

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA SMĚSNÝCH KOLOIDŮ HUMINOVÝCH KYSELIN S
BIOPOLYMERY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PAVEL ONDRUCH

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA SMĚSNÝCH KOLOIDŮ HUMINOVÝCH KYSELIN S BIOPOLYMERY

PREPARATION OF MIXED COLLOIDS OF HUMIC ACIDS WITH BIOPOLYMERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

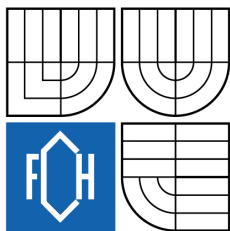
PAVEL ONDRUCH

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,
Ph.D.

BRNO 2009



Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0266/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Pavel Ondruch**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**
Konzultanti bakalářské práce: Ing. Petr Sedláček

Název bakalářské práce:

Příprava směsných koloidů huminových kyselin s biopolymery

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše.
2. Výběr vhodných biopolymerů.
3. Příprava směsných koloidů a jejich charakterizace.
4. Diskuse a závěr.

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

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

Pavel Ondruch
Student(ka)

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

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na možnost využití nových aplikačně výhodných forem směsných koloidů chitosanu a huminových kyselin. V experimentální části byly na základě literární rešerše navrženy a optimalizovány vhodné postupy přípravy hydrogelových a xerogelových směsných forem těchto polymerních materiálů. Při jejich charakterizaci byla hlavní pozornost věnována stanovení obsahu vody a botnacíh charakteristik a také jejich mechanickým vlastnostem. Vývoj materiálu byl směřován k průmyslovému nebo zemědělskému využití jeho sorpčních schopností, případně schopnosti imobilizace polutantů v zemědělství a ochraně životního prostředí. Další výhodou představuje možnost řízeného uvolňování HK, využitelná převážně v agrochemii.

ABSTRAKT

This bachelor's thesis discusses an applicability of innovative colloidal forms of humic acids, prepared by a complexation with biopolymer chitosan. In experimental part, suitable procedures have been proposed and optimized for the preparation of hydrogels and xerogels made of these abundant polymeric substrates. In characterization of resulting materials, major attention was paid to the determination of the water content and the swelling ability. Besides, mechanical properties were studied as well. The development of a desired material aims at an industrial or agricultural utilization of sorption abilities and a tendency to immobilize various pollutants in the environment. Another advantage is represented by the ability to control the release of humic substances from the gel to environments.

Klíčové slova

koloidy, huminové kyseliny, biopolymery

Key words

colloids, humic acids, biopolymers

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

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

Poděkování:

Zde bych rád poděkoval doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za poskytnuté rady pro tvorbu bakalářské práce. Dále děkuji Ing. Petru Sedláčkovi za poskytnutí osobních konzultací, cenných zkušeností při interpretaci naměřených dat a práci v laboratoři.

OBSAH:

1	ÚVOD	6
2	CÍL PRÁCE	7
3	TEORETICKÁ ČÁST	8
3.1	Gelové disperzní soustavy	8
3.1.1	Koloidní roztoky makromolekulárních látek	8
3.1.2	Základní charakteristiky gelových soustav	9
3.1.3	Vznik gelů	10
3.1.4	Botnání ionogenních gelů	10
3.1.5	Viskoelastická gelů	10
3.1.6	Využití gelů	15
3.2	HUMINOVÉ LÁTKY	15
3.2.1	Definice huminových látek	15
3.2.2	Dělení huminových látek	15
3.2.3	Vznik huminových látek	16
3.2.4	Struktura huminových kyselin	16
3.2.5	Využití huminových kyselin	17
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
4.1	Použité chemikálie	18
4.2	Použité přístroje	18
4.3	Příprava základního směsného hydrogelu G1	19
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	19
5.1.1	Charakterizace základního směsného hydrogelu	19
5.1.2	Vliv elektrolytu při přípravě hydrogelu	20
5.2	Příprava a vlastnosti xerogelu ze směsného hydrogelu	24
5.3	Viskoelastické vlastnosti připravených hydrogelů	26
5.4	Příprava a vlastnosti perel ze směsného hydrogelu	31
6	ZÁVĚR:	33
7	POUŽITÁ LITERATURA	34
8	PŘEHLED UŽITÝCH SYMBOLŮ	36

1 ÚVOD

Je všeobecně známo, že s růstem lidské populace a rozvojem průmyslové a zemědělské výroby neodvratně souvisí problém vzniku a uvolňování polutantů do přírodního prostředí. Jednou z možností, jak problém polutantů řešit, je využít přírodní vlastnosti půd omezovat pohyblivost chemického znečištění. Za touto tolik potřebnou vlastností půd stojí mimo jiné obsah huminových kyselin (HK). HK jsou jednou z nejdůležitějších frakcí půdní organické hmoty, která je zodpovědná za přírodní detoxikaci půdy a poskytuje vynikající sorpční schopnost k běžným skupinám polutantů. Bohužel nešetrným obděláváním půdy a využíváním syntetických hnojiv dochází ke změnám struktury půdy a snižování schopnosti omezovat transport polutantů. Je proto potřebné tuto původní schopnost půd zvyšovat uměle. HK jsou zde nejslibnějším materiálem ke tvorbě pomocných činidel pro obnovení vlastností půdy.

Jednou z významných oblastí výzkumu HK je jejich polymerace a gelace s využitím přírodních polymerů. Tomuto tématu je také věnována zde předložená práce. Jelikož HK se ve svých vodných roztocích chovají jako polyanionty, nejjednodušší způsob jejich gelace je jejich reakce s polykationem. Jako polykation byl zde vybrán chitosan. Chitosan je biopolymer vytvořený deacetylací chitinu, (1→4) N-acetylglukosaminu. Přírodní látka chitin je po celulóze nejrozšířenějším biopolymerem na Zemi vůbec. Kromě toho je chitosan biokompatibilním materiálem s vysokou sorpční kapacitou pro aniontové i kationtové polutanty.

Předložená práce se zaměřuje na přípravu a studii forem koloidních (gelových) systémů vzniklých kombinací dvou ambiciózních materiálů jako jsou huminové kyseliny a chitosan.

2 CÍL PRÁCE

Hlavní náplní této bakalářské práce byla příprava a charakterizace nových aplikačně výhodných forem směsných koloidů huminových kyselin s vhodným biopolymerem. Konkrétním cílem práce byla optimalizace metody přípravy s ohledem na požadované vlastnosti výsledných koloidů (botnací schopnost, mechanické vlastnosti). Motivací přípravy směsných forem koloidů bylo průmyslové nebo zemědělské využití jejich sorpčních schopností, schopnosti imobilizace polutantů v zemědělství a ochraně životního prostředí.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Gelové disperzní soustavy

Disperzní soustava je termodynamický systém tvořený minimálně dvěma fázemi. Jedna fáze tvoří dispergens (disperzní prostředí) a druhá fáze disperzum neboli dispergovanou látku. Disperzní soustavy se nejčastěji dělí dle velikosti a tvaru dispergovaných částic, skupenství dispergovaných částic a disperzního prostředí. V neposlední řadě se disperzní soustavy rozdělují podle způsobu svého vzniku a stálosti.

3.1.1 Koloidní roztoky makromolekulárních látek

Vysokomolekulární látky (makromolekulární látky) jsou látky tvořené makromolekulami o molární hmotnosti větší než 10 až 15 kg/mol. Přechod mezi nízkomolekulárními a vysokomolekulárními látkami je však plynulý a do jisté míry libovolný. Důsledkem vysoké molární hmotnosti je netěkavost a nemožnost destilace. Většina vysokomolekulárních látek se zvyšující se teplotou měkne bez konkrétní teploty tání. Dále pak při zahřívání vysokomolekulárních látek dochází k rozkladu dříve než je dosaženo teploty varu. U roztoků makromolekulárních látek dochází k intramolekulární rotaci, neboli otáčivosti členů řetězce kolem vazeb se sousedními členy. Intramolekulární rotace je způsobená tepelným pohybem částí makromolekuly nebo působením vnějších sil na roztok a má za následek změnu tvaru makromolekuly a vznik útvaru zvaného makromolekulární klubko.

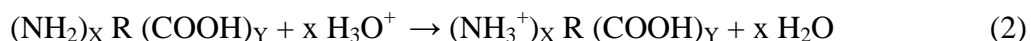
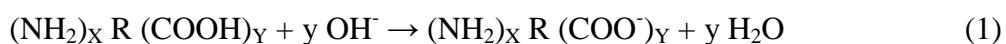
Makromolekulární útvary jsou formovány nejen otáčivostí jednotlivých článků, ale i dalšími vlivy jako je přítomnost objemných substituentů, zejména však interakcí částí řetězce s rozpouštědlem. Rozpouštědla je možné dle afinity k vysokomolekulární látce rozdělit na dobrá, špatná a indiferentní. V kontaktu s dobrým rozpouštědlem se snaží makromolekula vystavit k interakci s rozpouštědlem nejvíce svých částí. Dále dochází k proudění rozpouštědla do klubka, klubko bobtná a zvětšuje svůj objem. V kontaktu makromolekuly se špatným rozpouštědlem dochází ke svinování klubka, vzniku fyzikálních sil mezi řetězci na úkor interakcí řetězců s rozpouštědlem. Roztoky makromolekul v indiferentních (theta) rozpouštědlech vykazují specifické vlastnosti. Jednotlivé řetězce se chovají jako by jejich články měly zanedbatelný objem, vzájemně si nepřekáží a dochází takřka k zanedbatelným vzájemným interakcím. Soustava makromolekulární látky v indiferentním rozpouštědle je však velmi závislá na teplotě. Indiferentního chování je totiž dosaženo při jediné teplotě (theta-teplotě) dané pro dvojici polymer-rozpouštědlo. Při teplotách vyšších než theta dochází k rozvíjení klubek a naopak při nižších teplotách klubka svůj objem zmenšují.

Další z významných vlivů na roztoky makromolekulárních neelektrolytů činí jejich samotná koncentrace. Ve zředěných roztocích jsou makromolekuly od sebe vzdálené a jednotlivá klubka jsou obklopena jen molekulami rozpouštědla. V roztoku pak v závislosti na čase dochází u jednotlivých řetězců ke konfirmačním změnám. Naopak v případě koncentrovaných roztoků dochází ke styku jednotlivých částí makromolekul. Pokud není afinita článků řetězce k rozpouštědлу znatelně vyšší než afinita mezi řetězci, dochází k jejich vzájemnému proplétání a asociacím. Jestli jsou tyto útvary v závislosti na čase stabilní, to záleží na koncentraci roztoku a na teplotě jejíž zvýšení působí rozklad těchto struktur. Koncentrované roztoky při nižších teplotách vytvářejí spojitou strukturu s dynamickou rovnováhou vznikajících a zanikajících útvarů. Tyto systémy svými vlastnostmi představují přechod ke gelům.

Dle obsahu funkčních skupin schopných elektrolytické disociace se makromolekulární látky dělí na makromolekulární elektrolyty a makromolekulární neelektrolyty. *Makromolekulární neelektrolyt* je látka nemající ve své makromolekule funkční skupiny schopné elektrolytické disociace a zároveň splňuje podmínku vysoké molární hmotnosti.

Makromolekulární elektrolyty jsou látky obsahující ve své makromolekule funkční skupiny schopné elektrolytické disociace tzv. ionogenní skupiny. V případě lyofilních roztoků jsou tyto makromolekuly nabitы elektrickým nábojem, který je určen druhem přítomných ionogenních skupin a hodnotou pH roztoku. Dle povahy funkčních skupin může řetězec polyelektrolytu v roztoku nést náboj kladný (např. za přítomnosti skupin $-\text{NH}_3^+$), záporný ($-\text{COO}^-$) nebo současně kladný i záporný v případě amfoterních makromolekul.

Zpravidla silně kyselé skupiny jsou v roztocích disociovány takřka úplně. U slabě kyselých a slabě zásaditých skupin dochází k disociacím do určitých stupňů. V případě amfoterních makromolekul jsou při vysokém pH disociovány výhradně kyselé skupiny zatímco skupiny zásadité zůstávají nedisociovány. Výsledně je makromolekula nabitá záporným nábojem, jak ukazuje obecná rovnice **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** Pokud však na amfoterní molekulu působí nízké pH, jsou disociovány zásadité skupiny a náboj makromolekuly je kladný viz. rovnice (2).



Jednou z nejdůležitějších vlastností polyelektrolytů je schopnost tvořit komplexní sloučeniny s makroiontu opačného náboje. Příprava hydrogelových systémů v této práci je založena právě na tomto principu.

3.1.2 Základní charakteristiky gelových soustav

Obecně se gely dle *charakteru spojů* (uzlů sítě) dělí na kovalentně a fyzikálně síťované gely. Dalším typem systému, který se podobá fyzikálně síťovaným gelům a je označován jako pseudogel, jsou tzv. zapleteniny.

Kovalentně síťované gely jsou ve své podstatě nekonečné trojrozměrně síťované molekuly, jejichž struktura je tvořena chemickými vazbami. Nekonečnou makromolekulou je zde myšlena molekula vymykající se svými rozměry z rozměrů běžných makromolekul a mající rozměry stejné jako makroskopická gelová fáze. Kovalentní struktura gelu se nemůže rozpouštět, nýbrž pouze pohlcuje kapalinu čili botná.

Fyzikálně síťované gely obsahují v své struktuře útvary složené ze shluků makromolekulárních řetězců, které jsou udržovány působením fyzikálních sil a plní funkci uzlů. Při porovnání s kovalentními uzly jsou tyto spoje podstatně větší, a proto je lépe je nazývat uzlovými či spojnými oblastmi. V případě dlouhých makromolekul se tyto makromolekuly mohou účastnit více než jedné spojné oblasti a dochází tak ke střídání volných oblastí se spojnými. Právě v těchto volných oblastech makromolekul se zachovávají vlastnosti jako ohebnost a tepelný pohyb. Na vznik spojných oblastí je možno nahlížet dvěma způsoby. Buďto jako na asociaci makromolekulárních řetězců, často doprovázenou vznikem šroubovicové konformace, nebo jako na neúplnou fázovou separaci ovlivněnou podmínkami v makromolekulární soustavě. Právě dle podmínek může být tato vzniklá submikroskopická fáze krystalická nebo amorfní. Při vzniku fyzikálních gelů se oba druhy mechanismů kombinují a vzniká tak celé spektrum typů spojných oblastí, které se liší svou historií vzniku, časem trvání a pevností.

Typ struktur, označovány jako *zapleteniny*, se mnohdy jeví jako struktury fyzikálně síťované. Zde se však nejedná o jakýkoliv druh přitažlivých fyzikálních sil, ale o projev poloh

jednotlivých řetězců a vzájemné bránění si v pohybu. Pokud součin molární hmotnosti a koncentrace přesáhne určitou hodnotu prostoupí síť zapletenin celý roztok. Vznikem nových zapletenin a zánikem starých (rozpletení) se ustanovuje dynamická rovnováha. Zapleteniny, které po přidání disperzního prostředí vytvoří s konečností svůj zředěný roztok, se nazývají pseudogely. V případě, že se v soustavě vyskytují kromě zapletenin i kovalentní nebo fyzikální uzly, nemohou se zapleteniny rozmotat a při působení deformace se projevují jako elasticky aktivní uzly.

Na základě přítomnosti rozpouštědla ve struktuře gelu se gely rozdělují na lyogely a xerogely. **Lyogely**, jsou gely obsahující ve své struktuře rozpouštědlo. Velmi častým rozpouštědlem přítomným v gelech však bývá voda, a proto je skupina gelů obsahujících vodu obecně nazývána jako *hydrogely*. **Xerogely** jsou struktury neobsahující rozpouštědlo a zpravidla vznikají vysoušením lyogelů. Dle schopnosti dosáhnout původní formy lyogelu se xerogely dělí na reverzibilní a ireverzibilní. *Reverzibilní* gely při vysoušení zmenšují svůj objem a výsledkem tohoto procesu je vznik kompaktního xerogelu, který je schopen přijímáním disperzního prostředí (bobtnáním) přecházet do původního stavu lyogelu. *Ireverzibilní* gely vznikají želatinizací lyofobních solí a jejich sušením vzniká pórovitý xerogel přibližně stejného objemu. Při kontaktu s disperzním prostředím jsou schopny kapalnou fází sorbovat, ale do původního stavu lyogelu nedosahují. Jedná se o nevratnou přeměnu lyogelu na xerogel.

3.1.3 Vznik gelů

Gely vznikají takzvanou gelací, která bývá způsobena jednou z těchto procesů: změnou fyzikálního stavu, chemickou reakcí nebo botnáním daného xerogelu.

3.1.4 Botnání ionogenních gelů

Ionogenní gely jsou gely obsahující řetězce se skupinami schopnými elektrolytické disociace. Jinými slovy řetězce ionogenních gelů jsou sesíťované polyelektrolyty. Pokud jsou tyto řetězce ve vodném prostředí, dochází po určitém čase k ustanovení botnací rovnováhy. Tento stav lze připodobnit k roztoku elektrolytu odděleného od vodné fáze polopropustnou membránou. Podle [3] jsou v nabotnaném gelu kromě vody (jiné polární kapalné fáze) přítomny také protionyty uvolněné disociací gelu. Většina těchto uvolněných iontů je schopna tepelného pohybu a tedy snižuje chemický potenciál vody přítomné v gelu. Platí zde však podmínka elektroneutality obou fází v rovnovážném stavu (stejně tak u Donnanových rovnováh), která vylučuje přechod významnějšího množství iontů z gelu do čisté vodné fáze. Vznikem rozdílu mezi koncentracemi iontů v obou fázích se zvyšuje tendence vody vnikat do struktur gelu. Při porovnání s gely ne-elektrolytického charakteru je botnání ionogenních gelů mnohem větší. Stejným mechanismem je také možné dosáhnout určitého odbotnání gelu, kdy je do roztoku, ve kterém se nachází gel, přidáván elektrolyt. Rovněž se mezi gelem a roztokem ustanoví rovnováha (obdoba Donanovi rovnováhy), při které proudí molekuly vody z gelu do okolního roztoku. Stejný jev se projevuje u gelů **amfolytických**, jejichž obsah pohyblivých iontů je závislý na pH. V izoelektrickém bodě těchto gelů, kdy je koncentrace pohyblivých iontů nejnižší, je i schopnost bobtnat minimální.

3.1.5 Viskoelasticita gelů

Gely, přestože jsou tvořeny převážně kapalným disperzním prostředím, mají díky své síťovité struktuře mnohé vlastnosti typické pro pevné látky. Jsou schopny odolávat do určité hodnoty tečnému napětí a chovají se tedy jako tuhé látky. Tato konkrétní hodnota tečného napětí se nazývá hodnota kritického napětí. Hodnota kritického napětí je závislá na

koncentraci a pevnosti přítomných uzlů. Kovalentní gely mající obecně nižší koncentraci vazeb bývají většinou elastické. Mezi koncentrací vazeb a elastičností existuje nepřímá úměra. Čím více vazeb působí mezi makromolekulami, tím tužší je vzniklá síť. Fyzikální gely většinou vykazují tixotropní vlastnosti. Při smykovém namáhání se tixotropní vlastnosti fyzikálních gelů projevují zprvu vysokou zdánlivou viskozitou, která postupně s časem klesá. Pokud je fyzikální gel ponechán v klidu, jeho původní struktury se obnovují a jeho viskozita se navrácí téměř k původním hodnotám. Tixotropní vlastnosti mají většinou gely obsahující uzly o různých pevnostech. Při mechanickém namáhání dochází k narušení nejméně pevných uzlů a systém se tak rozpadá na jednotlivé celky, které po skončení namáhání již nevytvoří strukturu s původními vlastnostmi.

Jednou ze základních vlastností a možností k popisu gelů je viskoelastická. Viskoelastická je reologická vlastnost látky projevující se změnou poměru deformace k napětí v závislosti na čase. Viskoelastická látka v sobě zahrnuje kombinaci vlastností viskózní tekutiny a elastické pevné látky. U viskózních tekutin při působení napětí se deformace v závislosti na čase lineárně zvyšuje. Naopak u elastických látek závisí deformace jen na velikosti napětí. Typickými viskoelastickými látkami jsou gely a polymery. K určení míry elastičnosti slouží tzv. Debořino číslo. Toto číslo je určeno poměrem materiálového času T , charakterizujícího pomíjivou tvarovou paměť materiálu, a délkou působení deformačního napětí Δt .

$$De = \frac{T}{\Delta t} \quad (3)$$

Ideálně neelastické látky mají $De = 0$ z důvodu nulového materiálového času $T = 0$. Pro ideálně elastické látky je hodnota materiálového času T i Debořina čísla (De) rovna nekonečnu. Materiály s nízkou hodnotou Debořina čísla se jeví jako vazké kapaliny, naopak u vysokých hodnot (De) vykazují materiály vlastnosti pružných těles.

Pro popis nejrůznějších reologických jevů slouží koncepce lineární viskoelastické předpokládající lineární odezvu autonomního materiálu. Linearita je vlastnost, kdy systém reaguje na lineární kombinaci buzení reaguje lineární kombinací odezev. Autonomní systém vyjadřuje nezávislost vlastností systému na čase, to zde např. znamená že systém na dvě stejné buzení reaguje dvěma stejnými odezvami, ať jsou jednotlivá buzení jakkoli časově vzdálená.

Při zkoumání mechanických vlastností gelů a jejich vnitřní struktury se využívá viskoelastických testů. Jedním z hlavních viskoelastických testů je test relaxace. Při tomto testu dochází k neustálenému smykovému pohybu homogenního a izotropního materiálu. Tento materiál musí dokonale odpočatý, což znamená, že v libovolném čase před testem nesmí být v jeho struktuře přítomno pnutí. V čase $t = 0$ je materiál okamžitě deformován smykem udržovaným po neomezeně dlouhou dobu na stejné hodnotě $\gamma = \gamma_0$. V případě lineárně viskoelastického chování, kdy amplitudy odezvy jsou přímo úměrné amplitudám vzruchu, je funkcí odezvy tzv. relaxační modul G . Relaxační modul je materiálová funkce definovaná rovnicí (4) (viz. [16]) popisující lineárně viskoelastické chování za dané teploty a tlaku, kde σ je smykové napětí a γ_0 je amplituda vzruchu.

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (4)$$

Další možností, jak získávat informace o struktuře gelů, je použití dynamických testů. Podstatou většiny těchto testů je aplikace cyklického napětí a měření odezvy materiálu ve smykových oscilacích. Rovnice (5) a jejich komplexní amplitudy zde představují harmonické průběhy měřených signálů. V rovnici (5) a níže popsaných rovnicích jsou veličiny s jednou čárkou veličinami elastickými a veličiny s dvěma čárkami jsou veličiny viskozitní. Rovnice (4) až (10) jsou převzaty z [16].

$$\sigma(t) = \sigma^* \exp(i\omega t) = \sigma' \cos(\omega t) + \sigma'' \sin(\omega t) \quad (5)$$

Příkladem odezev jsou rovnice (6) a (7), které charakterizují jednotlivé impedance, jako jsou komplexní modul G^* a komplexní viskozita η^* . V rovnicích (6) a (7) je $\dot{\gamma}^*$ komplexní smyková rychlost a ω je úhlová rychlost.

$$\sigma^* / \dot{\gamma}^* \equiv G^*(\omega) = G' + iG'' \quad (6)$$

$$\sigma^* / \dot{\gamma}^* \equiv \eta^*(\omega) = \eta' - i\eta'' = G^* / (i\omega) \quad (7)$$

Tyto impedance lze charakterizovat dvojicí materiálových funkcí, které jsou vždy kladné. Pro komplexní modul ve smyku G^* platí rovnice (8).

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (8)$$

Elastický modul G' představuje ideálně elastickou složku odporu materiálu proti použitému dynamickému napětí. Imaginární část (viskózní modul) G'' je mírou mechanických ztrát v materiálu a je úměrná množství energie přeměněné na teplo v průběhu jednoho deformačního cyklu. Pro Newtonskou kapalinu platí, že dynamický modul G' a imaginární část komplexní viskozity η' jsou rovny nule. Opačným příkladem je ideálně elastické, tzv. Hookovské těleso, pro které je viskozitní modul G'' a reálná část komplexní viskozity η'' rovna nule.

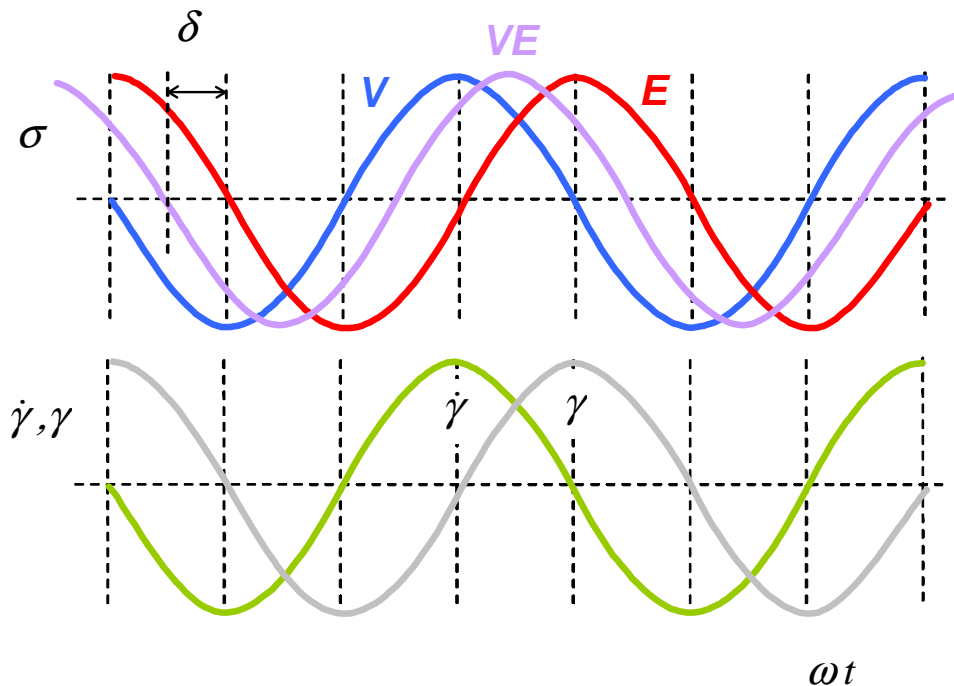
Rovnice (9) platí pro případ dostatečně malé amplitudy deformace ($\gamma_0 \ll 1$), kdy nedochází k destrukci vnitřní struktury materiálu a naměřené napětí je dáno spontánní relaxací materiálu.

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (9)$$

Jak již bylo naznačeno výše, člen $G'(\omega)$ je v rovnici (9) elastický modul a je ve fázi s příslušnou deformací. Další člen v rovnici (9) $G''(\omega)$ je viskozitní modul a je ve fázi s rychlostí smyku. Veličina, která v sobě zahrnuje poměr viskozitního a elastického modulu, se nazývá ztrátový úhel δ a je dán rovnicí (10). Tangenta ztrátového úhlu je vysoká pro materiály vazké a nízká pro materiály tuhé.

$$\text{tg}(\delta) = G'' / G' = \eta' / \eta'' \quad (10)$$

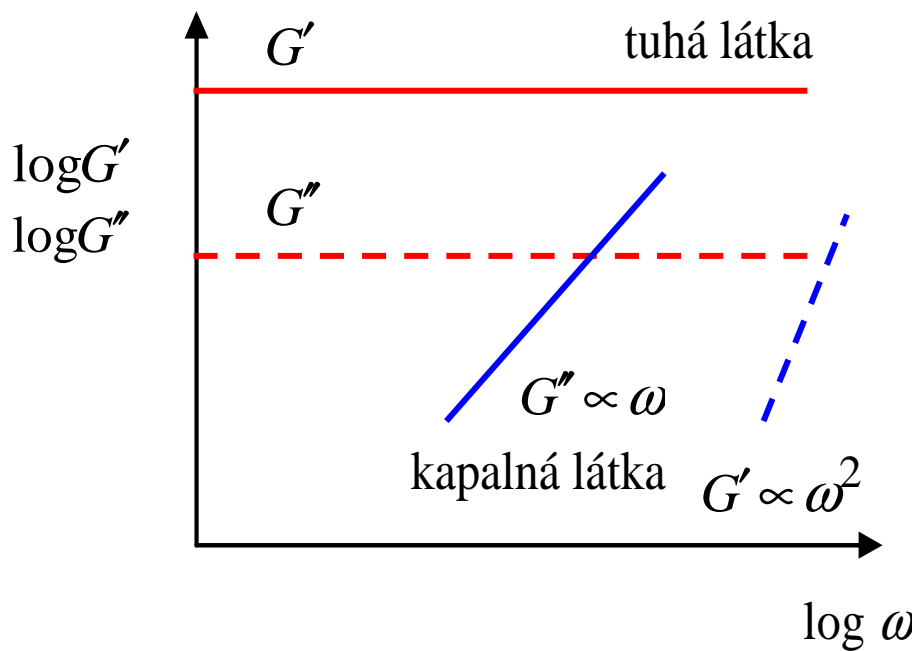
Obr. 1 popisuje jednotlivé průběhy buzení a odezvných signálů. Z obrázku vyplývá, že odezvné signály Newtonské kapaliny jsou ve fázi se signály buzení $\dot{\gamma}(t)$.



Obr. 1 Odezva napětí při kineticky buzených oscilacích. V je Newtonovská kapalina, E Hookovský materiál a VE materiál viskoelastický. [16]

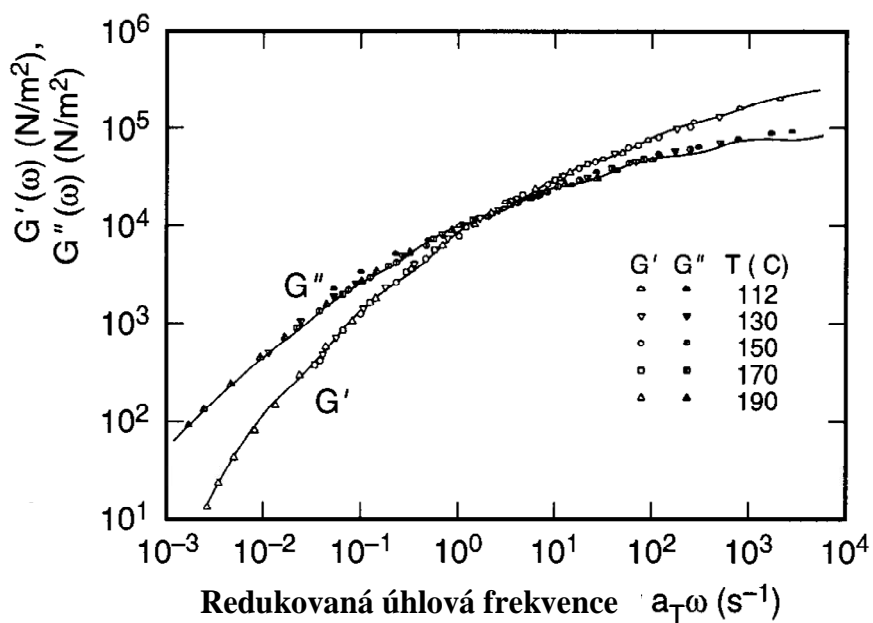
Při rozboru charakteristik odezev viskoelastické látky je na každou viskoelastickou látku nahlíženo jako na kombinaci dvou mezních modelových těles. Těmito tělesy jsou viskoelastické kapalné a tuhé těleso. Rozdíly mezi modely se projevují v modulech lineární viskoelastivity $G'(\omega)$ a $G''(\omega)$, tak i v rozdílech časově proměnných viskozit a konstantních viskozit v ustálených stavech. Na začátku i průběhu deformace modelového kapalného tělesa dosahuje napětí konstantních hodnot. V případě deformace tuhého tělesa se napětí zároveň s deformací zvyšuje až do jisté hodnoty, nad kterou dochází k tečení materiálu a napětí zde zůstává konstantní. Dalším rozdílem obou modelů je jejich chování při smykových rychlostech. Viskozita tuhého tělesa je nepřímo úměrná smykové rychlosti. V případě tělesa kapalného charakteru je viskozita konstantní, a tím pádem i růst smykové rychlosti způsobuje růst napětí.

Chování viskoelastického tělesa Obr. 3 tvoří přechodový stav mezi modely kapalného a tuhého tělesa. Při nízkých smykových rychlostech je viskozita viskoelastického materiálu konstantní stejně jako u kapalného tělesa. Tato konstantní viskozita se nazývá viskozita při nulovém toku. Při vysokých smykových rychlostech vykazuje viskoelastický materiál chování tuhého tělesa a jeho viskozita klesá. Chování mezních případů, ideálně tuhého a kapalného, tělesa zobrazuje Obr. 2.



Obr. 2 Frekvenční závislost elastického a viskózního modulu pro ideální kapalně a tuhé viskoelastické materiály

Na Obr. 3 dle literatury [16] je zobrazena závislost ztrátového a paměťového modulu viskoelastického materiálu. Při nízkých frekvencích se chová látka jako kapalina ($G' \ll G''$) a při vyšších frekvencích se projevuje chování tuhého tělesa $G' > G''$. Hodnota, kdy $G' = G''$ se nazývá charakteristický modul G .



Obr. 3 Frekvenční závislost reálného viskoelastického materiálu dle [18]

3.1.6 Využití gelů

Gely se tradičně využívaly v potravinářství, průmyslu i kosmetice k výrobě želatinizačních činidel, zahušťovadel, lepidel a nátěrových hmot. K tomuto tradičnímu využití gelů v nedávné době přibýly i aplikace tzv. inteligentních gelů (smart gels). Tyto inteligentní gely se vyznačují specifickou reakcí na podnět, kterým může, jak uvádí [19] být: teplota, pH, koncentrace rozpouštědla, přítomnost chemických sloučenin, iontová síla, tlak, napětí, intenzita osvětlení, elektrické pole, různé typy záření, magnetická a elektrická pole. Mezi specifické reakce inteligentních gelů [20] uvádí: změna průhlednosti, změny objemu, kdy dochází ke kolapsu struktury a vyloučení 90 % disperzního prostředí již při změně teploty o 1°C nebo hodnoty pH o 0,1. Chování těchto inteligentních gelů vede k vývoji materiálů založených na principu gelu a mohou jimi být senzory, činidla, systémy kontrolovaného uvolňování léčiv, robotické umělé svaly, chemické paměti, optické clony, molekulární separační systémy, displaye a materiálů mající funkci membrán.. Již z výčtu možných aplikací těchto „nových“ materiálů jako jsou inteligentní gely je patrná jejich nezastupitelná úloha v bioinženýrství. Jak uvádí Toyochi Tanaka v knize [19] příroda vytvořila pouze dva druhy „nádob“ pro vodu a tou jsou buňky a gely. Buňky svými stěnami vodu ohraničují, zatímco gely (hydrogely) vodu začleňují do své struktury, která má interakční energii a polymerní entropii. Jedině tyto druhy „nádob“ dovolují vodě ponechávat si tvar a stávají se v pravém slova smyslu bioreaktory. Je tedy možné říci že, bude-li se rozvíjet bioinženýrství budou potřeba i inteligentní gely.

3.2 HUMINOVÉ LÁTKY

3.2.1 Definice huminových látek

Huminové látky (HL) jsou přírodní organické sloučeniny vzniklé procesem humifikace. Proces humifikace je obecný termín, který v sobě zahrnuje chemický či biologickým rozpad organické hmoty a případnou syntézu mikroorganismů. HL se vyskytují v nejrůznějších sedimentech, půdách a některých kaustobiolitech jako jsou rašelina, lignit a hnědé uhlí. Obsah huminových sloučenin je závislý nejen na druhu materiálu, ale i na lokalitě výskytu materiálu.

3.2.2 Dělení huminových látek

Huminové látky se dělí do tří základních skupin dle jejich rozpustnosti v závislosti na pH.

Fulvinové kyseliny (FK) se dobře rozpouštějí v celém rozsahu hodnot pH na rozdíl od ostatních druhů HL. Důvodem této lepší rozpustnosti je vyšší obsah karboxylových, karboxylových, fenolických skupin a menší obsah aromatických jader oproti huminovým kyselinám a humnům. Fulvinové kyseliny mají ze všech tří skupin HL nejnižší molekulovou hmotnost a odlišují se i zabarvením, které je nejsvětlejší (žluté až žlutooranžové).

Huminové kyseliny (HK) jsou rozpustné při vysokých hodnotách pH a špatně rozpustné v kyselé oblasti pH. Při hodnotách pH < 2 jsou prakticky nerozpustné. Důvodem špatné rozpustnosti HK v kyselých roztocích je protonace přítomných karboxylových skupin, která vede až k jejich srážení. HK se ve svých roztocích chovají jako micelární koloidy, jejichž disperzní částice mají záporný náboj a jejich izoelektrický bod je umístěn v kyselé oblasti. Zabavení HK je hnědé až šedočerné.

Huminy (HU) jsou látky nerozpustné kyselých i zásaditých roztocích. Tato nerozpustnost je dána existencí pevných vazeb mezi huminy a anorganickou složkou půd. Huminy mají ze všech tří typů HL nejvyšší molekulovou hmotnost a jejich zbarvení je černé.

3.2.3 Vznik huminových látek

Humifikační procesy můžeme rozdělit dle [24] na degradační a kondenzační způsoby humifikace.

Degradační způsob humifikace je založen na přeměně biopolymerů na humin, který je dále možné degradovat na HK a FK. Během této přeměny za účasti mikroobů dochází k rozkladu nestálých makromolekul, zatímco stabilní makromolekuly např. lignin, suberin, kutin a melanin zůstávají zachovány a tvoří základní kostru huminových sloučenin. Základním materiálem humifikace je humin, jehož oxidační degradací vznikají HK se stejnou molekulovou hmotností jako humin, ale s vyšším obsahem funkčních skupin jako jsou např. karbonylové, karboxylová a hydroxylové skupiny. Další degradace produkuje FK, které mají nižší molekulovou hmotnost, ale vyšší obsah funkčních skupin. Z těchto degradačních procesů je tvořen základ ligninové teorie vzniku huminových sloučenin.

Kondenzační cesta jako způsob vzniku HL předpokládá rozklad biopolymerů až na monomery, ze kterých vzniká kondenzací základní struktura HL. Jsou známy tři druhy kondenzačních cest.

Polyfenolové teorie. Jejím základem jsou reakce chinonů s amoniakem a aminokyselinami, při níž se do struktury HL začleňuje dusík. Zdroj chinonů tvoří degradace lininu, řas či různých mikroorganizmů.

Melanoidinová teorie popisuje vznik HL pomocí reakce monomerů redukujících cukrů s aminokyselinami, při které dochází k reakci peptidických aminoskupin s karbonylovými skupinami. Produkt této reakce prochází dalšími změnami jako jsou cyklizace a dekarboxylace. Výsledkem jsou pak melanoidiny podobné HL, mající hnědé zbarvení.

Teorie polynenasycených struktur. Tato teorie popisuje vznik HL z polynenasycených látek typu mastných kyselin, alkenonů a karotenoidů. Nevýhodou této teorie je nezdůvodnění vysokého obsahu dusíku ve strukturách HL.

3.2.4 Struktura huminových kyselin

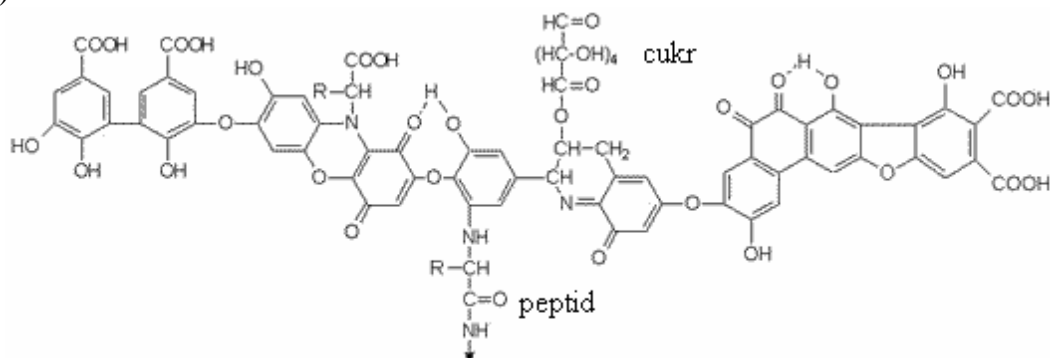
Struktura HK závisí na místě jejich naleziště, původu vzniku a metodě jejich extrakce. Obecně je možno říci, že struktura je tvořena aromatickými cykly bi a trifenylových typů s obsahem nejrůznějších skupin jako jsou: hydroxylové, karboxylové, karbonylové, methylové, metoxylové, aminové a sulfidové skupiny. Celková struktura HL je však natolik rozmanitá, že její nevhodnější popis činí vyjádření obsahu jednotlivých prvků v hmotnostních procentech a zavedení obecných strukturálních modelů. Zastoupení uhlíku v HK bývá dle [1] v rozmezí 52-62 %, zastoupení vodíku 3-6 %, dusíku 3-5 % a zastoupení kyslíku činí 30-33 %. Zastoupení funkčních skupin ve struktuře HK je udáno v Tab. 1.

Tab. 1 Zastoupení funkčních skupin v HK

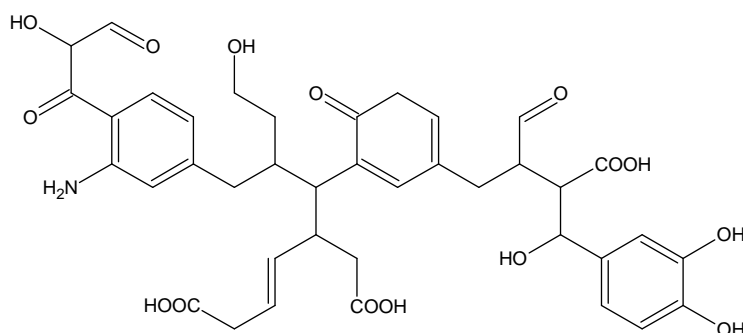
Zastoupení funkčních skupin v HK [hm. %]	
-COOH	4,4
-OH (alkohol)	3,3
-OH (fenol)	1,9
C=O	1,2
-OCH ₃	0,3

Dle předpokladu na Obr. 4 je struktura HK tvořena alkylaromatickými útvary spojenými převážně skupinami kyslíku případně dusíku. Dle Obr. 4 jsou nejčastějšími skupinami karboxylová, hydroxylová (alkoholická či fenolická) a ketoskupina.

a)



b)



Obr. 4 Srovnání hypotetických struktur: a) rok 1982 (Stevenson), b) rok 1997 (Stein)

3.2.5 Využití huminových kyselin

Huminové kyseliny respektive huminové sloučeniny byly v minulosti a stále jsou hojně využívány jako palivo v energetickém průmyslu. Huminové látky však mohou posloužit člověku mnohem více než pouhým teplem při spalování. Jejich bohaté přírodní zdroje, relativně levná těžba ve velkých množstvích a především jejich chemické vlastnosti daly dostatek důvodů k jejich širokému zkoumání. Vlastnosti HK se využívají především v těchto oblastech: průmysl, zemědělství, farmacie a ochrana životního prostředí.

V oblasti zemědělství se HK používají jako přísada hnojiv z důvodu příznivého vlivu na strukturu půdy, obsahu živin a zadržování vody v půdě. Dále HK napomáhají přenosu živin a podporují růst půdní mikroflóry. Výzkum zaměřený na aplikaci HL v zemědělství jako přísady do hnojiv či samostatných preparátů byl započat podle [17] již začátkem 20. století. [17] dále uvádí, že první preparát na bázi HL vyrobený v Československu roku 1924 a snad i na světě vůbec byl přípravek známý pod jménem Karbohumát. Výroba Karbohumát byla poměrně komplikovaná. Zdrojem pro jeho přípravu byl severočeský oxihumolit (kapucín), který se vařil v alkalickém vodním prostředí a po několikanásobném přečišťování byl kapalný preparát vysoušen až na prášek, což bylo energeticky velmi náročné. Článek [17] uvádí příklady dalších práškových preparátů založených na bázi HK, které se osvědčily jako dobré stimulatory růstu, avšak kvůli technologickým obtížím a nízké ekonomické efektivitě se jejich používání nerozšířilo. Dalším problémem „klasických“ huminových preparátů je jejich prášková forma, která snadno podléhá vodní erozi. Právě tento problém by mohla vyřešit příprava preparátů, kdy je HK poutána chemickými nebo fyzikálními silami v trojrozměrných

strukturách. Takovéto struktury vykazují vysokou zádrž vody, sorpční schopnosti a jednoduchou zemědělskou aplikaci. Trojrozměrná síťovaná forma HK je velmi výhodná svou sorpční schopností iontů a jejich difúzním koeficientem, který je řádově stejný jako v roztocích.

Jak již bylo zmíněno v úvodu, HK se ve vodných roztocích po disociaci vlastních funkčních skupin chovají jako polyanionty. Nejjednodušší možností přípravy jejich síťované struktury je reakce těchto polyaniontů s polykationy. Je tedy nutné nalézt vysokomolekulární látku obsahující ve vodných roztocích kladný náboj. Jedním z nejslibnějších zde použitelných materiálů je derivát chitin, chitosan. Chitin, ze kterého se chitosan vyrábí, je lineární polysacharid stejně jako celulóza nebo škrob. Zdrojem chitinu jsou schránky nejrůznějších koryšů, jako jsou kraby, humři a raci. Jednu z nevýhod s tím spojenou je jeho cena, která se dle [15] pohybuje okolo 1000 Kč za kilogram. Jak dále [15] uvádí, podařilo se najít nový zdroj chitosanu, kterým je využití odpadu biotechnologických firem.

Příkladem je opětovné využití plísní. Díky tomuto novému zdroji chitinu je jeho cena podstatně nižší. Výjimečnost chitinu, kromě jeho chemických vlastností, spočívá právě v tom, že se jedná o polymer pocházející z obnovitelných zdrojů, biologicky degradovatelný a schopný recyklace. O použitelnosti chitosanu ke tvorbě směsných materiálů se specifickými účinky hovoří množství článků zabývajících se touthle problematikou. Příkladem je článek [22], kdy Santosa a kol. připravil různé druhy hybridních materiálů s obsahem HK čtyřmi různými metodami imobilizace HK na chitin; nejstabilnější materiál (stabilní v oblasti pH 2 – 11) následně použil k sorpci Cr^{3+} iontů.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

hydroxid sodný normal, Carlo erba reagenti
kyselina chlorovodíková normal, Penta
dihydrát chloridu měďnatého, p.a., Fluka chemie
trifosforečnan sodný, Fluka chemie
chlorid sodný, Crytur
destilovaná voda
humínové kyseliny

Humínové kyseliny byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl míchan s extrakčním roztokem (0,5 M NaOH + 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) v poměru 20 g na 1 dm^3 po dobu 12 hod. Vzniklá suspenze byla ponechána v klidu přes noc a druhý den byl slit roztok nad pevnou fází do samostatné nádoby, kde byl okyselen 20% HCl na pH = 1. Pevný podíl byl zalit dalším 1 dm^3 extrakčního roztoku, který byl opět po 1 hod. míchání slit a okyselen stejným způsobem. Okyselené roztoky byly ponechány přes noc v lednici. Vysrážené humínové kyseliny byly od roztoku odděleny odstředováním (4000 min^{-1}), několikrát promyty vodou a centrifugovány do vymytí Cl^- iontů a vysušeny při 50 °C.

4.2 Použité přístroje

UV-VIS spektrofotometr (Hitachi U 3300)
centrifuga (Hettich Rotina 46R)
pH metry (WTW 330 a Mettler Toledo)
magnetické míchačky (Heidolph MR 300 a Lavat MM7)

sušárna (Venticell)
 reometr ARG2 Rheometer (TA Instruments).
 lyofilizátor (Labconco FreeZone 4.5 Liter Benchtop)

4.3 Příprava základního směsného hydrogelu

Hydrogel HK/chitosan byl připraven ze dvou výchozích roztoků. První roztok byl připraven rozpuštěním 6,5 g chitosanu v 400 mL HCl, následnou neutralizací roztokem 0,2M NaOH na pH 5,5 a doplněním destilovanou vodou do objemu 1 L. Druhý roztok byl připraven rozpuštěním 8 g práškových huminových kyselin v 500 mL 0,5M roztoku NaOH, dále úpravou pH na 8,5 pomocí 10% HCl a výsledným doplněním roztoku na objem 1 L. Tyto výchozí roztoky byly ponechány na magnetických míchačkách za stálého míchání. Po uplynutí 24 hodin bylo pH roztoků překontrolováno a případně upraveno na hodnoty pH 5,5 a 8,5. Hydrogel byl připraven gelací stejných objemů obou roztoků, kdy roztok humátu sodného byl přilíván k míchajícímu se roztoku chitosanu. Směsný gel, který vznikal téměř okamžitě, byl ponechán v reakčním prostředí za stálého míchání ještě 10 minut. Poté byl gel i s matečným roztokem odstřeďován za těchto podmínek: interval odstřeďování 20 min, frekvence: 4000 ot/min, interval stoupání otáček 5 min., interval klesání otáček 5 min., teplota 15°C. Po odstřeďování byl separovaný gel znovu za stejných podmínek odstřeďován v objemu 50 ml destilované vody z důvodu promytí gelu a odstranění zbytků matečného roztoku.

Ostatní typy směsných hydrogelů byly připraveny dle postupu v odstavcích níže, kdy do roztoku humátu sodného bylo přidáno ještě před gelací množství látky uvedené v Tab. 2 dle příslušného typu gelu. Označení hydrogelů i xerogelů jsou také popsány v Tab. 2.

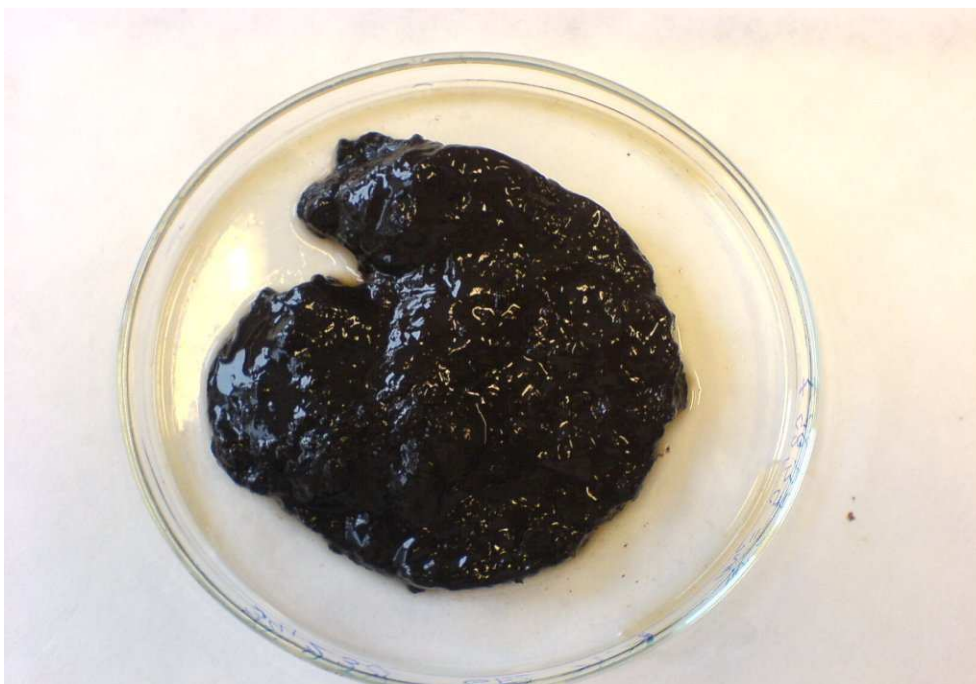
Tab. 2 Množství a druh přidaného elektrolytu do příslušných hydrogelů

Označení gelu	Popis gelu
G1	Směsný hydrogel bez obsahu: TPP, NaCl a glycerinu.
G2	Směsný hydrogel s přídavkem 0,67 g NaCl
G3	Směsný hydrogel s přídavkem 6,666 g NaCl.
G4	Směsný hydrogel s přídavkem 20 mg TPP.
G5	Směsný hydrogel s přídavkem 100 mg TPP
G6	Směsný hydrogel s přídavkem 500 mg TPP.
G7	Směsný hydrogel s přídavkem 5 ml glycerinu
G8	Směsný hydrogel s přídavkem 20 ml glycerinu.
X1	Xerogel připravený z hydrogelu G1
X5	Xerogel připravený z hydrogelu G5
X7	Xerogel připravený z hydrogelu G7

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1.1 Charakterizace základního směsného hydrogelu

Základní hydrogel G1 uvedený na Obr. 5, připravený dle kapitoly 4.3, obsahoval přibližně 92 % vody a vykazoval viskoelastickou odezvu při deformaci, jak bude blíže diskutováno v kapitole 5.3. Výtěžek hydrogelu G1 po smíchání dvou 100 ml roztoků chitosanu a humátu sodného byl přibližně 21 g. Hmotnost sušiny hydrogelu činila 1,6 g. Hmotnost 1,6 g odpovídá asi 115% hmotnosti biopolymerů v roztocích. Tato hodnota výtěžnosti, vyšší jak 100%, je dána výpočtem průměrů sušiny a také nezapočítaným obsahem nízkomolekulárních látek, jako jsou HCl a NaOH.



Obr. 5 Základní směsný hydrogel G1

5.1.2 Vliv elektrolytu při přípravě hydrogelu

Na tvar makromolekulárního klubka v roztoku makromolekulárního elektrolytu mají velmi významný vliv elektrostatické interakce s protionty v okolí makroiontu. Jak uvádí [3], tento děj je dán disociací funkčních skupin makromolekuly, vznikem jednotného či dílčích nábojů na makromolekule a následnou interakcí s protionty vzniklých disociací nebo do roztoku přidáními. Možnost ovlivnění tvaru makromolekulárních klubek HK ve vodném roztoku a změny jejich konformací byla studována přidáním indiferentního elektrolytu NaCl při přípravě hydrogelů typu G2 a G3.

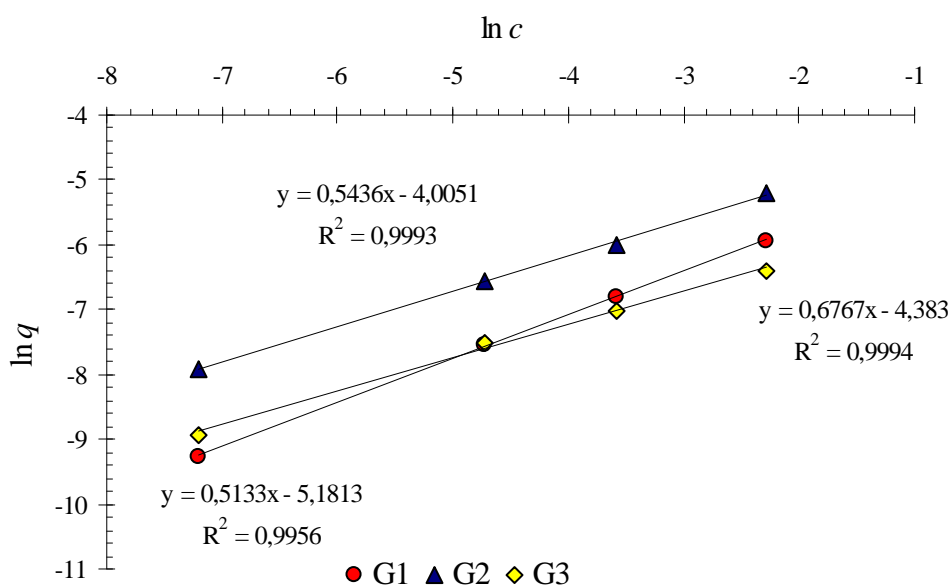
Hydrogely typu G2 a G3 byly připraveny stejným způsobem jako základní hydrogel G1 v odstavci 4.3. Rozdíl mezi těmito přípravami byl v přidání navážky NaCl: 0,67 g (G2) a 6,7 g (G3) do roztoku humátu sodného ještě před gelací. Tyto navážky elektrolytu odpovídají výsledné hmotnostní koncentraci 0,3 % (G2) a 3 % (G3) v celé gelační soustavě. Změna struktury gelu byla patrna již při pohledu na produkt, hydrogel G3 se jevil oproti hydrogelu G1 rigidnější a struktura připomínala vlákna. Při porovnání hydrogelu G2 s G1, nebyl patrný výraznější rozdíl. Přídavek NaCl měl výrazný vliv na výtěžnost výsledného hydrogelu. Po smíchání 100 ml roztoku humátu sodného s obsahem 6,7 g NaCl a 100 ml roztoku chitosanu bylo získáno přibližně 13 g hydrogelu G3. Oproti hydrogelu G1 výtěžek klesl o 8 g. Výtěžek hydrogelu G2 činil 16 g, a hmotnost oproti G1 klesla o 5 g. Hmotnosti sušin hydrogelu G3 byla 1,5 g. Při porovnání hmotností sušin gelů G1 a G3 jsou rozdíly mezi nimi minimální, což nelze říci o jejich výtěžcích. Obsah sušiny ve výtěžku hydrogelu G3 činí 11,4 %. Na obsah sušiny ve výtěžku gelu má tedy vliv množství přidaného elektrolytu, který sušinu zvyšuje.

Jednou z nejvýznamnějších vlastností obou užitých polymerů je jejich schopnost sorpce nejrůznějších polutantů. Bylo tedy provedeno měření stanovující sorpční schopnosti jednotlivých typů hydrogelů. Jako modelový příklad těžkého kovu (polutantu) byly použity měďnaté ionty, které byly do roztoků dodány rozpuštěním navážky CuCl_2 . Experiment byl připraven následovně: vzorek hydrogelu byl naplněn do skleněných trubiček o rozměrech 1 cm délky a 1 cm v průměru. Každá naplněná trubička byla umístěna do 20 ml roztoku

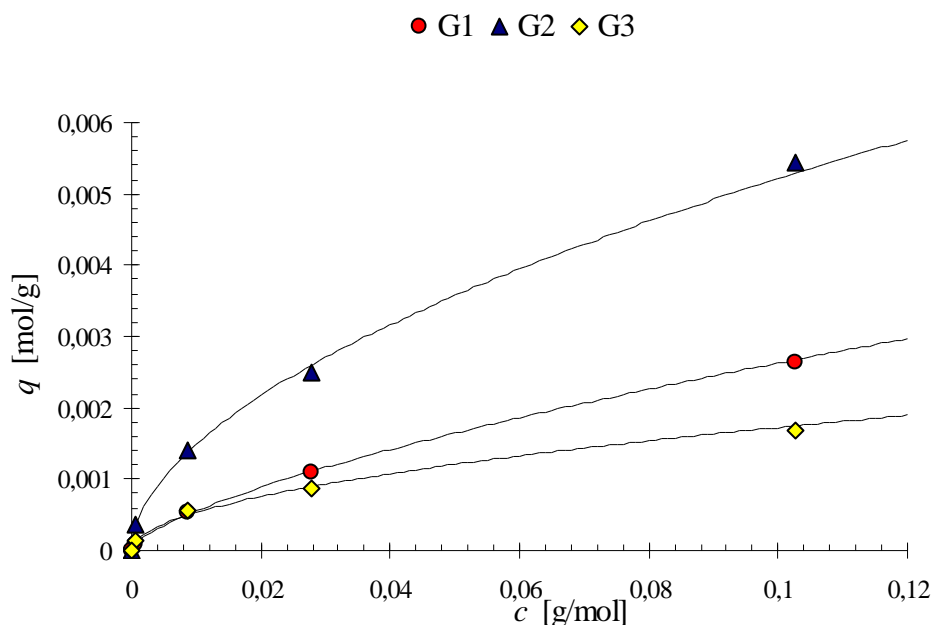
CuCl₂. Po 5 dnech, kdy byla ustanovena rovnováha, byly trubičky z roztoků vyjmuty. Množství Cu²⁺ iontů, které bylo gelem nasorbováno, bylo spektrofotometricky (UV-VIS) stanoveno jako pokles koncentrace Cu²⁺ oproti původní hodnotě. Jak je možné vidět na Obr. 6 a Obr. 7 lze tuto závislost proložit Freundlichovou izotermou. Freundlichova izoterma definuje celkové množství absorbované látky jako exponenciální funkci koncentrace dle rovnice **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, kde q je v našem případě transportované množství Cu²⁺ iontů pro 1 g sušiny hydrogelu, K_d je distribuční koeficient ilustrující sorpční schopnost a n je parametr ovlivňující tvar závislosti.

$$q = K_d c^{1/n} \quad (11)$$

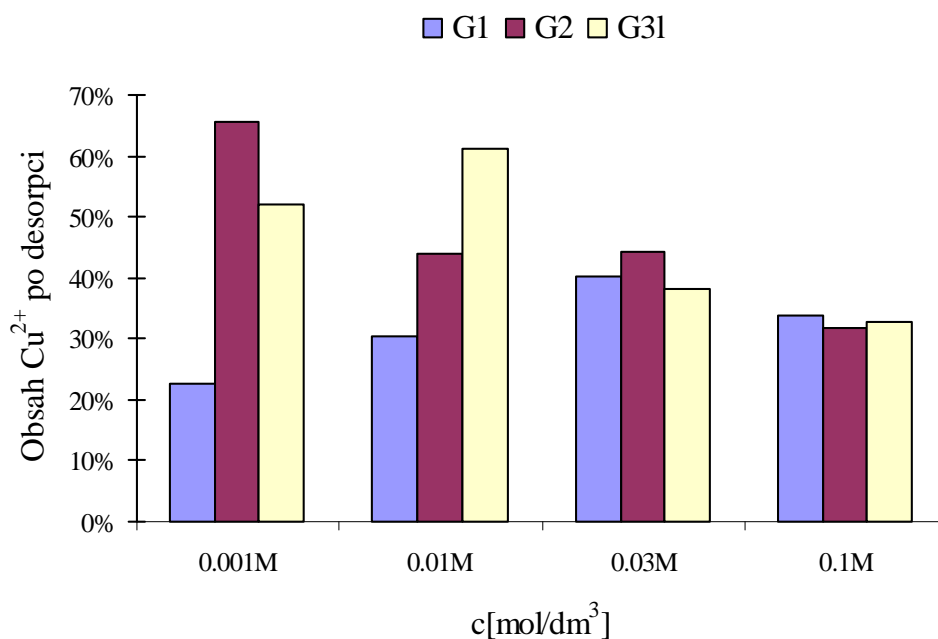
Hodnota n se ve srovnání s gelem G1 u vzorků s přidavkem NaCl mírně snižuje. Tato skutečnost je charakterizována změnou zakřivení sorpční izotermy (viz Obr. 9) a ukazuje na mírně odlišné mechanismy transportu a imobilizace iontů Cu²⁺. Jak už bylo zmíněno, vyšší iontová síla roztoku vede ke změně konformace 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 Cu²⁺. Parametr K_d se také pro jednotlivé gely mírně liší. Přídavek NaCl vede k mírnému zvýšení K_d . Protože nasorbované množství, uvedené v grafu na Obr. 7, je vždy přepočteno na 1 g sušiny, představuje tato hodnota celkové množství iontů, které připadá na 1 g polymerního obsahu.



Obr. 6 Sorpční izotermy jednotlivých hydrogelů (linearizovaná forma)



Obr. 7 Sorpční izotermy jednotlivých hydrogelů



Obr. 8 Obsah iontů Cu^{2+} po desorpci z hydrogelů

Na Obr. 8 je pro dané typy gelů zobrazena „zádrž“ Cu^{2+} při desorpci (odpovídá procentuálnímu podílu předem nasorbovaného množství iontů, které při desorpci nebyly vyluhovány do vody, ale zůstaly v gelové fázi). Popisky osy x odpovídají koncentraci roztoku měďnatých iontů, z něhož byly ionty do gelu absorbovány. Jak je patrné, celkové desorbované množství je závislé na koncentraci zdrojového roztoku, a tedy na celkovém absorbovaném množství roztoků. To je logicky způsobeno především různou silou vazby iontů v gelu, od frakce imobilizované na pevném podílu až po frakci mobilní, vyskytující se volně v disperzním prostředí.

Po zjištění vlivu indiferentního elektrolytu na základní charakteristiky gelu jako jsou sušina, výtěžek a viskoelastické chování (viz kapitola 5.3), byl zjišťován vliv přídavku

neindiferentního elektrolytu. Dle informací z [8] byl vybrán tripolyfosfát sodný (TPP), který je známý svým síťovacím účinkem na makromolekulární řetězce chitosanu. Dalším ověřovaným údajem z [8] byla vhodná koncentrace tohoto polyaniontu. Postup přípravy hydrogelů s obsahem TPP (hydrogely G4, G5, G6) byl stejný jako v odstavci 4.3. Odlišnost v postupu činily pouze jednotlivé navážky TPP, jak uvádí Tab. 2.

Již samotný vzhled hydrogelu G3 na Obr. 9 svědčí o jeho nejvyšším obsahu vody mezi hydrogely ostatních typů.



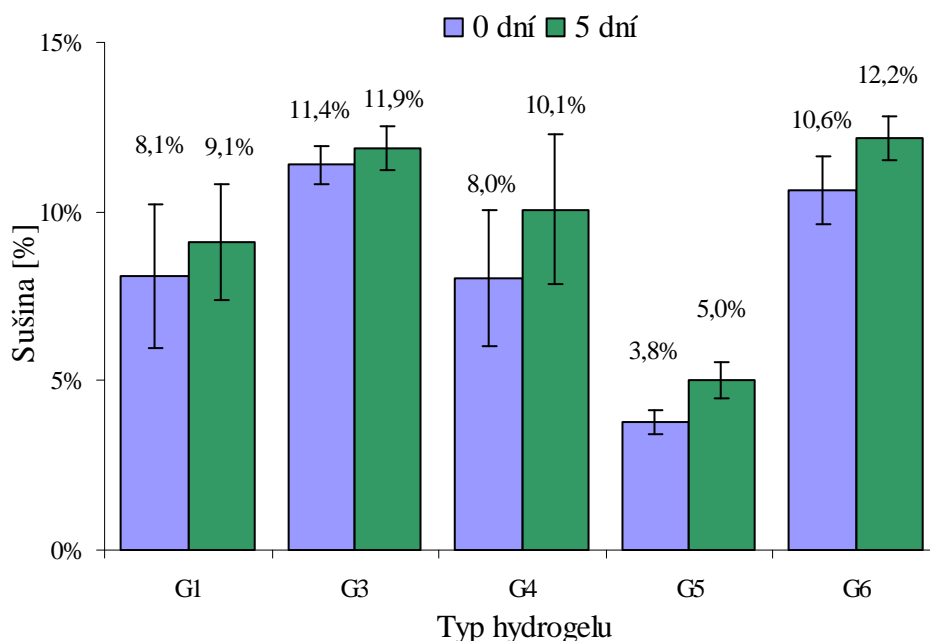
Obr. 9 Hydrogel G5

Dle Tab. 3 uvádějící výtěžky a sušiny jednotlivých hydrogelů je vliv přídavku 20 mg TPP zanedbatelný. Přídavek 100 mg TPP měl na výtěžek gelu významný vliv a zvýšil jeho hmotnost více než dvojnásobně. Opačný vliv měl přídavek 500 mg TPP, který snižoval výtěžnost získaného gelu téměř na polovinu tedy na téměř identické množství, kterého bylo dosaženo přídavkem vysoké hmotnosti NaCl. V obou případech měla hlavní vliv na snížení výtěžku zřejmě vysoká iontová síla nikoli druh iontu. Jednotlivé údaje o výtěžcích jsou v tabulce Tab. 3.

Tab. 3 Výtěžky jednotlivých hydrogelů a hmotnosti jejich sušin

Typ gelu	Druh elektrolytu	Navážka elektrolytu [mg]	Hmotnost výtěžku [g]	Hmotnost sušiny [g]
G1a	-	0	20,6	1,67
G3a	NaCl	$6,7 \cdot 10^3$	12,8	1,46
G4a	TPP	20	20,0	1,60
G5a	TPP	100	45,3	1,59
G6a	TPP	500	11,9	1,26
G1b	-	0	21,6	1,59
G3b	NaCl	$6,7 \cdot 10^3$	13,5	1,61
G4b	TPP	20	22,7	2,29
G5b	TPP	100	54,0	2,70
G6b	TPP	500	13,3	1,62

Potvrdilo se tedy, že daný přídatek TPP do roztoku humátu sodného (100mg/100ml) je dobrým síťovacím činidlem chitosanu a je možné jej využít k zvýšení výtěžnosti i u směsných hydrogelů HK/chitosan. Další zkoumanou vlastností hydrogelů G4, G5 a G6 je obsah sušiny. Jelikož se jedná o gely s vysokým zastoupením vody, byl zde brán zřetel i na synerezi, která probíhá hned od vzniku gelu. Na Obr. 10 je porovnán obsah sušiny v den přípravy a 5 dnů po jejich přípravě, kdy synereze dosahuje rovnovážného stavu a další vylučování vody se následně výrazně snižuje.



Obr. 10 Obsah sušiny v jednotlivých typech hydrogelu

Z Obr. 10 je patrné, že gel G5 má výrazně nižší obsah sušiny než gely jiného typu. To zároveň znamená, že gel typu G5 má nejvyšší procentuelní zastoupení vody ve své struktuře. Dále je možné si všimnout podobnosti obsahu sušiny gelů typu G3 a G6, které vznikly za působení vyšší iontové síly. Nejmenší rozdíl mezi čerstvým a 5 dnů starým gelem je v případě gelu G3. Uvedený graf dokazuje pozitivní vliv 100 mg přídatku TPP v roztoku humátu sodného na obsah vázané vody v hydrogelu. Dalším poznatkem je mírné zvýšení obsahu sušiny u gelů typu G3 a G6, které vznikly při vysokých hodnotách iontové síly. Toho je možné využít při přípravě gelů s vysokým či nízkým obsahem vody ve struktuře.

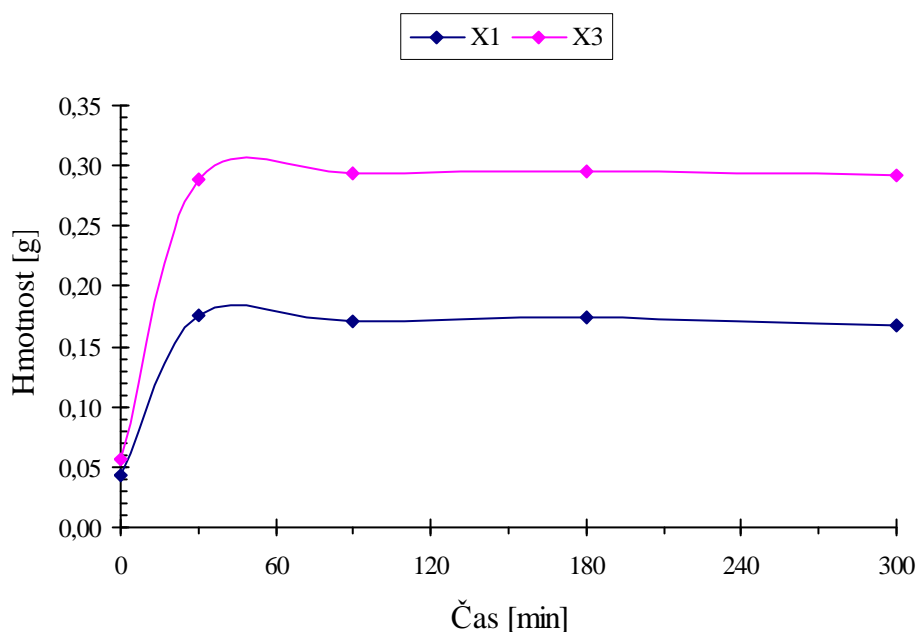
5.2 Příprava a vlastnosti xerogelu ze směsného hydrogelu

Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.2.5, začlenění HK do trojrozměrné sítě gelu přináší odolnost výsledného materiálu vůči vodní erozi a také silné sorpční schopnosti vůči těžkým kovům. I zde však byla objevena překážka, která využití HK preparátů ve formě hydrogelu omezuje. Touto překážkou je samotný vysoký obsah vody gelových systémů, který by transport větších množství výrazně prodražoval. S obsahem okolo 95% vody by byla prakticky převážena voda. Dalším důvodem pro změnu výchozího materiálu byla nízká trvanlivost připravených hydrogelů, u nichž docházelo nejpozději do desíti dnů od jejich přípravy k plesnivění. Proto byly z hydrogelových systémů dále připravovány reverzibilní

xerogely se zanedbatelnou hmotností, které byly schopny po nabotnění dostatečného množství vody návratu do původního stavu hydrogelu.

Xerogel byl připraven následujícím způsobem: odpovídající hydrogel byl naplněn do vymrazovací nádoby a obsah vody byl nechán po dostatečně dlouhou dobu (několik dní) vymrazit. Xerogel byl získán následnou lyofilizací na přístroji Labconco FreeZone 4.5 Liter Benchtop.

Byla měřena kinetika botnění dvou druhů xerogelů, xerogelu X1 připraveného z hydrogelu G1 a xerogelu X3, který byl připraven lyofilizací hydrogelu G3. Tyto dva hydrogely byly vybrány z důvodu zjištění, jaké jsou odlišnosti v kinetice botnění xerogelu bez obsahu a s vysokým obsahem nízkomolekulárního elektrolytu NaCl. Jednotlivé botnací křivky jsou na Obr. 11. Mezi jednotlivými křivkami je vidět rozdíl v nabotnění do konstantní hmotnosti. Xerogel s obsahem NaCl (X5) nabotnal v porovnání s xerogelem X1 více. Na tuto skutečnost měl zřejmě vliv obsah nízkomolekulárního elektrolytu (NaCl) ve struktuře gelu a mohlo docházet k osmóze. Další informací, kterou lze z Obr. 11 vyčíst, je ustanovení rovnováhy již po 30 minutách od začátku botnění. Doba do ustanovení rovnováhy je u obou zkoumaných xerogelů stejná. Mírný pokles hmotnosti, který je možné vidět až po 180 minutách měření byl způsoben odpadajícími úlomky od nabotnaného xerogelu, které nebylo možno vážit.



Obr. 11 Kinetika botnění xerogelu X1 a X3

Ačkoli nahrazení hydrogelů jejich xerogely přineslo výhodu nízké hmotnosti a dosažení formy hydrogelu po 30 minutách botnění, mají xerogely nevýhodu ve své křehkosti a tudíž špatných mechanických vlastnostech. I tento problém byl řešen úpravou v postupu. Tato úprava spočívala v přidání jistého množství glycerolu, který je známým změkčovadlem biopolymerních materiálů. Vliv přídavku glycerolu do alginátu byl studován v [23]. Glycerol zvyšuje odolnost xerogelů proti mechanickému poškození (drobení a lámání působením malých sil). Je však nutné zjistit, jaký vliv má přídavek glycerinu na strukturu, vlastnosti a výtěžek hydrogelu, ze kterého by se připravil xerogel. Byly připraveny celkem 3 různé druhy hydrogelu dle postupu v odstavci 4.3. Tyto gely se lišily objemem přidaného glycerinu do roztoku humátu sodného před samotnou gelací. Hydrogel G1 je i zde gelem základním a neobsahuje přídavek glycerolu ani žádné jiné látky, která by nebyla zmíněna v odstavci 4.3.

Při přípravě hydrogelů G7 a G8 bylo přidáno do roztoku humátu sodného ještě před gelací 5 ml a 20 ml glycerolu. Při porovnání výtěžků hydrogelů v Tab. 4, které vznikly smícháním 100 ml roztoku humátu sodného s obsahem glycerolu a 100 ml roztoku chitosanu, má přídavek glycerolu negativní vliv na výtěžek hydrogelu. Nejvyšší výtěžek měl hydrogel G1 a nejnižší hydrogel G8. Vliv přídavku glycerolu na obsah sušiny je opačný. Největší vliv měl, tento přídavek glycerolu, na mechanické vlastnosti xerogelu. Výsledný xerogel X7 i X8 byl měkký, pružný a bez náchylnosti k drobení.

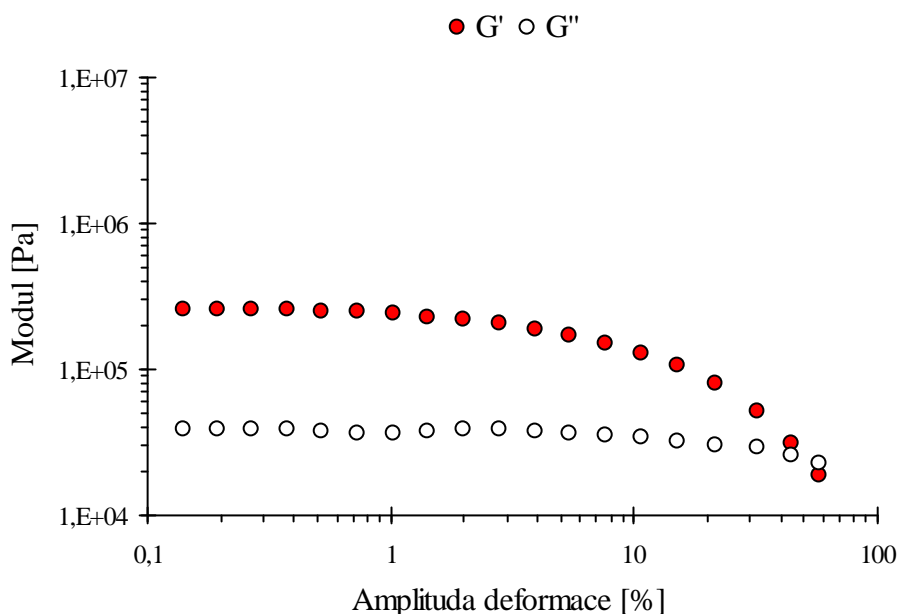
Tab. 4 Charakterizace hydrogelů s obsahem glycerolu

Typ gelu	Objem glycerolu [ml]	Výtěžek [g]	Sušina [g]	Obsah sušiny [%]
G1	0	19,99	1,04	5,21
G7	5	18,36	1,35	7,34
G8	20	18,08	1,40	7,75

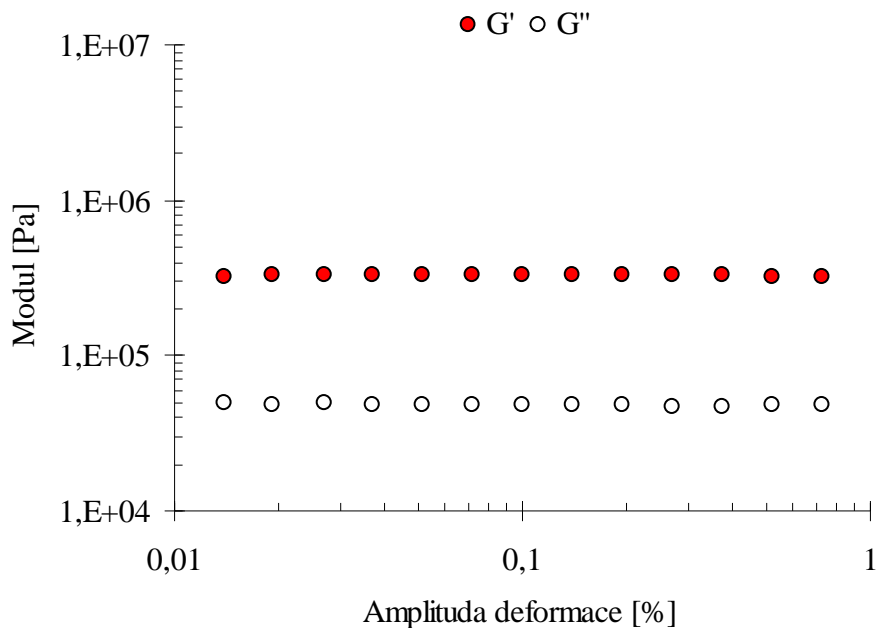
Po přípravě xerogelů X7 a X8 lyofilizací hydrogelů G7 a G8 byl zkoumán vliv vysokého obsahu glycerolu na množství nabotnané vody. Hydrogel G8 po botnání obsahoval 62 % vody, což je snížení oproti základnímu hydrogelu G1, který nabotnal do obsahu 82 % vody. Vyšší přídavek glycerolu snižuje množství přijaté vody během botnání.

5.3 Viskoelastické vlastnosti připravených hydrogelů

Zkoumání viskoelastických vlastností bylo prováděno reologickým měřením při 25°C. na přístroji ARG2 Rheometer (TA Instruments), za požití senzoru deska-deska. Nejprve byla stanovována oblast lineární viskoelasticity deformačním testem (viz Obr. 12 a Obr. 13). Byla nalezena vhodná amplituda deformace 0,1 %.

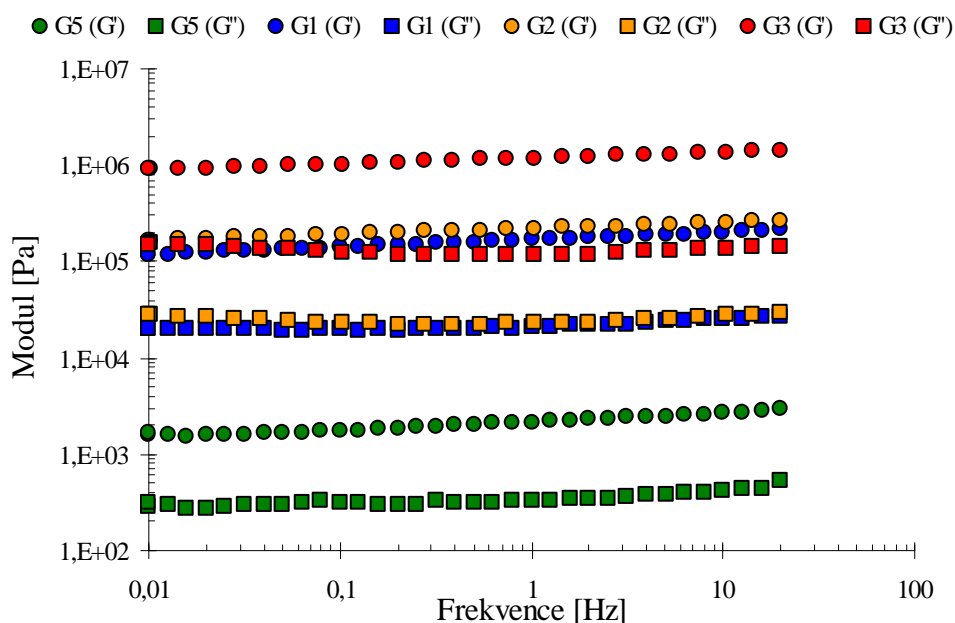


Obr. 12 Deformační test hydrogelu G1



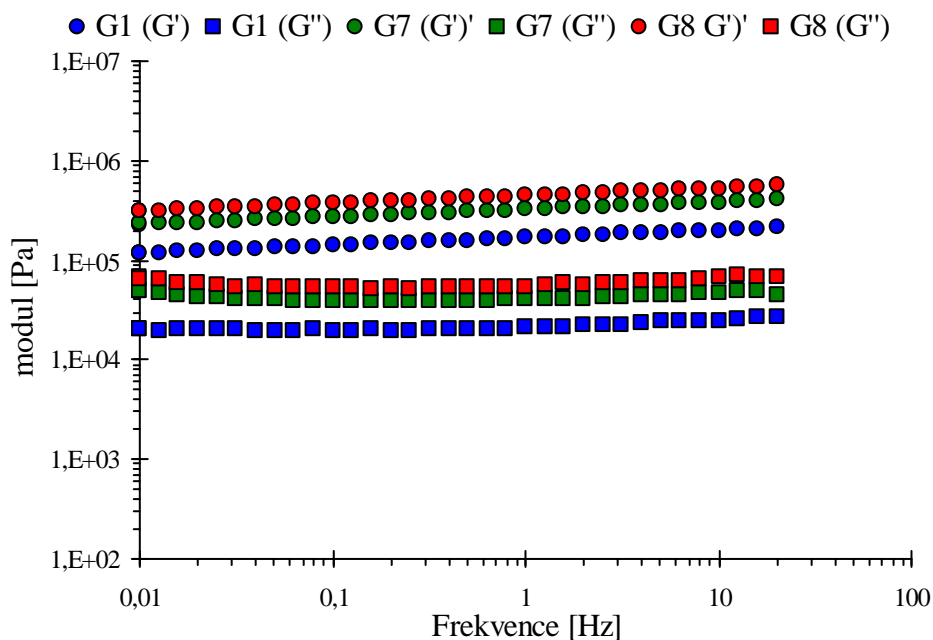
Obr. 13 Deformační test hydrogelu G1

Frekvenční charakteristika test byla proměřena pro gely G1, G2, G3, G5 na Obr. 14 a pro gely G1, G7 G8 na Obr. 15. Bylo zjištěno, že všechny gely jsou plně síťované materiály, o čemž vypovídají tyto parametry: elastický modul G' je o řád vyšší než viskozitní modul G'' a oba moduly mají téměř konstantní závislost v celém měřeném rozsahu frekvencí. Hydrogely G1 a G2 mají velmi podobné hodnoty obou modulů. Hydrogel G1 se však liší svými vyššími hodnotami, které vypovídají o jeho rigidnější struktuře. Závislosti obou modulů (G' a G'') pro hydrogel G5 se liší svými nižšími hodnotami, z kterých vyplývá, že G5 má nejpružnější strukturu.



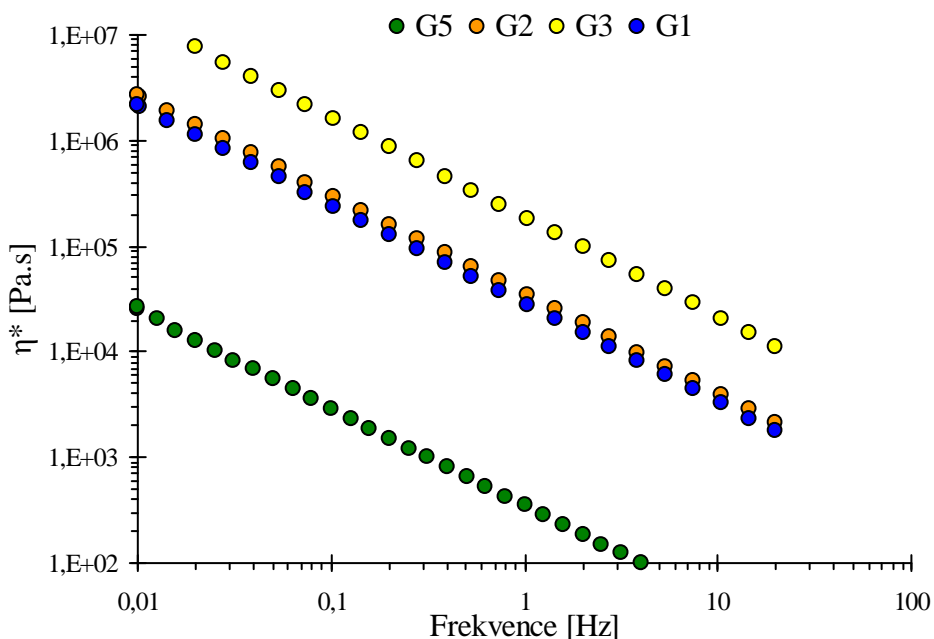
Obr. 14 Oscilační testy: závislost elastického (G') a viskozního modulu (G'') na frekvenci pro hydrogely G1, G2, G3 a G5.

Porovnáním závislostí modulů G' a G'' na frekvenci pro gely G1, G7 a G8, zjistíme, že přidavek glycerinu zvyšuje jednotlivé hodnoty modulů, a tím i rigiditu struktury hydrogelů. Nejpevnější strukturu má dle Obr. 15 hydrogel G8.

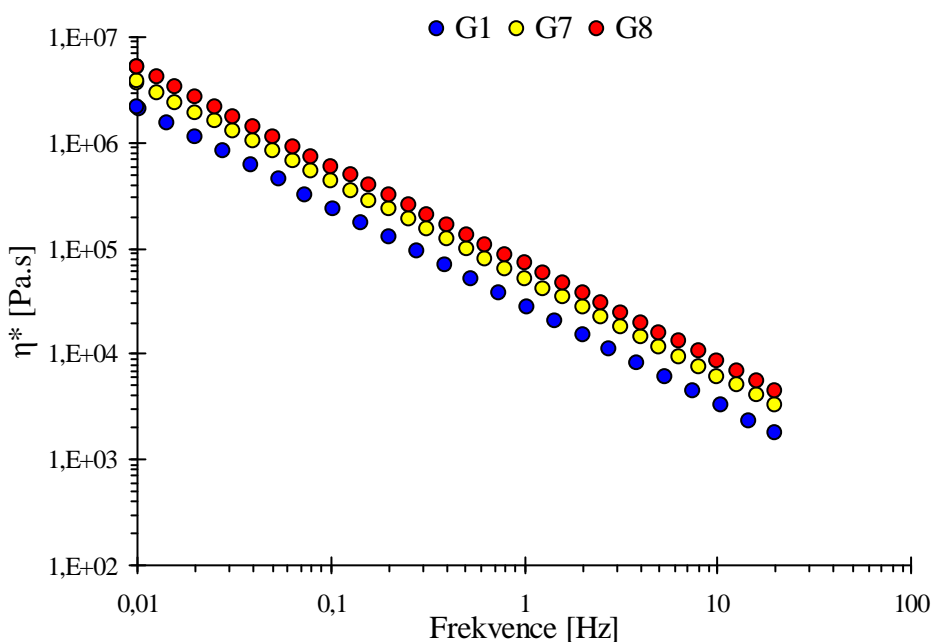


Obr. 15 Oscilační testy: závislost elastického (G') a viskózního modulu (G'') na frekvenci pro hydrogely G1, G7 a G8.

Obr. 16 zobrazuje závislost komplexní viskozity na frekvenci. Hydrogely G1 a G2 mají velmi podobné hodnoty komplexní viskozity. Naopak hydrogel G3 má hodnoty η^* vyšší a hydrogel G5 výrazně nižší. U všech měřených hydrogelů je komplexní viskozita velmi vysoká, přestože se jedná o materiály s obsahem vody okolo 90 %, to je způsobeno plně síťovanou strukturou.

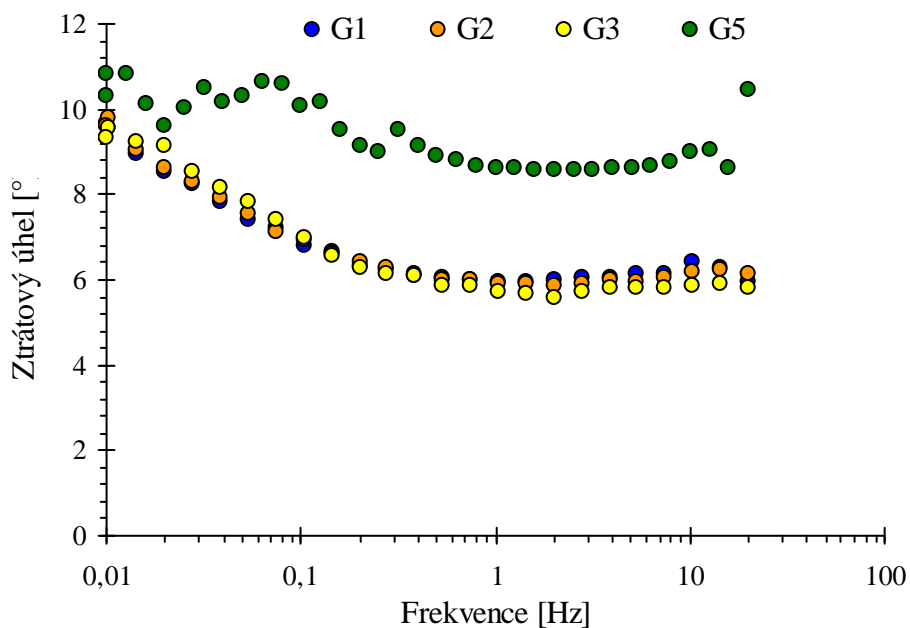


Obr. 16 Oscilační testy: závislost komplexní viskozity na frekvenci pro hydrogely G1, G2, G3, a G5.



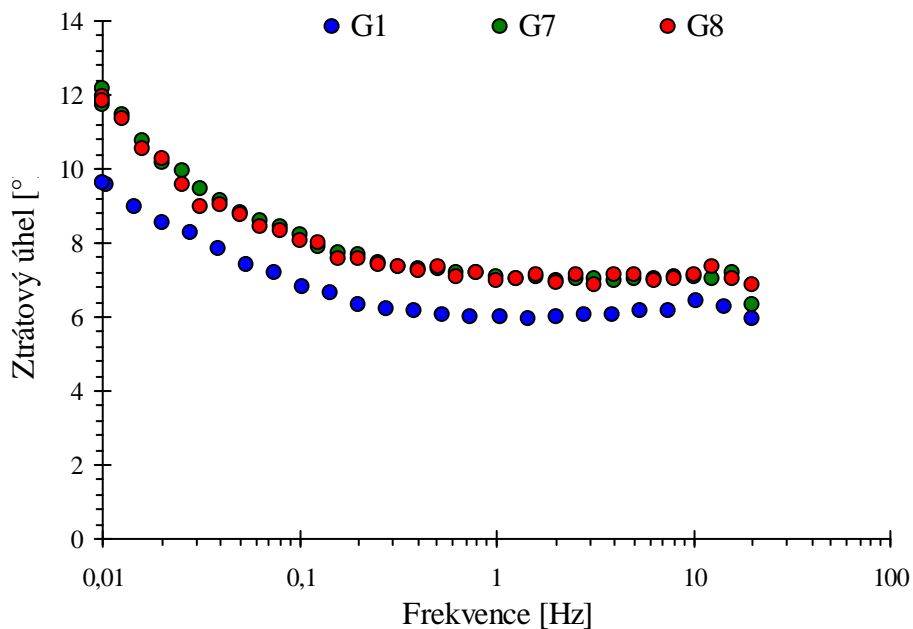
Obr. 17 Oscilační testy: závislost komplexní viskozity na frekvenci pro hydrogely G1, G7 a G8.

Na Obr. 17 je patrná odlišnost komplexní viskozity gelů G7 a G8 od základního gelu G1. Obsah glycerolu ve struktuře komplexní viskozitu zvyšuje. Rozdíl mezi gely G7 a G8 není výrazný. Na Obr. 18 jsou vidět podobné hodnoty ztrátových úhlů u gelů G1, G2 a G3, to svědčí o obsahu stejných typů vnitřních vazeb a síťujících vazeb. Vyšší a odlišnější hodnoty ztrátových úhlů má hydrogel G5, což vypovídá o obsahu jiných vazeb v jeho struktuře.



Obr. 18 Oscilační testy: závislost ztrátového úhlu na frekvenci pro hydrogely G1, G2, G3 a G5.

Hodnoty ztrátových úhlů hydrogelů G7 a G8 jsou téměř identické, odlišují se však od základního hydrogelu G1. Je tedy patrné, že glycerol má na strukturu gelů v tomto testu stejný vliv v malém (5 ml) i vyšším (20 ml) přidavku.



Obr. 19 Oscilační testy: závislost ztrátového úhlu na frekvenci pro hydrogely G1, G7 a G8.

5.4 Příprava a vlastnosti perel ze směsného hydrogelu

Polyelektrolytové hydrogelové perly jsou jednou z dalších forem gelových systémů, které lze jednoduše připravit stejně jako v [14]. Směsné hydrogely ve formě perel mají potenciálně výhodnou aplikovatelnost zemědělství jako tzv. hnojivo s řízeným uvolňováním, průmyslu jako sorbent nebo analytické využití v náplňové chromatografii.

Nejprve byly připraveny perly z čistého chitosanu, které sloužily k porovnání vlastností s perlami jiných typů. Perly chitosanu byly připraveny reakcí dvou roztoků. První roztok byl připraven rozpuštěním navážky 3,3 g chitosanu ve 100 ml 5% kyselině octové. Takto vzniklý viskózní roztok chitosanu byl ponechán před použitím alespoň 3 dny míchat na magnetické míchače. Druhým roztokem byl 0,5M roztok NaOH, do kterého byl roztok chitosanu za stálého míchání přikapáván. Perly které ihned vznikaly byly čistě bílé a bylo je nutné v alkalickém roztoku ponechat několik hodin pro jejich vytvrzení. Výtěžek 20 kusů perel typu A činil 0,515 g.



Obr. 20 Čisté chitosanové perly



Obr. 21 Chitosanové perly s obsahem Cu^{2+} iontů po sorpci z roztoku CuCl_2

Směsné hydrogelové perly obsahující huminové kyseliny a chitosan byly připraveny několika způsoby. **Perly typu A** byly připraveny sorpcí huminových kyselin z roztoku o pH 8,5 (viz kapitola 4.3) na čisté chitosanové perly. Tato sorpce probíhala po dobu 24 hod. za stálého míchání.

Perly typu B směsného hydrogelu byly připraveny ze dvou výchozích roztoků. Příprava perel byla provedena kapáním viskózního roztoku chitosanu (viz výše) do roztoku humátu sodného. Ten byl připraven rozpuštěním 8 g huminových kyselin v 1 L 0,5 M roztoku NaOH. Po rozpuštění huminových kyselin se tento roztok upravil na pH 12,6. Po kontaktu obou roztoků se vytvořily kulovité útvary (perly), které bylo nutno ponechat 1 den za stálého míchání v roztoku humátu sodného. Tímto došlo ke gelaci i uvnitř perel a vytvrzení perel. Výsledně byly perly z matečného roztoku zfiltrovány, promyty a uchovávány v destilované vodě. Pro odlišení perel od ostatních druhů byly nazvány „perly vzniklé reakcí“. Tento název má své opodstatnění v reakci alkalického humátu sodného s roztokem chitosanu. Výtěžek 20 kusů perel typu B činil 0,491. Došlo tedy ke snížení výtěžku.



Obr. 22 Perly typu B



Obr. 23 Xerogely perel typu B

Posledním druhem perel byly **perly typu C** s obsahem TPP. Tyto perly byly připraveny podobně jako perly vzniklé reakcí (perly B). Rozdílem v přípravě byl přídavek 100 mg TPP do 100 ml roztoku humátu sodného ještě před přikapáváním roztoku chitosanu a vznikem perel.

Při rozříznutí jednotlivých perel bylo možno pozorovat jisté odlišnosti. V případě rozříznutí perel typu A, se uvnitř perly nacházelo měkké ne zcela sesíťované jádro chitosanu. Vnější povrch obou perel byl pevný a plně sesíťovaný. Po rozříznutí perel B byla vnitřní část plně sesíťována a měla homogenní světlehnědé zbarvení. Perly typu C vykazovaly pevnější jádro, ale zároveň došlo k oslabení vazby mezi chitosanem a HK (výsledkem bylo vyšší uvolňování HK do vody)

Sorpční kapacita čistých chitosanových perel, stanovená pomocí sorpční rovnováhy v roztoku 0,02 M CuCl_2 , byla 7,5 mg(Cu)/g(perly). Sorpční kapacita perel B a C byla oproti perlám A snížena o 80 %. Tato skutečnost byla pravděpodobně způsobena částečným stíněním funkčních skupin schopných vazby Cu^{2+} , způsobeným interakcí s HK. Avšak tato nevýhoda je kompenzována schopností perel pomalu uvolňovat huminovou složku. Jelikož reakce a počet vazeb mezi chitosanem a HK může být řízena reakčními parametry (zejména pH koagulačních roztoků), rychlost uvolňování HK může být snadno řízena dle požadovaných aplikací.

Dále byl zjišťován vliv přídavku NaCl do koagulačních roztoků (roztok NaOH nebo humátu sodného). Bylo zjištěno, že vliv přídavku NaCl na pevnost perel a sorpční schopnosti je zanedbatelný.

I v tomto případě příprava xerogelů ze směsných perel poskytuje výhodu při skladování, transportu a aplikacích. Xerogely z perel (viz. Obr. 23) disponují nižší botnavostí ve srovnání s ostatními hydrogelovými formami, jejich rovnovážný obsah vody v nabotnaném stavu je okolo 85 %.

6 ZÁVĚR

Úkolem práce bylo připravit směsné koloidy huminových kyselin s vhodným polymerem za účelem získání materiálů s využitelnými vlastnostmi. Těmito materiály byly směsné hydrogely, xerogely a směsné polyelektrolytové perly.

U směsných hydrogelů byly připraveny gely nejrozličnějších variací, které díky jednoduché úpravě iontové síly měly proměnlivý obsah sušiny i sorpčních schopností. Dalším druhem gelu, který se značně lišil od gelů s obsahem indiferentního elektrolytu, byl G5 s obsahem TPP. TPP zde plnilo funkci komplexačního činidla a takto získané gely se vyznačovaly výrazně vysokým obsahem vody. Jak už bylo několikrát zmíněno, směsné hydrogely HK a chitosanu mají schopnost sorpce a imobilizace polutantů. Jednoduchými úpravami přípravy těchto hydrogelů lze připravit hydrogely s definovaným obsahem sušiny. U připravených hydrogelů byla též zkoumána jejich struktura reologickým měřením.

Dalším připraveným materiálem byly reverzibilní xerogely směsných hydrogelů. U těchto hydrogelů byla výhodou nízká hmotnost a neúčast synereze při jejich dlouhodobém skladování. Schopnost nabotnutí xerogelů byla zjištěna jako velmi dobrá. K úplného nabotnutí bylo dosaženo již po 30 minutách od kontaktu s vodou. Míra nabotnutí xerogelu také modifikována přítomností nízkomolekulárního elektrolytu ve struktuře. Xerogely s obsahem glycerolu, které byly modifikací původních hydrogelů, disponovali lepšími mechanickými vlastnostmi.

Posledním základním druhem připraveného materiálu byly směsné polyelektrolytové perly. Tyto perly se rovněž vyznačovaly schopností sorpce polutantů (zkoumáno pro sorpci Cu^{2+}) a také schopností uvolňovat HK do vodného prostředí. Tato schopnost byla rovněž zvyšována a snižována modifikací jejich přípravy.

Na základě naměřených a interpretovaných dat, týkajících se vlastností směsných koloidních systémů, je možno připravit materiál dle požadavků na sorpční schopnosti, obsah vody, mechanické vlastnosti a množství uvolněných HK do vodného prostředí.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] VLACHOVÁ, K. *Vliv huminových látek na toxicitu komplexních vzorků ze životního prostředí*. Brno, 2007. 33 s. Masarykova univerzita. Vedoucí bakalářské práce Michal Bittner.
- [2] BARTOVSKÁ, I.; Šišková, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 4th ed. Praha : VŠCHT, 2002. ISBN 80-7080-475-0.
- [3] POUCHLÝ, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 2nd ed. Praha: VŠCHT, 2001. ISBN 80-7080-422-X.
- [4] NOVÁK, J., et al. *Fyzikální chemie II*. 1st ed. Praha : VŠCHT, 2001. ISBN 80-7080-436-X.
- [5] KOMERS, K. *Základy koloidní chemie*. 1st ed. Pardubice : Univerzita Pardubice, 1996. ISBN 80-7194-045-3.
- [6] KLUČÁKOVÁ, M. Huminový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech. *CHEMagazín*, 2004, 14 (3), 8-9.
- [7] ALONSO Fernandez et al.. Application of nanoparticles based on hydrophilic polymers as pharmaceutical forms. US2001/0051189 A1. USA. Patent Application Publication. 2001-12-13.
- [8] WIN, Phyu, et al. Formulation and characterization of pH sensitive drug carrier based on phosphorylated chitosan . *Elsevier* [online]. 2003 [cit. 2009-03-31]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [9] BRATSKAYA, S. Y, et al. Colloid-chemical properties of chitosan. *Elsevier* [online]. 2001 [cit. 2009-03-31]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [10] TAMAGAWA, H, Popovic, M. Pores and diffusion characteristic of porous gels. *Elsevier* [online]. 1999 [cit. 2009-03-31]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [11] KYOON, Hong, et al. Stability and antibacterial activity of chitosan solutions affected by storage temperature and time. *Elsevier* [online]. 2006 [cit. 2009-03-31]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [12] RUVALCABA, Martínez, CHORNET, E, RODRIGUE, D. Viscoelastic properties of dispersed chitosan/xanthan hydrogels. *Elsevier* [online]. 2006 [cit. 2009-03-31]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [13] KUMAR, Ravi. A review of chitin and chitosan applications. *Elsevier* [online]. 2000 [cit. 2009-03-31]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.

- [14] YAN, W, BAI, Renbi. Adsorbtion of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads. *Elsevier* [online]. 2004 [cit. 2009-03-31]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [15] Chitosan, patenty ověčený derivát. *Technik : Materiály*. 2006, s. 37. Dostupný z WWW: <<http://technik.ihned.cz/>>.
- [16] WEIN, O. *Úvod do reologie*. 1. vyd. Brno : Malé centrum, 1996. 84 s.
- [17] VRBA, V, HULEŠ, L. Humusové preparáty. *Biom.cz* [online]. 2006 [cit. 2009-05-11]. Dostupný z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-4-humus-a-rostlina-humusove-preparaty>>. ISSN 1801-2655.
- [18] LARSON R.G. The structure and rheology of complex fluids. Oxford 1999.ISBN 019512197X
- [19] TANAKA, Toyochi. Phase transitions of Gels. In ACS Symposium Series (1991), 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), 1-23
- [20] HARVEY, J. *Smart materials* [online]. Novel, [cit. 14-05-09]
- [21] SKOKANOVÁ, M, DERCOVÁ, K. Humínové kyseliny. Pôvod a štruktúra. *Chemické listy*. 2008, č. 102, s. 262-265.
- [22] SANTOSA, S. J. a kol. *Surface Science* 601 (2007) 5148 – 5154
- [23] AVELLA et al., 2007, *Carbohydrate Polymers*, 69, 503
- [24] SEDLÁČEK, Petr. *Difúze kovových iontů v huminových gelech*. Brno, 2006. 70 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

8 PŘEHLED UŽITÝCH SYMBOLŮ

G	relaxační modul ve smyku
$G^*(\omega)$	komplexní modul ve smyku
$G'(\omega)$	elastický modul
$G''(\omega)$	viskozitní modul
t	čas
γ	smyk
$\dot{\gamma}$	smyková rychlost
δ	ztrátový úhel
η	viskozita (ve smyku)
$\eta^*(\omega)$	komplexní smyková viskozita
$\eta'(\omega)$	dynamická viskozita
$\eta''(\omega)$	elastická část komplexní viskozity
σ	smykové (tečné) napětí
ω	úhlová rychlost při rotačním toku