

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Hornicko-geologická fakulta

Institut environmentálního inženýrství

**Studium adsorpčních izoterm adsorpce Cr(VI) z vodného
roztoku pomocí neaktivované pomerančové kůry**

**Study of Adsorption Isotherms Cr(VI) from an Aqueous
Solution by Using Non-activated Orange Peel**

Diplomová práce

Autor:

Bc. Lašutová Alena

Vedoucí diplomové práce

Mgr. Eva Pertile, Ph.D

Ostrava 2013

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Alena Lašutová**
Studijní program: N2102 Nerostné suroviny
Studijní obor: 3904T022 Zpracování a zneškodňování odpadů
Téma: Studium adsorpčních izoterm adsorpce Cr(VI) z vodného roztoku pomocí neaktivované pomerančové kůry
Study of Adsorption Isotherms Cr (VI) from an Aqueous Solution by Using Non-activated Orange Peel

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl diplomové práce
2. Současný stav řešení problematiky
3. Experimentální část
 - 3.1. Metodika odběru a úpravy vzorku
 - 3.2. Metodika analýzy
 - 3.3. Metodika hodnocení
4. Výsledky a diskuse
5. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Volesky, B.: *Sorption and biosorption*. BV Sorbex. Montreal, Canada, 2003, 316 s. ISBN 0-9732983-0-8.
2. Kolářová Zuzana: *Studium kinetiky biosorpce Cr(VI) na slupkách citrusových plodů a vlivu Cr(III) na stanovení Cr(VI)*. Diplomová práce VŠB TU-O. 2012. 56 s.
3. Furichová Monika: *Studium faktorů ovlivňujících biosorpci Cr(VI) z vodného prostředí pomocí slupek citrusových plodů*. Diplomová práce VŠB TU-O. 2012. 52 s.
4. Volesky, B.: Biosorption and me. *Water research*, vol. 41, no. 18, 2007, 4017-4029 s.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Eva Pertile, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2012

Datum odevzdání: 30.04.2013

prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.
vedoucí institutu



prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.
děkan fakulty

Prohlášení

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevydělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB – TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 16. 4. 2013



Bc. Alena Lašutová

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucí své diplomové práce Mgr. Evě Pertile, Ph.D. za ochotu, cenné rady a vřelý přístup, kterými mi pomáhala při zpracování diplomové práce. Také děkuji své rodině za podporu a trpělivost po celou dobu mého studia.

Anotace

Diplomová práce je zaměřena na studium adsorpčních izoterem adsorpce šestimocného chromu z vodní matrice s použitím neaktivovaných odpadních slupek pomerančových plodů. V teoretické části jsou nastíněny možnosti výskytu šestimocného chromu a jeho negativní vliv na životní prostředí, zdraví lidí. Popsala jsem zde metody odstraňování Cr(VI), obecný mechanismus biosorpce Cr(VI) a faktory, které mají na proces vliv. V praktické části jsem studovala vliv pH v závislosti na čase.

Klíčová slova:

Šestimocný chrom, biosorbent, biosorpce, pomerančová kůra, podmínky sorpce.

Annotation

The thesis is focused on the study of adsorption isotherm adsorption of hexavalent chromium from water matrix using non-activated waste Peel Orange fruit. In the theoretical part outlined options for the presence of hexavalent chromium and its negative impact on the environment, people's health. I describe here methods for removal of Cr (VI), a generalized mechanism for biosorpceCr (VI) and the factors that have an influence on the process. In the practical part, I studied the effect of pH, depending on the time.

Keywords:

Hexavalent chromium, biosorbent, biosorption, orange peel, conditions, sorption.

Obsah

1	ÚVOD A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	1
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	3
3	ŠESTIMOČNÝ CHROM	5
3.1	METODY ODSTRAŇOVÁNÍ	7
4	BIOSORPCE	10
4.1	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BIOSORPCI	11
4.2	MOŽNÉ MECHANISMY BIOSORPCE	15
4.3	ADSORPČNÍ IZOTERMY	19
5	BIOSORBENTY	23
5.1	ZÁKLADNÍ KATEGORIE ROZDĚLENÍ BIOSORBENTŮ	23
5.2	CHARAKTERISTIKA POUŽITÉHO BIOSORBENTU	29
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
6.1	METODIKA SBĚRU BIOSORBENTU A JEHO ÚPRAVA	31
6.2	MODELOVÁNÍ ADSORPČNÍCH IZOTEREM	32
6.3	METODIKA ANALÝZY	35
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	36
8	ZÁVĚR	40
	SEZNAM LITERATURY	42
	SEZNAM OBRÁZKŮ	53

1 ÚVOD A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Neomezené využívání přírodních zdrojů, má za následek vážné problémy týkající se kontaminace vodních ekosystémů. Jedná se v první řadě o chemické znečištění organického a anorganického původu. Hlavní roli hrají organochlorované sloučeniny a těžké kovy.

Znečištění vodního prostředí může změnit jeho fyzikální, chemické a biologické vlastnosti a dochází tak k ohrožení kvality vody pro lidskou potřebu. Mnohé tyto látky se dostávají díky antropogenním vlivům také do ovzduší, půdy a jsou schopny transportu na velké vzdálenosti. Z mnohých druhů stávajících znečišťujících látek a těžkých kovů se některým věnuje zvláštní pozornost, protože jsou velmi škodlivé pro širokou škálu organismů, při překročení hranice povolené předpisy životního prostředí.

Pro čištění odpadních vod, které jsou kontaminovány těžkými kovy, bývají používány metody, mezi které lze zahrnout fyzikálně-chemické procesy, jako jsou flokulace, srážení, elektrolýza. Bohužel tyto procesy patří mezi velmi nákladné a zároveň jsou mnohdy provázeny vznikem nových produktů. Výsledkem tohoto procesu je v podstatě převedení kovu z jedné složky do druhé. Neposkytuje však konečné řešení daného problému. Najít levnější a definitivní řešení vedlo k vývoji nových technologií založených na využití různých organických substrátů aplikovatelných k odstraňování těžkých kovů na principu procesu sorpce. Sorpce rozpuštěných kovů na základě chemické aktivity mikrobiální biomasy nebo mrtvých rostlinných zbytků, je nazývána biosorpce. Ta je právě považována za základ pro nové technologie, které se zabývají jak odstraněním, tak i využitím takto nasorbovaných kovů.

Termín „biosorpce“ se vztahuje pouze na technologické aplikace přírodních systémů, které existují již tisíce let. Vzhledem k vysoké kapacitě znečištění moderní společnosti v posledních letech, slouží tyto procesy k všeobecnému prospěchu. Biosorpce lze definovat jako odstranění kovových iontů pomocí pasivní adsorpce, komplexotvorné živé biomasy, nebo organického odpadu. Neaktivní, nebo mrtvá mikrobiální biomasa může sloužit jako základ pro vývoj biosorbentních materiálů schopných koncentrace a rekuperace, tedy zpětnému získávání těžkých kovů. Tyto nové biosorbenty mohou být uvedeny do původního stavu a tím pádem opakovaně používány. Jsou selektivní, účinné, levné a konkurenceschopné s umělými produkty.

Ve své diplomové práci popisuji biosorpční proces. Inspirací mi byly také práce, které vznikly na VŠB od kolegů Kolářové, Horákové, Březinové a Furichové popisují problematiku Cr(VI). V teoretické části jsem se zaměřila na současný stav řešené problematiky, možnosti využití odpadních materiálů především z potravinářského průmyslu. Stručně jsem zde proto uvedla již známé výsledky biosorpce s rozličnými biosorbenty. Obecně jsem popsala a charakterizovala šestimocný chrom, proces biosorpce a biosorbenty. V procesu biosorpce jsem rozvinula významné faktory, které jej mohou ovlivňovat, a zaměřila jsem se rovněž na popis jednotlivých typů adsorpčních izoterem, které jsou v podstatě hlavním cílem mé diplomové práce.

V praktické části mé diplomové práce jsem se zaměřila na modelaci adsorpčních izoterem, přičemž jsem vycházela ze závěrů a doporučení z diplomových prací kolegů, jmenovitě Kotláře Robina, který se zabýval studiem kinetiky a Kotláře Iva, který zase studoval podmínky procesu biosorpce, tak aby mohla být studie tohoto sorbentu rozšířena právě o studium adsorpčních izoterem. Ve své práci se proto zaměřil na vliv hodnoty pH při využití neaktivované pomerančové kůry jako biosorbentu a také na vliv jeho koncentrace. Vlivem teploty a otáček během biosorpce se nezabýval vzhledem k tomu, že nemají významný vliv a budu tak navazovat na dlouholeté studium možností sorpce Cr(VI) pomocí různých sorbentů z odpadní biomasy.

Rozvržení cílů diplomové práce je následující:

1. Obecně popsat a prostudovat, na základě dosavadních poznatků, metodu biosorpce, charakterizovat použitý biosorbent, tedy odpadní neaktivovanou citrusovou pomerančovou kůru.
2. Seznámit se s výsledky a závěry diplomových prací, na které navazuji. Na základě doporučení, které jsou v pracích uvedeny, je vyhodnotím a budu realizovat modelace adsorpčních izoterem.
3. Shrnutí zjištěných poznatků, vyhodnocení výsledků dané problematiky a návrh dalšího možného postupu v řešené problematice.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Již několik desetiletí jsou předmětem zájmu možné způsoby odstranění těžkých kovů ze znečištěné vody. Ty jsou běžně odstraňovány jak chemickými tak fyzikálními způsoby.¹ Během vývoje vhodného biosorbentu, je kladen důraz jak na jeho účinnost, tak rovněž na možnost jeho zpětné regenerace a uvolnění sorbovaného kovu. Reverzibilní sorpce nejčastěji využívá jednoduché nedestruktivní fyzikální a chemické faktory, které umožňují regeneraci biomasy a tedy uvolnění nasorbovaného kovu. Sorbent bývá opakovaně využíván během biosorpčních - desorpčních cyklů, kdy je však nutno zohlednit její sorpční kapacitu.²

Téměř padesát let je zaznamenávána schopnost vyšších hub akumulovat v plodnicích radionuklidy, kovy a polokovy. Očividně bude podmíněna efektivním přenosem a intracelulární detoxikací iontů kovů. Jádro účinné molekulární akumulace kovů houbami, však ještě není zcela známo. V současné době probíhají také studie zkoumající mechanismus transportu a intracelulární detoxikaci stříbra hyperakumulující mochomůrkou šiškovou a zinku hyperakumulátory rodu holubinek. Poznatky mohou být uplatněny při konstrukci hyperakumulujících rostlin pro fytořemediaci kovů.³ Na přípravu biosorbentů jsou využívány chaluhy, rostliny, kvasinky, bakterie a řasy, houby. Ekonomický a zároveň ekologický způsob odstranění těžkých kovů z vody a odpadních vod se stal velkou výzvou pro vědce. Velké množství tzv. agro-odpadů může být zdrojem pro výrobu biosorbentu. Probíhají studie kdy je odpad z banánových slupek používán k výrobě biosorbentu prostřednictvím ekologicky šetrného procesu a je studován při odstraňování mědi. Škála agro-odpadů je velice široká, pro odstranění těžkých kovů jsou používány dužnina z cukrové řepy, odpady z čajů, borovicová kůra, kukuřičné klasy, rýžové slupky, citrusové plody a mnoho dalších materiálů.⁴

V sedmdesátých letech minulého století se dostal proces biosorpce na vzestup. Bylo to dáno nejen ekonomickou dostupností procesu, ale potřebou řešení vhodného odstranění těžkých kovů z odpadních vod a to za pomoci organismů. U biosorbentů byla zkoumána hlavně kinetika a proces ustavení rovnováhy.⁵ Biosorpce jako nová technologie je využívána k odstraňování těžkých kovů z kontaminovaného prostředí a datuje se od roku 1986.⁶ Po více či méně zdařilých pokusech s postupem let začalo docházet k širšímu výběru biosorpčního materiálu a stále dokonalejší techniky.⁵ Po celém světě byly

v posledních letech a jsou nadále prováděny výzkumy zabývající se hledáním vhodných materiálů k odstranění těžkých kovů z vodních roztoků.⁷ Během několika posledních let bylo patentováno hned několik studií zabývajících se problematikou biosorpce. Mezi jinými je i vynález z Chile, kterému byl patent udělen v roce 2011. Obsahem tohoto vynálezu je poskytnutí informací o biosorbentu připraveného z mikrobiální biomasy s hlavní složkou polyaminosacharid za pomoci *Trichodermy Aspergillus* a dalších rodů pocházejících z průmyslové fermentace biologických čistíren odpadních vod. Vědci patentovali biosorpci pro odstranění kovů za pomoci izolovaného bakteriálního kmene *Bacillus* sp.⁸

Emeritní profesor chemického inženýrství Bohumil Volesky je považován za průkopníka v oboru omezování průmyslového znečištění vod. Zajímavostí je, že základní praxi absolvoval na Českém vysokém učení technickém v Praze. Je zakladatelem a prezidentem společnosti BV SORBEX ,Inc, nové průkopnické technologie komerčního procesu biosorpce pro odstraňování a využití těžkých kovů z průmyslu a rozsáhlých publikací zabývajících se danou tematikou.⁹

Vzhledem k možnostem jaké proces biosorpce nabízí je tedy zřejmé, že mezi priority většiny studií v dnešní době patří nalezení vhodného, průmyslově využitelného biosorbentu a stanovení jeho podmínek optimální aktivace, k dosažení co možná nejvyšší účinnosti adsorpce a ekonomicky výhodné technologie.¹⁰

Místo používání běžných fyzikálně-chemických metod, se jeví využívání biosorbentů k odstraňování iontů těžkých kovů z odpadní vody, jako velmi dobrá alternativa. Nespornými výhodami jsou především jejich vysoký účinek při nízkých koncentracích a nízké náklady.³

3 ŠESTIMOCNÝ CHROM

Obecně je chrom lesklý světle bílý kov, tvrdý a křehký zároveň. Vyznačuje se poměrně dobrou chemickou odolností a stálostí při normálních teplotách. Naopak při vyšších teplotách dochází k reakcím například s křemíkem, sírou, halogeny a také některými dalšími kovy. Vyznačuje se také tvorbou různých barevných komplexních sloučenin.¹¹ Patří mezi těžké kovy, s teplotou tání 1 907 °C a teplotou varu 2 671 °C. Ve sloučeninách je nejstálejší v oxidačním stavu Cr^{+III}.¹² V České republice se nenachází žádné zásoby chromu, veškerý je proto dovážen.¹³

Chrom je prvkem, který se běžně vyskytuje v přírodě v několika různých formách. Nejčastěji se jedná o kovový chrom Cr⁰, dále o trojmocný chrom Cr^{+III} a šestimocný chrom Cr^{+VI}. Trojmocný chrom se v přírodě vyskytuje přirozeně, oproti tomu chrom kovový a šestimocný mají svůj původ převážně v průmyslu. Je to celá řada odvětví od výroby barev a různých pigmentů, chromování, v kožedělném průmyslu a také při výrobě přípravků určených k ochraně dřeva.

Šestimocný chrom je mimořádně toxický pro vodní organismy a zároveň je velmi silným oxidačním činidlem, což znamená, že v přítomnosti organické hmoty je redukován na chrom trojmocný. Šestimocný chrom, bez přítomnosti organických látek, dokáže být po dlouhou dobu v aerobních podmínkách poměrně stabilní. V anaerobních podmínkách se ale poměrně rychle redukuje na Cr^{+III}.⁸⁹ Nejběžnější průběh redukce bývá za přítomnosti huminových látek, Fe²⁺, sulfidické síry, nebo organických látek s obsahem thiolové skupiny –SH (sulfhydrátová skupina).

Sloučeniny Cr(VI) jsou ve vodě poměrně velmi dobře rozpustné. Vyjimku však tvoří pouze chroman olovnatý, barnatý a stříbrnatý. Jestliže jej chceme odstranit z vody chemickou cestou, je nutné ho nejprve redukovat na trojmocný chrom Cr(III). V praxi bývají hojně k tomuto účelu využívány převážně železnaté soli. K redukci šestimocného chromu ve vodě dochází za anaerobních, tedy bezkyslíkatých podmínek, především huminovými látkami, sulfidy, sloučeninami Fe(II) a také organickými látkami. Redukce probíhá rychleji v alkalickém prostředí.¹¹

Průměrná doba setrvání Cr(VI) v ovzduší je asi deset dní. Bývá zde navázán především na prachových částicích a mokrou nebo suchou depozicí přechází následně do

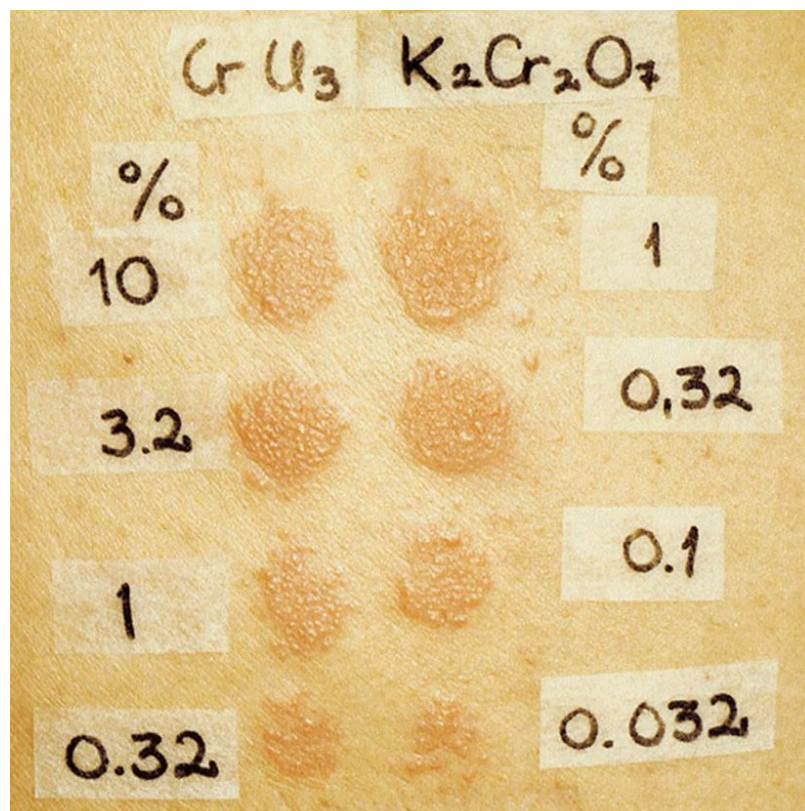
půdy, nebo případně do vody, kam se dostává zásluhou lidské činnosti, mezi které patří výroba oceli, povrchové úpravy kovů, galvanické procesy, činění kůže, svařování, výroba cementu aj.¹⁴ Ve vodě se šestimocný chrom, jak již bylo uvedeno, váže především na pevné částice, které klesají ke dnu. V zemi se ukládá při spadu z ovzduší. V obou případech se však jen nepatrné množství rozpustí.

Do lidského organismu vstupuje Cr(VI) především dýchacím ústrojím a také prostřednictvím potravin a případně přijímaných tekutin s jeho obsahem. Při vdechnutí množství vyššího množství než $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ může dojít například ke krvácení z nosu, až ke vzniku děr a vředů v nosní přepážce. Tyto příznaky byly pozorovány například u zaměstnanců, kteří s ním při výrobě přicházeli do styku měsíce či léta. Šestimocný chrom může mít vysoký až střední akutní toxický účinek na ptáky, rostliny a suchozemské živočichy. Nerozkládá se snadno, a proto je zde vysoký potenciál akumulace v rybách. Pro ryby je paradoxně šestimocný chrom klasifikován jako středně jedovatý, oproti tomu chrom trojmocný jako silně jedovatý.^{11, 61, 89}

Nejsou stanoveny žádné imisní limity pro chrom v ovzduší. Jsou stanoveny pouze Nařízením vlády č. 9/2013 Sb. expoziční limity této látky na pracovištích. Legislativou je používání Cr(VI) v mnohých výrobcích buď zcela zakázáno, nebo podstatně omezeno.⁸⁹⁻⁹⁰

Mezi nejvýznamnější sloučeniny chromu patří chlorid chromitý CrCl_3 , jenž způsobí zdravotní potíže při dlouhodobé expozici, oxid chromový CrO_3 a dichromany CrO_7^{2-} mající všechny účinky rozpustných sloučenin Cr(VI). Po požití je smrtící dávka v rozmezí od jednoho až do deseti gramů.¹⁵

Šestimocný chrom je hodnocen jako toxikologicky významná karcinogenní látka a to především pro své vlastnosti silného oxidačního činidla a bezproblémové prostupnosti biologickou membránou.¹⁵ Rozdíly působení na kůži mezi Cr(III) a Cr(VI) jsou patrné na Obrázku č.1 .



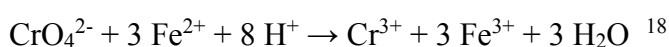
Obrázek 1: Účinek Cr^{III} a Cr^{VI} na kůži¹⁵

3.1 Metody odstraňování

Metody používané k odstranění sraženin Cr(III) z odpadních vod nemohou být použity při čištění sloučenin Cr(VI), které jsou rozpustné ve vodním prostředí. Proto procesy odstraňování šestimocného chromu probíhají ve dvou fázích chemických metod. Jedná se zde o redukci Cr(VI) na Cr(III) a následné srážení tohoto produktu ve formě hydroxidu $Cr(OH)_3$, nebo za pomoci CaO. Aplikace metody je však v průmyslovém měřítku obtížná. Účinnou metodou odstraňování iontů Cr(VI) z odpadních vod je adsorpce na aktivním uhlí. Výhodou je zpracování uhlí adsorbovaného alkálií a solí chromu. Nevýhodou nevysoká cena aktivního uhlí, které se tímto stává poměrně drahým absorbentem. Z těchto důvodů se hledají jiné levnější látky a to jak přírodní tak syntetické které, by splnily svou roli v procesu. Zvláštní pozornost je zaměřena na využití k těmto účelům, odpadů z průmyslu a zemědělství.¹⁶

Obecně je známa široká škála sanačních technologií používaných k odstraňování těžkých kovů z vody.¹⁹ Patří mezi ně například chemické srážení,²⁰ oxidace a redukce,²¹ membránová filtrace a mnoho dalších.²⁰

Redukční metoda odstraňování Cr(VI) z vodního prostředí, je používána při úpravě odpadní vody. Proces se vyznačuje dvěma etapami, kdy v první etapě je redukován Cr(VI) na Cr(III). Tedy na méně toxickou, mobilní i rozpustnou formu. Dále může být trojmocný chrom vysrážen na nerozpustný hydroxid chromitý. Vzhledem k tomu, že trojmocný chrom se v přirozených podmínkách zpětně reoxiduje jen s obtížemi na chrom šestimocný, je tato redukce trvalá.¹⁷ Níže je znázorněna rovnice, která zobrazuje příklad chromanu, při redukci železnatými ionty. Tyto ionty jsou součástí kyselých mořicích lázní (jde zde o redukci rozpustných toxických sloučenin Cr⁶⁺ na nerozpustné a netoxické sloučeniny Cr³⁺).



Membránová filtace je separace při které dochází k využití polopropustných membrán, které nepropouštějí makromolekulární látky a umožní průchod jen malým molekulám. Lze tedy konstatovat, že jde o proces oddělení molekul z vodného prostředí na základě jejich velikosti. Výhodou této technologie je jednoduchost provozu, malé zastavení plochy, možnost odstranění biologicky těžce odstranitelných látek. Mezi nevýhodami procesu možno uvést vyšší investiční náklady a potřeba čištění a regenerace membrán chemickými činidly.²²

Chemické srážení je využíváno k odstraňování určitých iontů z vodního prostředí. Chemické srážení je založeno na srážení sloučenin, jejichž ionty jsou ve vodě těžce rozpustné. Vyloučené látky mohou plnit úlohu sorbentů následujících anorganických a organických nečistot, virů a bakterií. Po procesu je třeba provést, sedimentaci, filtraci a někdy i úpravu pH. Proces je využíván k čištění odpadních vod.²³ Nevýhodou metody chemického srážení je vznik toxických odpadů.²⁴

Oxidace se využívá u široké škály organických znečišťujících látek, jedná se např. o fenoly, ropné uhlovodíky, sulfidy a komplexy těžkých kovů. Při procesu chemické oxidace je třeba vytvořit dostatečně silné oxidační prostředí. Díky kterému se mění oxidační stav (struktura kontaminující látky). Chemická oxidace/redukce je především pro vytěžené kontaminované materiály, jako například sloučeniny šestimocného chromu. Co by oxidační činidla, jsou používána chlor, ozon, peroxid vodíku. Siřičitany je možno použít jako redukční činidla.²⁵

Během posledních let se ujala také metoda převádění kontaminantu na méně škodlivou formu.²⁶ Tato metoda je velmi často používána právě v případě sanace Cr(VI), který se nachází v horninovém prostředí ve formách dvojjchromanového, nebo chromanového aniontu, viz Obrázek č.2 oxidu chromového. Díky zápornému náboji se tento chromanový aniont téměř vůbec nesorbují na jílové materiály.²⁷ Dobrá rozpustnost je vlastnost kterou se vyznačují sraženiny šestimocného chromu.²⁶ Oproti jiným látkám jako je například rtuť se jeví znečištění životního prostředí chromem poměrně zanedbatelné, ale jeho jedovaté účinky byly upozorovány již při koncentracích okolo 0,5 mg/l.²⁸



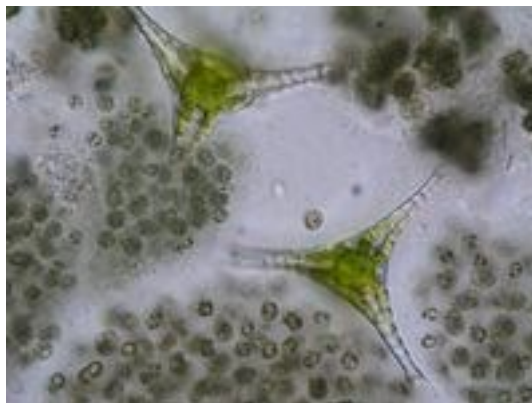
Obrázek 2:Oxid chromový¹⁵

4 BIOSORPCE

Některé mikrobiální druhy, rostlinná biomasa nebo organické zbytky dovedou na sebe vázat kovy z vodního prostředí. Takovýmto dějem je biosorpce.²⁹ Během biosorpce nejsou polutanty, ve většině případů se jedná o těžké kovy, štěpeny, ale bývají zadržovány na biologických materiálech a tím odstraňovány ze životního prostředí.

Proces vazby kovu z roztoků bez aktivní účasti metabolismu buňky, je velmi často označován právě jako biosorpce. Jedná se hlavně o vazbu na buněčnou stěnu, nebo také na extracelulární polymery.^{5,19} Nejčastěji je biosorpce využívána na čištění kontaminované vody převážně s nízkou koncentrací kovu.² K vazbě kovů během biosorpce dochází na základě několika odlišných mechanismů a to především fyzikální adsorpce, iontové výměny, chelatace, tvorby komplexů, mikroprecipitace či zachycení v kapilární matici buněčné stěny. Tyto mechanismy jsou na sobě nezávislé a k celkové sorpci kovu dochází při jejich kombinaci. To v jaké míře jsou mechanismy během procesu zastoupeny, se liší jak kvalitativně tak také kvantitativně a to v závislosti od použitého postupu, původu biomasy a také použitého druhu biosorbentu.^{5,24,29,91}

Biosorpce kovů je poměrně velmi rychlý proces, který nebývá ovlivňován žádnými metabolickými inhibitory v případě aplikace biomasy. Zpravidla je ukončena do pěti minut od začátku prvního kontaktu biomasy s kontaminovaným roztokem. Tento proces byl studován u různé řady mikroorganismů. Jako jeden z nejvýhodnějších sorpčních materiálů se ukázaly biomasy hub a kvasinek. Velmi dobré biosorpční vlastnosti vykazují například rody *Aspergillus*, *Rhizopus*. Mezi bakteriemi mají vysoký sorpční potenciál např. *Bacillus* sp. K využití biosorpce jsou také vhodné různé mořské fototrofní mikroorganismy, které patří mezi nejstarší fototrofní organismy na Zemi. Setkáme se s nimi v povrchových vodách a průběh fotosyntézy probíhá v anaerobních podmínkách. Dělíme je do třech fyziologických skupin. Zelené sírné bakterie – jestliže se nachází v okolí sulfonů, ukládají si ve svých buňkách částičky síry, Purpurové sírné bakterie a Purpurové bezmírné bakterie – jsou schopny poutat vzdušný dusík.³⁰⁻³³ Mezi fototrofní mikroorganismy patří například řasy a sinice,³⁴ viz Obrázek č. 3.



Obrázek 3: Znázornění řas a sinic³⁴

V závislosti na organismu a typu kontaminantu, jeho koncentrací ve vodě a času vzájemného působení se vybírá druh a stupeň sorpce. Proces biosorpce je limitován především správnou volbou biosorbentu a kovu. Fyzikálně-chemické faktory ovlivňují především dostupnost, pohyblivost a vazba kovů. Všeobecně se má za to, že proces biosorpce kovů se zintenzivňuje mezi hodnotami pH 4 – 8. Jsou známy případy kdy vysoké hodnoty pH vedly až k precipitaci kovu a omezení celého procesu biosorpce.

Stabilitu kovu v roztoku nejčastěji ovlivňuje hodnotu pH. V kontaminované vodě se nevyskytuje pouze kontaminující kov, ale i jiné ionty. Tyto právě mohou velmi významně ovlivňovat celý proces biosorpce kovu a to tím, že konkurují při obsazení vazebných míst na povrchu mikrobiální buňky.^{35,36} Posílení vazebných kapacit lze docílit zřízením nových vazebných center. Proto je třeba vyhledávat peptidy vytvářející vazebná centra pro ionty kovů.³

4.1 Faktory ovlivňující biosorpci

Biosorpční proces je ovlivňován faktory s významným vlivem na její rychlost a také sorpční kapacitu procesu. Je vhodné najít podmínky pro co největší efektivitu.^{28,29} Efektivní a správné řízení procesu docílím seznámením se, se všemi faktory a stanovením vhodných podmínek průběhu biosorpce.⁵ Prostudováním odborné literatury jsem zde proto vypsala důležité faktory, které mají významný vliv na proces biosorpce.

Na rovnováhu procesu biosorpce kovu mají vliv fyzikálně-chemické faktory, které zahrnují:

- hodnotu pH roztoku,

- koncentraci a druh biosorbentu,
- teplotu během procesu biosorpce,
- počáteční koncentraci daného kovu,
- přítomnost dalších kovů,
- rychlost otáček během studia biosorpce.

Vhodný kov pro proces biosorpce mohou ovlivnit tyto parametry:

- cena kovu (možnost opětovného použití),
- toxicita kovu (ohrožení zdraví).

Četné výzkumy prokázaly, že pro biosorpce Cr(VI) je důležitá především jeho počáteční koncentrace v roztoku. Při vysoké počáteční koncentraci chromu dochází k intenzivnímu průběhu a k plnému obsazení všech volných vazebních míst iontem tohoto kovu.^{6,19,37}

Hodnotu pH lze považovat patrně za nejdůležitější faktor, který má vliv na vlastní proces biosorpce. Možnost volných vazebních míst se mění dle hodnot pH. Nízké hodnoty pH jsou specifické tím, že vazební místa na buněčném povrchu jsou protonována.^{6,31,38} To vede k nedostupnosti pro další kationty v roztoku. Regenerace biosorbentu využívá protonace všech vazebních míst. K tomuto dochází v případě požadované nízké hodnoty pH, nebezpečí těchto hodnot pH spočívá v možnosti zničení struktury biosorbentu.

Deformace buněk, kterou jsou schopny způsobit extrémní hodnoty pH vede k nízké sorpční kapacitě. Nárůst procesu biosorpce kovů z roztoku se pohybuje nejčastěji při hodnotě pH 3-6³⁹ Je nutno zde brát v úvahu také typ biomasy a druh kovového iontu, které tento proces ovlivňují.^{5,6} Pro většinu kovů se jeví jako nejvhodnější hodnota pH v rozmezí 3-6.^{28,29,39} Nárůst ligandu s negativním nábojem doprovázeným možností vazby jiných kationtů je zase ovlivněn vzrůstem hodnoty pH.⁶ Vysoké hodnoty pH jsou schopny v některých případech způsobit precipitaci kovu a omezení biosorpce.⁶ Hodnota pH má vliv na konkurenceschopnost a rozpustnost jednotlivých kovů.²⁸

Teplota roztoku, ovlivňuje během procesu stabilitu kovu v roztoku a stavbu buněčné stěny některých biosorbentů. Ideální teplota biosorpce závisí na převládajícím ději. Při chemisorpci roste účinnost se vzrůstající teplotou, kdežto při adsorpci účinnost roste s teplotou klesající.¹⁹ Jsou kovy, u kterých proces biosorpce probíhá v širokém teplotním intervalu. Jako

vyhovující teploty pro šestimocný chrom, jsou uváděny hodnoty 25 – 45 °C, kdy při vzrůstající teplotě má docházet k nárůstu účinku biosorpce Cr(VI).^{37,40,41} Teploty v rozmezí 20-35 °C nemají významný vliv na průběh biosorpce.^{19,29,41}

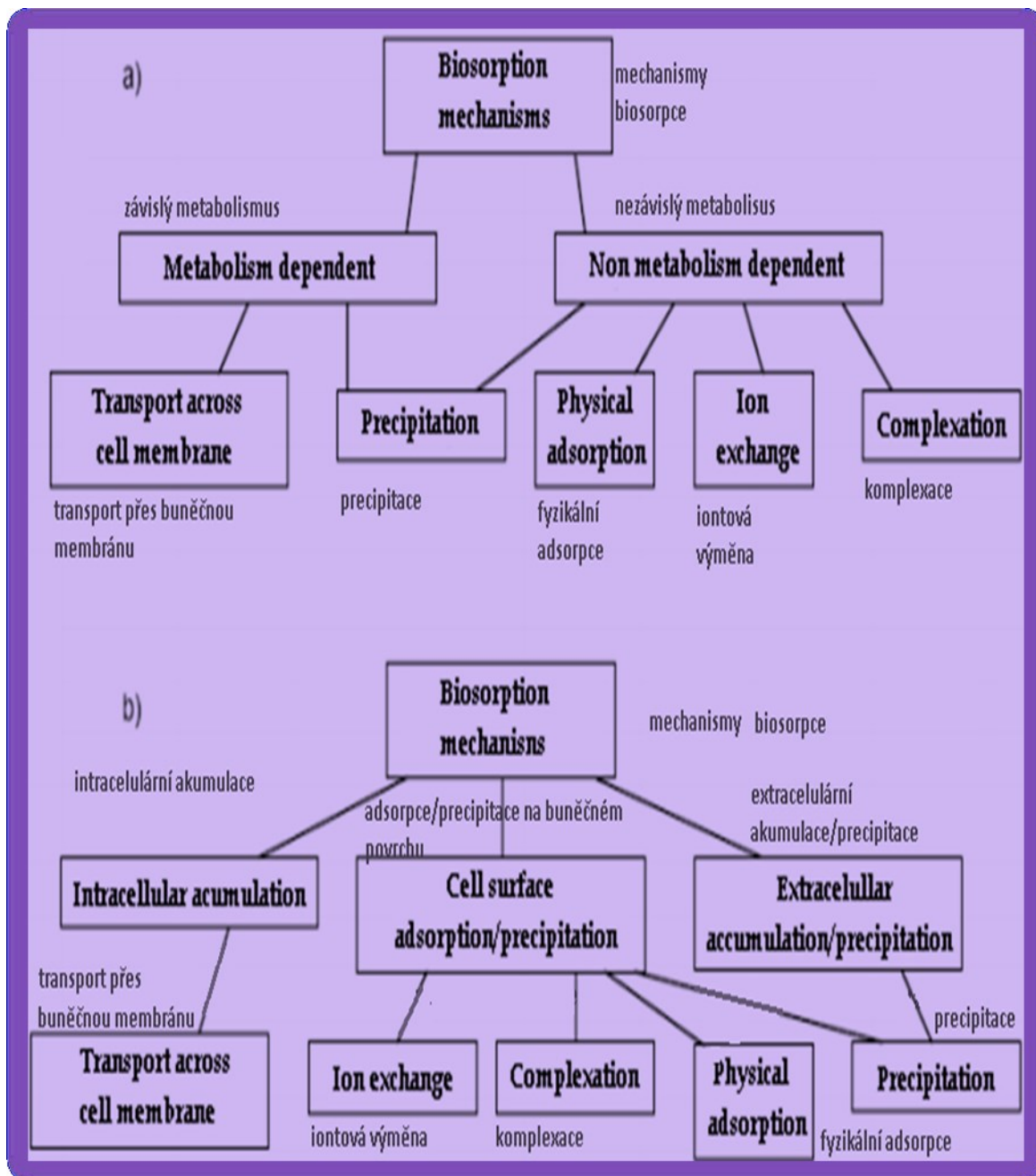
Biosorpci ovlivňuje i **počáteční koncentrace kovu v roztoku**. Studiemi bylo prokázáno, že zvyšující se počáteční koncentrace kovu z velké části proces biosorpce zintenzivní a dochází k obsazení všech vazebních míst. Velmi často byly sledovány počáteční koncentrace roztoku šestimocného chromu např. na biomase hub. Sledování probíhalo v modelovém roztoku Cr(VI) v hodnotách 50 – 300 mg/l. Koncentrace v rozmezí od desítek po stovky mg/l se pohybují u dalších druhů sorbentů.^{37,38,42-44}

Jedním z faktorů je také **přítomnost dalších kovů**. Studie prokázaly, že přítomnost lehkých kovů, sorbci těžkých kovů ovlivňuje jen nepatrně. Stupeň inhibice biosorpce určitého kovu se odráží od síly s jakou je kov schopen se vázat na biomasu. Může dojít buď k úplnému potlačení, nebo snížení biosorpce daného kovu, v důsledku přítomnosti dalšího kovu v roztoku. Radioaktivní a těžké kovy se váží na biomasu mnohem lépe než lehké kovy.

Otáčky-jejich rychlost při třepání taktéž ovlivňují procesu biosorpce, neboť mají vliv na promíchávání sorbentu s roztokem kovu během procesu. Na otáčkách závisí i čas, po který k promíchávání dochází. Studie uvádějí jako nejvíce používané otáčky v rozmezí 100 – 300 otáček za minutu.⁴⁵⁻⁴⁷

Mezi další důležité faktory dále lze zařadit také koncentraci a druh biomasy. Použití vysoké koncentrace již není efektivní. Může docházet ke vzniku seskupení narušujících rovnováhu mezi sorbovaným kovem a povrchem buňky.^{29,31,48}

Biosorpce není finančně nákladná a výsledky jsou srovnatelné s procesy ekonomicky nákladnými.¹⁹ Biosorpce s levnými materiály (průmyslové, zemědělské nebo městské zbytky) se ukázala jako slibná technologie pro obnovu těžkých kovů z kontaminovaných průmyslových odpadních vod. Vysokou selektivitu procesu je možno docílit, jak již bylo uvedeno výše, především vhodným výběrem správného druhu biosorbentu. Při použití biosorpce je třeba při výběru kovu brát na zřetel cenu kovu, tzn. důležitost jeho obnovy a jeho toxicitu, tedy zda nehrozí přímé ohrožení zdraví lidí.^{5,49} Mechanismy biosorpce jsou znázorněny na Obrázku č.4.



Obrázek 4 Mechanismy biosorpce: a- klasifikace podle závislosti na buněčném metabolismu, b - klasifikace podle umístění v buňce a odstraňovaného kovu ⁹¹

Mezi klíčové faktory řídící a charakterizující proces biosorpce patří

- typ biologických ligandů izolujících kovy,
- stav biomasy v případě pokud jde o intracelulární typ biosorpce,
- chemické, stereochemické a koordinační charakteristiky cílových kovů,
- vlastnosti kovů, hodnota pH prostředí a přítomnost konkurenčních iontů.

Bisorbenty mají dostatečné množství funkčních skupin, které umí pasívně adsorbovat ionty kovů.

4.2 Možné mechanismy biosorpce

Biosorpce, může být použita jako obecný termín a zahrnuje několik pasivních tj. nemetabolických mechanismů.⁵¹

- adsorpce,
- komplexace,
- chelatace,
- koordinace,
- iontová výměna,
- srážky (precipitace),
- snížení (redukce).

Adsorpce je proces, při kterém dojde k výměně iontů a probíhá především na povrchu tuhých fází.¹¹ Adsorpce je fyzikální separační proces ve kterém není adsorbovaný materiál nijak chemicky změněn. Jde o jeden z procesů sorpce, která také zahrnuje absorpci. Adsorpce je zvyšování koncentrace látek v oblasti mezifází, díky kterému dochází ke snížení povrchové energie.^{52,53}

Podle typu mezifází dělíme adsorpci na:

- adsorpce na rozhraní roztok/plyn,
- adsorpce z plynné fáze na tuhé fáze,
- adsorpce z kapalně fáze na tuhé fáze,

K adsorpci dochází v mezifázovém rozhraní, to znamená v místě styku kapalně, nebo plynné fáze s fází pevnou. Látku, která je adsorbována nazýváme adsorbát a adsorbující pevnou látku adsorbentem.²⁵ Adsorbenty jsou látky porézní, jemně práškovité, nebo mikroporézní, nerozpustné ve vodě a organických rozpouštědlech. Dělíme je na přirozené např. saze, zeolity a umělé, kdy nejznámější je aktivní uhlí, oxid hlinitý a oxid křemičitý. V praxi se adsorbenty používají ve formě částic korálky, granule, obvykle s rozměry částic v rozmezí 0,1 -2 mm.²⁵

Komplexace kovů anorganickými, nebo organickými ligandy, vede k mobilizaci kovu. Dochází tak k vyšší koncentraci rozpuštěného kovu především v intersticiálních vodách.⁶⁰ Ligand je molekula, atom, iont se schopností být donorovým partnerem zahrnující jednu, nebo i více koordinačních vazeb. Často se jedná o esenciální látky, jako jsou např. enzymy. Sloučeniny s $-SH$, $-OH$ či $-COO-$ jsou ligandy. Komplexy s anorganickými i organickými látkami jsou často méně toxické. Ve vodním prostředí je v komplexech běžně vázáno za obvyklých fyzikálně-chemických podmínek něco mezi 90 – 99 % toxických kovů, ale jsou i výjimky jako např. kadmium. Velmi často pak 60 – 80 % se váže v komplexech organických, což znamená, že komplexy ve většině případů převažují.⁶¹

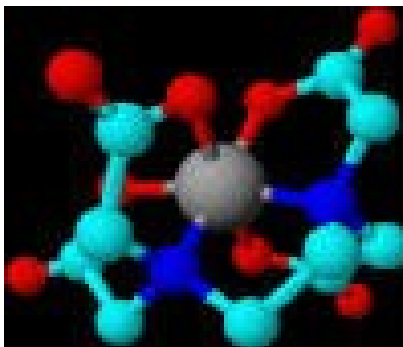
Při **chelataci** se jedná o chemický rovnovážný proces, vyžadující iontovou formu kovu a to v roztocích, solích, nebo oxidech ze kterých je takto odstraňován.⁶²

Specifické sloučeniny kovů s anorganickými, nebo organickými látkami jsou cheláty, které se vyznačují obsahem dvou a více ligandů.⁶¹ Cheláty jsou tedy sloučeniny složené z kovového iontu a chelatačního činidla, což je ligand. Příkladem jednoduchého chelatačního činidla je např. ethylendiamin $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Velké množství základních biologických chemikálií jsou cheláty. Hrají důležitou roli ve fotosyntéze a při transportu kyslíku. Mnohé biologické katalyzátory (enzymy) jsou cheláty. Mimo jejich významu v živých organismech, jsou též důležité jako produkty samy o sobě a jako materiál při výrobě jiných chemických látek.⁶²

Slovo chelát je odvozeno od řeckého slova *Chel* – dráp kraba a představuje způsob vázání kovu v chelátu, který je podobný klešťovému uchycení. Chelatační proces v půdě zvyšuje dostupnost živin vazbou železa ve vysokém pH půdy a zpřístupňuje je pro rostliny. Velký význam má snižování koncentrace některých iontů na zdravotně nezávadnou úroveň. Tohoto procesu je obvykle dosaženo huminovými kyselinami a vysokou molekulární hmotností složek organické hmoty.⁶⁴

Cheláty patří mezi nejstálejší komplexy. Na Obrázku č. 5 je znázorněna molekula chelátu kdy organické sloučeniny zde uchopily iont kovu znázorněný šedě.⁶⁵



Obrázek 5: Molekula chelátu⁶⁵

Iontová výměna je proces jenž je možno použít běžně k odstranění většiny těžkých kovů.⁶⁶ Adsorpce má souvislost s výměnou iontů. Adsorbované ionty mají schopnost výměny s ionty z roztoků. Odlišné ionty jsou adsorbovány na povrchu odlišnými silami. Ionty s větší afinitou k povrchu dovedou vytěsnit ionty s menší afinitou, např. jestliže aktivní místa absorbentu jsou hydratována tak ionty s menším hydratovaným poloměrem jsou přitahovány více, než s větším hydratovaným poloměrem. Iontová výměna však není závislá pouze na poloměru iontů.

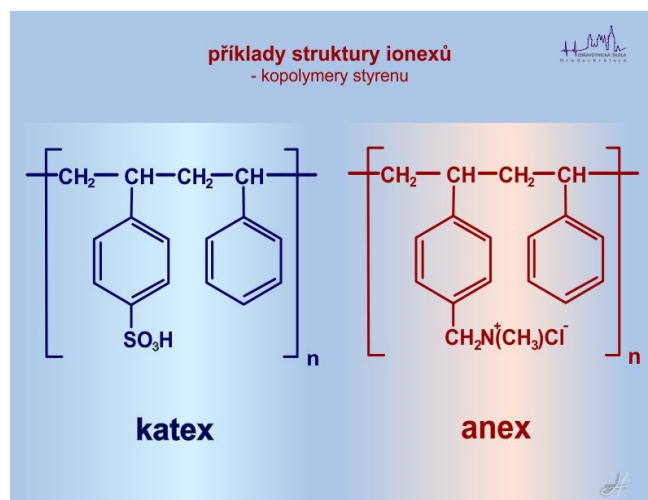
Hlavní činitelé s vlivem na výměnu iontů schopnost adsorpce jsou:⁶⁷

- stupeň rozložení absorbentu,
- koncentrace látek,
- chemická vazba mezi adsorbovanou látkou a absorbentem,
- fyzikálně-chemické podmínky prostředí jako jsou teplota, pH, vlastnosti iontů a další,

Iontoměniče jsou nerozpustné látky obsahující volné ionty se schopností výměny s jinými ionty v roztoku, se kterými přicházejí do styku. Jedná se o nerozpustné kyseliny, nebo zásady obsahující nerozpustné soli, které umožňují výměnu jak kladně nabitých iontů (katexy), nebo záporně nabitých iontů (anexy). Vlastnosti iontoměničů vykazuje velké množství přírodních látek- bílkoviny, celulóza, půdní částice a žijící buňky.⁶⁸

Regenerovat iontoměniče lze ve chvíli kdy je dostatečná koncentrace iontů, které původně obsahoval. Iontoměniče mají velký význam při úpravě vod, kdy demineralizovaná voda je připravována za použití kyselých katexů a zásaditých anexů. Iontoměnič **anex** obsahuje zásadotvorné skupiny a jako anexy jsou používány kopolymery se styrenem. Iontoměniče **katexy** reagují s kationty a nejčastěji obsahují kyselé skupiny SO_3H , nebo

COOH. Sulfonová skupina má chování silného katexu a karboxylová slabého. Nejčastěji jsou používány kopolymery styrenu s podílem 4-ethenylbenzensulfonové kyseliny. Přírodní materiály, které mají pro sanační účely nejvýhodnější iontoměnné vlastnosti jsou např. zeolity a jílové minerály. Na Obrázku č. 6 je znázorněn příklad struktury ionexu.^{25,69}



Obrázek 6: Struktura ionexu⁶⁹

Výhody, které odlišují proces biosorpce od konvekčních metod jsou tyto:

- neinterference organických materiálů s navázanými ionty,
- opětovné získání kovů v téměř čisté formě.
- použitá biomasa bývá často odpadním materiálem, takto zužitkovaným.
- odstraňování kovů probíhá za normálních podmínek vhodných pro živé buňky a mrtvou biomasu,
- proces je rychlý,
- možnost opětovného použití biomasy.

Oproti tomu mezi nevýhody patří:

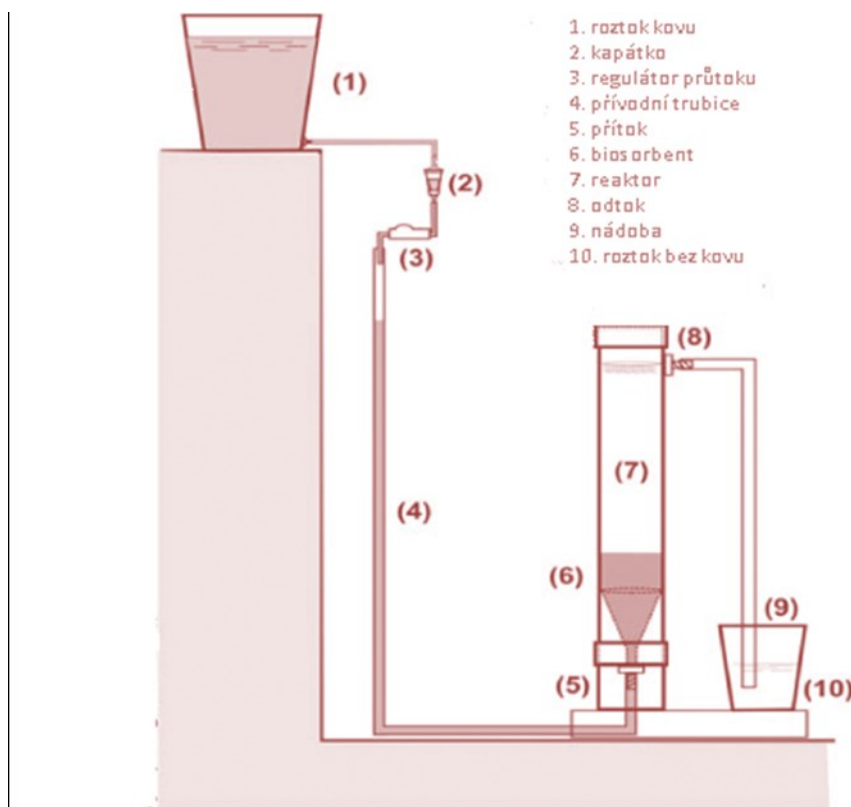
- nedostatečnou informovanost o mechanismu vázání kovu na biosorbentu
- omezení aplikace u některých typů odpadní vody a to především díky vlivu hodnoty pH prostředí na vlastní sorpci.

Experimenty biosorpce v bioreaktorech mohou být velmi drahé vzhledem k času a fungování systému, a to hlavně využitím sofistikované technické analýzy zvyšující experimentální náklady. Na základě této skutečnosti se v průběhu posledních let využívá

především experimentální plánování pro lepší reprodukovatelnost a přesnost dat, která má stimulovat rozvoj matematických a statistických metod a výpočetního softwaru pro analýzu dat a nastavení vědeckých experimentálních výsledků.

Jednou z těchto technik je například chemometrie, které lze definovat jako aplikaci matematických a statistických metod při plánování nebo optimalizaci postupů a také získávání chemické informace prostřednictvím analýzy relevantních výsledků. Tento typ techniky nabízí výkonné metody, které jsou nezbytné pro studium především experimentálních systémů a jejich optimalizace. Studium chemometrie u biosorpce může být použito k předpovědi a optimalizaci výkonu biosorbentu při sorpci kovových druhů.^{70-72,79}

Na Obrázku č. 7 je znázorněn reaktor, který bývá používán při studování procesů biosorpce niklu a chromu za použití dvou typů absorbentů a to čistírenských kalů a písku.⁷⁰



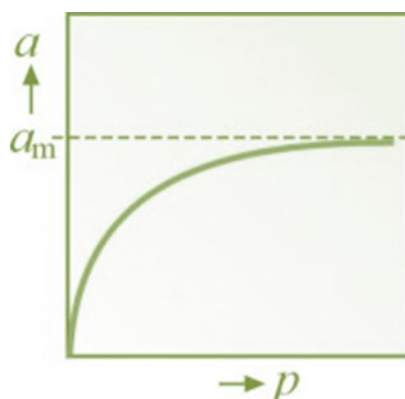
Obrázek 7: Reaktor používaný při procesu biosorpce⁷⁰

4.3 Adsorpční izotermy

Rovnovážné sorpční izotermy popisují závislost mezi koncentracemi látky v obou fázích při dosažení rovnovážného stavu za dané teploty. Rovnovážné parametry jsou závislé

na teplotě, proto je třeba provádět experimenty v teplotách stejných jako v reálných podmínkách.⁵⁵ Adsorpční izotermy nám dávají celou řadu informací o adsorbátu, adsorbentu i adsorpčním procesu. Známe několik modelů, které vyjadřují rovnovážnou závislost mezi adsorbovaným množstvím a koncentrací za konstantních teplot při adsorpci jedné složky.

Langmuirova izoterma (Obrázek č. 5) je nejužívanější izotermou a je u ní předpoklad, že adsorbované částice tvoří monovrstvu (vrstva na povrchu tuhé látky, nebo kapaliny o tloušťce jedné molekuly) a veškerá místa povrchově aktivní jsou energeticky rovnocenná.⁵⁷



Obrázek 8: Křivka Langmuirovy izotermy⁵⁷

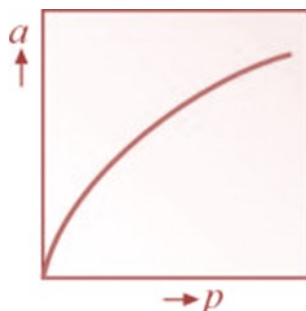
Nejčastěji se používají následující tvary:

$$a = a_m \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{nebo} \quad \frac{p}{a} = \frac{1}{b \cdot a_m} + \frac{p}{a_m}$$

kde je:

- a*** množství adsorbovaného plynu při rovnovážném tlaku ***p***,
- b*** konstanta pouze funkcí teploty,
- a_m*** konstanta, která má význam adsorbovaného množství potřebného k úplnému pokrytí povrchu monovrstvou (vrstva na povrchu tuhé látky, kapaliny o tloušťce jedné molekuly)

Freundlichova izoterma (Obrázek č. 6) - u této izotermy se očekává průběh adsorpce na heterogenním povrchu. Adsorbovat se tedy může více vrstev molekul.



Obrázek 9: Vzoreček a křivka Freundlichovy izotermy⁵⁸

Analytické vyjádření závislosti adsorbovaného množství plynu, na tuhém adsorbentu a jeho rovnovážném tlaku za konstantní teploty:

$$a = k \cdot p^{1/n}$$

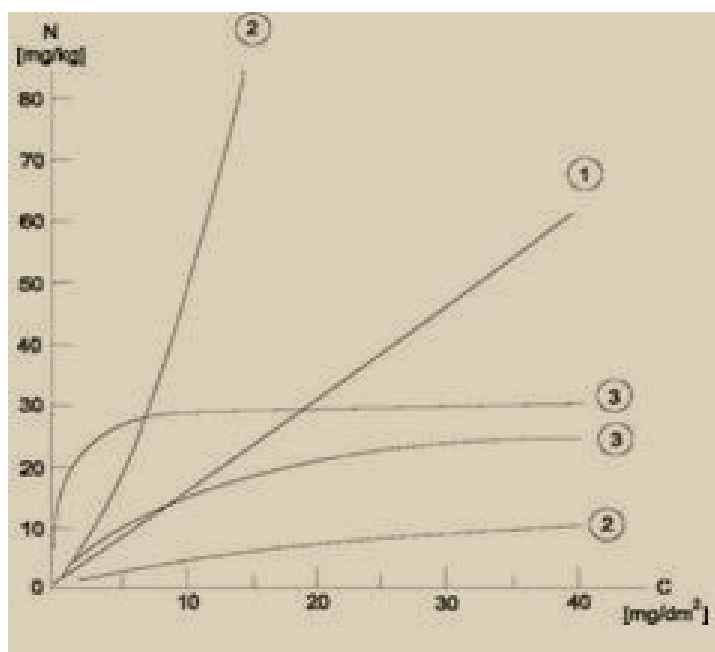
kde je:

- p rovnovážný tlak,
- a adsorbované množství,
- k a n konstanty

Hodnota konstanty k klesá s rostoucí teplotou, konstanta n je vždy větší než jedna a s rostoucí teplotou se blíží jedné. Tato izoterma, nebývá lineární ani při nízkých tlacích. Při vysokých tlacích nevykazuje limitní hodnotu adsorbovaného množství.⁵⁸

Langmuir-Freundlichova izoterma je používána často v environmentální chemii pro popis sorpce na heterogenních sorbentech.^{25,56-58}

Sorpční izoterma je vztah, posouzení při dané teplotě, koncentrace látky, které jsou při styku se sorbentem řešeny. Umožňuje posoudit základní parametry, tedy sorpci. Pevné přidělení **Kd (KF)** a výpočet faktorem zpoždění v rovnováze \rightarrow migrace je vztah mezi koncentrací znečišťující látky v kapalně fázi (podzemní vody) a koncentrací **N** v pevně fázi.⁵⁹ Příklady sorpční izotermy (Domenico, Schwartz, 1990) jsou uvedeny na Obrázku č. 7.



Obrázek 10: *Sorpční izoterma*⁵⁹

Na obrázku vyjadřují zobrazené křivky následující izotermy: **1** je lineární izoterma ($N = d(C)$), **2** - Freundlichovy izotermy ($N = KF(C)$), **3** - Langmuirovy izotermy ($N = (Q_0KLC) / (1 + KLC)$); KD , KF , KL -trvalé rozdělení, koncentrace N v pevné fázi (C)- koncentrace znečišťující látky v roztoku, (Q_0) - maximální sorpční kapacita pevné fáze⁵⁹

5 BIOSORBENTY

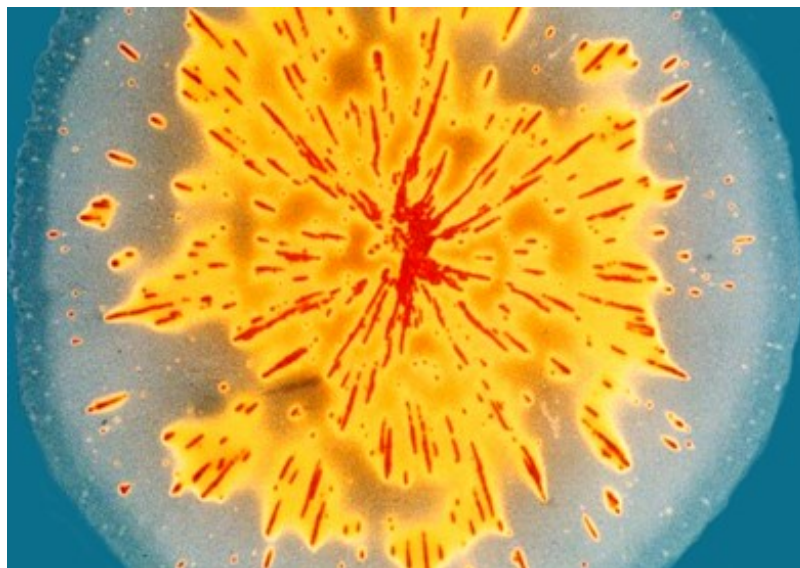
Materiál biologického původu nazýváme biosorbentem. Jeho původ je v surové rostlinné, nebo bakteriální biomase a dokáže sorbovat ionty kovů z vodného roztoku. Velké množství biologických materiálů dokáže sice vázat těžké kovy, ale v průmyslu nelze použít všechny. Je to dáno především nedostatečnou selektivitou a kapacitou iontových vazeb.¹⁹ Stále probíhá řada výzkumů, zaměřená na hledání vhodné biomasy. Cílem je najít materiál výborných sorpčních vlastností, který by byl zároveň průmyslovým odpadem.⁷³

Jako biosorbent jsou často používány odpadní biomasy s nízkými, nebo nulovými pořizovacími náklady. Nespornou výhodou je, jejich možné opětovné použití. Nedochozí ke vzniku čistírenských kalů jako u jiných sanačních metod, které je po procesu nutno dále upravovat, aby se předešlo nežádoucím dopadům na životní prostředí.^{5,50,79}

Optimální biosorbent je takový, který je lehce dostupný a má vysokou sorpční schopnost.²⁹ K takovým sorbentům jsou řazeny např. rozličné druhy hub, řas, vyšších rostlin a buněčných stěn bakterií. Jak již bylo uvedeno v předešlých kapitolách častým zdrojem vhodných biosorbentů mohou být odpadní materiály z potravinářského průmyslu, tedy agro-odpad. Jako vhodný biosorbent, který bývá často odpadem z výroby je možno uvést odpad z výroby ovocných šťáv. Mezi dostupnou biomasu lze zařadit velmi účinné chaluhy, které na sebe váží ionty téměř všech těžkých kovů.^{5,50}

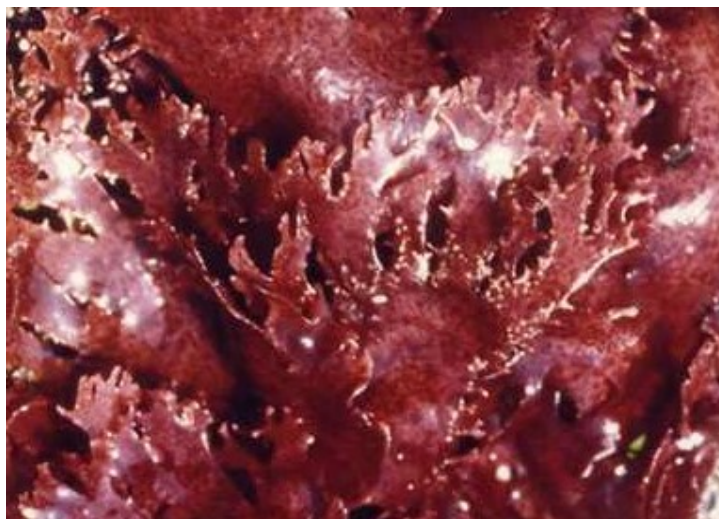
5.1 Základní kategorie rozdělení biosorbentů

Bakterie, jsou využívány hojně při čištění odpadních vod. Jejich buněčná stěna je první složkou, která přichází do kontaktu s ionty kovů/barvy, kde mohou být polutanty uloženy na povrchu, nebo uvnitř jejich buněčné struktury.⁷⁵ Na Obrázku č. 11 je znázorněna využívaná bakterie *Acidithiobacillusferrooxidans*.



Obrázek 11: *Acidithiobacillusferrooxidans*

Řasy, mořské řasy jsou mezi biologickými materiály vyhlášeny svou vysokou vazební kapacitou díky přítomnosti proteinů, lipidů a polysacharidů na konstrukci buněčné stěny obsahující funkční skupiny jako jsou amino, karboxyl, hydroxyl a sulfát, které mohou působit jako vazební místa pro kovy.⁷⁵ Na Obrázku č. 12 je mořská řasa *Sargassumglaucescens*, která byla s úspěchem použita jako mrtvá biomasa při odstranění iontů kovu z vodného prostředí.⁷⁵



Obrázek 12: *Sargassumglaucescens*

Houby a kvasinky, jsou běžně používány při procesu biosorpce. Použití hub pro odstranění těžkých kovů kadmia a olova z vodných roztoků a jejich sorpční kapacita, byla prokázána u žampionů, hlívy ústřičné a mléčných hub. Houby vychytávají těžké kovy

Lašutová A.: Studium izoterm adsorpce Cr (VI) pomocí neaktivované pomerančové kůry

z podkladu přes prostorové mycelium.⁷⁵ Na Obrázku č. 13 je *Pleurotusostreatus*. Z kvasinek jsou pro odstranění těžkých kovů využívány např. kvasinky z výroby piva.⁷⁵



Obrázek 13: *Pleurotusostreatus*, neboli *Hlíva ústříčná*

Zemědělské odpady, jejich využití v procesu biosorpce je na vzestupu. Mnoha studii byly prokázány dobré výsledky odstranění těžkých kovů z vodního prostředí. Mezi využívaný materiál v procesu biosorpce patří i odpad z banánů, banánové slupky.⁷⁵ Na Obrázku č.14 je zemědělský odpad v podobě banánů na plantáži v Kolumbii.



Obrázek 14: Zemědělský odpad z banánů

Existuje celá řada biosorbentů se schopností odstraňovat několik druhů kovů z roztoku zároveň.¹⁹

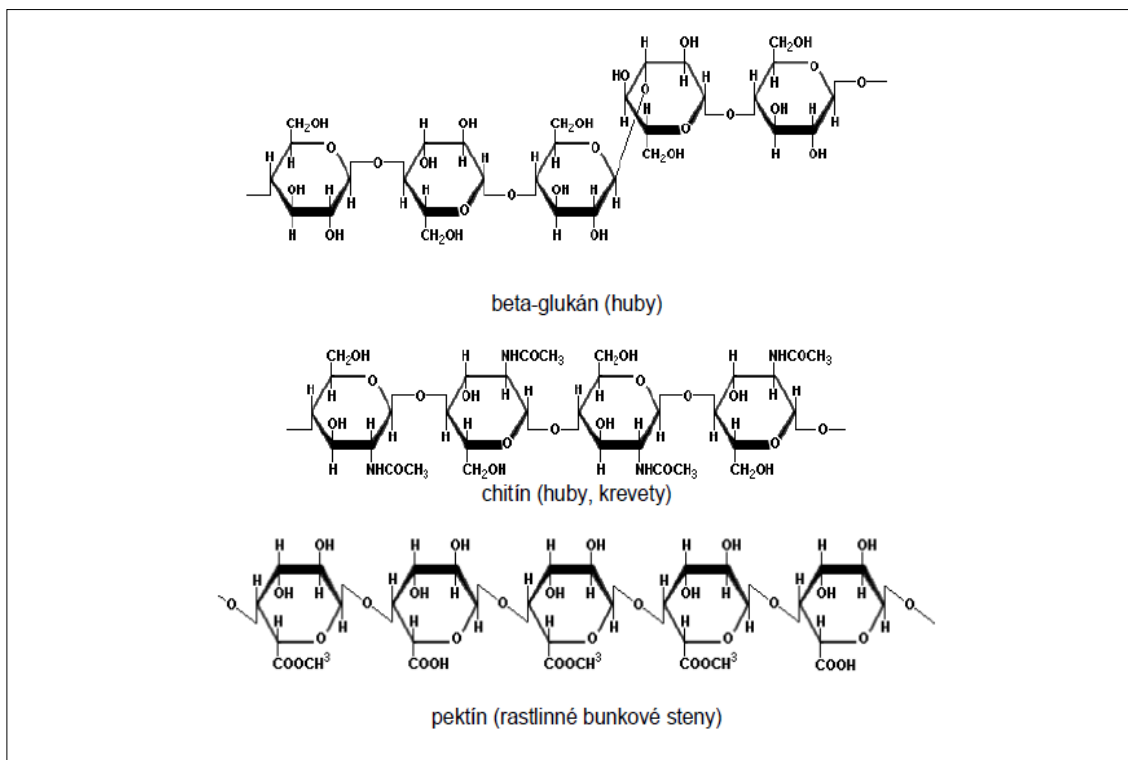
Biosorbent se připravuje podle druhu biomasy. Obecný postup přípravy biosorbentu je následující:¹⁹

- promytí biosorbentu nejprve ve vodě a odstranění případných nečistot,
- následné promytí v destilované vodě,
- vysušení a úprava drcením na požadovanou zrnitostní frakci.

Všeobecně žádaná zrnitostní frakce biosorbentu je v rozmezí od 0,1 do 3 mm. Při aplikaci v koloně vzniká tlak. Proto by měly být granule pevné, aby mohly odolávat vzniklému tlaku. Zároveň by měly být také permeabilní ve vodném prostředí. Připravená biomasa často prochází aktivací, která vede k její schopnosti afinity a biosorpčního efektu. Biologický materiál se většinou v prostředí vyskytuje záporně nabitý, což znamená, že má více nabitých záporných funkčních skupin než kladných.

V takovém případě je třeba povrch dané biomasy modifikovat. Tím dojde ke zvýšení počtu vhodných skupin pro vázání určitého kontaminantu. K modifikaci lze využít chemická vařiva, rozličných chemických činidel, nebo promývání. Lze ještě použít fyzikální úpravy, které zahrnují var, nebo zahřívání.³⁵ K zlepšení schopnosti biosorpce a kapacity biosorbentu je možné biosorbent upravit například roztokem NaOH.²⁷ Po této úpravě získá biosorbent mnohem kvalitnější biosorpční schopnosti, delší dobu použitelnosti a také vyšší snášenlivost vůči desorpci a ostatním sorpčním cyklům.⁷⁴

Nejčastěji jsou používány alkalické úpravy biomasy. Těmito úpravami lze odstranit mezi jiným z buněčné stěny karboxylové a fosfátové skupiny glykoproteinů. To vede k vytvoření prostoru pro precipitaci některých kovů a dochází k odstranění nečistot na buněčné stěně, prasknutí cytoplazmatické membrány a vzniku nových vazebních míst. Vznik nových vazebních míst vede ke zvýšené sorpci kovů a polokovů. Úprava je vhodná ke zvýšení funkčních skupin vázajících kationty kovů. Pokles biosorpce kationtů kovů způsobuje modifikace biomasy kyselými činidly, ale je vhodná při biosorpci aniontů kovů a polokovů, hlavně oxidů As, Cr, Mo.³⁵ Na Obrázkuč.15 je výběr některých polysacharidů, které mají velký význam při biosorpci kovů a polokovů.



Obrázek 15: Výběr polysacharidů významných při biosorpci kovů a polokovů³⁵

Studováním různých biosorbentů bylo zjištěno, že během biosorpce je průběh iontové výměny poměrně na velmi vysokém stupni. Podle druhu jsou některé biosorbenty více selektivní k aniontům a jiné zase ke kationtům.^{5,50} Dnešní doba přináší mnoho různých druhů biomateriálů vhodných pro použití v procesu biosorpce. Proběhly studie při kterých byly jako biosorbent použity skořápky kokosových ořechů, dužnina cukrové řepy, banánové slupky, dřevěné piliny, houby, řasy a mnoho dalších materiálů.^{4,35,76,92}

Buněčná stěna se skládá ze základní složky – polysacharidu celulosy. Volné místo celulosní sítě je tak vyplněno hemicelulosou, vodou, proteiny a pektiny.⁸⁰

Vědci v GGS Indraprastha University, New Delhi se zaměřili například na využití odpadů z česneku a cibule jako možného biosorbentu, použitelného k čištění odpadní vody. Konvenční technologie, pro úpravu odpadní vody, nejsou ekonomicky proveditelné, v malých průmyslových odvětvích, v rozvojových zemích převažujících. Z těchto důvodů je snaha o snížení koncentrací těžkých kovů v životním prostředí za přijatelných finančních nákladů.⁷⁷

Vědci tvrdí, že jejich pokusy v hledání nového biosorbentu budou nakonec shledány jak průmyslově využitelné tak i ekonomicky životaschopné. Dodávají, že tato původní studie s využitím odpadu z česneku ukazuje velký potenciál s ohledem na snížení kovových iontů v odpadní vodě. Což vede především k poskytnutí cenově dostupné, k životnímu prostředí šetrné a nízkonákladové technologie na údržbu. Tedy vhodné především pro malý a střední průmysl v rozvojových zemích.⁷⁷

Byly otestovány sloučeniny, používané při odtoku z elektromotoru továrny v Dillí, který obsahoval jedy včetně arsenu, železa, olova, niklu a cínu. Byly zde analyzovány odpady průmyslové odpadní vody a bylo zjištěno, že dochází k odstranění různých toxických těžkých kovů. Do 30 min. přidaná sušená cibule a česnek do směsi vody, dosáhla údajně úbytku koncentrace téměř 70% toxinů ve studované odpadní vodě.⁷⁷

Studie popisující využití biosorbentu k snížení obsahu kontaminantů ve vodě. Poukazují na skutečnost, že jak živé tak také mrtvé mikrobiální buňky sorbují kovové ionty, a proto nabízí potenciálně levnou alternativu ke konvenčním adsorbentům. Nicméně, živé buňky často umírají právě kvůli toxickým účinkům těžkých kovů. Kromě toho živé buňky často vyžadují přidání živin, a tím také adekvátní zvýšení biochemické spotřeby kyslíku (BSK) a chemické spotřeby kyslíku (CHSK) v odtokové vodě.^{77,82}

Použití mrtvých buněk, nebo neživých biomateriálů jako činidel si proto rychle získává oblibu, protože toxické ionty je nijak dále neovlivňují.⁸¹ Většina z nich bývá velmi často vedlejším zemědělským produktem, a proto bývají běžně k dispozici a mají malou, nebo dokonce žádnou ekonomickou hodnotu a některé z nich ve skutečnosti představují problém v nakládání s odpady. Během posledních několika let probíhají studie k využití zemědělských produktů při odstranění kovů z vody. Jedná se o banánovou dřev, pomerančovou kůru, kompost, listí, piliny a další. Využití pomerančové kůry jako biosorbentu má slibnou budoucnost a to nejen pro dostupnost a ekonomickou stránku. Jde hlavně o vysoký obsah celulózy, pektinu (kyselina galakturonová), hemicelulózy a ligninu, který pomerančová kůra obsahuje. Navíc, mrtvé buňky jsou mnohem levnější, účinnější při snižování těžkých kovů na velmi nízkou úroveň a také vyžadují mnohem méně péče a údržby. Velkou výhodou je též snadná opětovná regenerace mrtvé biomasy.⁷⁸

Jako biosorbent lze také použít sanitární kal získaný ze zpracování komunální odpadní vody. Tento kal je složen především z minerálních solí a organických

a anorganických sloučenin. Poměrně velmi dobře váže kovy a to v důsledku přítomnosti huminové kyseliny v organické hmotě. Tyto látky jsou bohaté na záporně nabitě funkční skupiny, jako jsou karboxylové kyseliny a fenolové a alkoholické hydroxidy. Sanitární kal je organický tuhý odpad vznikající lidskou činností, který po zaschnutí obsahuje organickou hmotu, bohatou na okysličené funkční skupiny, které zachycují těžké kovy působením především elektrostatické síly a chemických vazeb.⁷⁰

Biosorbent mohou být také látky živočišného původu, jako jsou chitin nebo chitosan, dále rostlinného původu jako celulóza, odpad z potravinářského průmyslu, aj..

Jestliže chci využít přírodního materiálu jako sorbentu, je nezbytné, aby jeho matrice obsahovala požadované množství funkčních skupin a aby byl mechanicky a chemicky odolný a tím mohl být použit při procesu jako sorbent. Běžně jsou používány biosorbenty vsádkově a vzhledem k mechanické nestabilitě často i jednorázově. Při opakovaném použití, bývá sorbent podroben mechanické stabilizaci - granulaci.⁸⁴

Mechanická stabilizace neboli granulace má mnoho podob, mezi nejpoužívanější se řadí:

- Zachycení biosložky v inertní matici (např. polyakrylonitril),
- Stmelení aktivních mikročástic do větších celků (např. silikagelem),
- Zapouzdření do polopropustné membrány,
- Využití chemických vazeb k zesílení (např. formaldehydem),⁸⁴

Biosorbenty jsou využívány při čištění vody, včetně odpadní a to především při odstraňování těžkých kovů.⁸⁵

5.2 Charakteristika použitého biosorbentu

Ve své závěrečné práci jsem pracovala s neaktivovanou pomerančovou kůrou. V mnohých zemích je to nevyužitý odpad z výroby a proto se intenzivně hledá jeho vhodné využití. V Mexiku se potýkají s velkým problémem a to odpadem z pomerančů a jsou zde nyní začínající studie zabývající se využitím tohoto odpadu jako biosorbentu. Z tohoto průmyslového zpracování pomerančů je produkováno obrovské množství pevného odpadu kdy se jedná hlavně o pomerančovou kůru.

Tyto odpady zapáchají a způsobují znečištění půdy. Byly proto prováděny pokusy na různé způsoby zužitkování těchto odpadů, které směřovaly hlavně k jejich zkrmování skotem. Úspěch však byl zanedbatelný a to vzhledem k její poměrně velmi nízké nutriční hodnotě. Na druhé straně je pomerančová kůra vláknitý materiál s velkým podílem těkavých látek. Díky této skutečnosti se začalo také se studiem využití pomerančové kůry jako biosorbentu.⁸⁶⁻⁸⁸

Neboť hlavními složkami pomerančové kůry jsou:

- celuloza,
- pektin (galakturonová kyselina),
- hemiceluloza,
- lignin,
- barviva chlorofylu,
- nízkomolekulární sloučeniny,
- limonen.

Galakturonová kyselina obsahuje karboxylovou skupinu (-COOH), a proto dokáže dobře vázat kovové kationty ve vodném roztoku. V buněčné stěně pomerančových zbytků převládají pektinové látky. Ovocné odpady tedy mohou také hrát hlavní úlohu při čištění odpadní vody. Použití kůry z pomerančů znamená snadnou dostupnost a nízké náklady na adsorbent oproti aktivnímu uhlí, nebo syntetických iontoměničů. Při výběru biosorbentu je důležité znát jeho chemické složení.^{84,88}

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Ke studiu izoterem adsorpce šestimocného chromu jsem ve své diplomové práci používala plodů:

- pomerančovník pravý (*Citrus sinensis*)

V experimentální části se v jednotlivých kapitolách zabývám níže zmíněnými metodikami:

- sběr a sušení slupek citrusových plodů,
- zrnitostní příprava slupek citrusových plodů,
- modelace adsorpčních izoterem,
- vyhodnocení analýz Cr(VI) z modelových roztoků a návrh dalšího postupu pro studium použitého sorbentu.

Své experimenty jsem samostatně vykonávala ve školní laboratoři Institutu environmentálního inženýrství HGF VŠB-TUO.

6.1 Metodika sběru biosorbentu a jeho úprava

Kůru z citrusových plodů jsem shromažďovala v období od června 2012 do října téhož roku. Biosorbent jsem:

- omyla pod tekoucí vodou,
- propláchla destilovanou vodou,
- upravila jsem velikost na menší kusy trháním,
- sušila v troubě (program sušení ovoce) při teplotách 50 – 60 °C.

Sušením jsem předešla možnému plesnivění sorbentu, který jsem pak následně hromadně v laboratoři zrnitostně upravila. Kůru citrusových plodů jsem pro následné použití upravila drcením ještě na menší částice, aby mohly být dále mechanicky upravené. K drcení jsem použila mobilní drtič typ Raptor 624, model HT 6523 (Werco, Česká republika). Po rozdrcení biosorbentu jsem provedla zrnitostní úpravu na požadované velikosti přes sadu nerezových sít značky Retsch (Německo). Při volbě zrnitostní frakce jsem vycházela ze závěrů Kotláře I., který studoval vliv podmínek na proces biosorpce. V závěru své práce doporučoval, pro další studium neaktivované citrusové kůry, zrnitostní

úpravu o zrnitostní frakci $<0,5$, která prokazovala maximální, tedy 100% účinnost při daných podmínkách (hodnota pH = 1, hmotnosti sorbentu 1 a 2 g, laboratorní teplotě a konstantních otáčkách během sorpce, tedy 150 ot./min.).

Po této úpravě jsem sorbent následně sušila rozprostřený na hodinových sklech v sušárně typu ECOCELL standard (fa BMT, a.s. – MM Group, Česká republika). Teplota sušení byla oproti původní metodice upravena na 60 ± 1 °C, do dosažení konstantní hmotnosti. Původně byla používána pro tepelnou úpravu teplota 105 ± 1 °C. Během studia tohoto sorbentu však bylo prokázáno, že při použití vyšší teploty dochází k černání sorbentu, tedy patrně k jeho poškození spálením a tím by mohlo dojít ke zhoršení jeho sorpčních schopností v důsledku poškození vazebných míst.

Vzhledem k tomu, že jsem chtěla ověřit, zdali by se v rámci úspory nedalo pracovat pouze se surovou citrusovou kůrou, tedy neupravovanou žádným aktivačním činidlem, neprováděla jsem aktivaci jeho povrchu.

6.2 Modelování adsorpčních izoterem

Při modelaci adsorpčních izoterem jsem vycházela z poznatků získaných ze studia adsorpční kinetiky, kterou se ve své závěrečné práci zabýval Kotlař R. a také studia optimálních podmínek pro proces biosorpce šestimocného chromu pomocí neaktivované citrusové kůry, kterou zase řešil Kotlař I.

Z modelování adsorpční kinetiky Cr(VI) a studia optimálních podmínek jsem si zvolila potřebnou dobu expozice nutnou pro ustálení rovnováhy mezi oběma fázemi. Kotlař R. Vyhodnotil v závěru své práce, že se mu jako vhodná jeví doba aktivace 40 min. a také 120 min. během této doby zaznamenal téměř 100% účinnost sorpce. Vzhledem k tomu, že co se týká praktické aplikace tohoto sorbentu, bude mnohem ekonomičtější používat expoziční dobu 40 min. a to již na základě skutečnosti, že průtok odpadní vody v praxi se pohybuje v jednotkách za min. a bude tedy potřebné zachovat co nejmenší dobu zdržení odpadní vody v kontaktu se sorbentem.

S ohledem na vylepšení účinnosti sorbentu, studoval Kotlař I. Ve své závěrečné práci nejvhodnější podmínky biosorpce pro studovaný sorbent a danou zrnitost a dobu expozice. Z jeho závěru a doporučení je zcela evidentní, i odpovídá teoretickým podkladům, je nejvýhodnější pracovat při hodnotě pH=1. Vzhledem ke sklonu použitého

sorbentu tvořit s rostoucí navázkou, ale i dobou expozice, gel, používala jsem pro modelaci adsorpčních izoterem navázkou 1 g, tedy koncentraci biosorbentu 20 g/l a hodnotu pH modelového roztoku 1.

Ze studie podmínek v rámci ostatních prací prováděných na IEI jsem zvolila již ověřené další podmínky při modelaci adsorpčních izoterem, tedy vzorky byly třepány při laboratorní teplotě 25 °C a při 150 ot./min. Z toho důvodu jsem při modelaci adsorpčních izoterem tyto podmínky zajistila.

Pro studium adsorpčních izoterem jsem si připravila řadu modelových roztoků šestimocného chromu o různých koncentracích, počáteční koncentraci jsem ponechala stejnou jako u předešlých experimentů tedy 100 mg/l, další vstupní koncentrace roztoků Cr(VI) jsem zvolila následovně: 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 a 1 000 mg/l. Koncentrace jsem zvyšovala vzhledem k tomu, že jsem zaznamenala u studovaného sorbentu vysokou účinnost adsorpce Cr(VI), která se projevovala odstraněním veškerého šestimocného chromu u téměř všech modelových roztoků. Všechny modelové roztoky byly pomocí pufru udržovány na hodnotě pH=1, tuto hodnotu jsem ověřovala měřením před a po procesu biosorpce. Rovněž byla vždy změřena i příslušná vstupní koncentrace, takže při výpočtech jednotlivých izoterem bylo počítáno se skutečnou vstupní koncentrací, nikoliv teoretickou.

Vzorky k analýze, upravené na požadovanou zrnitostní frakci, tedy <0,5 mm, jsem si navázila do PE vzorkovnic po 1 g, přičemž každou navázkou jsem si zaznamenala, protože pro výpočet sorpční kapacity byly používány přesné, tedy reálné hmotnosti, maximálně však s rozdílem $\pm 0,004$ g. Pro přesné stanovení množství jsem používala analytickou váhu typu TB-215D (Denver Instrument, Německo).

Vzorky byly třepány na třepáče typu GLF 3031 (HELAGO – CZ, s.r.o., Česká republika, viz Obrázek č. 16) po expoziční dobu 30 min. Po uplynutí časového intervalu jsem vzorky odebrala, zfiltrovala a provedla analýzu šestimocného chromu jak u vstupních koncentrací modelových roztoků, tak také u rovnovážných (zbytkových) koncentrací ve výsledném filtrátu. Z naměřených vstupních a výstupních koncentrací šestimocného chromu jsem vypočítala adsorpci kovu q podle vzorce.



Obrázek 16: Třepačka typ GLF 3031

Pro stanovení adsorpční izoterm jsem použila Langmuirův a Freundlichův model, oba v lineární i nelineární formě. První model je vyjádřen v následující rovnici:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{C_f}{q_{max}} + \frac{C_f}{q_{min} \cdot b} \quad (A)$$

kde je:

q adsorpce kovu (mg/g);

q_{max} maximální adsorpce kovu za určitých podmínek (mg/g);

b Langmuirova konstanta související s afinitou mezi kovem a sorbentem;

C_f zbytková koncentrace kovu v modelovém roztoku Cr(VI) (mg/l).

Freundlichův model je vyjádřen rovnicí:

$$\log_{10} q = \log_{10}(k) + \left(\frac{1}{n}\right) \log_{10} C_f \quad (B)$$

kde je:

q adsorpce kovu (mg/g);

k, n konstanty zahrnující všechny faktory, které ovlivňují proces biosorpce;

C_f zbytková koncentrace kovu v modelovém roztoku Cr(VI) (mg/l).^[48]

Maximální adsorpční kapacitu q_{max} a konstanty pro oba dva modely jsem vypočítala pomocí lineární regrese rovnic (A, B) v programu „Microsoft Office Excel“, ve kterém jsem zároveň vytvořila i grafy jednotlivých adsorpčních izoterem.

6.3 Metodika analýzy

Používané roztoky šestimocného chromu, byly připraveny rozpuštěním vypočteného množství dichromanu draselného analytické čistoty firmy Penta. Modelové roztoky s obsahem šestimocného chromu, použité ke studování jednotlivých faktorů s vlivem na proces sorpce, jsem připravovala v den, kdy jsem s nimi pracovala.

Spektrofotometrickou metodou na přístroji typu DR 2800 (firmy HACH LANGE GmbH, Německo) viz Obrázek č. 17 jsem stanovovala zbytkovou, ale příslušnou vstupní koncentraci šestimocného chromu.



Obrázek 17: Měření na přístroji Spektrofotometr HACH typu DR 2800

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

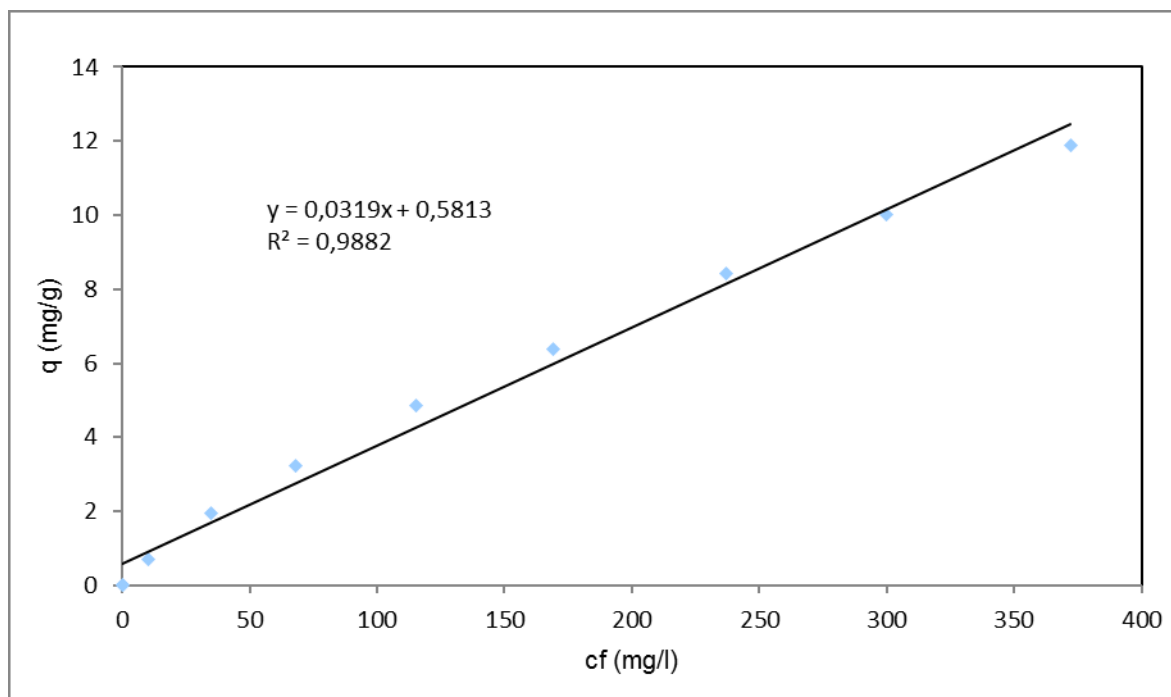
V kapitolách uvedených níže, budou vyhodnoceny výsledky, ke kterým jsem dospěla při modelaci adsorpčních izoterem pro studovaný sorbent.

Při modelaci adsorpčních izoterem pro šestimocný chrom jsem navazovala na výsledky z předešlých experimentů Kotlaře R. tj. studie adsorpční kinetiky a Kotlaře I., tedy studia optimálních podmínek pro biosorpci Cr(VI) z modelového roztoku pomocí neaktivované pomerančové kůry.

Modelování adsorpčních izoterem jsem tedy prováděla na sorbentu zrnitostně upraveném o zrnitostní frakci <0,5 mm s časem aktivace 40 min. při zjištěných optimálních podmínkách, tj. při pH=1 modelového roztoku Cr(VI), teplotě 25 ± 1 °C, rychlosti otáčení 150 ot./min a koncentraci sorbentu 1 g/50 ml roztoku Cr(VI). V rámci studia adsorpčních izoterem jsem použila modelové roztoky Cr(VI) o vstupních koncentracích 100, 200, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 800 a 1 000 mg/l. Pro popis a vyhodnocení experimentálně získaných dat jsem použila I. Langmuirův a Freundlichův matematický model adsorpčních izoterem v linearizované i nelinearizované formě.

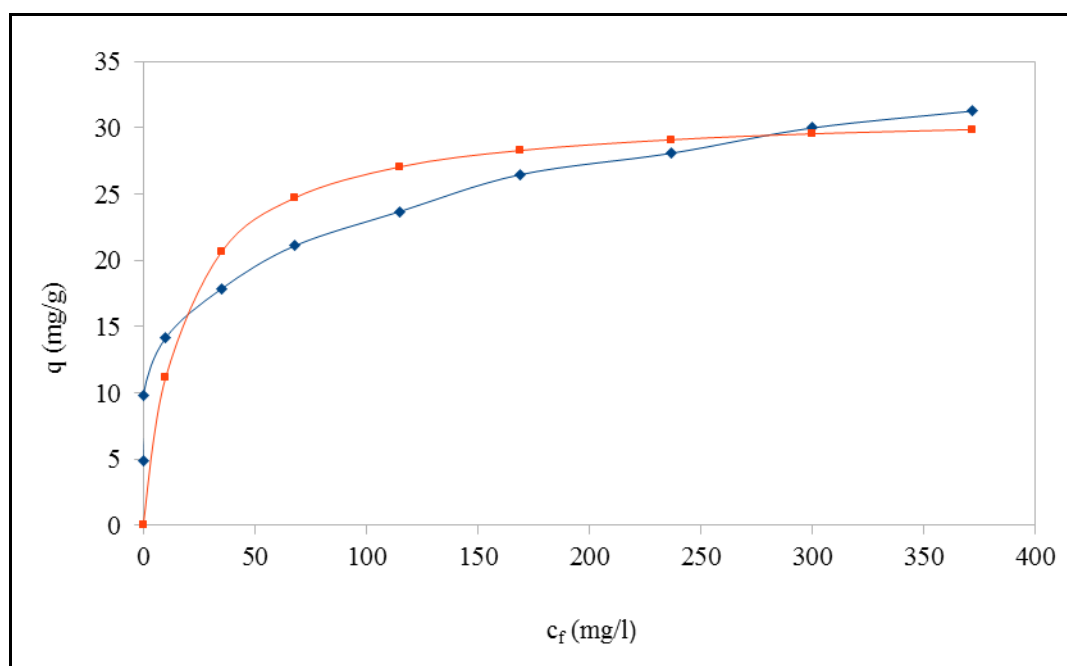
Langmuirovu adsorpční izoteru I. druhu pro šestimocný chrom znázorňuje Obrázek č. 18. V rámci studia adsorpčních izoterem jsem ukončila řadu modelových roztoků Cr(VI) koncentrací 1 000 mg/l. Roztok o koncentraci 1 000 mg/l byl použit pouze v rámci ověření, zda kapacita použitého sorbentu pro šestimocný chrom byla maximálně naplněna. Při koncentraci Cr(VI) = 1 000 mg/l byla sorpční kapacita pro použitý sorbent 31,28 mg/g.

Do tohoto grafu jsem pak vynesla naměřená data a pomocí metody nejmenších čtverců je vynesla na přímku. Lineární regrese má rovnici $y=0,0319x+0,5813$, hodnota spolehlivosti regrese (R^2) je 0,9882 a koeficient korelace (r) je 0,9941. Na základě získaných koeficientů přímkou jsem pak mohla vypočítat teoretickou hodnotu maximální sorpční kapacity, která byla 31,35 mg/g. V porovnání se skutečnou hodnotou (31,28 mg/g), lze konstatovat, že biosorpce Cr(VI) při dané zrnitosti i podmínkách je odpovídá teoretické hodnotě (31,35 mg/g), což je velmi významný poznatek.



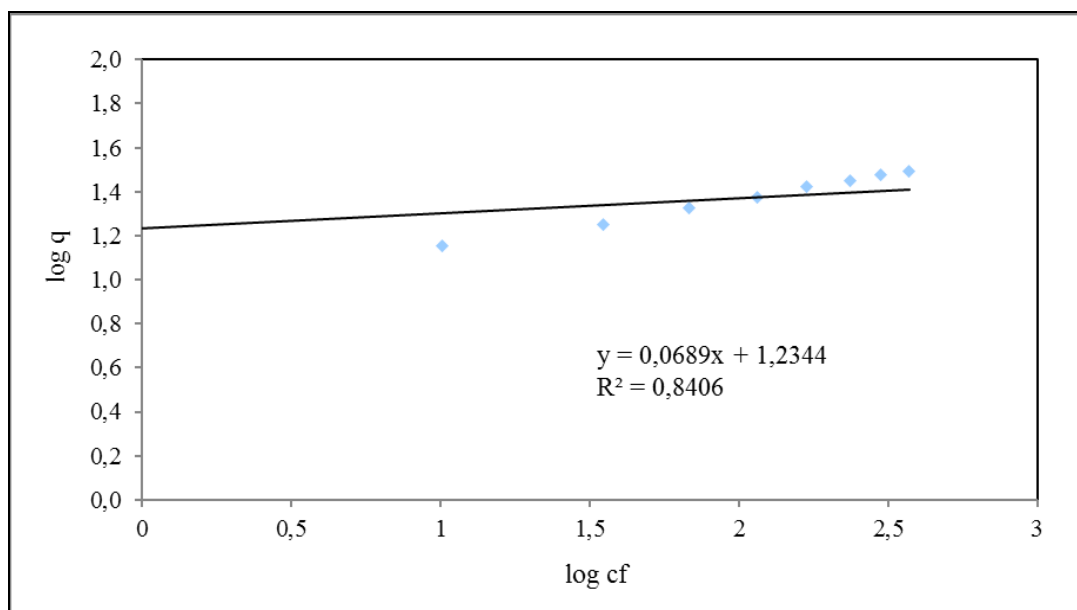
Obrázek 18: Langmuirova lineární adsorpční izoterma 1. druhu

Langmuirova nelineární adsorpční izoterma pro šestimocný chrom je zobrazena na obrázku č. 19. Hodnoty červené linie jsou teoretické a znázorňují tedy teoretický průběh procesu biosorpce. Druhá linie je experimentální a z grafu je patrné, že je v podstatě totožná s teoretickou linií.



Obrázek 19: Langmuirova nelineární adsorpční izoterma

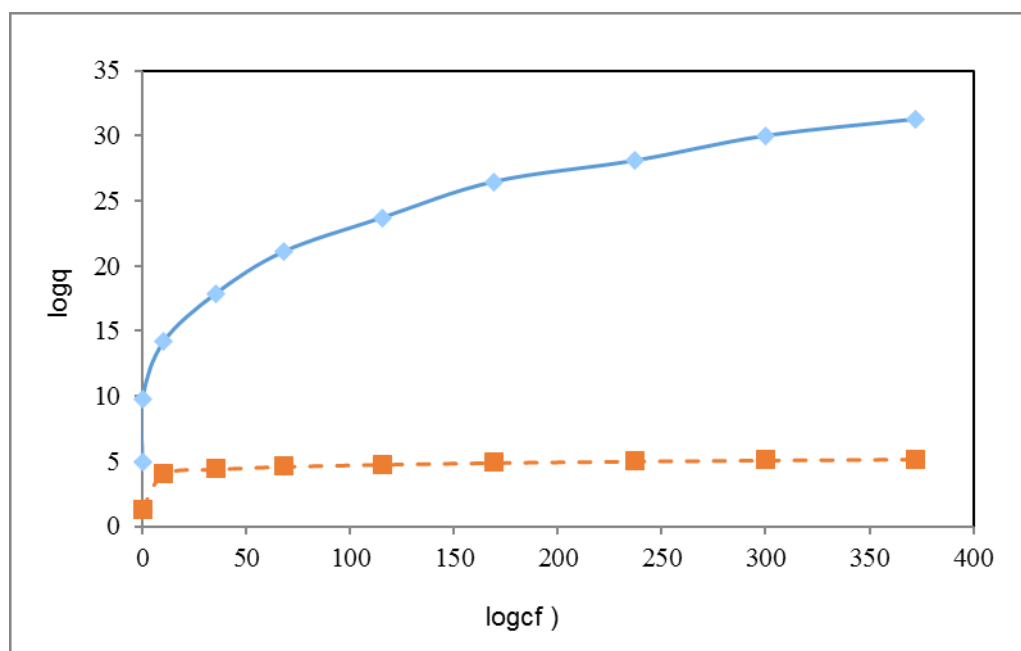
Na obrázku č. 20 je zobrazena další použitá izoterma, která byla použita pro vyhodnocení, tedy Freundlichova lineární adsorpční izoterma pro šestimocný chrom.



Obrázek 20: Freundlichova lineární adsorpční izoterma

V grafu jsou data zobrazena pomocí metody nejmenších čtverců na přímce. Rovnice lineární regrese je výsledná a je ve tvaru $y=0,0689x+1,2344$, hodnota spolehlivosti regrese (R^2) vychází 0,8406. a koeficient korelace (r) pak je 0,917.

Freundlichova nelineární adsorpční izoterma je zobrazena na obrázku č. 21.



Obrázek 21: Freundlichova nelineární adsorpční izoterma

Podle tohoto grafu je jasné, že sorpční schopnost sorbentu je mnohem vyšší než teoretická sorpce, která byla vypočtena na základě koeficientů získaných Freundlichovy izotermy v lineárním tvaru.

Již na první pohled je z výše uvedených grafů velmi dobře patrné, že z výsledných modelů adsorpčních izoterem a jejich koeficientů korelace (r), u kterých se za statisticky významnou hodnotu považuje hodnota koeficientu 0,999, je zřejmé, že pro popis a především pro vyhodnocení experimentálně získaných dat je mnohem vhodnější matematický model Langmuirovy adsorpční izotermy I. druhu.

8 ZÁVĚR

Předmětem mé diplomové práce bylo studium adsorpčních izoterem adsorpce Cr(VI) pomocí neaktivované pomerančové kůry. Navazovala jsem na práci ing. Furichové, která doporučila vyzkoušet proces na neadsorbované pomerančové kůře a na poznatky Bc. Robina Kotláře, který se zabýval studiem kinetiky a Bc. Iva Kotláře, který řešil nejvhodnější podmínky biosorpce. Pomerančovou kůru jako možný sorbent jsem si zvolila, neboť je to dostupný odpad za příznivou cenu.

Pro zhodnocení sorpční schopnosti, resp. kapacity sorbentu byla aplikována modelace adsorpčních izoterem pro šestimocný chrom. Při modelaci adsorpčních izoterem byly využity poznatky z předešlých experimentů, z toho důvodu probíhala již při optimálních podmínkách, tj. hodnotě pH=1 modelového roztoku Cr(VI), při teplotě 25 ± 1 °C, 150 ot./min, koncentraci biosorbentu 1 g/50 ml a při době expozice 40 min. Sorpční kapacita q byla studována na modelových roztocích o vstupních koncentracích Cr(VI) 100 – 1 000 mg/l. Pro vyhodnocení a popis experimentálně získaných byly aplikovány matematické modely adsorpčních izoterem, a sice I. Langmuirův a Freundlichův model adsorpční izotermy v lineárních i nelineárních formách. Podle koeficientu korelace (r) byl pro vyjádření výsledků zvolen I. Langmuirův model adsorpční izotermy, jehož hodnota koeficientu korelace r byla mnohem vyšší než u Freundlichova modelu.

Dle Langmuirova modelu byla maximální sorpční kapacita q_{max} neaktivované pomerančové kůry 31,27 mg/g, což odpovídalo i teoretické hodnotě 31,35 mg/g, která byla vypočtena na základě koeficientů z rovnice přímky. Maximální sorpční kapacity, která je shodná s teoretickou lze dosáhnout při optimálních podmínkách zjištěných na základě experimentů (viz výše) a vstupní koncentraci modelového roztoku Cr(VI) 1 000 mg/l.

Za optimální podmínky pro biosorpci šestimocného chromu pomocí zrnitostně a tepelně upravené neaktivované pomerančové kůry z vodného roztoku považují:

- hodnotu pH=1;
- teplotu 25 °C;
- počet otáček: 150 ot./min a
- koncentraci biosorbentu 1 g/50 ml, resp. 20 g/l modelového roztoku.

Při uvedených podmínkách procesu biosorpce vykazoval troudnatec pásovaný nejlepší výsledky v odstranění šestimocného chromu z vodného roztoku.

Zhodnocení dalšího možného využití zvoleného biosorbentu.

Pro ukončení studia studovaného sorbentu bych dále doporučila odzkoušení jeho schopnost sorbovat Cr(VI) na reálné odpadní vodě, která jím bude kontaminována. Vzhledem k tomu, že je znám významný vliv dalších kovů, které se mohou v reálném vzorku této odpadní vody vyskytovat, před vlastním odzkoušením proto doporučuji na základě zjištěných výsledků analýzy konkrétní odpadní vody, nejdříve nastudovat vliv jednotlivých dominantních kovů na sorpci Cr(VI) studovaným sorbentem a to tak, že nejdříve by bylo zapotřebí nastudovat chování přítomných kovů za daných podmínek, které jsou ideální pro sorpci Cr(VI) samostatně a pak v různých kombinacích, maximálně však v rámci tří kovů.

Seznam literatury

1. LESMANA, Sisca O., Novie FEBRIANA a Felycia E. SOETAREDJO. Biochemical Engineering Journal: Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. s. 19-41. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X08004075>
2. FRANKOVSKÁ, Jana, Jozef KORDÍK a Igor SLANINKA. Atlas sanačných metod - Informačný systém environmentálnych zátŕaží: Biologické systémy sanácie anorganických znečisťujúcich látok. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 2010. ISBN 978-80-89343-39-3. Dostupné z: <http://envirozataze.enviroportal.sk/AtlasSanMetod/Jar/default.htm?url=WordDocuments%2Fbiologicksystmysancieanorganickchzneisujcichltok.htm>
3. VŠCHT Ústav biochemie a mikrobiologie - Aktuálně řešené projekty. 2013. Dostupné z: <http://biomikro.vscht.cz/cz/research/groups/metallomics/publications.php>
4. HOSSAIN, M. A., H. HAO NGO a W. S. GUO. *Removal of copper from water by Adsorption onto Banana peels Bioadsorbent: Int. J. of GEOMATE*. Japonsko: GEOMATE publication policies, 2012, s. 227-234. ISBN 2186-2982. Dostupné z: <http://www.gi-j.com/serial%204/227-234-3c-anwar%20hossain.pdf>
5. VOLESKY B., Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Montreal, Canada, 2003, p 316
6. HORÁKOVÁ, D. *BIOREMEDIACE: MASARYKOVA UNIVERZITA PŘÍRODOVĚDNÁ FAKULTA Ústav experimentální biologie Brno*. 2006, 82 s. Dostupné z: http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/ps06/3062932/bioremediace_FRVS_2006-2.pdf
7. International Conference on Food Engineering and Biotechnology: Study of low cost biosorbent for biosorption of heavy metals. In: AQEEL ASHRAF, Muhammad, Karamat MAHMOOD a Abdul WAJID. [online]. Singapoore, 2011 [cit. 2013-03-06]. Dostupné z: <http://www.ipcbee.com/vol9/12-B033.pdf>
8. COTORAS, Davor a Pabla VIEDMA. *Bacterial strain for a metal biosorption process* [patent]. Chile. US7951578 B2, 11/819,211. Uděleno 2011. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US7951578>

9. Biographical Information: Boya Volesky. In: *Http://www.mendeley.com/* [online]. [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: <http://www.mendeley.com/profiles/boya-volesky/>
10. *BV SORBEX, Inc.: BIOSORBENT TECHNOLOGY*. Canada: Montreal, 2013, 29 s. Dostupné z: <http://www.bvsorbex.net/plan/all.pdf>
11. PITTER, P. *Hydrochemie Vysoká škola chemicko - technologická*, Praha: [s.n.], 2009. 580 s. ISBN 978–80-7080-701-9
12. Chemistry Quick Facts: Chromium. [online]. 2011. vyd. [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: <http://www.chemistry.patent-invent.com/chemistry/elements/chromium.html>
13. Periodická tabulka chemických prvků: Chrom. [online]. 2013. [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/24.html>
14. Its Effects On The Environment. In: *Hexavalent Chromium* [online]. 2010 [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: <http://www.hexavalentchromium.com/>
15. Toxicita chrómu a jeho sloučenin. In: KŮSOVÁ, J. *TOXICOLOGY* [online]. 2006 [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: <http://www.toxicology.cz/modules.php?name=News&file=article&sid=29>
16. Redukcja Cr(VI) do Cr(III) przy użyciu H₂O₂. In: *Cw7.redukcja Cr H2O2* [online]. 2008 [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: http://www.chemia.pk.edu.pl/wydzial/pliki/Cw7.redukcja_Cr_H2O2.pdf
17. FRUCHTER, Jonathan. In-Situ Treatment of Chromium-Contaminated Groundwater: New technologies show promise for removing chromium(VI) pollution at lower cost. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36 (23), 464A–472A
18. *ZPŮSOBY VYUŽÍVÁNÍ A ODSTRAŇOVÁNÍ ODPADŮ*. 2011. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/1ZOZP/odpady/odpady3.htm>
site:<http://vydavatelstvi.vscht.cz>
19. KADUKOVÁ, J a E VIRČÍKOVÁ. *MINERÁLNĚ BIOTECHNOLÓGIE III.: BIOSORPCIA KOVOV Z ROZTOKOV*. VŠB - Technická univerzita Ostrava: Ostrava, 2003. ISBN 80-248-0244-9.

20. EKMEKYAPAR, Fatma, Ali ASLAN a Y. Kemal BAYHANA. Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of *Cladonia rangiformis* hoffm. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, s. 293-298. Dostupné z: www.sciencedirect.com
21. BASSO, M. C., E. G. CERRELLA a A. L. CUKIERMAN. Lignocellulosic Materials as Potential Biosorbents of Trace Toxic Metals from Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002, roč. 41, č. 15, s. 3580-3585. DOI: 10.1021/ie020023h.
22. KÁŠ, J, M KODÍČEK a O VALENTOVÁ. *Laboratorní techniky biochemie: Vysoká škola chemicko - technologická*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-586-2.
23. PROCESY JEDNOSTKOWE WYKORZYSTYWANE DO OCZYSZCZANIA WODY. *STRĄCANIE CHEMICZNE* [online]. 2012 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: http://levis.sggw.waw.pl/~ozw1/zgw/wis/00_01/jakoscwod/oczyszczanie_wody_proc_%20jednostkowe.html
24. RAMACHADRA, T V, N AHALYA a C R KANAMADI. Biosorption: Techniques and Mechanisms: CES Technical Report 110. In: *CONVENTIONAL METHODS FOR THE TREATMENT OF METALS* [online]. 2008 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: http://www.ces.iisc.ernet.in/biodiversity/pubs/ces_tr/TR110/TR110_TV_R_CES.pdf
25. KOLEKTIV AUTORŮ. *KOMPENDIUM: SANAČNÍCH TECHNOLOGIÍ*. 1. vyd. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor spol. s.r.o., 2006, 255 s. ISBN 80-86832-15-5.
26. *Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst*. Ministerstvo životního prostředí. 2007, 79 s. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/\\$FILE/MP_reduktivni_technologie_def.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/$FILE/MP_reduktivni_technologie_def.pdf)
27. Remediation of Metals - Contaminated Soils and Groundwater. EVANKO, C.R. a D.A. DZOMBAK. *Technology Evaluation Report* [online]. Carnegie Mellon University Department of civil and Environmental Engineering Pittsburgh, 1997, 2004 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: <http://clu.in.org/download/toolkit/metals.pdf>
28. NAJA, G.M., V MURPHY a B VOLESKY. *Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology: Biosorption, metals*. 2010, 48 s. Dostupné z: <http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/ENCYwiley'10.pdf>

29. AHALYA, N., T.V. RAMACHANDRA a R.D. KANAMADI. Biosorption of Heavy Metals. *Research Journal Of Chemistry And Environment*. 2003, vol. 7. Dostupné z: <http://www.ces.iisc.ernet.in/energy/water/paper/biosorption/biosorption.htm>
30. AMBROŽOVÁ, J. *Mikrobiologie v technologii vod*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko - technologická, 2004. ISBN 80-7080-534-X.
31. AHLUWALYA, S.S. a D. GOYAL. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology*. 2007, roč. 12, č. 98, 2243 – 2257s.
32. ZIPPEL, B., J. RIJSTENBIL a T.R. NEU. A flow-lane incubator for studying freshwater and marine phototrophic biofilms. *Journal of Microbiological Methods*. 2007. DOI: 10.1016/j.mimet.2007.05.013. Dostupné z: <http://dzumenvis.nic.in/Taxonomy/pdf/A%20flow%20lane%20incubator%20for%20studying%20freshwater.pdf>
33. VOLESKY, B. *Biosorption and me: Water research*. 2007, roč. 41, č. 18. 4017-4029s. ISSN 0043-1354. Dostupné z: <http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/188WR'07,41,4017-29-bs&me.pdf>.
34. ŠEJNOHOVÁ, L. Akademie věd České republiky Mikrobiologický ústav: Sektor fototrofních mikroorganismů. [online]. 2013 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: <http://www.alga.cz/cs/sinice-a-rasy.html>
35. ČERNĀNSKÝ, S. Biologické remediácie. *Enviro-edu* [online]. 2009 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: http://www.enviro-edu.sk/?page=environmentalne_problemy/biologicke_remediacie
36. DAS, N., R. VIMALA a P. KARDHIKA. *Biosorption of heavy metals - An overview: Indian Journal of Biotechnology*. 2008, č. 7. 159 –169s. Dostupné z: [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/1822/1/IJBT%207\(2\)%20159-169.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/1822/1/IJBT%207(2)%20159-169.pdf)
37. UCUN, H. et al Kinetic and thermodynamic studie sof the biosorption of Cr(VI) by *Pinus sylvestris* Linn. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol.153, no. 1-2, s. 52-59.
38. NAJA, G.M. a B. VOLESKY. Treatment of Metal-Bearing Effluents: Removal and recovery: Handbook on Heavy Metals in the Environment. *Boca Raton: CRC Press*.

2009, Chapter 9. Dostupné z:

<http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/HandBrcr'10-Ch9.pdf>

39. BABÁK, L., P. ŠUPINOVÁ a M. ZICHOVÁ. *BIOSORPTION OF Cu, Zn, AND Pb BY THERMOPHILIC BACTERIA - EFFECT OF BIOMASS CONCENTRATION ON BIOSORPTION CAPACITY*. ACTA UNIVERSITATIS AGRICULTURAE ET SILVICULTURAE MENDELIANAE BRUNENSIS, 2012. Dostupné z:
http://www.mendelu.cz/dok_server/slozka.pl?id=57208;download=98680
40. WANG et al. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using hull. *Journal of Environmental Management*. 2009, no.2, vol.90, s. 721-729
41. QAISER, S. a M. UMAR. *Biosorption of lead(II) and chromium(VI) on groundnut hull: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study: Electronic Journal of Biotechnology* [online]. 2009, vol. 12, no. 4 [cit. 2013-03-10]. ISSN 0717-3458.
Dostupné z:
<http://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/v12n4-6/1016>
42. VAGHETTI, Julio C.P. et al Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution—Kinetics and equilibrium study. *Biochemical Engineering Journal - BIOCHEM ENG J* [online]. 2008, vol. 42, no. 1, 67-76s. [cit. 2013-03-12]. DOI: 10.1016/j.bej.2008.05.021. Dostupné z:
www.sciencedirect.com
43. JAIN, M., V. K. GARG a K. KADIRVELU. Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr(VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass. In: *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, 328 - 334 [cit. 2013-03-12]. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031. Dostupné z: www.sciencedirect.com
44. PILLAI, S. S., M. D. MULLASSERY a N. B. FERNANDEZ. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by chemically modified potato starch: Equilibrium and kinetic studies. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2013 [cit. 2013-03-12]. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com>.
45. ELANGO VAN, R. et al *Biosorption of chromium species by aquatic Leeds: Kinetics and mechanism studies*. *Journal of Hazardous Material*, 2008, vol 152, no1. 100-112 s.

46. MOUSSAVI, G. a B. BARIKBIN. *Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass: Chemical Engineering Journal*. 2010, vol.162, no. 3. 693-900 s.
47. SRIVIDYA, K. a K. MOHANTY. *Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by Catla Catla scales: Equilibrium and kinetics studies: Chemical Engineering Journal*. 2009, vol. 155, no. 3. 666-673 s.
48. VOLESKY, B. a G. NAJA. Handbook on Heavy Metals in the Environment [online]. Boca Raton: CRC Press, 2010 [cit. 2013-03-14]. Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As and Radionuclides in the Environment. Dostupný z: <http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/HandBerc'10-Ch2.pdf>
49. SAIKAEW, Wanna, Pairat KAEWSAN a Wuthikom SAIKAEW. Pomelo Peel: Agricultural Waste for Biosorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions: World Academy of Science, Engineering and Technology. In: [online]. 2009 [cit. 2013-03-10]. Dostupné z: https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:h2aQJLVp7IcJ:citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi%3D10.1.1.193.5766%26rep%3Drep1%26type%3Dpdf+biosorptions+agricultural+waste&hl=cs&gl=cz&pid=bl&srcid=ADGEESiSqRpfYpDXy8_BZEN_65cWuS9Xj_chMYXX7vF2j849XUte_G0eZVGCz9OcY4VUk2iYxsZbnp2q4YnynzSnsXCFGB_82-n46UbnGX2uyb1t0lJgKGJ9f3kpaQ2zkqRWYR4274k&sig=AHIEtbTizCaqvhJAOFSeWDomvn0lo9mPzQ. 287-291 s.
50. VOLESKY, B., J. WEBER a J.M. PARK. *Continuous - flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column. Water Research*. 2003, 297-306 s.
51. Biosorption Mechanisms. In: *National Technical University of Athens (NTUA)* [online]. 2006 [cit. 2013-03-10]. Dostupné z: http://www.metal.ntua.gr/~pkousi/e-learning/Metal.Immobilisation.Processes/page_08.htm
52. *Adsorpce: VSCHT* [online]. 2005 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/adsorpce.html

Lašutová A.: Studium izoterem adsorpce Cr (VI) pomocí neaktivované pomerančové kůry

53. *Adsorpce: Adsorpční technologie*. VSCHT [online]. 2004 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: <http://web.vscht.cz/laskat/TVTP/text.txt>
54. ADSORPCJA. In: [online]. 2013 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:1-qwU5vfgwYJ:www.am.lublin.pl/upload/ZChF/Skrypty%2520dla%2520analitiky/1%2520ADSORPCJA.doc+&hl=cs&gl=cz&pid=bl&srcid=ADGEESimGUsFB3piAGzanpiyBC-YSp8zRftYZNQ8d5sKKf9QiD0oJU3esAz8nhqKOFElY1xNBU_xhx5Vbqjx7VD6Us5UldYvc2q8kIi5tlWiuCjgsb24x4jADfZz0sgvPaM3G5uEfGS&sig=AHIEtbT7oCr6allkc2aK2948oocy4brlAw
55. ANDĚL, P. *EKOTOXIKOLOGIE, BIOINDIKACE A BIOMONITORING*. Liberec: Evernia s.r.o., 2011. ISBN 978-80903787-9-7.
56. HEJDA, S. Adsorpce polutantu na netradičním sorbentu. In: [online]. Fakulta životního prostředí v Ústí nad Labem: ENVIMOD Univerzita J. E. Purkyně, 2012 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: http://envimod.fzp.ujep.cz/sites/default/files/adsorpce_polutantu_na_netradicnim_sorbentu.pdf
57. Laungmuirova adsorpční izoterma: VSCHT. In: [online]. 2005 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/langmuirova_adsorpcni_izoterma.html
58. Freundlichova adsorpční izoterma: VSCHT. In: [online]. 2005 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/freundlichova_adsorpcni_izoterma.html
59. *Izoterma sorpcji*. Ekologia.pl, 2013. Dostupné z: http://slownik.ekologia.pl/869_Slownik_hydrogeologiczny/6936_7_I_0_Izoterma_sorpcji.html
60. ZNEČIŠŤOVÁNÍ HYDROSFÉRY. In: [online]. 2013 [cit. 2013-03-10]. Dostupné z: https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:rgNCzMnsI7IJ:ekologie.upol.cz/ku/ahdo/POLLUTIO.DOC+komplexace+je+biosorpce&hl=cs&gl=cz&pid=bl&srcid=ADGESj4DdmmKeSFzPKgMJnntZPT7GF8itLkLLmm_VNkg-z2j3uMbwfbXQG8-

[lBr6ZOJJ62mlbr-fQWdloGgoPeW3gCmODZNVQSBYHSvRQJ8j7EoF4WjLCOQ3d6iSOtjrVgeUoY2QwGX&sig=AHIEtbSjeHmKJvJNHO_HqdxCYNAeKYL](http://www.researchgate.net/publication/260111111)

61. PAVLIŠ, M. *TOXICKÉ KOVY: Pomocný studijní text k předmětu Ekotoxikologie* [online]. 2005 [cit. 2013-03-11]. Dostupné z: http://ekologie.upol.cz/ku/etxo/toxikologie_kovu.pdf
62. *Uživatelská příručka SYNTRON komplexotvorné přípravky: SYNTRON B*. Lučební závody Draslova a.s. Kolín, 2013. Dostupné z: <http://www.draslovka.cz/data/File/SYNTRONBUP.pdf>
63. Chemical of the Week: CHELATES and CHELATING AGENTS. SHAKHASHIRI, B. Z. [online]. 2012 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: <http://scifun.chem.wisc.edu/>
64. Chelation and Mineral Nutrition. [online]. 2009 [cit. 2013-04-11]. Dostupné z: http://www.jhbiotech.com/plant_products/chelation.htm
65. Modely molekul: katedra chemie Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity v Ostravě. [online]. 2013 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: <http://katedry.osu.cz/kch/zch/modely/modely.htm>
66. KEPÁK, F. *PRŮMYSLOVÉ ODPADY I. ČÁST: Fakulta životního prostředí*. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně: Ústí nad Labem, 2005. ISBN 978-80-7414-228-4.
67. VÝMĚNA IONTŮ. *VČE O CHEMII* [online]. 2007 [cit. 2013-03-10]. Dostupné z: <http://vseochemii.blogspot.cz/2007/01/vmna-iont.html>
68. ALCHIN, D. ION EXCHANGE RESINS. In: [online]. 2002 [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13D.pdf>
69. Separáční metody v analytické chemii - chromatografie. *VOŠZ a SZŠ Hradec KRÁLOVÉ* [online]. 2013 [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: <http://anl.zshk.cz/vyuka/separacni-metody.aspx>
70. BARROS, A. J. Morais, S. PRASAD a V. DUARTE LEITE. *The process of biosorption of heavy metals in bioreactors loaded with sanitary sewage sludge: Brazilian Journal of Chemical Engineering*. São Paulo: Braz. J. Chem. Eng., 2006,

vol.23, no.2. ISSN 0104-6632. Dostupné z:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322006000200001

71. ONOFRE, Monge-Amaya et al. *Copper biosorption in an aerobic bioreactor: Chemical Speciation and Bioavailability*. 2008, vol. 20, no. 4. ISSN 0954-2299.
72. ZOLGHARMEIN, J., A. SHAHMORADI a J. B. GHASEMI. *Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves: Journal of Chemometrics* [online]. 2013, vol. 27, no. 1-2 [cit. 2013-03-11]. ISSN 1099-128X; DOI: 10.1002/cem.2487. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cem.2487/full>
73. SLAFKOVSKÁ, G., M. ŠTOFKO a J. KADUKOVÁ. *Charakteristika drevnej biomasy jako sorpcného materiálu na získanie kovov z odpadových vod: Recyklace odpadu XI*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2007. ISBN 978-80-248-1597-8.
74. GAUTAM, K., D. SINGH a S. BHADAURIA. *Biosorption of Lead (II) from Aqueous Solution by Agaricus bisporus* [online]. Journal Issues, 2012, vol. 11, no.3 [cit. 2013-03-11]. ISSN 0972-6268. Dostupné z: http://www.neptjournal.com/journal-details.php?id=39&q_id=27
75. ZOUBOULIS, A. I., N. K. LAZARIDIS a Th. D. KARAPANTSIOS. *Heavy metals removal from industrial wastewaters by biosorption* [online]. Int. J. Environment and Pollution, 2009 [cit. 2013-03-11]. Dostupné z: http://users.auth.gr/karapant/tdk/Publications/files/A68_%20Zouboulis%20et%20al%20IJEES_proofs.pdf
76. YING, CHAN POH. *BIOSORPTION OF COPPER (II) AND CHROMIUM (VI) ONTO ACTIVATED SLUDGE: ISOTHERMS AND KINETIC MODELS: Thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science* [online]. UNIVERSITI SAINS MALAYSIA. 2007 [cit. 2013-03-11]. Dostupné z: http://eprints.usm.my/7840/1/BIOSORTION_OF_COPPER_II_AND_CHROMIUM_VI_ONTO_ACTIVATED_SLUDGE_ISOTHERMS_AND_KINETIC_MODELS.pdf
77. NEGI, R., G. SATPATHY a K. YOGESH. *Biosorption of heavy metals by utilising onion and garlic wastes* [online]. Int. J. Environment and Pollution. 2012, vol. 49 [cit.

2013-03-21]. Dostupné z:

<http://www.inderscience.com/www/pdf/press/ijep2012v49n34pp179-196.pdf>

78. GONEN, F. a D. Selen SERIN. *Adsorption study on orange peel: Removal of Ni(II) ions from aqueous solution: African Journal of Biotechnology* [online]. 2012, vol. 11(5) [cit. 2013-03-21]. ISSN 1684-5315. Dostupné z: <http://www.academicjournals.org/ajb/PDF/pdf2012/16Jan/G%C3%B6nen%20%20and%20Serin.pdf>
79. ZIELI, A. *OCHRONA ŚRODOWISKA W TECHNOLOGII CHEMICZNEJ* [online]. 20011 [cit. 2013-03-21]. Dostupné z: <http://www.nw.pwr.wroc.pl/wp-content/kursy/letni/OSwTC/OSwTC%20-%20cwiczenie%202.pdf>
80. KINCL, L., M. KINCL a J. JAKRLOVÁ. *Biologie rostlin*. Praha: Fortuna, 2000. ISBN 80-7168-736-7.
81. ANAGNOSTOPOULOS, V. A. *EFFECT OF GROWTH CONDITIONS ON BIOSORPTION OF CADMIUM AND COPPER BY YEAST CELLS* [online]. Global NEST Journal, 2010, vol. 12, no. 3 [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: http://www.gnest.org/journal/Vol12_no3/288-295_725_Symeopoulos_12-3.pdf
82. HUSSEIN, H., S. F. IBRAHIM a K. KANDEEL. *Biosorption of heavy metals from waste water using Pseudomonas sp.: Microbial Biotechnology*. Chile: Electronic Journal of Biotechnology, 2004, vol.7, no.1. ISSN 0717-3458. Dostupné z: <http://www.ejbiotechnology.info/content/vol7/issue1/full/2/>
83. KARKOWSKA, E. et al *Usuwanie cynku z roztworow wodnych i ściekow z zastosowaniem immobilizowanej biomasy Aspeggillus niger* [online]. 2009 [cit. 2013-03-11]. Dostupné z: http://ros.edu.pl/text/pp_2009_066.pdf
84. LUDVÍK, J. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Praha: VŠCHT, 2009. ISBN 978-80-7080-705-7.
85. BODDU, V. M. a E. D. SMITH. PATENTS: 6786336. *Composite biosorbent for treatment of waste aqueous system(s) containing heavy metals*. 2004 [cit. 2013-03-11]. Dostupné z: <http://www.google.cz/patents/about?>

86. MA, E., Q. CERVERA a M.M. SANCHEZ. INTEGRATED UTILIZATION OF ORANGE PEEL. In: *Bioresource Technology: vol.44* [online]. 1993 [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096085249390209T>
87. LI, X., Y. TANG a Z. XUAN. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. In: *Separation and Purification Technology: vol.55* [online]. DOI:10.1016/j.bbr.2011.03.031. 2007 [cit. 2013-03-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586606003613>
88. KAMSONLIAN, S., S. SURESH a C.B. MAJUMDER. *CHARACTERIZATION OF BANANA AND ORANGE PEELS: BIOSORPTION MECHANISM*. Int. J. of SCIENCE TECHNOLOGY & MANAGEMENT, 2011, vol.2, issue.4. ISSN 2229-6646. Dostupné z: http://www.ijstm.com/archive/suresh_011211.pdf
89. Problematika šestimocného chromu: Metodika 2. Projekt: „Environment jako nedílná součást výuky i života“ č. CZ 01.07/1.1.13/22.0049 [online]. 2010 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: http://www.ucitsnadno.cz/index.php?option=com_content&view=article&id=46&Itemid=1
90. Nařízení vlády 9/2013 Sb. *GUARD7: BEZPEČNOST PRÁCE A POŽÁRNÍ OCHRANA ALL INCLUSIVE PO CELÉ ČR* [online]. [cit. 2013-04-08]. Dostupné z: <http://www.guard7.cz/novinky/121-nv-9-slash-2013-sb-meni-nv-361-slash-2007-sb>
91. PERPETUO, E. A. et al *Engineering Bacteria for Bioremediation*. InTech Journals, 2011, DOI 10.5772/19546. [cit.2013-04-10]. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/progress-in-molecular-and-environmental-bioengineering-from-analysis-and-modeling-to-technology-applications/engineering-bacteria-for-bioremediation>
92. ISRAEL, U. a U. M. EDUOK. *Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut: Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Uyo, Uyo, Akwa Ibom State, Nigeria*. Scholars Research Library. roč. 2012. ISSN 0975-508X. Dostupné z: <http://scholarsresearchlibrary.com/aasr-vol4-iss2/AASR-2012-4-2-809-819.pdf>

Seznam obrázků

Obrázek 1: Účinek Cr^{III} a Cr^{VI} na kůži ¹⁵	7
Obrázek 2: Oxid chromový ¹⁵	9
Obrázek 3: Znázornění řas a sinic ³⁴	11
Obrázek 4 Mechanismy biosorpce: a- klasifikace podle závislosti na buněčném metabolismu, b - klasifikace podle umístění v buňce a odstraňovaného kovu ⁹¹	14
Obrázek 5: Molekula chelátu ⁶⁵	17
Obrázek 6: Struktura ionexu ⁶⁹	18
Obrázek 7: Reaktor používaný při procesu biosorpce ⁷⁰	19
Obrázek 8: Křivka Langmuirovy izoterm ⁵⁷	20
Obrázek 9: Vzoreček a křivka Freundlichovy izoterm ⁵⁸	21
Obrázek 10: Sorpční izoterma ⁵⁹	22
Obrázek 11: <i>Acidithiobacillusferrooxidans</i>	24
Obrázek 12: <i>Sargassumglaucescens</i>	24
Obrázek 13: <i>Pleurotustosreatus</i> , neboli Hlíva ústříčná.....	25
Obrázek 14: Zemědělský odpad z banánů	25
Obrázek 15: Výběr polysacharidů významných při biosorpci kovů a polokovů ³⁵	27
Obrázek 16: Třepačka typ GLF 3031	34
Obrázek 17: Měření na přístroji Spektrofotometr HACH typu DR 2800	35
Obrázek 18: Langmuirova lineární adsorpční izoterma 1. druhu	37
Obrázek 19: Langmuirova nelineární adsorpční izoterma.....	37
Obrázek 20: Freundlichova lineární adsorpční izoterma	38
Obrázek 21: Freundlichova nelineární adsorpční izoterma	38