to the above and also because of easy quantification of  $\text{Cu}^{2+}$  content by means of UV–VIS spectroscopy, cupric ions have been chosen as a model heavy metal sorbate. Previous work (Klučáková and Pekař, 2004) demonstrated effectiveness of simple “tubing” method in diffusion studies of humic gels and determination of diffusion coefficients. The main goal of the recent work was to propose a suitable methodology for the study of cupric ions transport in a multiphase system containing humics, to estimate a correctness of applied mathematical model and to determine crucial diffusion parameters (i.e. diffusion coefficient, concentration ratio at the interface) for their subsequent application in modeling pollutant transport in nature and in artificial humic materials.

## 2. Experimental

### 2.1. Isolation of HAs

HAs were extracted from South-Moravia lignite by means of the alkaline extraction. The procedure represents our own modification of a published method (Piccolo et al., 1999) and has previously been utilized in other experimental work (e.g. in Klučáková and Pekař,

2008). Lignite was stirred with extractant (0.5 mol/L NaOH + 0.1 mol/L  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) in the 20 g per 1 dm<sup>3</sup> ratio for 12 h. The formed suspension was kept overnight and next day the solution was separated from the solid phase and acidified by 20% hydrochloric acid to pH below 1. The solid residue was put into another 1 dm<sup>3</sup> of extractant and after 1 h of stirring the extract was separated and acidified in the same way. The acid extracts were kept in the refrigerator overnight. Precipitated HAs were separated by means of centrifugation (4000 min<sup>−1</sup>), washed in deionized water several times and centrifuged until  $\text{Cl}^-$  ions removal and dried at 50 °C. Before humic gel preparation, HAs were washed in water, centrifuged and dried once more. Obtained HAs were characterized by means of elemental analysis (CHNSO Microanalyser Flash 1112 Carlo Erba), FT-IR spectrometry (Nicolet Impact 400; measurement in KBr pellet) and UV–VIS (Hitachi U 3300). For UV–VIS spectroscopic characterization dry HAs (7 mg) were diluted by 0.1 mol/L NaOH and absorbance at wavelengths from 200 nm to 900 nm was measured.

### 2.2. Preparation of humic gel

For the preparation of humic gel, solid HAs were dissolved in 0.5 mol/L NaOH. The hydrogel was then acquired via the precipitation of sodium humate after acidification by HCl to pH below 1. The formed suspension was kept overnight and next day the mixture was centrifuged, the supernatant was discarded and the gel was repeatedly washed by deionized water and centrifuged.

### 2.3. Diffusion experiments

The diffusion study was divided into two experiments. The first one was focused on the diffusion from constant source of  $\text{Cu}^{2+}$ . Humic gel was packed into a plastic tube as a 5 cm long cylinder. Each cylindrical sample was then put separately into 50 mL of saturated  $\text{CuCl}_2$  solution with one spoon of crystalline  $\text{CuCl}_2$  added before. Different times of diffusion were chosen and each test was triplicated. After passing the chosen time, corresponding gel samples were sliced and each slice was extracted in 0.025 M  $\text{NH}_4$ –EDTA separately (100% effectiveness of the leaching of  $\text{Cu}^{2+}$  from humic gel to this agent had previously been experimentally confirmed).  $\text{Cu}^{2+}$  content in each extract was quantified by UV–VIS spectrophotometry, and the concentration profile of the gel cylinder and the cumulative diffusion flux across two solution–gel interfaces were determined.

In all remaining experiments, diffusion of cupric ions from time-variable sources was studied. The diffusion was implemented in the apparatus shown in Fig. 1. Again, humic gel was packed into a plastic tube and two side containers were filled with 2 mL of  $\text{CuCl}_2$  solution

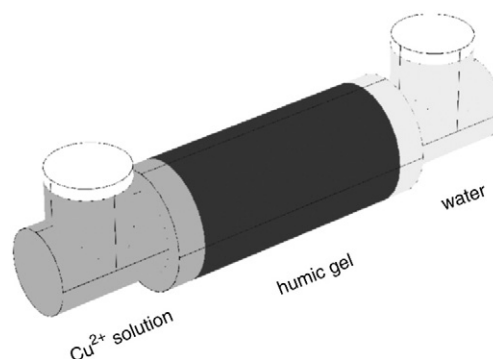


Fig. 1. Scheme of an apparatus for the study of a nonstationary diffusion.

and 2 mL of deionized water, respectively. Changing the initial concentration of  $\text{CuCl}_2$  solution placed in the apparatus container monitored dependence of the cumulative diffusion flux on initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in solution. Initial values of  $\text{Cu}^{2+}$  concentration were 0.1 mol/L, 0.3 mol/L and 0.6 mol/L. Effect of time duration of diffusion experiment was tested then. The following times were chosen: 1 and 6 h, 1 day, 3 days and 5 days. Copper concentrations in the gel were analyzed as described previously for the constant source experiments.

### 3. Calculation

Diffusivity of cupric ions in the humic gel is determined by reduced mobility of ions in the gel phase (related to longer diffusion pathway in three-dimensional network as compared with diffusion in an aqueous solution) and by the complexation of ions by functional groups of humic acids (mainly carboxylic and phenolic –OH groups and aromatic rings). This paper deals with the transport of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions into humic gel samples. Mathematically, the concept of unsteady diffusion with chemical reaction in a semi-infinite media is adopted in two variations: diffusion from constant source and diffusion from time-variable source. For cylindrical gel sample, nonstationary diffusion of ions is assumed only through circular planes at both ends of gel cylinder. Mathematical description of transport phenomena arises from the solution of the Fick's equation

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2}, \quad (1)$$

where  $c_g$  is the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  at time  $t$  and distance  $x$  in a humic gel, and  $D_g$  is the effective value of  $\text{Cu}^{2+}$  diffusion coefficient in the humic gel. In this case, “effective value” means the value in which two effects are involved: chemical reaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and HAs and porous character of the gel. From the analytical solution of Eq. (1), mathematical expressions for the concentration profiles of diffusing ions in the gel can be designed for corresponding conditions (for more details see Crank, 1956). *Initial condition*: before the experiment, homogeneous distribution of concentration of the diffusing substance is supposed. In this case, the concentration of metal ions in the gel in time  $t=0$  is zero. *Boundary condition*: two concepts can be adopted according to the arrangement of a diffusion experiment. When the boundary of phase is kept at a constant concentration ( $x=0$ :  $c_g=c_s$  for  $t>0$ ), Eq. (1) can be processed by Laplace transformation and the time development of the concentration profile of diffusing substance in the gel can be calculated from Eq. (2).

$$c_g = c_s \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4D_g t}} \quad (2)$$

The condition mentioned above can be provided e.g. by diffusion of a salt from its saturated solution in which an addition of the crystalline form ensures constant concentration of the solution during the experiment.

Because the intensity of diffusion flux  $J$  can be expressed by the equation

$$J = -D_g \left( \frac{dc_s}{dx} \right)_{x=0} \quad (3)$$

the derivative of Eq. (2) incorporated into Eq. (3) gives the expression for the total amount of substance transported through the solution/gel interface (cumulative diffusion flux  $m$ )

$$m = 2c_s \sqrt{\frac{D_g t}{\pi}} \quad (4)$$

If concentration of the solution changes, (caused by the diffusion process), the concentration profile of diffusing substance in the gel can be expressed by equation

$$c_g = \frac{\varepsilon c_0}{(1 + \varepsilon \sqrt{D_g/D})} \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4D_g t}} \quad (5)$$

where  $\varepsilon$  is ratio of concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in the gel and in the solution in final equilibrium (at the hypothetical “end of diffusion”),  $c_0$  is the initial concentration in the solution and  $D$  is the diffusion coefficient of  $\text{Cu}^{2+}$  in solution. The dependence of cumulative diffusion flux on time can be derived in a similar way like in the previous case (see Eq. (6))

$$m = \frac{2\varepsilon c_0}{1 + \varepsilon \sqrt{D_g/D}} \sqrt{\frac{D_g t}{\pi}} \quad (6)$$

## 4. Results and discussion

### 4.1. Characterization of used HAs and the humic gel

Results of the HAs elementary analysis illustrate the major content of H (42.12 at.%) and C (41.16 at.%); high content of O (15.64 at.%) and the minor amount of N and S (0.91 and 0.17 at.%, respectively). All values are normalized on dry ash-free HAs.

From the UV–VIS spectrum of sodium humate, standard optical characteristics were calculated. They are very useful for the determination of chemical structure of HAs (Stevenson, 1982). Absorption ratio  $A(280 \text{ nm})/A(465 \text{ nm})$  (calculated to 3.745) corresponds to the proportion between resistant lignin structures and “young” HAs (HAs with the low degree of humification).

$A(465 \text{ nm})/A(665 \text{ nm})$  ratio (E4/6) represents so-called humification index. In case of HAs this index decreases with increasing molecular weight or degree of dispersion (Chen et al., 1977). Hence, low E4/6 (3.350) indicates high molecular weight of the applied humic acids. Kumada (1975) connected the value of  $\Delta \log K$  ( $\Delta \log K = \log A_{400} - \log A_{600}$ ) with the degree of humification of HAs. According to this value, the author distinguishes three basic types of the material: A-type ( $\Delta \log K$  up to 0.6), B type (the value from 0.6 to 0.8) and  $R_p$  type (from 0.8 to 1.1); the higher the  $\Delta \log K$  value represents the higher humification degree. The used HAs belong to A-type ( $\Delta \log K = 0.565$ ) which indicates high degree of humification. Particular FT-IR, UV–VIS, elemental,  $^1\text{H}$  and solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR characterization of used HAs can be found in more details in Peuravuori et al. (2006, 2007).

Resulting humic gel was characterized, too. About 86% of its total weight is represented by water content. As expected, results of oscillatory rheometry (not listed here) confirmed strongly viscoelastic behavior with the storage moduli ( $G'$ ) about one order higher than the lost moduli ( $G''$ ). The concentration of dry ash-free HAs in the gel is about 107 g/L. Determination of acidity of the humic acids in various colloid forms including the gel was determined by the methods of conductometric and potentiometric titrations, the results are listed elsewhere (Klučáková and Kotková, 2007). The total and carboxylic acidities were 13.26 mmol/g and 6.63 mmol/g, respectively (as calculated per weight of the dry and ash-free humic acids). Total acidity is close to that of the corresponding sodium humate and slightly higher in comparison with related suspension.

### 4.2. Determination of the diffusion characteristics

For the determination of diffusion coefficient of  $\text{Cu}^{2+}$  in humic gel, values of total diffusion flux from saturated solution with constant concentration were examined. In Fig. 2,  $\text{Cu}^{2+}$  concentration profiles

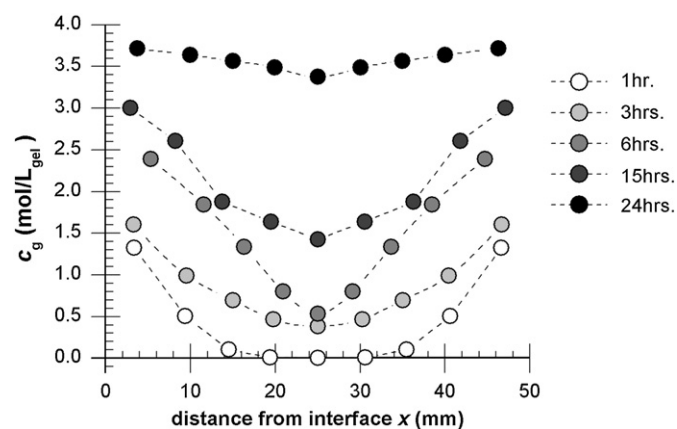


Fig. 2. Concentration profiles of  $\text{Cu}^{2+}$  in gel samples (constant source).

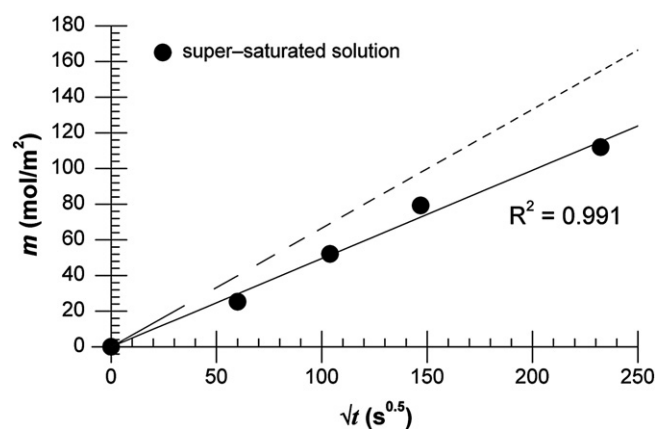


Fig. 3. Dependence of the total diffusion flux on the square root of time (constant source) as compared with the flux calculated for diffusion in water (dashed line).

corresponding to different times of diffusion in humic gel samples can be seen. In case of nonstationary diffusion of ions only through two circular planes at both ends of gel cylinder and for constant concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  at solution/gel interface, the total diffusion flux dependence on the square root of time is supposed to be linear (see Eq. (4)). As can be seen in Fig. 3, agreement between this theory and experimental results is satisfactory. The figure also shows the difference from a solution calculated for diffusion in water. From the slope of the linear regression of experimentally determined dependence, the value of diffusion coefficient of cupric ion in humic gel was calculated (using Eq. (4)). Values of  $c_s$  were determined via the extrapolation of concentration profiles. The effective value of diffusion coefficient was calculated to  $7.92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; diffusivity of  $\text{Cu}^{2+}$  in water is  $1.43 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Lide, 1995). This value is in good agreement with published diffusivities of  $\text{Cu}^{2+}$  in various reactive hydrogels. Garmo et al. (2003) determined diffusion coefficients of 55 elements in DGT (Diffusive Gradients in Thin films) equipment which consisted of diffusive agarose polyacrylamide gel and iminodiacetate chelating resin. Effective coefficient of  $\text{Cu}^{2+}$  in this complex medium was in the range  $5.5\text{--}6.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for pH 4.7–5.9. Scally et al. (2006) studied transport of  $\text{Cu}^{2+}$  in the gels used for DGT method as well. The solid weight content of the gel was close to that of humic gel (15%). They obtained values  $6.30\text{--}6.45 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for agarose cross-linked polyacrylamide and  $4.18\text{--}4.81 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for restricted polyacrylamide gel. The ranges correspond to various  $\text{NaNO}_3$  amounts added to source solutions of  $\text{Cu}^{2+}$ .

As can be seen, diffusivity of  $\text{Cu}^{2+}$  in humic gel corresponds to about 55% of diffusivity in water. The decrease in diffusivity as compared with the aqueous solution allows a complex view on the manifold interaction between the ions and the humic matrix. All types of the interaction participate in this decrease, no matter if we suppose a complexation with acidic groups of humic acids, hydrophobic interaction or any other effects. In Klučáková and Pekař (2004), widespread approach is applied in explaining the value of the effective diffusion coefficient. The authors assume this value to be closely linked with the diffusivity in an inert medium  $D$  (medium with the same material characteristics but with zero effect of the interactions):

$$D_g = \frac{D}{1 + K}, \quad (7)$$

where  $K$  represents the equilibrium constant of the interaction, when the direct proportionality between immobilized and mobile forms of the diffusing matter is presumed. In the first approximation,  $D$  can be substituted by diffusivity in an aqueous solution, because of the high water content in the gel. Using Eq. (7), we can consequently estimate a distribution of diffusing ions between mobile and immobilized fraction. The decrease in diffusivity to about 50% corresponds to

$K = 1$ , which indicates that about half the actual concentration of the ions in the gel is immobilized in the form of a HAs-complex. This distribution was independently confirmed by extraction experiments using leaching agents of the different strength (unpublished results).

The next experiment was focused on  $\text{Cu}^{2+}$  diffusion into humic gel from solutions with time-variable  $\text{Cu}^{2+}$  concentration. Effects of time and initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in solution were tested. Experimental concentration profiles can be seen in Fig. 4. In analogous diffusion experiments, constant ratio of concentration of diffusing matter in the gel and in the solution at the interface is usually assumed. As is apparent from relation Eq. (6), the total diffusion flux through the interface should increase with initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration in the solution and with the square root of time linearly.

Diffusion fluxes were calculated as sums of concentration of cupric ions detected in the gel slices and were verified by spectroscopically measured decrease of the solution concentration (in average, 98% agreement was found). In no experiment, any  $\text{Cu}^{2+}$  break-through was observed from UV–VIS spectra of initially pure water behind the gel sample. Fig. 5 shows dependences of the diffusion flux on the initial solution concentration for 5 tested times. It can be seen, that linearity of all dependences is apparent and that the slope of linear regression increases with time duration of experiments.

Time dependence of total diffusion flux is much more complicated. In the region of very short times, total flux rises linearly with the square root of time in agreement with Eq. (6). The slope of this line (see solid lines in Fig. 6) increases with increasing initial

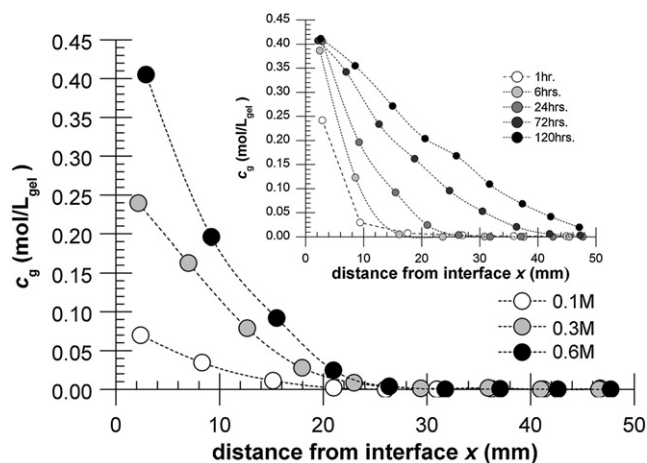


Fig. 4. Concentration profiles of  $\text{Cu}^{2+}$  in gel samples (time-variable source) for different initial concentrations of solution (larger figure; example for time duration 24 h) and for various times (smaller figure; example for initial concentration of solution 0.6 mol/L).

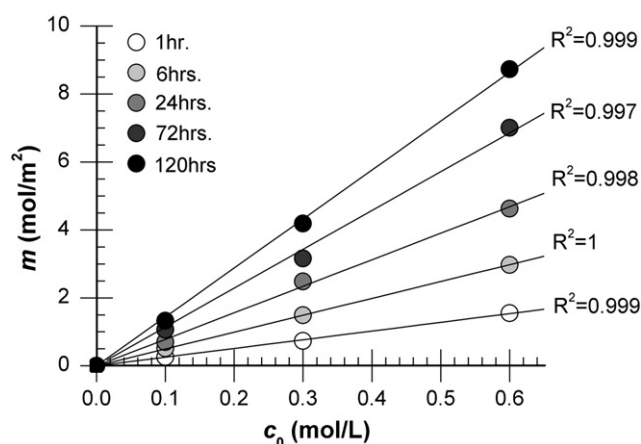


Fig. 5. Total diffusion flux as a function of the initial ion concentration in the solution (time-variable source).

concentration of cupric ions in the solution linearly. After 6 h initially linear dependence of diffusion flux deflects to lower values. The divergence rises with the square root of time proportionally so the following course of the diffusion flux is approximately linear, again. Discussed deflection of the time-dependence of the diffusion flux indicates some changes of solution–gel system occurring later. These changes make the velocity of diffusion slower than corresponds to the simple mathematical model.

Explanation of this behavior is not easy. Nevertheless, the most probable reason for this disagreement between theoretical relation and experimental data lies in preconditions linked with chemical reaction between HAs and  $\text{Cu}^{2+}$  ions. Diffusion of metal ions in humic gel combined with a complexation reaction provides a model described by partial differential equations based on Fick's laws, which cannot be solved analytically. We used simple equations, which consider so-called effective diffusion coefficient. Its value embraces diffusion transport combined with a chemical reaction on condition that the concentration of immobilized cupric ions is directly proportional to the concentration of free (movable) ions in humic gel. Main advantage of this model is its simplicity and relatively wide utilization. However, in case of diffusion in humic gel, real situation is much more complex. The complexity influences a partition of diffusing matter at the solution/gel interface which is described by the ratio of the ion concentration in the gel and in the solution – the partition coefficient  $\varepsilon$ . Its permanency is presumed while deriving Eqs. (6) and (5). If other possible influences (such as non-permanency of diffusion coefficient) are neglected and  $\varepsilon$  is calculated from experimental diffusion flux values following Eq. (6), with changing initial concentration of ions in the solution  $\varepsilon$  really stays constant, but there is a dependence of  $\varepsilon$  on the diffusion time which can be seen in Fig. 7.

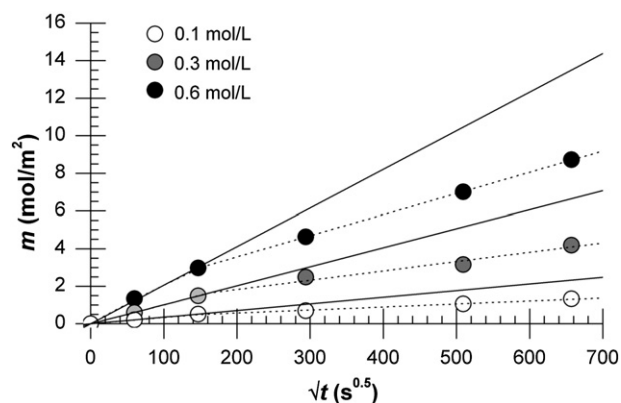


Fig. 6. Total diffusion flux as a function of the square root of time (time-variable source).

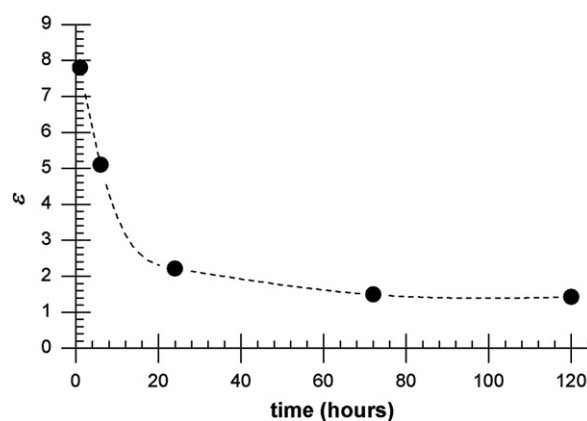


Fig. 7. Time-shifting of theoretical constant  $\varepsilon$ .

There are several possible explanations of this unexpected dependence, but until an experimental verification none of them can be accepted for a certainty. First possible reason of a shift of  $\varepsilon$  could be time-dependent Donnan potential between solution and negatively charged gel. Donnan potential enhances the concentration of metal cations at gel surface (Scully et al., 2006). This enhancement steepens the gradient within the gel and increases diffusion flux. As the reaction between acidic groups of HAs gel and transported  $\text{Cu}^{2+}$  neutralizes negative charge of the gel, Donnan potential decreases and so does the diffusion flux. The fall of Donnan potential is proportional to the diffusion flux of  $\text{Cu}^{2+}$  and therefore the deflection of time-dependence of the flux is most pronounced for the highest initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in the solution. For better understanding of this phenomenon, measurement for different ionic strengths should be repeated; at higher ionic strengths Donnan potential is negligible, with no effect on diffusion.

It is also necessary to keep in mind that although, in a first approximation, we assume diffusion of  $\text{Cu}^{2+}$  solely, in fact counterions ( $\text{Cl}^-$ ) are transported into the gel, too. The shift of gel pH related to the accumulation of  $\text{Cl}^-$  certainly affects dissociation of acidic groups of HAs and their reaction with  $\text{Cu}^{2+}$ .

Other effects of the dependence of the diffusion flux on time are caused by the geometry of used experimental arrangement. We applied mathematical model of semi-infinite medium. Although no cupric ions were detected for  $x \rightarrow 5$  cm (length of tube), obtained results could be influenced by interaction of humic gel with deionized water from a side container. This interaction can affect water content in humic gel. Consequently, diffusivity of  $\text{Cu}^{2+}$  in the gel could become time-dependent. Furthermore, the source solution does not have the character of a semi-infinite medium; its volume is quite low comparing to the volume of gel phase. Besides, while deriving whole mathematical apparatus the diffusion coefficient was supposed to be independent on  $\text{Cu}^{2+}$  concentration. Possible dependence of  $D_{\text{eff}}$  on the concentration of cupric ions in solution should be experimentally examined so as to be able to discuss its participation on the above-mentioned abnormalities.

The knowledge of the  $\varepsilon$  allows the calculation of theoretical concentration profiles of the  $\text{Cu}^{2+}$  in the humic gel for individual experiment conditions (initial concentration and time duration). Examples in Fig. 8 show good agreement between calculated and measured concentration profiles. This agreement supports ideas presented in the previous paragraphs. Fig. 8 also illustrates the difference between diffusion in the hydrogel and in aqueous solution.

#### 4.3. FT-IR analysis

The FT-IR spectra of dried hydrogels illustrate the way  $\text{Cu}^{2+}$  ions are bound in humic gel. The measurements were performed in KBr pellet in a spectral domain 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . The result for humic acids

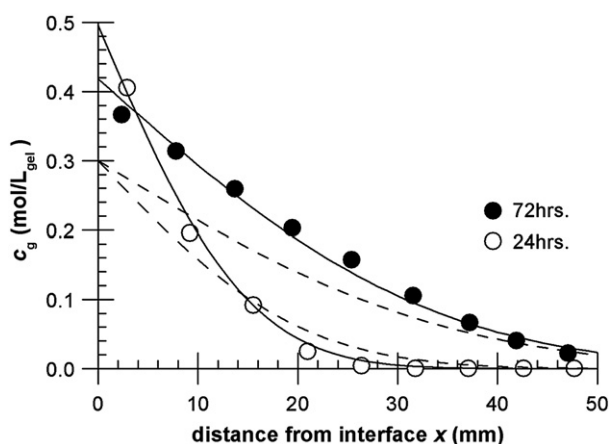


Fig. 8. Comparison of the experimental (points) concentration profiles ( $c_0 = 0.6 \text{ mol/L}$ ) with those calculated for determined diffusion characteristics (solid line) and for diffusion in water (dashed lines).

used in the gel preparation shows typical transmission spectrum of highly humified organic matter. It is well known that oven drying of HAs can cause irreversible changes of surface areas, including cross-linking and perhaps even decarboxylation. Nevertheless, there is no evident difference between IR spectra of used HAs and spectra of dried humic gel. Therefore, important chemical or structural changes of HAs taking place during these procedures were not confirmed.

Consequently, several differences which can be found in the IR spectrum of dried humic gel with diffused  $\text{Cu}^{2+}$  can be caused by interactions between HAs and  $\text{Cu}^{2+}$ . Wide absorption band at about  $3400 \text{ cm}^{-1}$  represents moisture; HAs form hydrocomplexes with cupric ions. This band makes detail interpretation of the spectrum in the range from  $3500 \text{ cm}^{-1}$  to  $3000 \text{ cm}^{-1}$  impossible (therefore, this spectral domain is not shown). Important changes occur below  $2000 \text{ cm}^{-1}$  as can be seen in Fig. 9. Complexation of  $\text{Cu}^{2+}$  affects absorption bands of the carboxylic groups markedly. In the area of  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , where the absorption of carboxylic  $-\text{OH}$  takes place, strong decrease of the absorption peak can be seen in comparison with spectra of HAs and the raw gel. Moreover, absorption band with its maximum at about  $1610 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to dissociated  $-\text{COO}^-$  is shifted to lower wavelengths ( $1604 \text{ cm}^{-1}$ ). Intensity of a small wide band resulting from vibration of phenolic  $-\text{OH}$  groups (around  $1370 \text{ cm}^{-1}$ ) decreases after the diffusion of  $\text{Cu}^{2+}$ . Similar observations concerning  $\text{Hg}^{2+}$ –humate complexes are listed and explained in details in literature (Terkhi et al., 2008) and some more focused on  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  complexes are also referenced to (Piccolo and Stevenson, 1982). These results verify published participation of carboxylic and phenolic groups of HAs on the complexation of metal ions. This complexation releases  $\text{H}^+$  ions that increase the acidity of side water solutions. This fact was experimentally confirmed; pH of deionized water in the side container decreased with increasing time and with increasing initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  solution (i.e. with increasing flux of  $\text{Cu}^{2+}$  into the gel).

## 5. Conclusions

Humic acids (HAs) represent a valuable material for various applications utilizing their outstanding sorption ability. Mainly for agricultural use, it is necessary to combine classical sorption experiments with a modeling of the sorbate transport in humic material which simulates natural form of HAs. The article deals with the study of cupric ions diffusion in the humic hydrogel. The experimental part is focused on the determination of diffusion coefficient of  $\text{Cu}^{2+}$  in humic gel (calculated value corresponds well with the one determined by another method in previous work (Klučáková and Pekař, 2005) and on effects of the main experimental parameters (initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in solution and diffusion

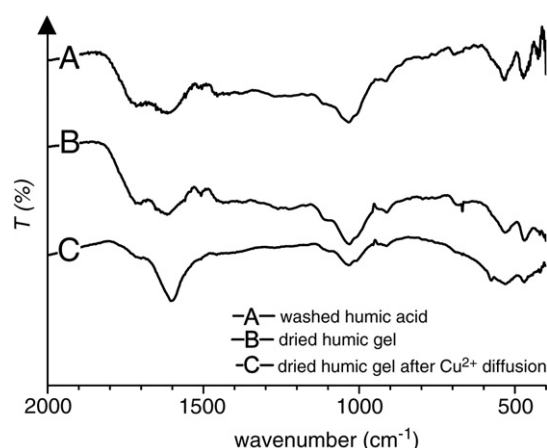


Fig. 9. Transmittance FT-IR spectra of used HAs (A), humic gel (B) and humic gel with diffused  $\text{Cu}^{2+}$  ions (C).

time) on the total diffusion flux across the solution–gel interface. The knowledge of determined diffusion characteristics (i.e. diffusion coefficient and partition of  $\text{Cu}^{2+}$  at the interface) is essential for subsequent experiments which will focus on an effect of other physicochemical parameters (e.g. solution pH, ionic strength).

It was found that theoretically constant partition of  $\text{Cu}^{2+}$  at the solution/gel interface is time-dependent. The shift of  $\varepsilon$  is more pronounced for higher diffusion flux of  $\text{Cu}^{2+}$  and causes an incurvation of theoretically linear dependence of the diffusion flux on the square root of time. The explanation of this phenomenon will be taken as the scope for a future experimental work.

The main aim of the work was to check the applicability of used devices and means (designed apparatus and mathematical model) in diffusion experiments. In general, diffusion measurements seem to provide valuable method for reactivity mapping studies on humic substances. Parameters such as effective diffusion coefficients of common pollutants in hydrogel forms of humic acids can be used in order to discuss the quality of humic substances from different origin in comparison with other synthetic or natural materials regarding desired application (e.g. in agriculture). Although the presented apparatus is very simple and could be improved for following experiments (higher solution volumes should be used), experimental data are valuable and they also fit theoretical calculations well. Consequently, it can be concluded that this method proved to be a very useful natural-like model for the wide spectrum of diffusion experiments using hydrogel forms of humic substances.

## Acknowledgements

This work was supported by Ministry of Education (project MSM 0021630501).

## References

- Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M., 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 352–358.
- Crank, J., 1956. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford.
- Garmo, A., Røyset, O., Steinnes, E., Flaten, T.P., 2003. Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. *Anal. Chem.* 75, 3573–3580.
- Kerndorff, H., Schnitzer, M., 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1701–1708.
- Klučáková, M., Kotková, L., 2007. Acid–base properties of humic acids in various dispersion forms. 11th Conference on Environment and Mineral Processing. Part II. Ostrava, 31.5.–3.6.2007, pp. 91–95. 978-80-248-1278-6.
- Klučáková, M., Pekař, M., 2003a. Study of structure and properties of humic and fulvic acids. III. Study of complexation of  $\text{Cu}^{2+}$  ions with humic acid in sols. *J. Polym. Mater.* 20, 145–154.
- Klučáková, M., Pekař, M., 2003b. Study of structure and properties of humic and fulvic acids. IV. Study of interactions of  $\text{Cu}^{2+}$  ions with humic gels and final comparison. *J. Polym. Mater.* 20, 155–162.

- Klučáková, M., Pekař, M., 2004. Study of diffusion of metal cations in humic gels. In: Ghabbour, E.A., Davies, G. (Eds.), *Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials*. InTaylor & Francis, New York, pp. 263–274.
- Klučáková, M., Pekař, M., 2005. Physical and chemical kinetics in humic dispersions. In: Ghabbour, E.A., Davies, G. (Eds.), *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation*. InTaylor & Francis, New York, pp. 167–188.
- Klučáková, M., Pekař, M., 2006. New model for equilibrium sorption of metal ions on solid humic acids. *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 286 (1–3), 26–133.
- Klučáková, M., Pekař, M., 2008. Behaviour of partially soluble humic acids in aqueous suspension. *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 318 (1), 106–110.
- Klučáková, M., et al., 2000. Structure and properties of humic and fulvic acids. I. Properties and reactivity of humic and fulvic acids. *J. Polym. Mater.* 17, 337–356.
- Klučáková, M., et al., 2002. Study of structure and properties of humic and fulvic acids. II: Study of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions to humic acids extracted from lignite. *J. Polym. Mater.* 19, 287–294.
- Kumada, K., 1975. The chemistry of soil organic matter. *Food Fertil. Technol. Centre* 22, 10–36.
- Lide, D.R., 1995. *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edn. CRC Press, New York.
- Martyniuk, H., Wieckowska, 2003. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *J. Fuel Process. Technol.* 84, 23–36.
- McBride, M.B., 1991. Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, 190 (*Interact. Soil Colloid–Soil Solution Interface*), pp. 149–175.
- Peuravuori, J., Zbankova, P., Pihlaja, K., 2006. Aspects of structural features in lignite and lignite humic acids. *Fuel Process. Technol.* 87 (9), 829–839.
- Peuravuori, J., Simpson, A.J., Lam, B., Zbankova, P., Pihlaja, K., 2007. Structural features of lignite humic acid in light of NMR and thermal degradation experiments. *J. Mol. Struct.* 826 (2–3), 131–142.
- Piccolo, A., et al., 1999. Effects of mineral and monocarboxylic acids on the molecular association of dissolved humic substances. *Eur. J. Soil Sci.* 50 (4), 687–694.
- Piccolo, A., Stevenson, F.J., 1982. Infrared spectra of  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  complexes of soil humic substances. *Geoderma* 27, 195–208.
- Scalli, S., Davison, W., Zhang, Hao, 2006. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. *Anal. Chim. Acta* 558, 222–229.
- Seki, H., Suzuki, A., 1999. Kinetic study of lead adsorption to composite biopolymer adsorbent. *J. Colloid Interface Sci.* 211, 375–379.
- Stevenson, F.J., 1982. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd ed. Wiley-Interscience Publ., New York.
- Terkhi, M.C., et al., 2008. Fourier transform infrared study of mercury interaction with carboxyl groups in humic acids. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 198, 205–214 (2008).
- Tipping, E., Hurley, M.A., 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3627–3641.
- Wang, X., Chen, Y., Wu, Y., 2004. Diffusion of Eu(III) in compacted bentonite – effect of pH, solution concentration and humic acid. *Appl. Radiat. Isotopes* 60, 963–969.
- Wold, S., Eriksen, T., 2007. Diffusion of humic colloids in compacted bentonite. *Phys. Chem. Earth* 32, 477–484.

## **Příloha č. 3**

Klučáková, M., Sedláček, P., Ondruch, P.: Preparation and Characterization of New Application Forms of Humic Acids. In *Recent Research Developments in Materials Science*. 8. Kerala: Research Signpost, 2009. s. 59-80. ISBN: 978-81-308-0353-1.

typ publikace: kapitola v knize



# 3

## Preparation and characterization of new application forms of humic acids

**Klučáková Martina, Sedláček Petr and Ondruch Pavel**

Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry  
Brno University of Technology Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

### Abstract

*The native ability of soils and sediments to reduce the mobility of (or even to immobilize) chemical pollutants is an important natural feature. It affects biological uptake and bioaccumulation of a toxic chemical in plants as well as the pollution of the underground water supplies. Humic acids (HA) play very important role in self-detoxification and remediation of natural soils and sediments and provide a possibility of a production of HA-based artificial remediation agents. Their outstanding sorption ability*

*towards common groups of pollutants (pesticides, aromates, heavy metals...) makes HA highly promising as a bio-sorbents. In view of acidic pH of most underground waters, HA are usually found in an insoluble state or in a form of swelled material with high water content. Consequently, HA hydrogel have been used as a model for transport of pollutants proceeding in natural humic environments in our previous works. Besides modeling of pollutant transport, preparation of a gel form of humic substances looks promising also in the direct application of HA in agriculture (in form of remediation agents) or industry (as industrial sorbents). Therefore we prepared new forms of the hydrogel. It combines useful properties of HA described above with merits of the second most abundant biopolymer in nature - chitosan. It was chosen as suitable biocompatible material, which can be relatively easily prepared in form of gel, membrane or solid corns. Its other advantage is sorption properties, which can increase the pollutants-immobilization ability of this new material. In spite of expensiveness of pure chitosan produced e.g. for medicine purposes, it can be cheap due to its presence in waste biomass.*

*Our contribution summarizes obtained results of pollutants transport modeling and describes development of preparation of mixed HA-chitosan hydrogel and its characterization. Among others, viscoelastic and sorption properties of resulting materials are described and discussed.*

## **Introduction**

HA as the most beneficial fraction of soil organic matter play important role in nature. They are found in different environments (soil, water, coal, peat, sediments etc.) and in various, preferably colloidal, forms (sol, suspension, gel). HA participate in transport of both beneficial and harmful species. Well-known are, e.g., their interactions with metal ions or pesticides. Transport processes including diffusion are therefore important for understanding complex behavior of natural systems and the role of their constituents. In order to understand the transport processes and HA role in them we have developed methodology how to study diffusion in humic hydrogel. We tried to apply simple diffusion experiments which are described by basic diffusion equations [1-3]. Developing the experimental methodology, we have used humic gel prepared simply by precipitation in acidic medium. Regarding environmental applications the gel could be considered as model system containing only aqueous medium and humic acids.

On the other hand, to utilize the great potential of HA properties, it is necessary to prepare them in technologically applicable form. Rapidly evolving branch of humic research is a polymerization or gelation of HA by the use of biopolymers. Santosa *et al.* synthesized new types of hybrid humic

material by four methods of immobilization on chitin [4]. Japan authors of ref. [5] prepare composite biopolymer adsorbents via reaction of HA with sodium alginate. They optimized the preparation of membranes and spherical sorbents and determined kinetics of the  $\text{Pb}^{2+}$  sorption on this materials.

Because HA act as polyanions in their solution, easiest way of their gelation is to let them react with a polycation. Chitosan provides high potential in this field of study. It is a biopolymer, formed by deacetylation of chitin, (1→4) linked N-acetylglucosamine, which represents the second most abundant biopolymer in nature next to cellulose. Due to the presence of free amino groups in its molecule, chitosan serves as a cationic polyelectrolyte in aqueous acidic media, and forms water insoluble complexes with anionic polyelectrolytes such as xanthan [6], alginate [7] etc. Besides this, chitosan is proved to be a biocompatible material with such valuable properties as haemostatic and bacteriostatic function and high sorption capacity for both anionic and cationic pollutants. In ref. [7], chitosan is presented as a suitable carrier with controlled release of an active agent in agrochemistry. Reaction with humic substances is studied in ref. [8]; chitosan serves as an effective flocculant of HA, this flocculation is the most efficient in the range of pH 6.5 – 7.5. Authors suppose the application of this property of chitosan mainly in the water treatment industry, a potential of an aimed preparation of mixed chitosan/HA colloids is not mentioned there.

## **Experimental**

### **Isolation of HA**

HA were extracted from South-Moravia lignite by means of the alkaline extraction. Lignite was stirred with extractant (0.5 M NaOH + 0.1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) in the 20 g per 1 dm<sup>3</sup> ratio for 12 hours. The suspension formed was kept overnight and next day the solution was separated from the solid phase and acidified by 20 % hydrochloric acid to pH below 1. The solid residue was put into another 1 dm<sup>3</sup> of extractant and after 1 hour of stirring the extract was separated and acidified in the same way. The acid extracts were kept in the refrigerator overnight. Precipitated HA were separated by means of centrifugation (4000 min<sup>-1</sup>), washed in deionized water several times and centrifuged until  $\text{Cl}^-$  ions removal and dried at 50 °C. Before humic gel preparation, HA were washed in water, centrifuged and dried once more. Detailed characterization of used HA can be found elsewhere [10].

### **Preparation of humic gel**

For the preparation of physical humic gel (gel A), solid HA were dissolved in 0.5 M NaOH (weight concentration of HA in solution was 0.8

%). The hydrogel was then acquired via the precipitation of sodium humate after acidification by HCl to pH below 1. The formed suspension was kept overnight and next day the mixture was centrifuged, the supernatant was discarded and the gel was repeatedly washed by deionized water and centrifuged.

## Diffusion experiments

Several methods were utilized for study of metal diffusion in humic gel: in- diffusion from constant source, diffusion couple, instantaneous planar source and through- diffusion method.

*In- diffusion from constant source.* When the boundary of phase is kept at a constant concentration, the time development of the concentration profile of diffusing substance in the gel can be calculated easily. The condition mentioned above can be provided e.g. by diffusion of a salt from its saturated solution in which an addition of the crystalline form ensures constant concentration of the solution during the experiment. In the experiment, humic gel was packed into a plastic tube as a 5 cm long cylinder. Each cylindrical sample was then put separately into 50 mL of saturated  $\text{CuCl}_2$  solution with one spoon of crystalline  $\text{CuCl}_2$  added before. Different times of diffusion were chosen and each test was triplicated. After passing the chosen time, corresponding gel samples were sliced and each slice was extracted separately in 0.025 M  $\text{NH}_4\text{-EDTA}$  (100% effectiveness of the leaching of  $\text{Cu}^{2+}$  from humic gel to this agent had previously been confirmed experimentally).  $\text{Cu}^{2+}$  content in each extract was quantified by UV–VIS spectrophotometry, and the concentration profile of the gel cylinder and the cumulative diffusion flux across two solution–gel interfaces were determined.

*Diffusion couple* (also called Half-plugs method) is often used for determination of diffusivity in solids. Measurement is carried out by connecting two samples (usually tubes filled with a studied material) which differ in no parameter except for concentration of diffusing matter. In a given time samples are disconnected and concentration of diffusing substance is measured in different positions. First of all, humic gel with incorporated  $\text{Cu}^{2+}$  ions (gel B) was prepared by diffusing  $\text{Cu}^{2+}$  ions into  $\text{Cu}^{2+}$ - free humic gel (gel A). Gel A was gently pressed into a silicone tube with inner diameter of 1 cm and length of 3 cm and placed into 1 M  $\text{CuCl}_2$  solution (30  $\text{cm}^3$ ).  $\text{Cu}^{2+}$  ions had to be diffusing into the gel for 8 days, before constant concentration in the whole tube was achieved. After the preparation of gel B, diffusion couple was realized by connecting two silicone tubes filled with humic gel containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions (gel B) and humic gel without metal ions (gel A). In a given time the tubes were disconnected, silicone was removed and humic gel

was sliced and analyzed. Concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in separate slices was determined after extraction with 1M HCl using UV/VIS spectrophotometry (Hitachi U-3300). From a dependence of cumulative diffusion flux (total mass of substance transported through interface of diffusion couple) on time or from a shape of concentration profile of diffusing substance in the sample, diffusion coefficient can then be calculated.

For the *instantaneous planar source* of diffusing matter, infinitesimally small width of the initial concentration pulse is presumed. This can be considered e.g. when a filter paper tagged with a highly soluble substance is located at the end of a tube filled with studied hydrogel. Circular slice of filter paper, 1 cm in a diameter, was sunk into 1M  $\text{CuCl}_2$  solution for 1 minute. Humic gel (gel A) was packed into plastic tube with inner diameter of 1 cm as a 5 cm long cylinder and filter paper was located at one end. Three similar samples were prepared in this way. Diffusion was left to proceed for 3 different times: 24, 48 and 72 hrs. After the end of an experiment, each gel sample was sliced and both paper and gel slices were separately extracted in 1M HCl. Concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in separate slices was determined using UV–VIS spectrophotometry (Hitachi U-3300). Linearization of this profile gives the value of  $D_{\text{eff}}$ .

*Through- diffusion with constant concentrations in reservoirs* This method allows determination of  $D_{\text{eff}}^0$ , which represents a diffusivity for zero rate of reaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and HA on the contrary of previous three experiments. The sample is located in between two reservoirs (diffusion cells), “in” and “out” reservoirs, where the solution is continuously stirred. With the presumption of constant concentration gradient between cells the steady- state diffusion is supposed to occur. For steady- state, after an initial nonstationary period linear and time- independent concentration should form in humic gel. Different approximations can be used to maintain the constant concentration gradient: e.g. use of large volumes to minimize the concentration decrease or application of small volumes of solutions which are periodically changed. In our experiment, the apparatus consisted of two horizontal cells separated by glass tube filled with humic gel. The cells were filled with 1M solution of  $\text{CuCl}_2$  and deionized water, respectively. Both cells were continuously agitated by magnetic stirrers. UV–VIS spectra of a solution in the “in” reservoir were collected in defined time intervals. When the experiment was stopped, concentration profile of  $\text{Cu}^{2+}$  in humic gel was determined by the same procedure as in previous experiments (gel-slicing and extraction).

*Chitosan/HA hydrogels.* Chitosan powder (of a medium molecular weight) was purchased from Sigma-Aldrich. Gelation processes were based

upon a method, presented in [6] for the gelation of xanthan with chitosan. Chitosan solution was prepared by dissolution of 6.5 g of a chitosan powder in 300 ml of 0.1M hydrochloric acid. Consequently, pH was adjusted to 5.6 by neutralization with 0.2M NaOH. Deionized water was added to set the total volume to 1000 ml. HA were dissolved in 0.5M NaOH in a ratio of 8 g per 1000 ml and pH was adjusted to appropriate value using HCl. Both solutions were left under agitation for 4 days. Hydrogel was formed via mixing of chitosan and HA solutions in 1:1 volume ratio. After 10 minutes of continuous agitation, hydrogel was separated by either centrifugation (15 minutes, 4000 RPM) or filtration. Hydrogel was washed by deionized water repeatedly in order to remove remaining reagents. Dry solid content of a gel was determined after drying in a laboratory oven for 24 hours (at 110 °C).

Following instruments were used for the determination of physical and chemical properties of resulting gels: Mettler Toledo 7Easy pH-Meter, Sentron Hotline needle electrode for measurement of pH inside a gel, Hitachi U3300 UV-VIS spectrometer, Nicolet Impact 400 FT-IR spectrometer and ARG2 Rheometer from TA Instruments.

## Results and discussion

The gel form of HA can be considered as a system allowing fixation of humic material while enabling interactions in its whole volume. Consequently, not only physico-chemical interactions but also transport within humic matrix can be studied. Humic gel, prepared by the coagulation of sodium humate solution (solution of HA in an excess of NaOH), represents a suitable model in order to study a pollutant transport in natural humic systems. About 14 % of total weight is represented by HA content, the rest by water. The gel is irreversible, either freeze drying or air-drying in laboratory oven provide hydrophobic humic acid powder with limited swelling ability. Main disadvantage of this gel is its high acidity (inner pH value measured by needle electrode was 1.4). Similar irreversible gel can be prepared by a precipitation of sodium humate using a solution of salt with higher valence of a cation. This method of gelation can be applied in order to mask the structural groups, responsible for the reaction between HA and metal cations (useful in diffusion experiments).

### Diffusivity of metal ions in physical humic gel

Some results of diffusion experiments as well as mathematical derivation of equations used for calculations were published in previous works [1-3]. As a consequence, we mention only final forms of mathematical relations utilized for computing diffusion coefficients or concentration profiles in

model humic hydrogels. The majority of our diffusion measurements was carried out with  $\text{Cu}^{2+}$  ions, because copper is well-known as a metal with very high affinity for HA. Our quantum chemical calculations [12] confirmed that reaction of  $\text{Cu}^{2+}$  with HA shows much lower reaction enthalpy in comparison with other metals (e.g.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), which results in a formation of very stable and strong Cu-HA complexes.

Method of *in- diffusion from constant source* requires homogeneous distribution of concentration of the diffusing substance before the experiment (it means in time  $t = 0$ ). In our experiment, humic hydrogel without  $\text{Cu}^{2+}$  ions was used. It means that concentration of copper  $c = 0$  in time  $t = 0$ . With respect to boundary conditions described in ref. [1-2] the time development of the concentration profile of diffusing ions in the gel is

$$c = c_s \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4 D_{\text{eff}} t}} \quad (1)$$

where  $c_s$  is boundary concentration (between gel and solution),  $x$  is distance in gel and  $D_{\text{eff}}$  is an effective diffusion coefficient. The total amount of substance transported through the solution/gel interface (cumulative diffusion flux  $m$ ) is given by

$$m = 2 c_s \sqrt{\frac{D_{\text{eff}} t}{\pi}} \quad (2)$$

Using this method,  $D_{\text{eff}}$  was determined by means of eq. (2) from slope of dependence of  $m$  on  $\sqrt{t}$  and its value was confirmed by comparison of experimentally determined concentration profiles (in various times) and profiles computed from eq. (1).

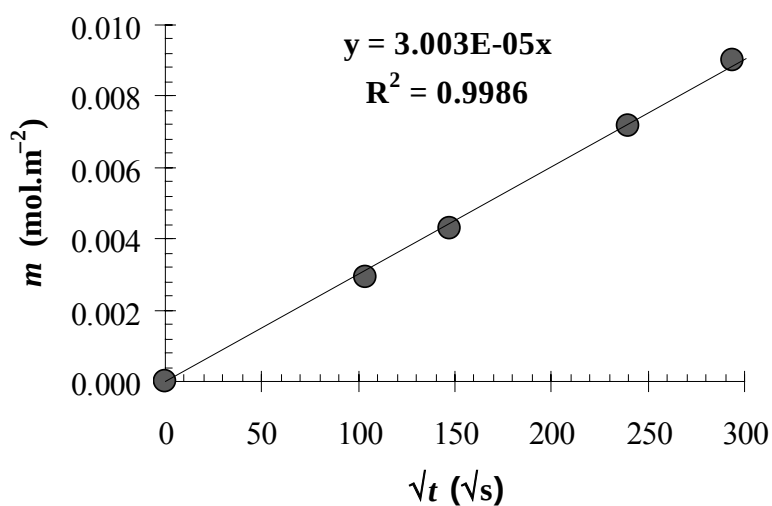
*Diffusion couple* was realized by connection of two gels, with and without  $\text{Cu}^{2+}$  ions, and transport of copper through boundary between them was observed. Before the start of experiment, gel saturated by copper had a constant concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions  $c_0$  along the whole tube length whereas their concentration in gel without metal ions was zero. The solution of the second Fick law [14] is then

$$c = \frac{1}{2} c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4 D_{\text{eff}} t}} \quad (3)$$

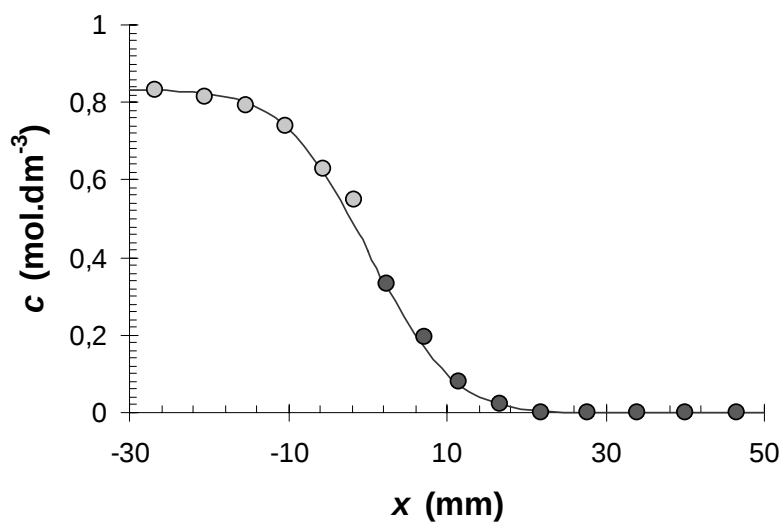
and total diffusion flux  $m$  can be calculated as

$$m = c_0 \sqrt{\frac{D_{\text{eff}} t}{\pi}} \quad (4)$$

Eqs. (5) and (6) were then used similarly as in the above-mentioned case (constant source). Results of this method can be seen in Fig. 1.



(a)



(b)

**Figure 1.** An example of results of diffusion experiments (diffusion couple) (a) linearity of dependence of total diffusion flux on the square root of time (b) agreement between measured (points) and calculated (line) concentration profiles.

Instantaneous planar source represents an initial concentration pulse of infinitesimally small width. The concentration pulse was realized by deposition of small amount of diffusing substance ( $n$ ) on cross-section area ( $S$ ). The concentration profile is then given by

$$c = \frac{n}{S\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{\text{eff}} t}\right) \quad (5)$$

Diffusion coefficient was in this case determined on the basis of eq. (5), which was linearized:

$$\ln c = \ln \frac{n}{S\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} - \frac{x^2}{4D_{\text{eff}} t} \quad (6)$$

The value of  $D_{\text{eff}}$  was computed from both slope and intersection of obtained line and results were averaged.

The last method was focused on through-diffusion. With the presumption of constant concentration gradient between cells (provided by high initial concentration difference) the steady- state diffusion is supposed to occur. For steady- state, linear and time- independent concentration profile should be formed in humic gel after an initial non- stationary period. Effective diffusion coefficient can then be calculated from the following equation

$$D_{\text{eff}}^0 = \left(\frac{m}{t}\right) \cdot \left(\frac{l}{\Delta c}\right) \quad (7)$$

where  $(m/t)$  is a slope of the linear time dependency of accumulative diffusion flux,  $l$  is a length of gel cylinder and  $\Delta c$  concentration difference between cells. Because  $\text{Cu}^{2+}$  ions diffuse through gel from solution to water, binding sites in HA are saturated in certain time and then it proceeds with much lower influence of HA reactivity on the transport. If a fast immobilization with a presence of local equilibrium between mobile and immobilized  $\text{Cu}^{2+}$  is presumed, we can write

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_{\text{eff}}^0}{K+1} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8)$$

where  $K$  is the proportional constant between mobile ( $c$ ) and immobilized ( $c_{\text{im}}$ )  $\text{Cu}^{2+}$ .

Eq. (8) defines new effective diffusion coefficient  $D_{\text{eff}}^0$  used in eq. (7), which porous character of gel and the influence of baro-diffusion are involved in. Value  $D_{\text{eff}}$  thus includes moreover the influence of chemical reaction.

Diffusion coefficients  $D_{\text{eff}}$ , determined for  $\text{Cu}^{2+}$  ions by all methods are listed in Table 1.

It can be seen that all values are of the same order of magnitude as the value published for diffusion of  $\text{Cu}^{2+}$  in water. This finding is common for a diffusion in hydrogels and is caused by the fact that about 86 % of total weight of the resulting hydrogel is represented by water content. Table 1 also shows satisfactory agreement between  $D_{\text{eff}}$  values determined by methods of in-diffusion, diffusion couple and through-diffusion. The relative difference between the highest and lowest values is slightly above 10 %. As expected,  $\text{Cu}^{2+}$  ion movement in the gel matrix is slower than in water regardless the very high content of the aqueous phase in the gel. Reaction of  $\text{Cu}^{2+}$  with active sites of HA in combination with tortuous pathway decelerates transport of  $\text{Cu}^{2+}$  through the phase interface. In other words, the driving force for the diffusion may be the same but the resistance to ion movement is higher when diffusing in the gel.

The value of diffusivity agrees with that one measured by Scally *et al.* for transport of  $\text{Cu}^{2+}$  in restricted polyacrylamide gel used for DGT method (about 60% of diffusivity in water) [15]. Both values of  $D_{\text{eff}}$  determined by the experiment with instantaneous planar source are noticeably lower. This can be caused by dependence of a diffusion coefficient on concentration of diffusing substance as is referred very often [16]. In previous experiments considerably higher amount of diffusing matter were used and concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in humic gel was always at least one order higher there. The influence of the chemical reaction on the transport than can be more pronounced.

**Table 1.** Values of  $D_{\text{eff}}$  determined by different diffusion methods.

|                                         |                                                         |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <i>In- diffusion method</i>             | $7.92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  |
| <i>Half-plugs method</i>                | $7.08 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  |
| <i>Through- diffusion method</i>        | $7.40 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  |
| <i>Instantaneous planar source</i>      | $4.91 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  |
| <i>Diffusion in water</i> <sup>*)</sup> | $14.30 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |

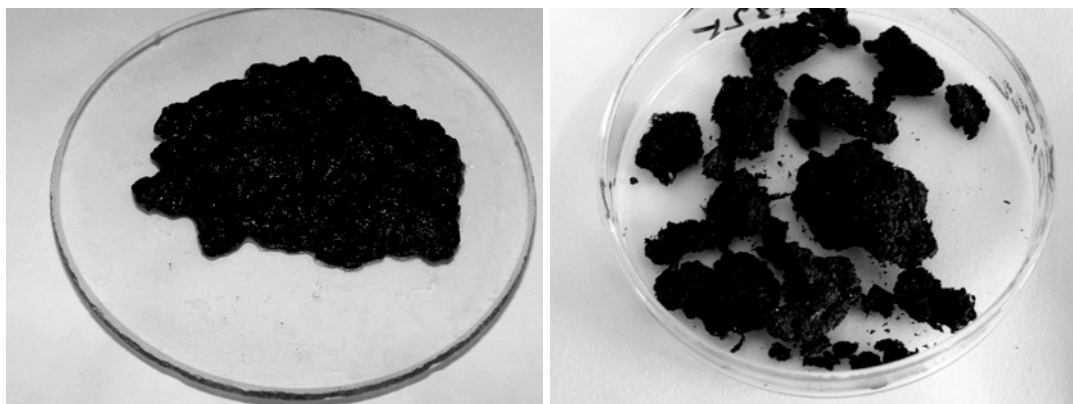
<sup>\*)</sup> cited from Lide *et al.* [13]

Computed  $D_{\text{eff}}^0$  value is  $4.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . In the method of through-diffusion, the process differs from all other methods even in its physical background. The method allows determination of  $D_{\text{eff}}^0$  which theoretically relates to diffusion with zero rate of reaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and HA. In eq. (8),  $K$  is always higher than zero. Therefore,  $D_{\text{eff}}$  should be lower than  $D_{\text{eff}}^0$ . But it can be seen that this is not our case. Explanation of this phenomenon is not easy. Calculation of  $D_{\text{eff}}^0$  is based on several simplifying, e.g. linearity of concentration profile in gel, determined at the end of diffusion. Linearity of our experimentally measured profile is not very good. It can indicate that this process is not deeply in a steady state. Other reason could arise from a time-dependent equilibration between immobilized (complexed) and mobile fraction of  $\text{Cu}^{2+}$  ions. Eq. (8) is derived for instantaneous achievement of equilibrium, but equilibrium of a chemical reaction is always the dynamic one, complexed ions are continually liberated and mobile ones are continually complexed and this fact influences whole diffusion process [3]. On the other hand, the agreement between  $D_{\text{eff}}$  values between in-diffusion, diffusion couple and through-diffusion methods is very good, which promises their utilization in further research in new application forms.

Preparation of physical hydrogels from HA is based on a coagulation of an alkaline solution. This coagulation is usually provided by strong acid but another approach can be applied. When the solution is coagulated by a solution of a metal ion with higher valence, a hydrogel appears, which has about the same volume content represented by water. In this hydrogel, functional groups, responsible for interactions between HA and a metal, have already been occupied since the preparation. This fact was utilized in simple diffusion experiment. First of all, leaching tests were performed in order to find appropriate agents for fractional extraction of metal ion ( $\text{Cu}^{2+}$  in concrete) from the hydrogel (i.e. for separation of ions with approximately same strength of interaction with HA). Diffusion couple was there created by connection of an original gel (with all fractions of  $\text{Cu}^{2+}$ ) with a gel with chosen fraction of ions leached out prior to diffusion experiment. For example by removing the least strongly bound fraction (i.e. mobile ions) by  $\text{MgCl}_2$ , the diffusion coefficient of this fraction was determined.

### **Polyelectrolyte hydrogel forms of HA**

In order to develop a functional and applicable form of HA (mainly for agricultural use), fixation of HA in a hydrogel offers many advantages. In comparison with a powder as the most common form of solid HA, such a



**Figure 2.** Chitosan/HA hydrogel before (left) and after (right) freeze-drying.

hydrogel provides markedly higher hydrophilicity and resistance against erosions. Nevertheless, aforementioned physical HA gel is not suitable, mainly because low value of inner pH and hydrophobic character after drying. Consequently, parallel experiments have dealt with preparation of hydrogels by reaction of HA and chitosan.

Properties of polyelectrolyte hydrogels can be dramatically influenced by parameters of initial solutions (temperature, pH, ionic strength etc.). First experiment therefore focused on choice of suitable pH of HA solution. Three initial HA- solutions were used: the solution used for aforementioned preparation of physical gel of HA (solution of HA in 0.5 M NaOH with initial pH about 12.6) and solutions with pH adjusted by an addition of HCl to 8.5 and 7, respectively. Gelation was performed in centrifugation tubes with the total volume of 100 ml. Centrifugation was used in order to separate resulting gel from a supernatant. pH values of resulting gels were measured by the needle electrode.

The highest water content was determined for the preparation using the HA solution with the value of pH = 8.5 (~ 97 %). Also the yield of gelation (amount of a produced gel) was the highest for this way of preparation, no matter whether calculated as an amount of total gel or as an amount of dry solid content. For this gel, the lowest coloring of the washing water indicates the strongest binding of HA on chitosan. Inner pH of the gel was almost neutral which represents important improvement in comparison with physical gelation of HA. Consequently, for following experiment, HA solution with pH = 8.5 was used.

In following experiment, influence of a low-molecular electrolyte was tested. Three different hydrogels were prepared; first one was made by mixing 150 ml of chitosan solution with the same volume of HA solution (pH = 8.5). Resulting gel was labeled as G1. The preparation was then

**Table 2.** Comparison of resulting chitosan/HA hydrogels properties (influence of NaCl addition to HA).

|                                                     | G1     | G2     | G3      |
|-----------------------------------------------------|--------|--------|---------|
| <b>gelation yield (<math>g_{GEL}/g_{HA}</math>)</b> | 27.78  | 20.24  | 7.22    |
| <b>dry solid content (weight %)</b>                 | 4.95 % | 2.44 % | 10.95 % |

repeated with following modification: NaCl was added to HA solution prior to gelation in the amounts of 1 g (G2) and 10 g (G3). The addition of NaCl causes marked changes of hydrogel properties. In the case of gel G3, the change in gel consistence is obvious even at first sight.

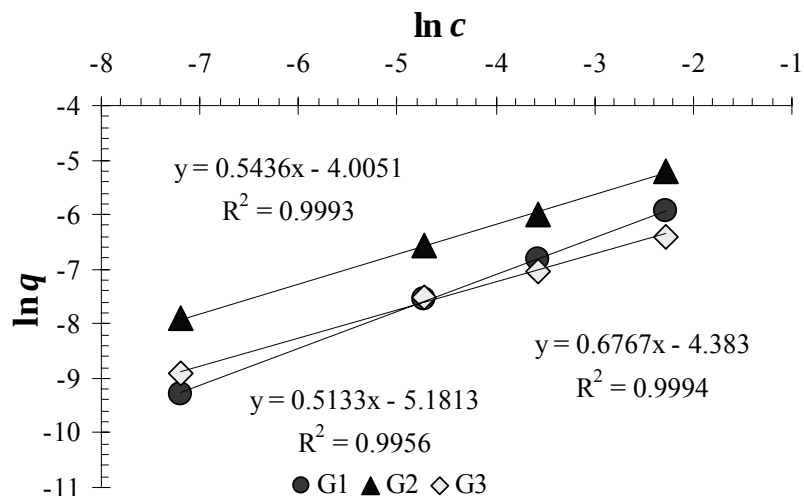
Tab. 2 shows the difference in the yield of gelation process and in the dry solid content of the gels. The yield of a dry solid matter per 1g of HA (not listed here) is highest for gel G1 and reduced to 36 % and 58 % in the case of gels G2 and G3, respectively. The difference between solid content in hydrogel G1 and corresponding gel prepared in previous experiment ( $pH_{HA} = 8.5$ ) is caused by different set-up of gelation process. It can be seen that an addition of NaCl has complex effect on the water content. Small addition increases it, while high addition has an opposite effect. The influence of NaCl addition can be explained on the basis of conformational changes in the polyelectrolyte solution with increasing ionic strength. In a solution of alkali, HA occur in a form of stretched molecules, because of the electrostatic repulsion between negatively charged acidic groups (carboxylic, phenolic etc.). By addition of low-molecular electrolyte (NaCl), these repulsive forces are shielded by opposite charges of the ions ( $Na^+$ ) and HA molecules change their conformation into random coils. Conformational changes affect the reaction between HA and chitosan by the alternation of such properties as e.g. number of bonds per molecule of HA.

Because most valuable properties of both polymers (HA and chitosan) are their sorption abilities towards common groups of pollutant, transport of  $Cu^{2+}$  ions into prepared hydrogels was studied as follows: a gel was packed into glass cylinders (1 cm in length, 1 cm in diameter) and each cylindrical sample was put into 20 ml of  $CuCl_2$  solution until an equilibrium was established (5 days). Amount of  $Cu^{2+}$ , transported into gel sample by a circular plane at the end of a cylinder, was determined as a spectroscopically (UV-VIS) measured decrease of solution concentration. Consequently, this amount was presented as a function of  $Cu^{2+}$  concentration in its solution. As can be seen in Figure 3, this dependence is fitted by Freundlich isotherm very well. Freundlich isotherm defines total amount of adsorbed matter as an exponential function of concentration:

$$q = K_d c^{1/n} \quad (9)$$

where  $q$  is in our case total transported amount of  $\text{Cu}^{2+}$  per 1 g of dry solid matter,  $K_d$  is a distribution coefficient, which illustrates sorption ability, and  $n$  is a parameter, which affects the shape of this dependence (for  $n = 1$  the isotherm becomes linear). Similar values of  $n$  were determined for all three samples. This fact, which relates to analogous shapes of all isotherms, indicates the same mechanisms of transport and immobilization of  $\text{Cu}^{2+}$  for all three gels. The lowest  $q$  values for G3 showed in the graphs are caused by conversion of the transported amount to 1 g of dry matter (G3 has the highest dry matter content). By contrast, as far as the absolute amount of transported  $\text{Cu}^{2+}$  is concerned, G3 shows the highest results; absolute amounts transported into G1 and G2 are almost the same. This measurement was followed by an experiment which focused on leaching of pre-sorbed  $\text{Cu}^{2+}$  to water. A mass of leached ions depended on a type of gel slightly and increased with the initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in a solution, which was used for corresponding sorption experiment. For example, after the sorption from 0.001M solution of  $\text{Cu}^{2+}$ , less than 50 % of entrapped ions were leached into water.

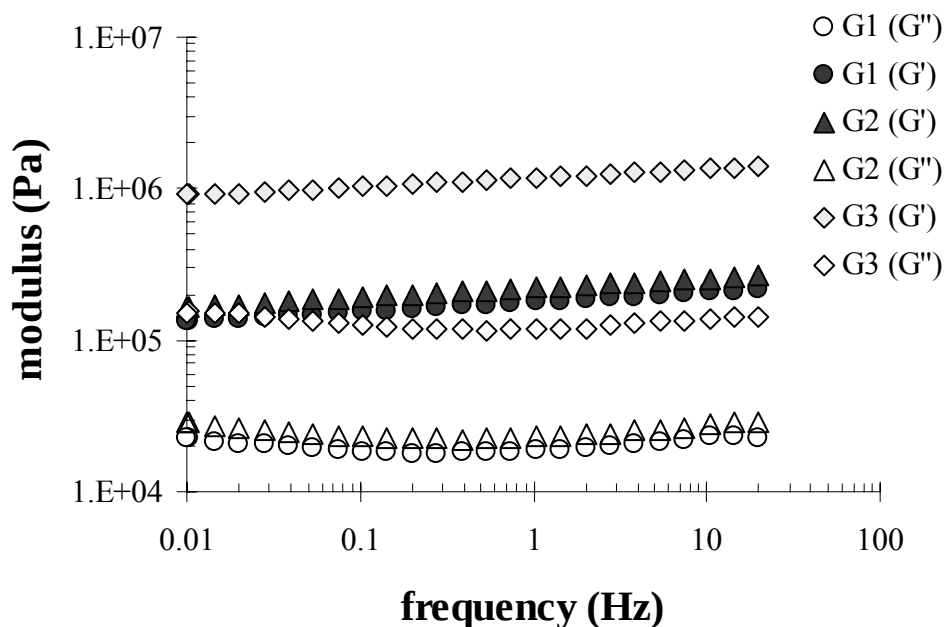
For an exploration of viscoelastic properties, rheological measurements were performed at 25°C. For definition of the region of linear viscoelastic response, strain sweep test was carried out. For suitable strain amplitude (0.1%), frequency sweep test was consequently performed for all three gels. As can be seen in Fig. 4, all hydrogels show typical response of a fully cross-linked gel; storage moduli ( $G'$ ) are about one order higher than loss moduli



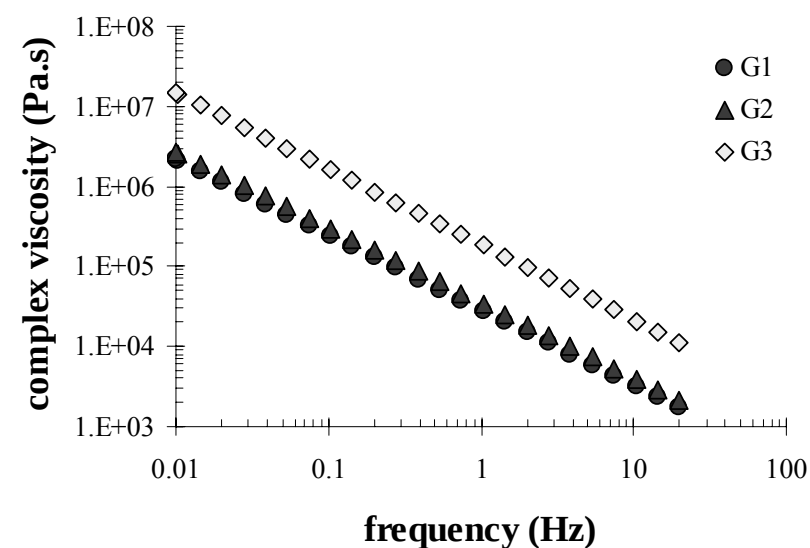
**Figure 3.** Linearized Freundlich isotherms of sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  in chitosan/HA hydrogels.

( $G''$ ) and almost constant in a whole region of available frequencies, which corresponds to highly elastic behavior of gels. Hydrogels G1 and G2 are almost the same in exact values of both moduli, while G3 shows pronounced increase in loss and storage moduli. Fig. 5 shows a dependence of the complex viscosity  $|\eta^*|$  and the loss angle  $\delta$  on the frequency of the oscillatory deformation; it can be seen, that complex viscosity of gels G1 and G2 are almost the same and viscosity of G3 is higher. Although there is high water content in all three gels, cross-linked structure of the solid content leads to extremely high values of  $|\eta^*|$ . The loss angle shows very similar dependence on frequency with almost identical exact values for all three gels. This indicates, that the viscoelastic characters of all gels are analogous (caused by same internal and cross-linking chemical bonds). In general, we can summarize results of the rheological measurement into following statement: all three tested gels are highly elastic materials with similar viscoelastic characteristics, only gel G3 differs from other two gels with its higher stiffness and mechanical ruggedness.

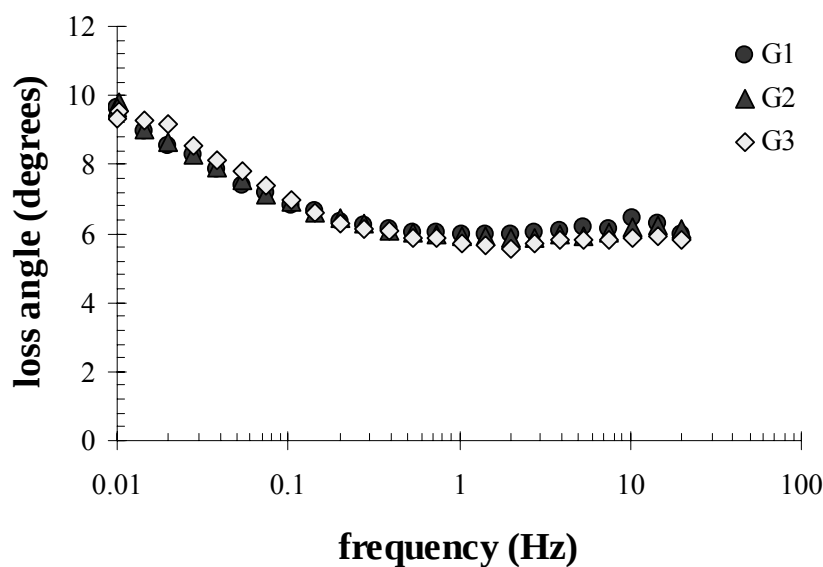
By comparison of these results with the measurement of viscoelastic properties of physical gel of HA (not listed here), it was found that complex viscosity and both moduli of physical gel are about one order of magnitude lower than in the case of polyelectrolyte gel (with zero or small addition of NaCl) which characterizes an improvement in mechanical properties of the HA hydrogel.



**Figure 4.** Rheological characteristics of chitosan/HA hydrogels – frequency sweep test under 0.1% strain.



(a)



(b)

**Figure 5.** Rheological characteristics of chitosan/HA hydrogels – dependence of the complex viscosity (a) and the loss angle (b) of hydrogels on the frequency of the oscillation.

In spite of numerous valuable properties of hydrogel forms of HA and consequent potential in direct application, many disadvantages arise when the transport and mainly long- term storage of these materials are concerned. Very high water content implies problems with corrosion of storage containers as well as with durability of hydrogel itself. In humid

environment, samples became mouldy quite soon. On the other hand, in dry surroundings, slow drying of the hydrogel leads to shrinking followed by an increase in hydrophobicity. These problems can be solved by means of lyophilisation. Freeze-drying of these hydrogels leads to highly porous xerogel with very fast swelling in the presence of water. As was experimentally confirmed, swelling equilibrium is achieved within first 60 minutes of the swelling; final water content is around 80 % (and higher in the case of G3 gel). Influence of a presence of NaCl in water on the swelling behavior of xerogels was negligible. Swelling was also markedly enhanced in acidic (0.01M HCl) and alkalic (0.01M NaOH) media, where proceeded partial dissolution of chitosan and HA, respectively.

Besides high water uptake and sorption capacity, hydrogels (and their lyophilized form) provide another valuable property. These HA- containing material allows controlled release of humics into solution, which can find many applications mainly in agriculture. Release of HA was studied during swelling experiments by UV-VIS characterization of solutions after the swelling equilibria were achieved. It was found that the release into water is slightly higher for xerogel, prepared by freeze-drying of gel G3 (gelation under high addition of NaCl). This fact can be linked with aforementioned explanation: stretched conformation of both polyelectrolytes under low ionic strength causes more bonds than in the case of shrunked chain, observing when a low-molecular polyelectrolyte is added. Release into NaCl solutions is markedly suppressed.

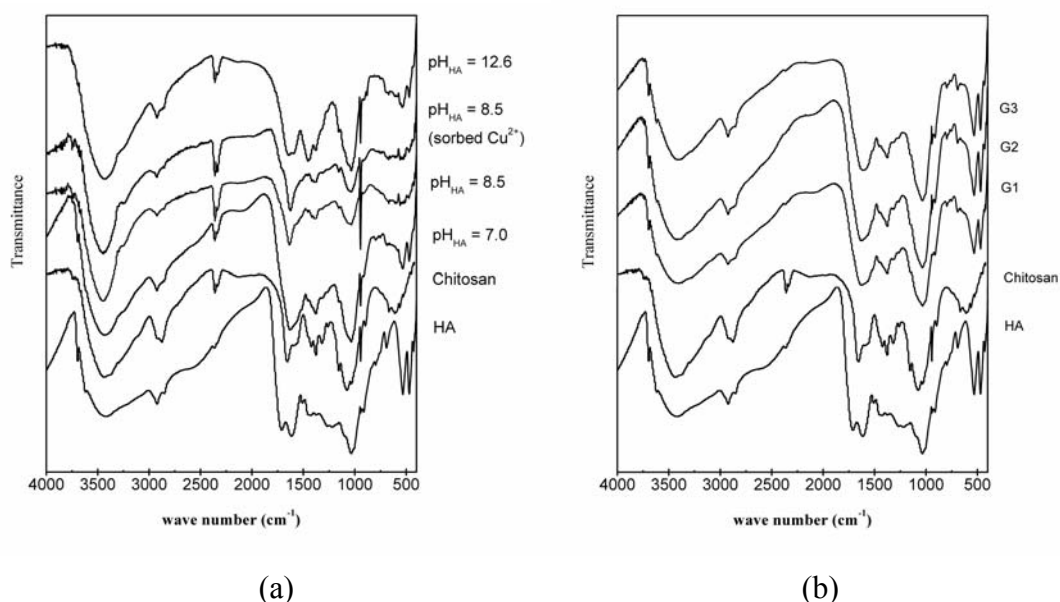
The main limiting factor of porous HA/chitosan xerogel is its brittleness; bigger pieces split up easily and grounded or broken xerogel didn't swell back into the volume of initial gel. This property of xerogel handicaps its direct application. In order to overcome this problem, several suggestions can be found in literature. Brittleness of chitosan membranes is well known, e.g. Srinivasa et al. deal with the effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. Among common plasticizers, glycerol serves as a material of choice, mainly because of its biocompatibility and low cost of production. Influence of a glycerol addition to alginates was studied in [18]. Preliminary test showed a positive influence of glycerol on mechanical properties of chitosan/HA xerogels, its addition lead to softened and more flexible structure. Nevertheless, optimal concentration of glycerol has to be found and preservation of demanded properties (sorption capacity, swelling ability) has to be proved, yet.

Cross-linking of chitosan by polyphosphates is applied in numerous works (excellent review on methods of chitosan cross-linking is provided in [19]) and sodium tripolyphosphate (TPP) is commonly used for this purpose. In order to study the influence of TPP on the gelation of HA with chitosan,

three different additions of TPP were diluted in solution of HA prior to gelation. Final weight concentrations of TPP in reaction mixture were 0.02 %, 0.1 % and 0.5 %. It was found that while the lowest addition has almost no effect on the water content and gelation yield, the highest TPP presence influences the hydrogel consistence in similar way as the high NaCl content. A reason probably rises from the increase in ionic strength, as was previously explained. Besides, specific physical cross-linking of chitosan takes place. Most interesting changes in a gel consistence were observed for medium TPP addition. In that case, water content increases by almost 100% in comparison with TPP- free hydrogel.

In order to discuss chemical changes, which proceed during a gelation process, FT-IR spectra of the gel samples, dried in a laboratory oven at 50°C, were measured in KBr pellets. Because chitosan and HA are both made of molecules with high content of  $-OH$  groups, interpretation of the spectra is difficult in a range of  $2500 - 4000\text{ cm}^{-1}$ . Important differences are noticeable in a range  $1000-2000\text{ cm}^{-1}$ . Disappearance of the peak at  $1720\text{ cm}^{-1}$ , which relates to carboxylic groups in the spectrum of used HA, with simultaneous intensification of the peak of  $-COO^-$  at around  $1610\text{ cm}^{-1}$  indicate the participation of carboxylic groups of HA on the gelation. Intensity of peaks, which correspond to vibrations of amide groups ( $1660, 1550, 1430, 1150\text{ cm}^{-1}$ ), decreases after gelation; this is a result of reaction of these groups with acidic groups of HA. There is no important difference between FT-IR spectra of various chitosan/HA gels. This indicates that the mechanism of gelation is kept constant for all tested conditions of the reaction. Only exceptions can be found in the spectrum of a gel, formed with the use of HA solution with  $pH = 12.6$ ; differences in this spectrum can be explained on the basis of highly alkaline  $pH$ , which leads to dissociation of acidic structural groups of the gel. Neither the reaction with  $Cu^{2+}$  nor an addition of NaCl or TPP (not listed in the figure) has any important effect on vibrational spectrum of the gel.

Chitosan beads, another form of chitosan hydrogel, are widely studied as a potential industrial sorbents [20-24]. In [20] and [21], sorption of  $Cu^{2+}$  on chitosan beads is targeted. Polyelectrolyte hydrogel beads can be easily prepared as well; in [20], chitosan/alginate beads are prepared. Chitosan/HA hydrogel beads, as prepared either by reaction between chitosan solution and sodium humate or by a sorption of humic acids on the chitosan beads, represent promising form for industrial and agricultural application. The beads were prepared as follows: 3 % (w/w) solution of chitosan in 5 % acetic acid was added dropwise into either 0.5 M NaOH solution (preparation of chitosan beads) or corresponding sodium humate ( $pH\ 12.6$ ) and resulting beads were let to stabilize a polyelectrolyte complex for 2 hours. In order to prepare chitosan/HA beads by sorption of HA, chitosan beads were sunk in



**Figure 6.** FT-IR spectra of chitosan, HA and hydrogels. (a) effect of pH of HA solution (b) effect of NaCl addition.



**Figure 7.** Chitosan/HA hydrogel beads before (left) and after (right) freeze-drying.

sodium humate solution (pH  $\sim$  8.5) for 24 hours. Water content of the beads was very high again ( $\sim$  96% of weight). Interesting observations can be obtained by cutting the beads. In the case of chitosan coagulation in the alkaline solution of HA, cross-section shows colorless, not much cross-linked chitosan core and highly cross-linked surface layer with intense HA content (represented by almost black color). In contrast, initially pure chitosan beads with sorbed HA did not show this structure. Whole cross-section had almost same color which represents homogenous content of HA.

Sorption capacity of pure chitosan beads, as determined by equilibrium sorption from 0.02 M  $\text{CuCl}_2$  solution, was 7.5 mg(Cu)/g(bead). For both types of polyelectrolyte chitosan/HA beads, the capacity was decreased to around 80 %. This fact is probably caused by partial shielding of functional groups, responsible for interactions with  $\text{Cu}^{2+}$ , by reaction with HA. Nevertheless, this disadvantage is fully compensated by an ability of the beads to slowly liberate HA into solution which can be used wherever controlled release of HA is advantageous (e.g. in soil and sediments remediation). Soluble humic acids are essential mainly for correct uptake of nutrients by plants and for buffering of a soil pH. Because the reaction (and the number of bonds) between chitosan and HA can be directed by reaction parameters (mainly pH of the coagulation solution), the rate of release can be influenced according required application. An effect of addition of NaCl into coagulation solution (NaOH or humate) on either consistence or sorption properties of the beads was negligible. Again, reaction between chitosan and HA can be accompanied by physical cross-linking of chitosan by polyphosphates. Addition of TPP to a HA- solution prior to formation of a bead strengthens the core of the bead and weakens the chitosan-HA binding (leaching of HA into water increases).

Like in the case of hydrogels, freeze- drying of chitosan/HA beads provides a suitable form for storage, transport and application. Xerogel form of the beads swells well; equilibrium water content is about 85%.

Excellent film- forming ability of chitosan proposes a preparation of other types of chitosan/HA colloids: films and coatings. Montembault *et al.* described, for the first time, the formation of a chitosan physical hydrogel with no external cross-linking agent. An acidic solution of chitosan was simply put in contact with gaseous ammonia to induce gelation (see [25]).



**Figure 8.** Chitosan/HA film prepared by physical cross- linking.

While applied on a suspension of HA in viscous solution of chitosan (the same as used for preparation of the beads), this method can be applied in order to produce chitosan/HA hydrogel layers or films. By alternating concentration of HA in suspension, mechanical properties, swelling ability and rate of HA release into solution can be adjusted. This method is suitable mainly for *in situ* gelation and for preparation of hydrogel samples in defined shapes (e.g. for diffusion measurements). A study of the rheological properties of these hydrogels seems important, considering the application of these materials, and then the study was expanded in order to define the optimal material for the targeted use.

## Conclusions

Nature has created many fascinating, admirable products. Among them, humic substances. Because of their complex nature, humic substances face an identification dilemma. On the one side, a part of scientific community (mainly environmental scientists) recognizes them as a component of natural organic matter that plays a key role in such issues as global warming, carbon cycle in nature or self-detoxification of soils and sediments, while by others this material is considered one of the greatest sources of organic carbon for industries. Industrial applications of humic substances are encouraged by rich alternative natural sources – peat, young coal etc. – from which they can be obtained by simple and cheap methods of extraction and purification. Humics are also chemically reactive; they possess a wide range of functionalities that could change when structural modifications are made to acquire desired properties.

This paper deals with both approaches; it summarizes obtained results of pollutants transport modeling and describes development of mixed HA-chitosan hydrogels. In general, diffusion measurements seem to provide valuable method for reactivity mapping studies on humic substances. All methods proved themselves suitable for easy and quick description of transport phenomena; experimental data fit theoretical calculations well. Determination of diffusion coefficients of typical pollutants in gel forms of different humic acids (of different source or method of extraction and purification) can serve as an important tool for evaluation and standardization of their usability in large range of applications.

As far as polyelectrolyte gelation of humics is concerned, profitable properties of resulting gels and xerogels (high swelling, sorption ability, compact consistency and others) make chitosan become a material of choice. Methods of preparation have been developed for different hydrogel forms of chitosan/HA. Each form brings its specific advantages and application potential in different areas. Detailed characterization of these materials should be taken as a scope for future work.

## Acknowledgement

This work was financially supported by Ministry of Education, Youth and Sports – Project No. MSM0021630501.

## References

1. Klučáková, M., Pekař, M. 2003, *J. Polym. Mater.*, 20 (2), 155.
2. Klučáková, M., Pekař, M. 2004, In *Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials*, Ghabbour, E. A.; Davies, G, (Eds.), Taylor & Francis, New York
3. Klučáková, M., Pekař, M. 2005, In *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation*, Ghabbour, E. A., Davies, G. (Eds.), Taylor & Francis, New York
4. Santosa, S. J. et al. 2007, *Surface Science*, 601, 5148.
5. Seki, H. a Suzuki, A. 1999, *Journal of Colloid and Interface Science*, 211, 375.
6. Ruvalcaba- Martínez, A. et al. 2007, *Carbohydrate Polymers*, 67, 586.
7. Teixeira, M. A. et al. 1990, *Ind. Chem. Res.*, 29, 1205.
8. Yan, W.L. a Bai, R. 2005, *Water Research*, 39, 688.
9. Klučáková, M., Pekař, M. 2005, *Colloid Surface A*, 252 (2-3), 157.
10. Peuravuori, P., Žbáňková, P., Pihlaja, K. 2006, *Fuel Proc. Technol.*, 87 (9), 829.
11. Klučáková, M.; Pekař, M. 2008, *Colloid Surface A*, 318 (1), 106.
12. Klučáková M., Pelikán P., Lapčík L., Lapčíková B., Kučerík J., Kaláb M. 2000, *Journal of Polymer Materials*, 17(4), 337.
13. Lide D.R.1995, *Handbook of chemistry and physics*, 76<sup>th</sup> Edn., CRC Press, New York.
14. Crank, J. 1956, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford.
15. Scally, S., Davison, W. and Hao Zhang 2006, *Analytica Chimica Acta*, 558, 222.
16. Cussler, E.L. 1984, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge.
17. P.C. Srinivasa, M.N. Ramesh, R.N. Tharanathan. 2007, *Food Hydrocolloids*, 21(7), 1113
18. Avella et al., 2007, *Carbohydrate Polymers*, 69, 503
19. Janes, K.A., Calvo, P., Alonso, M.J. 2001, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 47, 83.
20. Wan Ngah, W.S. and Fatinathan, S. 2008 *Chem. Eng. J.*, In Press, doi:10.1016/j.cej.2007.12.006
21. Wan Ngah, W.S., Endud, C.S., Mayanar, R. 2002, *Reactive & Functional Polymers* 50 181
22. Wan Ngah, W.S., Ab Ghani, S., Kamari, A. 2005, *Bioresource Technology*, 96, 443
23. Kaminski, W., Tomczak, E., Jaros, K. 2008, *Desalination* 218, 281
24. Shu-Guang Wang et al. 2008, *Chem. Eng. J.*, In Press, doi:10.1016/j.cej.2007.11.025
25. Montembault, A., Viton, C., Domard, A. 2005, *Biomacromolecules*, 6, 653.